

## 硫代硫酸铵预硫化的 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 活化和加氢脱硫活性

葛 晖<sup>1,2</sup>, 李学宽<sup>1</sup>, 王建国<sup>1</sup>, 秦张峰<sup>1</sup>, 吕占军<sup>1</sup>, 杨 英<sup>1</sup>

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:**以硫代硫酸铵为硫化剂对  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行预硫化, 考察了制备方法和活化条件对预硫化催化剂噻吩加氢脱硫活性的影响。结果表明, 硫代硫酸铵预硫化的催化剂活化后, 加氢脱硫活性好, 噻吩的转化率达到 99% 以上, 而二甲基二硫硫化的  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在相同条件下, 噻吩转化率只有 92%。合适的活化温度为 200~300 °C, 活化压力增加有利于预硫化催化剂的还原硫化和加氢脱硫活性的提高。硫代硫酸铵预硫化催化剂的高脱硫活性主要归因于多层的 II 型  $\text{MoS}_2$  活性相的形成, 其次是硫化程度的提高。硫代硫酸铵预硫化催化剂经过氢气活化和补充硫化两个阶段, 其硫化程度高于传统方法硫化的催化剂。

**关键词:** 氧化钼; 硫代硫酸铵; 预硫化; 活化; 噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: O643/TQ53 文献标识码: A

## Activation and Hydrodesulfurization Activity of $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Presulfided by Ammonium Thiosulfate

GE Hui<sup>1,2</sup>, LI Xuekuan<sup>1\*</sup>, WANG Jianguo<sup>1</sup>, QIN Zhangfeng<sup>1</sup>, LÜ Zhanjun<sup>1</sup>, YANG Ying<sup>1</sup>

(1 Institute of Coal Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China;

2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:**  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst has been presulfided by ammonium thiosulfate. The effects of the presulfidation methods and the activation conditions on the hydrodesulfurization of thiophene were investigated. The results showed that the catalyst presulfided by ammonium thiosulfate (designated as Mo-ATS) exhibited higher activity than the one presulfided by dimethyldisulfide (denoted as Mo-DMDS). The former method gave a conversion of more than 99% in contrast to 92% obtained by the latter one under the same reaction conditions. The optimum temperature for the catalyst activation was in the range of 200–300 °C. An increase in the pressure was favorable for the activation and the enhancement in the HDS activity. In comparison to Mo-DMDS, the higher activity of Mo-ATS than that of Mo-DMDS was mainly attributed to the formation of an active type II  $\text{MoS}_2$  phase as a result of suppressing the interaction of Mo with  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  by modifying its surface with sulfate species. In addition, an increase in sulfidation degree ( $\text{S}^{2-}/\text{Mo}$  molar ratio) was observed after activation and supplemental sulfidation. This is also favorable for hydrodesulfurization.

**Key words:** molybdenum oxide; ammonium thiosulfate; presulfidation; activation; thiophene; hydrodesulfurization

收稿日期: 2008-01-17.

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

基金来源: 国家自然科学基金(20676140); 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>).

越来越严格的车用燃油国家标准促使石油炼制企业和相关研究机构不断改进加氢脱硫催化体系性能,以提高燃油的脱硫深度<sup>[1]</sup>。尽管通过改变操作条件和加大反应设备可以提高对油品的脱硫深度,但通过提高加氢脱硫催化剂的活性来增加油品脱硫深度,在投资和运行成本方面更为有利。这方面的研究目前非常活跃<sup>[2~5]</sup>,其中改善传统钴(镍)为助剂的钨(钨)催化剂的活化硫化是一个重要方面。

近年来,器外预硫化技术由于操作简单,开工时间短、环境污染少和能提高催化剂的脱硫活性等优点而得到国内外普遍重视<sup>[6~9]</sup>。商业化的加氢脱硫催化剂一般都是氧化态的,使用前需要硫化。预硫化就是将有机多硫化物或硫磺与硫化烯烃<sup>[10]</sup>的混合物预先填充到催化剂孔道内,在反应器内经氢气活化完成催化剂的最终硫化。器外预硫化技术国外已经商业化<sup>[11,12]</sup>,国内也进行了初步应用<sup>[13]</sup>。但目前的研究主要集中在有机预硫化剂,其主要缺点是预硫化催化剂制备复杂,产品有可燃性,需要安全保存。本文尝试将无机硫化剂硫代硫酸铵(ATS)用于加氢脱硫模型催化剂  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的预硫化,考察了制备方法和活化条件对催化剂加氢脱硫活性(HDS)的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、高分辨电镜(HRTEM)和光电子能谱(XPS)等方法对催化剂进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

