

硫代硫酸铵对 CoMo 和 NiMoP 催化剂的预硫化

葛 晖, 李学宽, 王国富, 秦张峰, 吕占军, 王建国

中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001

摘要: 采用硫代硫酸铵预硫化 CoMo 和 NiMoP 催化剂, 考察了预硫化剂的负载量对催化剂加氢脱硫活性的影响. 对于 CoMo 催化剂, 预硫化剂含量适中, 氢气活化后脱硫活性优于硫化氢硫化的对照催化剂. 预硫化过程中产生的 SO_4^{2-} 可修饰 Al_2O_3 载体, 减弱了活性相与金属的相互作用, 这可能是催化剂活性增加的原因. 硫代硫酸铵含量过低, 导致催化剂硫化不完全, 脱硫活性下降, 而硫化剂含量过高, 使活性颗粒长大, 因而活性中心数量减少, 脱硫活性降低. NiMoP 催化剂的活性金属含量高, 不易被硫代硫酸铵充分硫化, 导致预硫化催化剂活性低于对照的 NiMoP 催化剂.

关键词: 加氢脱硫; 预硫化; 硫代硫酸铵; 噻吩

中图分类号: O643/TQ53 **文献标识码:** A

Presulfidation of CoMo and NiMoP Catalysts by Ammonium Thiosulfate

GE Hui, LI Xuekuan*, WANG Guofu, QIN Zhangfeng, LÜ Zhanjun, WANG Jianguo

Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China

Abstract: Ammonium thiosulfate $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3)$ was used as a sulfiding agent for presulfiding CoMo and NiMoP catalysts. The effect of the amount of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ on hydrodesulfurization (HDS) activity was investigated. For the CoMo series, the use of a proper amount of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ gave a higher HDS activity than when the catalyst was sulfided by H_2S . SO_4^{2-} formed during presulfidation modified the Al_2O_3 support and decreased the interaction between the active phase and support, and the activity was enhanced. However, a smaller amount of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ used for the presulfidation would result in insufficient sulfidation, while a larger amount of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ increased the particle size of the active phases, and both were harmful to HDS activity. For the NiMoP series, the presulfided catalysts were less active than those sulfided by H_2S . This was ascribed to the high metal content and the addition of P to the catalyst.

Key words: hydrodesulfurization; presulfidation; ammonium thiosulfate; thiophene

油品中的硫在燃烧过程中生成的 SO_x 会形成酸雨, 因此各国对油品硫含量进行严格限制^[1]. 目前工业上普遍采用 Co(Ni)Mo 加氢脱硫 (HDS) 技术^[2], 催化剂在使用前通常需要用液体或气体的含硫化合物硫化, 但这些硫化剂有毒性且有恶臭气味. 因此, 环境友好、方便高效的器外预硫化技术受到重视^[3]. 该技术是将硫化剂预先负载在催化剂孔道内, 开工时在氢气中升温完成活化. 近年来我国在这方面的研究取得了很大进展^[4]. 前期研究中我们将无机硫化剂硫代硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 用于加氢脱硫催化剂的预硫化, 发现其能有效提高模型催化剂 Mo/ Al_2O_3 的

硫化程度和 HDS 活性^[5]. 本文进一步研究了硫代硫酸铵用于 CoMo 和 NiMoP 催化剂的预硫化.

典型的预硫化催化剂制备过程如下. 用硫代硫酸铵水溶液浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 CoMo (MoO_3 15%, CoO 3.2%) 和 NiMoP (MoO_3 24%, NiO 3.9%, P 2.6%) 商业加氢脱硫催化剂, 经 90 °C 干燥得到预硫化催化剂, 分别记为 CoMoS_χ 和 NiMoPS_χ , 其中 χ 代表负载在预硫化催化剂上的硫含量与催化剂完全硫化所需硫量之比 (假设 Co, Ni 和 Mo 分别被硫化成 CoS , NiS 和 MoS_2).

催化剂活化和脱硫活性评价在微型固定床反应

收稿日期: 2009-09-02.

联系人: 李学宽. Tel: (0351)4046547; Fax: (0351)4041153; E-mail: lxx@sxice.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20873174); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2006CB202504).

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>).

器(内径 6 mm)上进行. 催化剂(20~60 目)装量 1.0 g (去掉硫代硫酸铵以后的质量), 压力为 1.0 MPa. 预硫化催化剂活化时, 通入氢气(24 ml/min), 140 min 内由室温升至 300 °C, 在此温度下保持 40 min 后, 再降至反应温度. 对照催化剂使用 4.5% H₂S/H₂ 混合气体(24 ml/min)在 300 °C 硫化 4 h. 噻吩加氢脱硫反应条件为: 260 °C, LHSV = 6.0 h⁻¹, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) \approx 200$, 原料油是含 1.5% 噻吩的壬烷溶液. 原料和产物中的噻吩含量在岛津 GC-14B 型气相色谱仪上分析, 采用 OV-101 毛细柱和 FID 检测器.

