

MoO₃/TiO₂催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫性能

刘金龙¹, 朱银华¹, 杨祝红¹, 王海棠¹, 陆小华¹, 冯新¹, 汪怀远²

(1. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009; 2. 大庆石油学院化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 以介孔氧化钛晶须成型材料为载体, 通过浸渍法制备不同 MoO₃ 负载量的 MoO₃/TiO₂ 加氢脱硫催化剂. XRD 分析表明, 介孔氧化钛晶须成型载体为纯锐钛矿相, MoO₃ 负载量为 7.2%(ω) 的催化剂未出现 MoO₃ 的衍射峰; BET 分析显示, 负载 7.2%(ω) MoO₃ 后, 氧化钛晶须成型载体的比表面积和孔容能保持原来的 80% 以上. 活性评价结果表明, 未经预硫化的 MoO₃/TiO₂ 催化剂直接应用于二苯并噻吩(DBT)加氢脱硫反应时, 在温度 280~300 °C、氢分压 2.0 MPa、体积空速 4 h⁻¹、H₂/油体积比 600 的条件下, DBT 转化率达 100%. 将模型溶液中硫含量由 400×10⁻⁶ g/g 降至 10×10⁻⁶ g/g 以下, 催化剂表现出较高的活性, 且在一定条件下运行 1000 h 未出现失活迹象.

关键词: 介孔氧化钛晶须; 氧化钼; 二苯并噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2009)05-0882-05

1 前言

我国国家标准规定柴油中的硫含量 $\leq 350 \times 10^{-6}$ g/g, 远不能满足国家节能减排和环境要求. 发达城市, 如北京等已实施柴油中硫含量 $\leq 50 \times 10^{-6}$ g/g 的标准. 环境法规定, 到 2010 年全国范围内的柴油中硫含量 $\leq 50 \times 10^{-6}$ g/g, 这就要求在产能不变的前提下提高加氢脱硫(Hydrodesulfurization, HDS)催化剂的活性, 达到深度脱硫目的, 而催化剂载体对提高催化剂活性有重要影响^[1]. γ -Al₂O₃ 由于其比表面高、稳定性好等特点, 是应用最为广泛的载体之一^[2,3]. 但作为一种惰性载体, Al₂O₃ 的应用受到了严格标准的制约, 因此寻求新的替代载体成为研究热点^[4]. 近年来的研究表明, TiO₂ 作为一种新型载体, 能改善活性组分在载体表面的分散, 促进活性组分的还原^[5]; TiO₂ 不仅起到常规载体的作用, 还具有电子促进剂的作用^[6], 在 HDS 反应中, 以 TiO₂ 为载体的催化剂催化活性较高, 且催化剂无需预硫化, 当原料中硫含量低时也不需额外补硫, 可以一直保持很高的活性^[7,8]. 但与 γ -Al₂O₃ 载体相比, 普通 TiO₂ 载体比表面积较低(≤ 50 m²/g), 虽然用 Sol-Gel 等方法^[9,10]能制备出比表面积高的 TiO₂, 但制备成本高、工业化困难等缺点影响了其作为载体在 HDS 方面的进一步应用.

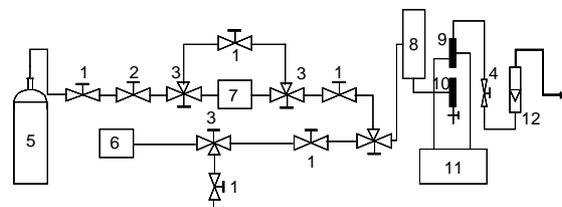
He 等^[11]从二钛酸钾(K₂Ti₂O₅)晶须出发, 成功制得低成本、高结晶度、具有介孔结构的高比表面积的 TiO₂ 晶须, 并以此材料制备了高机械强度的催化剂载体^[12], 在模拟汽油体系的 HDS 性能方面表现出较高活性^[13].