将一定量的  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (上海化学试剂公司,分析纯)溶于浓氨水中制成浸渍溶液,等体积浸渍  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体,110 °C 干燥过夜并于 450 °C 焙烧 4 h 后制得 Mo 载量为 8% 的  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。在反应器内用 1.5% 二甲基二硫(DMDS)的壬烷溶液硫化(液体流速 0.08 ml/min,压力 1.0 ~ 3.0 MPa,300 ~ 400 °C 硫化 8 h)的  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  作为对照催化剂,记为 Mo-DMDS。采用两种方法制备 S/Mo 摩尔比为 3 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ATS) 预硫化催化剂。方法一是将 450 和 600 °C 焙烧的  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂用一定浓度的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  (南通集海化工有限公司,化学纯)水溶液等体积浸渍,之后于 90 °C 干燥 2 h,所得样品分别记为 Mo-ATS-450 和 Mo-ATS-600。方法二是用  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  的氨水溶液等体积共浸渍  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体,然后于 90 °C 干燥 2 h,所得样品记为 Mo-ATS-

dry。ATS 预硫化催化剂的 Mo 含量与对照催化剂相同(不计硫化剂的含量且催化剂经过焙烧成氧化态)。

### 1.2 催化剂表征

新鲜催化剂样品的 XRD 分析采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 型衍射仪,Cu  $K_\alpha$  为 X 射线源, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ,电压 40 kV,电流 40 mA。

反应后催化剂的 HRTEM 观察在日本 Jeol 公司的 JEM-2010 型显微镜上进行,操作电压 200 kV。随机选择 400 个以上  $\text{MoS}_2$  颗粒测量,计算晶粒的平均长度和平均堆叠层数<sup>[3]</sup>。

XPS 测量使用 Physical Electronics 公司的 Quantum-2000 Scanning ESCA Microprobe 光谱仪。样品在氮气保护下送入仪器,Al  $K_\alpha$  为 X 射线源,真空度在  $2 \times 10^{-7} \text{ Pa}$  以下,结合能用 284.6 eV 的污染碳进行校准。使用 XPSPEAK4 软件对不同价态 S 组成的 S 2p 峰进行拟和解迭。对不同价态 Mo 组成的 Mo 3d 峰拟合解迭时,双峰结合能差  $3d_{5/2} - 3d_{3/2} = 3.13 \text{ eV}$ ,相应峰面积比  $3d_{5/2}/3d_{3/2} = 1.5$ 。

催化剂上的硫含量按照 GB-214-83 标准中的库仑滴定法分析,测定使用鹤壁市高科公司的 KZDL-3 测硫仪。测量精度  $\pm 0.1\%$ 。

### 1.3 催化剂的活化和噻吩加氢脱硫活性评价

催化剂的活化和噻吩加氢脱硫反应活性评价在内径 6.0 mm 的固定床微型反应器上进行,催化剂填装量相当于 1.0 g 焙烧的氧化态催化剂(即硫化剂硫代硫酸铵的量不计),其粒度为 20 ~ 60 目。反应前,预硫化催化剂经过氢气原位活化。以 33 ml/min 通入氢气,在一定压力下,Mo-ATS-450 和 Mo-ATS-600 以 5 °C/min 升至活化温度,恒温 0.5 h,然后 1 h 内变温至反应温度,未焙烧的预硫化催化剂 Mo-ATS-dry 需要经过一个脱水过程,样品升至 120 °C 后恒温 0.5 h,经 1.5 h 升到 180 °C (150 °C 活化时则升到该温度),然后以 5 °C/min 升至活化温度,稳定 0.5 h,经 1 h 变温至反应温度。噻吩加氢脱硫反应条件为:  $t = 260 \text{ °C}$ ,  $p = 1.0 \text{ MPa}$ ,  $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) = 400$ ,  $\text{LHSV} = 4.0 \text{ h}^{-1}$ 。模拟原料油为 0.15% 噻吩溶于正壬烷。取样前,反应稳定 5 h。噻吩含量用岛津 GC-14B 型气相色谱仪分析,毛细柱分离,氢火焰检测器。反应后的催化剂经正己烷洗涤后,隔氧封装于玻璃瓶中用于 HRTEM 和 XPS 表征。