采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪对新鲜催化剂样品进行表征. 图 1 是 CoMo, NiMoP 及其负载 (NH₄)₂S₂O₃ 后的催化剂样品的 XRD 谱. 可以看出, 在 CoMo 和 NiMoP 催化剂中只检测到 γ -Al₂O₃ 的衍射峰, 说明活性金属很好地分散于载体上^[6]. 预硫化催化剂的 XRD 谱中出现了 Al₂(SO₄)₃·5H₂O 和 (NH₄)₂S₂O₃ 晶相. Yamada 等^[7]用有机多硫化物对催化剂预硫化, 硫化剂会与活性金属发生 O-S 交换生成 MoO_xS_{3-x}. 我们曾发现 (NH₄)₂S₂O₃ 和钼氧化物发生 O-S 交换反应, 中间产物硫酸铵与载体 Al₂O₃ 反应生成了 Al₂(SO₄)₃·5H₂O^[8]. 本文预硫化催化剂上出现 Al₂(SO₄)₃·5H₂O 衍射峰表明预硫化的 CoMo 和 NiMoP 催化剂同样发生了 O-S 交换反应. (NH₄)₂S₂O₃ 衍射峰的出现表明催化剂上仍保留了相当部分的硫化剂.

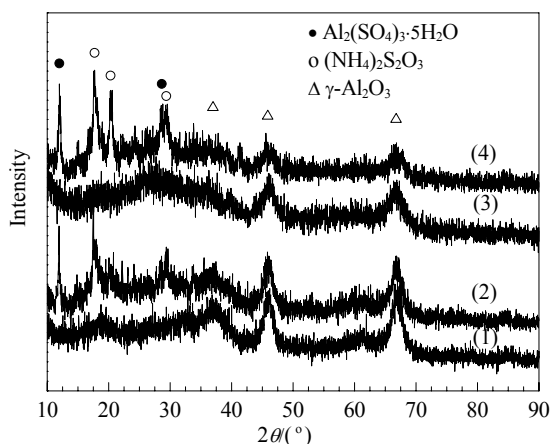


图 1 CoMo, NiMoP 和预硫化催化剂的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of CoMo, NiMoP, and their presulfided catalysts. (1) CoMo; (2) CoMoS1.4; (3) NiMoP; (4) NiMoPS1.8. For the presulfided catalysts, the number after the catalyst name is the ratio of the amount of impregnated S to the amount of S needed for sulfidation of active metals.

硫代硫酸铵浸渍时间对 CoMoS2.7 催化剂噻吩加氢脱硫活性的影响如图 2 所示. 可以看出, 随着反应时间的延长, 噻吩转化率不断增加, 8 h 后活性趋于稳定. 初期脱硫活性随反应的进行逐渐上升可以认为是催化剂被噻吩继续硫化, 随着硫化程度的提高, 活性相和活性中心继续形成, 8 h 后催化剂性能趋于稳定. 浸渍时间为 240 min 的催化剂脱硫活性始终高于浸渍时间为 10 min 的催化剂. 因此, 所有催化剂的硫代硫酸铵浸渍时间均为 240 min, 同时为使结果可靠, 反应进行 10 h 后取样分析.

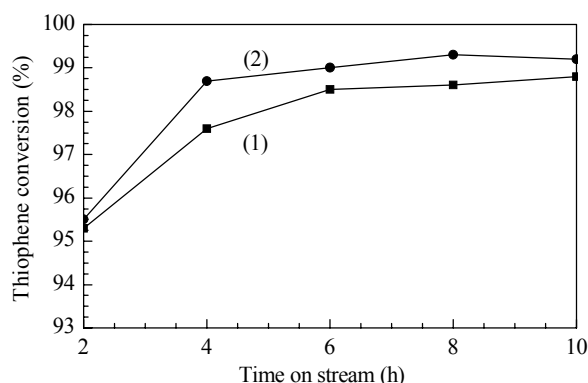


图 2 硫代硫酸铵浸渍时间对预硫化催化剂 CoMo2.7 加氢脱硫活性的影响

Fig. 2. Effect of the (NH₄)₂S₂O₃ impregnation time on the thiophene hydrodesulfurization (HDS) activity of presulfided catalyst CoMoS2.7. (1) 10 min; (2) 240 min. Reaction conditions: $t = 260$ °C, $p = 1.0$ MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) = 200$, LHSV = 6.0 h⁻¹.

不同催化剂的噻吩脱硫反应活性列于表 1. 可以看出, 对于 CoMo 催化剂系列, 预硫化的 CoMoS1.4 脱硫活性最高, 噻吩转化率达到 87.2%, H₂S 硫化的 CoMo 催化剂上噻吩转化率为 85.7%, 而未经硫化的催化剂上噻吩转化率只有 36.7%, 表明硫化对催化剂活性影响很大. 硫化剂的量偏低和偏高都将导致催化活性下降. NiMoP 系列催化剂的脱硫活性随硫代硫酸铵含量的增加而增加, 接近 H₂S 硫化的对照催化剂, 但 H₂S 硫化的催化剂脱硫活性最高, 未经硫化的催化剂活性仍最低.