由于具有比普通 TiO₂ 较高的比表面积和合适的介孔结构, TiO₂ 晶须材料催化剂在油品深度加氢脱硫催化剂的开发方面具有很好的研究前景. 本工作以 TiO₂ 晶须制备的高机械强度的介孔 TiO₂ 晶须成型材料为载体, 通过浸渍法制备了负载氧化钼(MoO₃)的单金属催化剂 MoO₃/TiO₂, 以代表深度加氢脱硫的二苯并噻吩(Dibenzothiophene, DBT)-十氢萘为反应液, 考察催化剂的 HDS 活性及稳定性, 同时考察各种工艺条件对 DBT 转化率的影响.

2 实验

2.1 试剂

二苯并噻吩(99%, 美国 Alfa Aesar 公司), 十氢萘($\geq 99.5\%$, 国药集团化学试剂有限公司), 四水合钼酸铵(分析纯, 合肥科华精细化工研究所).



- | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| 1. Checking valve | 2. Pressure maintaining valve | 3. Triple valve |
| 4. Back pressure valve | 5. Hydrogen bottle | 6. Micro-sampling pump |
| 7. Gas mass flow controller | 8. Reactor | 9. Gas-liquid separator |
| 10. Sampling position | 11. Constant temperature cycle pump | 12. Rotameter |

图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

收稿日期: 2009-03-20, 修回日期: 2009-05-26

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 20736002); 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2006AA03Z455); 国家自然科学基金委员会与香港研究资助局联合科研基金资助项目(编号: 20731160614); 江苏省科技计划基金资助项目(编号: BG2007051); 江苏省教育厅自然科学基金资助项目(编号: 08KJB530003)

作者简介: 刘金龙(1982-), 男, 江苏省徐州市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 陆小华, 通讯联系人, Tel: 025-83587205, E-mail: xhlu@njut.edu.cn.

2.2 实验装置和仪器

实验装置见图1, 由压力控制系统、气体质量流量控制系统、液体原料进料系统、三段加热系统、催化反应系统、反应产物冷凝、分离、收集系统组成。

SP-2000A 型气相色谱仪(山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司), 采用 OV-101 毛细管柱, 长 30 m, 氢火焰离子(FID)检测器, 汽化室温度 280 °C, 检测室温度 250 °C。

2.3 催化剂的制备

采用等体积浸渍法将自制的 TiO₂ 晶须成型载体置于一定浓度的钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]溶液中, 室温浸渍过夜, 120 °C 干燥 10 h, 450 °C 焙烧 2 h, 制得 MoO₃/TiO₂ 晶须成型载体催化剂, 采用 PE 公司 Optima 2000DV 型等离子电感耦合直读光谱仪(ICP)检测 MoO₃ 负载量。

2.4 催化剂的表征

X 射线粉末衍射(XRD)使用 Rigaku D/Max-RA 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu K α 射线($\lambda=0.1542$ nm), Ni 滤光片, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 测试范围 $2\theta=5^\circ\sim 60^\circ$ 。样品的比表面积和孔结构分布测定采用 BELSORP II 型比表面积和孔径测定仪, 测量前样品在 150 °C 脱气 4 h。介孔 TiO₂ 晶须的形貌用 Fei QUANTA-200 型扫描电子显微镜(SEM)观测。

2.5 催化剂活性评价

MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂的 HDS 活性评价在固定床反应装置上进行, 反应原料为 DBT-十氢萘模型体系, 折合 S 含量(S₀)为 400×10^{-6} g/g, 催化剂不经过预硫化过程直接通入反应原料进行反应。以 DBT 的转化率作为催化剂的 HDS 活性指标, 在反应温度 300 °C、反应压力 2.0 MPa、体积空速 2 h⁻¹ 和氢/油比 1200(ϕ)的条件下考察催化剂的 HDS 活性和稳定性。待催化剂活性稳定后进行条件实验。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的表征

3.1.1 X 射线粉末衍射

图2是介孔 TiO₂ 晶须成型材料及其不同 MoO₃ 负载量催化剂的 XRD 图谱。由图可见, 载体经过活性组分负载焙烧后, TiO₂ 晶须的晶体结构未发生改变, 均为锐钛矿相, 且 7.2%(ω) MoO₃/TiO₂ 未出现 MoO₃ 特征衍射

峰, 这可能是由于 MoO₃ 负载量较低, 未达到其分散阈值, 与文献^[14]报道一致。当 MoO₃ 负载量为 13.8%(ω)时, MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂开始出现 MoO₃ 特征峰, 表明 MoO₃ 在 TiO₂ 晶须载体表面分布不均, 超出了其分散阈值。