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 结果

图 1 给出了不同样品的 XRD 谱. 由图可见, 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  单独负载  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  或  $\text{MoO}_3$  的样品上, 都只出现  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶相. 说明在单独负载的情况下,  $\text{MoO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  都能在载体表面很好地分散. 而当载体同时负载  $\text{Mo}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  后, 出现了  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  晶相. Topsøe 等<sup>[14]</sup>报道,  $\text{Mo}$  主要与载体的碱性羟基结合而在载体表面很好地分散.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  预硫化催化剂上没有出现  $\text{MoO}_3$  晶相, 表明  $\text{Mo}$  与载体有强相互作用而有效分散. 当载体表面被  $\text{Mo}$  覆盖后, 由于  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  与载体及  $\text{Mo}$  的相互作用都相对较弱而形成了晶相.

Texier 等<sup>[15]</sup>提出,  $\text{Mo}$  基加氢脱硫催化剂在硫化过程中, 从室温到  $130\text{ }^\circ\text{C}$  区间主要发生的反应是  $\text{O-S}$  交换. 在制备有机多硫化物预硫化的催化剂过程中, 通常经加热而进行  $\text{O-S}$  交换, 使活性金属部分硫化<sup>[16, 17]</sup>. 本实验的预硫化催化剂出现  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶相, 推测是  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  与  $\text{MoO}_3$  (或钼酸铵) 发生了  $\text{O-S}$  交换, 生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{MoO}_x\text{S}_y$  物种, 而  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  进一步与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体反应生成  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  并修饰载体. 对于预硫化催化剂  $\text{Mo-ATS-600}$ , 由于它的  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  先驱体经过了  $600\text{ }^\circ\text{C}$  高温焙烧, 出现了  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶相, 而且载体呈现  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶相, 表明高温焙烧造成了载体结构的部分改变.

### 2.2 HRTEM 结果

图 2 是经过  $3.0\text{ MPa}$ ,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  活化和  $1.0\text{ MPa}$ ,  $260\text{ }^\circ\text{C}$  评价反应后的催化剂的高分辨电镜照片.  $\text{Mo-DMDS}$  的  $\text{MoS}_2$  活性相以单层和双层为主(图

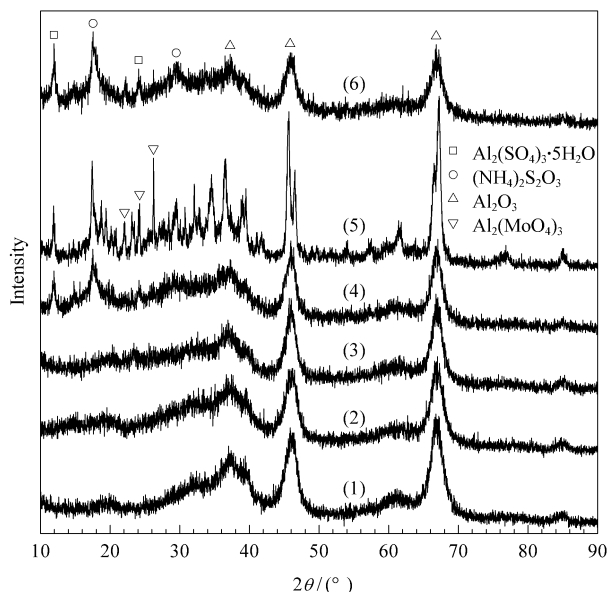


图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different samples

(1)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (2)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (4)  $\text{Mo-ATS-450}$ , (5)  $\text{Mo-ATS-600}$ , (6)  $\text{Mo-ATS-dry}$  (ATS refers to  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ . "450", "600", and "dry" mean that the  $\text{Mo}$  precursors were calcined at  $450$  and  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , or dried.)

2(a)). 而用 ATS 预硫化的催化剂则出现了多层的  $\text{MoS}_2$  片层结构(图 2(b)~(d)). 对于  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,  $\text{Mo}$  与载体表面羟基特别是碱性羟基结合, 使用传统硫化方法只会形成单层或双层的  $\text{MoS}_2$  活性相, 活性相边缘的  $\text{Mo}$  通过  $\text{Mo-O-Al}$  桥键与载体发生强相互作用, 被称为 I 型结构<sup>[18]</sup>. 由  $\text{MoS}_2$  片层堆叠而成的多层结构属于 II 型, II 型结构的形成表明载体与活性相的相互作用减弱<sup>[19]</sup>. II 型结构比 I 型结构有更高的本征活性<sup>[20]</sup>. 它一般通过添加配合物(如三乙酸胺)或磷酸等对载体改性而获得<sup>[21]</sup>. 本实验表明, 通过改变硫化方法同样可以获得多层的 II 型  $\text{MoS}_2$  活性相.