预硫化催化剂活性主要受三方面因素影响: (1) S⁶⁺在预硫化过程中与氧化铝反应形成硫酸铝, 载体与活性相的相互作用减弱, 从而有利于提高活性中心的本征活性^[5]; (2) 载体与活性金属相互作用减弱导致活性颗粒长大, 降低催化剂的表观活性^[9]; (3) 活性金属硫化不足导致脱硫活性降低^[10].

表 1 不同催化剂的噻吩脱硫活性
Table 1 Thiophene HDS activity of the catalysts

Catalyst	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ /catalyst ratio (%)	Thiophene conversion (%)
CoMoS0.7	12.5	75.2
CoMoS1.4	25.0	87.2
CoMoS1.6	37.5	76.9
CoMoS2.7	50.0	71.2
CoMoS3.3	75.0	70.5
CoMo-no sulfiding	—	36.7
CoMo-H ₂ S sulfiding	—	85.7
NiMoPS0.4	12.5	61.0
NiMoPS0.9	25.0	92.5
NiMoPS1.3	37.5	95.1
NiMoPS1.8	50.0	98.4
NiMoPS2.6	75.0	98.3
NiMoP-no sulfiding	—	55.4
NiMoP-H ₂ S sulfiding	—	99.7

Reaction conditions: $t = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 1.0\text{ MPa}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) = 200$, $\text{LHSV} = 6.0\text{ h}^{-1}$.

对于预硫化的 CoMo 催化剂, 硫化剂含量过低使活性金属硫化不足, 导致活性偏低. 当硫化剂含量增加到一定值后, (3) 成为次要影响因素, 而 (1) 和 (2) 成为催化剂活性的主要影响因素. 如果硫化剂含量适中 (如 CoMoS1.4), (1) 是主要影响因素, 催化剂表现出更高的活性. 当硫化剂含量继续增加, 载体与金属相互作用进一步减弱, 使活性颗粒长大, (2) 成为主要影响因素, 导致活性下降. 然而预硫化的 NiMoP 催化剂表现出不同的变化规律, 该催化剂有两个特点: 一是金属 Mo 含量高, 硫化剂用量一定时, 充分硫化变得更为困难; 二是 P 的加入在一定程度上减弱了载体与活性金属的相互作用^[11]. 这都导致 (1) 和 (2)

的影响降低, (3) 成为主要影响因素. 硫化剂含量增加, 催化活性增加. 但硫化剂含量过高使载体与活性金属相互作用减弱, 活性相分散度降低, 导致预硫化的 NiMoP 催化剂活性不及 H₂S 硫化的对照样品.

综上所述, 使用硫代硫酸铵预硫化的 CoMo 和 NiMoP 催化剂可以缩短开工时间, 使开工操作简便, 减少环境污染. 对于金属含量较低的催化剂, 硫化剂能有效改善催化剂的脱硫活性. 但如果金属含量过高, 预硫化效果有所降低.

参 考 文 献

- 1 Song C. *Catal Today*, 2003, **86**: 211
- 2 Leliveld R G, Eijssbouts S E. *Catal Today*, 2008, **130**: 183
- 3 Labruyère F, Dufresne P, Lacroix M, Breyssse M. *Catal Today*, 1998, **43**: 111
- 4 李彦鹏, 刘大鹏, 刘晓, 柴永明, 刘晨光. 催化学报 (Li Y P, Liu D P, Liu X, Chai Y M, Liu Ch G. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 624
- 5 葛晖, 李学宽, 王建国, 秦张峰, 吕占军, 杨英. 催化学报 (Ge H, Li X K, Wang J G, Qin Zh F, Lü Zh J, Yang Y. *Chin J Catal*), 2008, **27**: 927
- 6 Topsøe N Y, Topsøe H. *J Catal*, 1993, **139**: 631
- 7 Yamada S, Qian W, Ishihara A, Wang G, Li L, Kabe T. *Sekiyu Gakkaishi*, 2001, **44**: 217
- 8 葛晖, 李学宽, 范卫斌, 秦张峰, 吕占军, 王建国. 催化学报 (Ge H, Li X K, Fan W B, Qin Zh F, Lü Zh J, Wang J G. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 111
- 9 Lee J J, Kim H, Koh J H, Jo A, Moon S H. *Appl Catal B*, 2005, **58**: 89
- 10 葛晖, 李学宽, 王建国, 吕占军, 秦张峰, 周立公. 燃料化学学报 (Ge H, Li X K, Wang J G, Lü Zh J, Qin Zh F, Zhou L G. *J Fuel Chem Technol*), 2009, **37**: 199
- 11 Sun M, Nicosia D, Prins R. *Catal Today*, 2003, **86**: 173