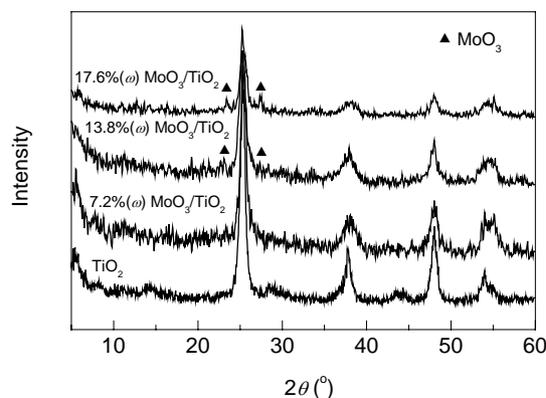


图2 TiO₂ 晶须载体负载 MoO₃ 前后的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of titania whisker support and MoO₃/TiO₂ catalysts with different MoO₃ loadings

3.1.2 比表面积和孔结构分析

表1为负载 MoO₃ 前后 TiO₂ 晶须成型载体的结构性质。由表可知, TiO₂ 晶须成型载体比表面积为 93 m²/g (Saint-Gobain NorPro 公司 TiO₂ 49 m²/g, Degussa P-25 74 m²/g)。7.2%(ω) MoO₃ 负载后, TiO₂ 晶须成型载体的比表面积和孔容均有所下降, 分别为成型载体的 80% 和 85%; 而当负载量为 13.8%(ω)时, MoO₃/TiO₂ 催化剂的比表面积和孔容分别为成型载体的 40% 和 55%。

从孔分布可知, 负载 7.2%(ω) MoO₃ 后催化剂孔分布并未发生明显变化, 因此, 催化剂比表面损失较小; 负载 13.8%(ω) MoO₃ 后, 小于 10 nm 的孔比例明显降低, MoO₃ 分散性不好, 堵塞部分较小孔道, 载体内表面缺失, 大孔比例增加, 从而造成催化剂比表面积和孔容有较大的下降。Maity 等^[15]研究表明, 当 XRD 出现明显 MoO₃ 衍射峰, 即活性组分 MoO₃ 分散性较差时, 单位 Mo 物种的反应速率迅速下降, 故选用未出现 MoO₃ 特征衍射峰的催化剂 7.2%(ω) MoO₃/TiO₂ 进行 HDS 活性评价。

3.1.3 载体及催化剂的 SEM 形貌分析

表1 TiO₂ 晶须成型载体负载 MoO₃ 前后的结构性质

Sample	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Pore distribution (%)			
			<6 nm	6~10 nm	10~15 nm	>15 nm
Titania whisker support	93	0.27	33.51	23.59	18.20	24.70
7.2%(ω) MoO ₃ /TiO ₂	72	0.23	31.02	25.91	17.87	25.20
13.8%(ω) MoO ₃ /TiO ₂	39	0.15	22.47	18.69	27.38	31.46

图3(a)为介孔 TiO₂ 晶须的 SEM 形貌图,由图可见,介孔 TiO₂ 呈具有非均一长径比的晶须状形貌. 图3(b)为负载 7.2%(w) MoO₃后催化剂的形貌图,可以看出,经 MoO₃负载后,虽然晶须直径有所增加,但晶须形貌保持完好. MoO₃ 包覆在介孔 TiO₂ 晶须载体上,为颗粒/晶须的复合结构,从而造成晶须直径变大,体现协同增强作用,并可能在界面处部分产生了纳米复合效果.