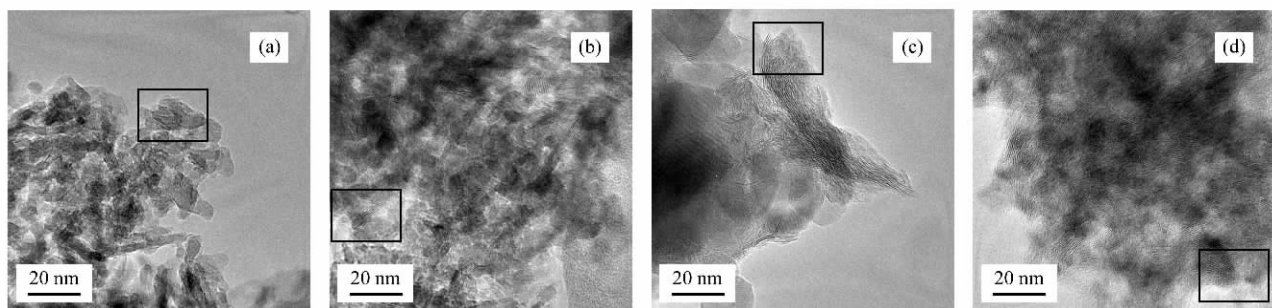


图 2 反应后催化剂的电镜照片

Fig 2 HRTEM images of spent catalysts

(a)  $\text{Mo-DMDS}$  (dimethyl disulfide), (b)  $\text{Mo-ATS-450}$ , (c)  $\text{Mo-ATS-600}$ , (d)  $\text{Mo-ATS-dry}$

对反应后各催化剂样品统计了 400 个以上的  $\text{MoS}_2$  晶粒来估算其平均长度和堆叠层数。对于  $\text{Mo-DMDs}$  催化剂,晶粒的平均长度为 2.5 nm,平均堆叠层数为 1.2 层;ATS 预硫化的催化剂晶粒平均长度都是 3.2 nm,  $\text{Mo-ATS-450}$  的平均堆叠层数是 3.0,  $\text{Mo-ATS-600}$  是 2.5,  $\text{Mo-ATS-dry}$  是 3.5。晶粒宽度和堆叠高度的增加都表明预硫化催化剂活性相与载体间的相互作用减弱。这可能主要是由于催化剂中的硫酸根对氧化铝的修饰,表明改变预硫化方法可以改变催化剂活性相形貌和反应特性。

### 2.3 XPS 结果

为了考察不同活化条件对催化剂的影响,对  $\text{Mo-ATS-dry}$  催化剂进行了不同条件的原位氢气活化。样品处理条件为:以 33 ml/min 通入氢气,在常压或 3.0 MPa 下,将样品升至 120  $^{\circ}\text{C}$  脱水 0.5 h,然后 1.5 h 升到 180  $^{\circ}\text{C}$ ,再以 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至活化温度,稳定 0.5 h 后降至室温。为避免接触空气,活化和反应后的催化剂在手套箱中取出并直接送入光电子能谱仪测量。各样品的  $\text{Mo } 3d$  和  $\text{S } 2p$  的 XPS 谱示于图 3。催化剂表面成分分析结果列于表 1。