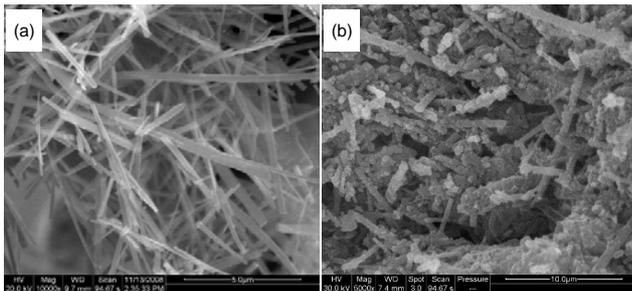


图3 介孔 TiO₂(a)和 MoO₃/TiO₂(b)催化剂的 SEM 图
Fig.3 SEM images of mesoporous TiO₂ whisker (a) and 7.2%(w) MoO₃/TiO₂ catalyst (b)

3.2 操作条件对 DBT 的 HDS 反应的影响

3.2.1 反应温度的影响

在反应氢分压 2.0 MPa、体积空速 2.0 h⁻¹ 及氢/油体积比 1200 的条件下,考察了反应温度对模型体系 HDS 反应的影响,结果如图4所示.在反应温度低于 300℃时, DBT 转化率随温度升高增加很快;温度升至 300℃时,转化率达到 99%以上, MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂表现出较好的低温 HDS 性能,与刘百军等^[16]的研究结果类似.表明 TiO₂ 在低温段有较好的 HDS 性能是 TiO₂ 的本质特性.因此,选择反应温度为 280~290℃考察催化剂的 HDS 活性较为适宜.

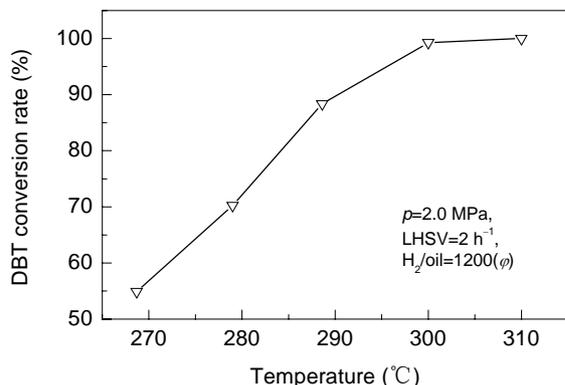


图4 反应温度对 DBT 转化率的影响
Fig.4 Effect of reaction temperature on the conversion rate of DBT

3.2.2 体积空速的影响

在反应温度 290℃、氢/油体积比 600、氢分压 2.0

MPa 条件下,考察体积空速(LHSV)对模型体系 HDS 性能的影响.结果如图5所示.从图可看出, LHSV 高达 6 h⁻¹时, DBT 转化率依然保持 90%以上,说明 MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂具有优良的 HDS 性能.随着 LHSV 的增加, DBT 转化率略呈下降趋势,是由于 LHSV 的增加导致反应物料与催化剂的接触时间变短,反应不够充分所致.考虑到加氢反应是强放热反应,体积空速越大,进入物料越多,放出热量也越多,对催化剂易产生不利影响^[16].因此,采用体积空速 4 h⁻¹ 作为后续研究的条件.

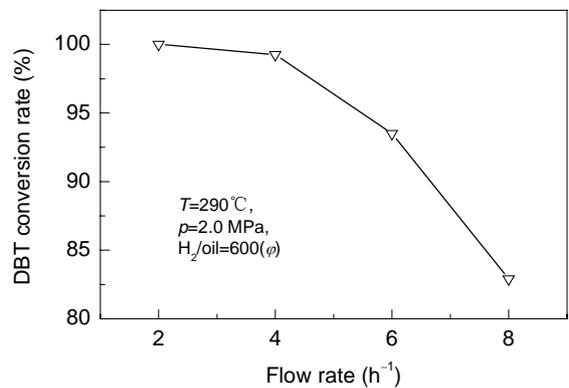


图5 体积空速对 DBT 转化率的影响
Fig.5 Effect of LHSV on the conversion rate of DBT

3.2.3 氢分压的影响

在反应温度为 280℃、空速 4 h⁻¹ 和氢/油体积比为 600 的条件下考察氢分压对模型体系 HDS 性能的影响,实验结果如图6所示.

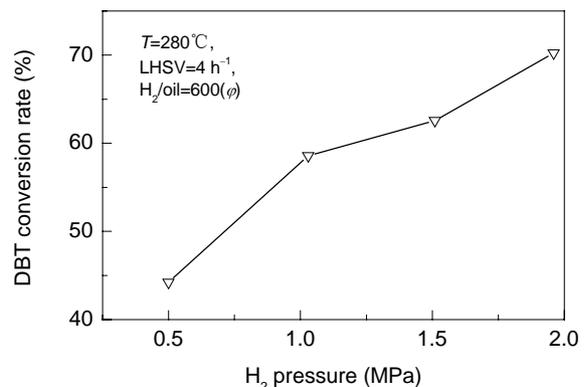


图6 氢分压对 DBT 转化率的影响
Fig.6 Effect of hydrogen pressure on the conversion rate of DBT

从图6可以看出, DBT 转化率随氢分压增加而增加,这是由于氢分压提高时,反应物中氢浓度相对增加,有利于反应物加氢.比较图4和6可知,反应温度对模型体系 HDS 性能的影响较氢分压更为明显.一般认为,提高氢分压对 HDS 的加氢脱硫更有利,对直接脱硫路

径不会产生明显影响^[17]. 由后续选择性研究可知, MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂主要以直接脱硫为主, 故氢分压对其影响较小.

3.2.4 氢油比的影响

在固定床加氢反应器中, 氢/油比对反应有很大影响, 合适的氢/油比是加氢反应很重要的参数. 在反应温度 290 °C、氢分压 1.5 MPa、体积空速 4 h⁻¹ 条件下, 考察氢/油比对模型体系 HDS 活性的影响, 结果如图 7 所示. 在氢/油比较小(<300)时, 随着氢/油比提高, DBT 转化率增加明显, 可见对脱硫过程有利; 但当氢/油体积比高于 300 时, 随氢/油体积比增加, DBT 转化率增加趋于平缓.

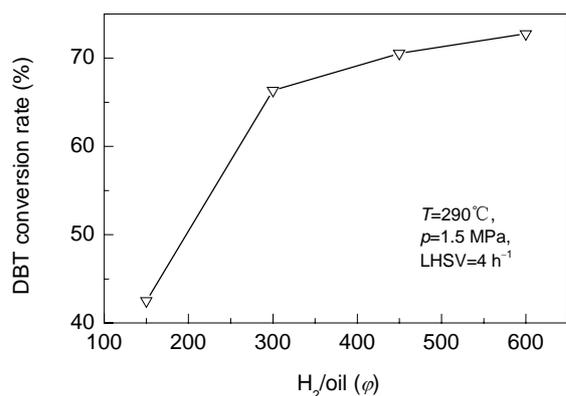


图7 氢/油体积比对 DBT 转化率的影响

Fig.7 Effect of hydrogen-to-oil ratio on the conversion rate of DBT

3.3 MoO₃/TiO₂ 催化剂稳定性及选择性

各种操作条件考察结束后(340 h), 将实验条件恢复至初始状态, 并对 MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂 HDS 稳定性进行考察, 结果如图 8 所示. 图中 S' 为反应后的 S 含量.

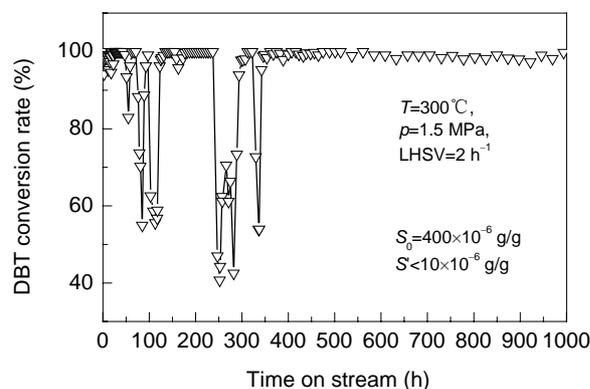


图8 MoO₃/TiO₂ 催化剂的稳定性

Fig.8 Stability of MoO₃/TiO₂ catalyst on hydrodesulfurization

从图 8 可以看出, MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂在 1000 h

的实验时间内未出现失活迹象, DBT 转化率一直保持在 98% 以上, 表明 MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂具有良好的稳定性. 这可能与载体上 MoO₃ 的硫化能力有关, 以 TiO₂ 为载体的催化剂无需预硫化, 当原料中硫含量低时也不需额外补硫, 可以一直保持很高的活性^[8].