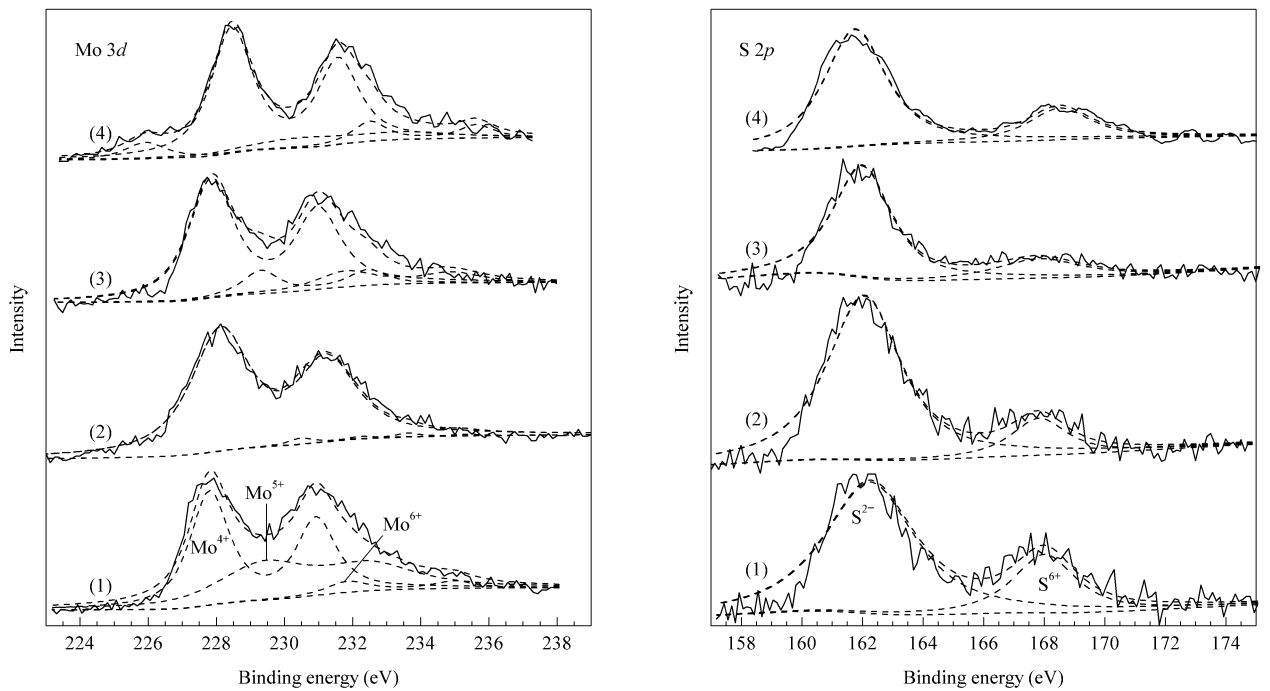


图 3 活化及反应后  $\text{Mo-ATS-dry}$  催化剂的  $\text{Mo } 3d$  和  $\text{S } 2p$  XPS 谱

Fig 3  $\text{Mo } 3d$  and  $\text{S } 2p$  XPS spectra of activated and spent  $\text{Mo-ATS-dry}$  catalysts

(1) Activated at 0.2 MPa and 200  $^{\circ}\text{C}$ , (2) Activated at 0.2 MPa and 300  $^{\circ}\text{C}$ , (3) Activated at 3.0 MPa and 300  $^{\circ}\text{C}$ , (4) Activated at 3.0 MPa and 300  $^{\circ}\text{C}$ , the spent catalyst

表 1 活化及反应后  $\text{Mo-ATS-dry}$  催化剂的 XPS 结果

Table 1 XPS data of activated and spent  $\text{Mo-ATS-dry}$  catalysts

| Activation condition                                 | $\text{Mo } 3d_{5/2}/\text{eV}$ | FWHM/eV | Relative percentage (%) | $\text{S}^{2-}/\text{Mo}$ molar ratio |
|--|---------------------------------|---------|-------------------------|---------------------------------------|
| 0.2 MPa, 200 $^{\circ}\text{C}$                      | 227.8                           | 1.38    | 55                      | 0.8                                   |
|  | 229.4                           | 3.15    | 40                      |                                       |
|  | 231.8                           | 1.42    | 5                       |                                       |
| 0.2 MPa, 300 $^{\circ}\text{C}$                      | 228.1                           | 2.07    | 97                      | 1.1                                   |
|  | 230.5                           | 0.88    | 2                       |                                       |
|  | 232.2                           | 1.00    | 1                       |                                       |
| 3.0 MPa, 300 $^{\circ}\text{C}$                      | 227.9                           | 1.58    | 75                      | 0.7                                   |
|  | 229.3                           | 1.26    | 12                      |                                       |
|  | 231.8                           | 2.07    | 13                      |                                       |
| 3.0 MPa, 300 $^{\circ}\text{C}$ , the spent catalyst | 228.5                           | 1.44    | 77                      | 1.8                                   |
|  | 230.5                           | 3.31    | 13                      |                                       |
|  | 232.5                           | 1.19    | 10                      |                                       |

$\text{Mo } 3d$  信号可以分解为三个不同组分: 结合能在 228 eV 左右的  $\text{Mo } 3d_{5/2}$  代表完全硫化还原的  $\text{Mo}$  物种 ( $\text{Mo}^{4+}$ ); 232 eV 左右的峰对应于未还原的  $\text{Mo}^{6+}$ ; 230 eV 左右的峰代表中间态的  $\text{Mo}^{5+}$  硫氧化物<sup>[22]</sup>. 对于 S 2p 区域, 结合能在 161.8 和 168.5 eV 的 S 2p 分别归属为  $\text{S}^{2-}$  配体和  $\text{S}^{6+}$  物种<sup>[23]</sup>.

由表 1 可以看出, 经过常压下 200 °C 活化后, 预硫化催化剂的硫化不完全, 有 40% 的  $\text{Mo}$  处于  $\text{Mo}^{5+}$ ; 当活化温度升至 300 °C,  $\text{Mo}^{4+}$  达到最大值 97%; 在 3.0 MPa, 300 °C 活化后,  $\text{Mo}^{4+}$  占 75% 左右, 活化后的催化剂  $\text{S}^{2-}/\text{Mo}$  比例只有 0.7~1.1, 远低于理想的化学计量比 2. 经加氢脱硫反应后,  $\text{S}^{2-}/\text{Mo}$  比例又上升到 1.8. 这表明催化剂在氢气下活化时,  $\text{MoS}_2$  活性相上会形成大量的 S 空位, 而在脱硫反应过程中, 从噻吩中脱出的 S 一部分被保留在  $\text{MoS}_2$  活性相上. 反应前后的  $\text{Mo}^{4+}$  相对含量基本维持不变, 都在 75% 左右, 这表明在加氢脱硫过程中, 只是补充了活性相上缺失的配位 S, 高价态的  $\text{Mo}$  物种没有被进一步还原硫化.

## 2.4 硫含量结果

不同条件活化的催化剂经加氢脱硫反应后用于硫含量分析. 在 1.0 MPa 下, 活化温度对催化剂 S/Mo 摩尔比的影响如图 4(a) 所示. 从前面 XPS 结果得知, 预硫化催化剂活化后, 除与  $\text{Mo}$  结合的  $\text{S}^{2-}$  外, 还有一部分与载体结合的  $\text{S}^{6+}$ . 库仑滴定法测定的硫含量不包括 +6 价硫, 因此 S/Mo 摩尔比直接反映了催化剂的硫化情况. 对于不同方法制备的 ATS 预硫化催化剂, 硫含量的变化趋势是  $\text{Mo-ATS-dry} > \text{Mo-ATS-450} > \text{Mo-ATS-600}$ .

对于  $\text{Mo-ATS-dry}$  催化剂, 由于采用共浸渍法制备, 负载钼酸盐后未经焙烧, 使得硫化还原更容易, 因此 S/Mo 摩尔比最高. 而对于  $\text{Mo-ATS-600}$  催化剂, 其  $\text{Mo}$  物种经过 600 °C 焙烧后出现  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  晶相, 这部分  $\text{Mo}$  由于渗透到载体中不易被硫化, 从而导致 S/Mo 比偏低. 活化温度对  $\text{Mo-ATS-dry}$  的硫化程度没有影响, 这说明不经焙烧的活性金属在比较宽的温度范围内都能充分硫化. 对于  $\text{Mo-ATS-450}$  催化剂, 随着活化温度从 150 上升到 300 °C, 硫化程度逐步提高, 继续升到 400 °C, 硫化程度又有所下降. 由于  $\text{Mo}$  经过焙烧后, 与载体的相互作用增强, 硫化还原变得更困难, 因此提高活化温度有利于  $\text{Mo}$  的硫化. 400 °C 时硫化度的降低可能是由于催化剂负载的硫是一定量的, 在高温活