图 9 是 1000 h 内, 模型体系 HDS 反应的催化剂选择性. 从图可看出, 在反应前 100 h 内, 随着反应时间增加, 通过预加氢脱硫路径得到的环己烷基苯(CHB)的选择性不断降低, 而通过直接脱硫路径得到的联苯(BP)的选择性不断升高, 这可能是由于在反应初始阶段, 未经预硫化的 MoO₃/TiO₂ 催化剂的 MoO₃ 逐渐向 MoS₂ 转变, 在 TiO₂ 载体上 MoO₃ 对 DBT 的转化可能倾向于预加氢脱硫路径, 因此生成较多 CHB; 随着 MoS₂ 含量逐渐增加, 催化剂表现出较强的直接脱硫能力, 生成较多 BP. 100 h 后, MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂对 BP 和 CHB 的选择性分别稳定在 90% 和 10% 左右, 催化剂表现出较高的直接脱硫选择性.

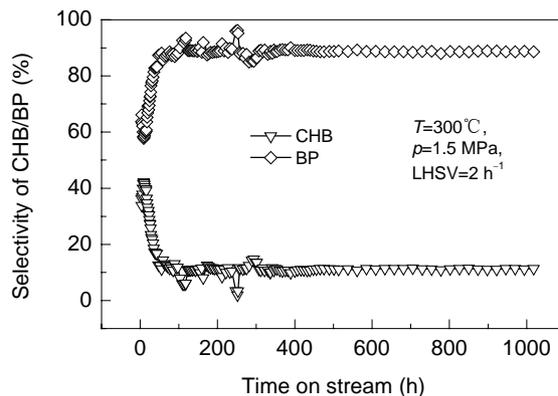


图9 MoO₃/TiO₂ 催化剂的选择性

Fig.9 Selectivity of MoO₃/TiO₂ catalyst on hydrodesulfurization

4 结论

(1) 以介孔 TiO₂ 晶须成型材料为载体, 在负载 7.2% (ω) MoO₃ 后, XRD 谱图上未出现明显的 MoO₃ 衍射峰, BET 结果显示, 负载后的催化剂能够保持 80% 比表面积和 85% 孔容.

(2) 在活性 MoO₃ 负载量仅为 7.2% (ω) 的情况下, 催化剂用于 DBT-十氢萘模型体系, 在反应温度 280~300 °C、体积空速 4 h⁻¹、氢分压 2.0 MPa、氢/油体积比 600 的条件下, DBT 的转化率接近 100%, 催化剂表现出良好的低温、低压 HDS 性能.

(3) MoO₃/TiO₂ 晶须催化剂经过 1000 h 稳定性实验, 未发现有任何失活现象, 表明催化剂具有良好的 HDS 稳定性, 且具有较高的直接脱硫选择性.

参考文献:

- [1] Kraleva E, Spojakina A, Jiratova K, et al. Support Effect on the Formation of Catalytic Site Precursors in the Thiophene Hydrodesulfurization [J]. *Catal. Lett.*, 2006, 110(3/4): 203–209.
- [2] Wang H, Prins R. Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and Its Hydrogenated Intermediates over Sulfided Mo γ -Al $_2$ O $_3$ [J]. *J. Catal.*, 2008, 258(1): 153–164.
- [3] 龚树文, 陈皓侃, 李文, 等. 二苯并噻吩在 γ -Al $_2$ O $_3$ 负载的 β -Mo $_2$ N $_{0.78}$ 催化剂上加氢脱硫的研究 [J]. *石油化工*, 2004, 33(2): 118–121.
- [4] 刘海燕, 于建宁, 鲍晓军. 世界石油炼制技术现状及未来发展趋势 [J]. *过程工程学报*, 2007, 7(1): 176–185.
- [5] 邓存, 段连运, 豫献平, 等. 复合载体 TiO $_2$ /SiO $_2$ 的气相吸附法制备及 MoO $_3$ 在其表面上的分散状态 [J]. *催化学报*, 1993, 14(4): 281–286.
- [6] Wang D, Qian W, Ishihara A, et al. Elucidation of Sulfidation State and Hydrodesulfurization Mechanism on Mo/TiO $_2$ Catalyst Using 35 S Radioisotope Tracer Methods [J]. *Appl. Catal.*, 2002, 224(1/2): 191–199.
- [7] Okamoto Y, Maezawa A, Imanaka T. Active Sites of Molybdenum Sulfide Catalysts Supported on Al $_2$ O $_3$ and TiO $_2$ for Hydrodesulfurization and Hydrogenation [J]. *J. Catal.*, 1989, 120(1): 29–45.
- [8] 彭成华, 阎华甫, 沈炳龙. 新型 Co-Mo/TiO $_2$ 加氢转化催化剂不预硫化过程的研究 [J]. *现代化工*, 1997, 17(2): 30–33.
- [9] Yoo K, Lee T, Kim J. Preparation and Characterization of Mesoporous TiO $_2$ Particles by Modified Sol-Gel Method Using Ionic Liquids [J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 84(1/3): 211–217.
- [10] 全启杰, 齐涛, 刘玉民, 等. KOH 亚熔盐法制备钛酸钾晶须和二氧化钛 [J]. *过程工程学报*, 2007, 7(1): 85–89.
- [11] He M, Lu X H, Feng X, et al. A Simple Approach to Mesoporous Fibrous Titania from Potassium Ditanate [J]. *Chem. Commun.*, 2004, 19: 2202–2203.
- [12] 陆小华, 周亚新, 杨祝红, 等. 一种介孔氧化钛晶须成型材料的制备方法 [P]. 中国专利: ZL200610038863.3, 2008–10–01.
- [13] 朱银华, 周亚新, 杨祝红, 等. 新型 Mo/TiO $_2$ 的噻吩加氢脱硫性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2007, 23(4): 76–81.
- [14] 魏昭彬, 辛勤, 郭燮贤. 加氢脱硫催化剂研究: TiO $_2$ 调变 Al $_2$ O $_3$ 载体对 MoO $_3$ 物化行为的影响 [J]. *催化学报*, 1991, 12(4): 255–260.
- [15] Maity S K, Rana M S, Bej S K, et al. Studies on Physico-chemical Characterization and Catalysis on High Surface Area Titania Supported Molybdenum Hydrotreating Catalysts [J]. *Appl. Catal. A*, 2001, 205(1/2): 215–225.
- [16] 刘百军, 郑宇印, 孟庆民, 等. 反应条件对 Ni-Mo/TiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$ 催化剂上噻吩加氢脱硫的影响 [J]. *工业催化*, 2005, 13(1): 9–12.
- [17] 徐永强, 商红岩, 刘晨光. 压力和温度对 4-甲基二苯并噻吩和二苯并噻吩加氢脱硫反应的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(2): 199–204.

Hydrodesulfurization of Dibenzothiophen with MoO $_3$ /TiO $_2$ Catalyst

LIU Jin-long¹, ZHU Yin-hua¹, YANG Zhu-hong¹, WANG Hai-tang¹, LU Xiao-hua¹, FENG Xin¹, WANG Huai-yuan²

(1. State Key Lab. Materials-oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China;

2. Chemical Engineering Department, Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318, China)

Abstract: Mesoporous titania whiskers were used as MoO $_3$ hydrodesulfurization catalyst support. The novel support was impregnated with ammonium heptamolybdate [(NH $_4$) $_6$ Mo $_7$ O $_{24}$ ·4H $_2$ O] solution at different concentrations, and MoO $_3$ /TiO $_2$ catalyst with different MoO $_3$ loadings was obtained. The catalyst was characterized by XRD, N $_2$ adsorption-desorption and SEM, the one with higher dispersion of MoO $_3$ was chosen for dibenzothiophene hydrodesulfurization. And the influences of reaction conditions and stability of MoO $_3$ /TiO $_2$ catalyst on dibenzothiophene hydrodesulfurization of the chosen catalyst were tested in a fixed-bed reactor. Dibenzothiophene conversion rate could approach 100% under reaction temperature 280~300 °C, hydrogen pressure 2.0 MPa, hydrogen/oil ratio 600 and LHSV 4 h $^{-1}$. Furthermore, there was no obvious evidence of deactivation of the catalyst after running for a long time of over 1000 h.

Key words: mesoporous titania whisker; molybdenum oxide; dibenzothiophene; hydrodesulfurization