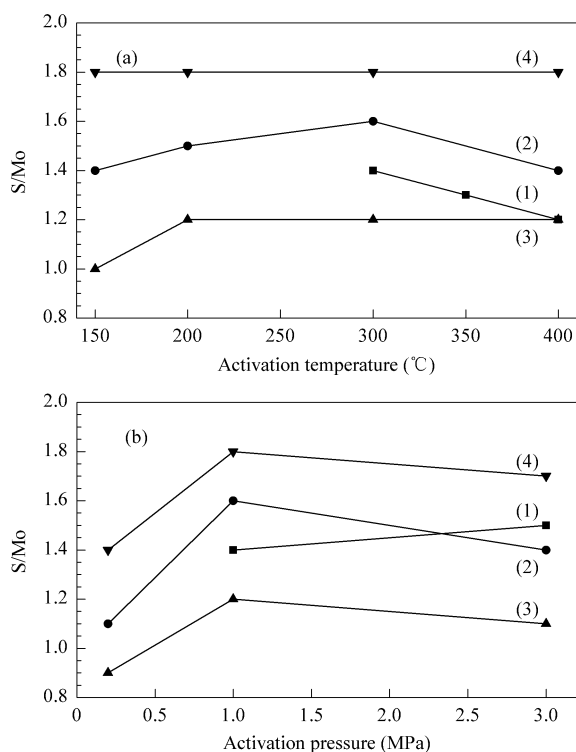


图 4 活化温度和活化压力对反应后催化剂 S/Mo 摩尔比的影响

Fig 4 Effect of activation temperature and pressure on the S/Mo molar ratio of the spent catalysts  
(a) Activation pressure 1.0 MPa,  
(b) Activation temperature 300 °C  
(1) Mo-DMDS, (2) Mo-ATS-450, (3) Mo-ATS-600,  
(4) Mo-ATS-dry

化时, 硫化剂分解更快, 造成硫化不完全.  $\text{Mo-ATS-600}$  在 150 °C 活化时, 硫化程度偏低, 继续提高温度到 200~400 °C, S/Mo 摩尔比保持不变. 由于该催化剂的  $\text{Mo}$  物种经过 600 °C 高温焙烧,  $\text{Mo}$  与载体的相互作用更强, 在考察的活化温度区间, 形成的  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  不能被还原硫化, 因此提高活化温度时, S/Mo 摩尔比达到 1.2 后就不再增加. 而  $\text{Mo-DMDS}$  在 300 °C 时硫化效果最好, 此时 S/Mo 摩尔比达到 1.4, 升高温度硫化程度有所下降. 总体看来, 催化剂在 300 °C 活化有最好的硫化效果. 为此选择 300 °C 的活化温度, 进一步考察活化压力对催化剂活化硫化的影响.

活化温度为 300 °C 时, 活化压力对 S/Mo 摩尔比的影响如图 4(b) 所示. 不同方法制备的 ATS 预硫化催化剂 S/Mo 摩尔比的变化趋势与改变硫化温度时的变化趋势相同, 原因如前所述. 当活化压力由常压升高到 3.0 MPa 时, 催化剂的 S/Mo 摩尔比先增大后减小. 一方面, 升高氢气压力会促进硫化剂的还原, 有利于催化剂的硫化; 另一方面, 氢气压

力升高又会从活性相上将 S 剥离形成 S 空位. 因此, 活化压力对 S/Mo 摩尔比的影响可能是这两种因素共同作用的结果. 而对于 Mo-DMDS, 活化压力由 1.0 提高到 3.0 MPa, S/Mo 摩尔比略微增加.

## 2.5 不同催化剂的加氢脱硫活性

催化剂活化后进行了噻吩加氢脱硫反应, 图 5(a) 给出了在 1.0 MPa 下噻吩转化率随催化剂活化温度变化的曲线. 可以看出, 用 ATS 预硫化的催化剂噻吩转化率明显高于 Mo-DMDS 催化剂, Mo-ATS-dry 和 Mo-ATS-450 的脱硫活性最好, Mo-ATS-600 次之. 这表明采用 ATS 活化形成的活性相有更高的催化活性. 电镜观察确实反映出采用 ATS 预硫化的催化剂硫化后形成了有更高本征活性的 II 型结构. 虽然 Mo-ATS-dry 比 Mo-ATS-450 硫化度高很多, 但两者催化活性相差不大. Mo-DMDS 比 Mo-ATS-600 硫化度高, 活性反而低. 这些结果都说明硫化程度不是影响催化剂脱硫活性的

主要因素, 能否形成 II 型结构的活性相才是关键.

从图 5(a) 还可以看出, 用 ATS 预硫化的催化剂在 200~300 °C 活化后, 脱硫效果比较好, 而 150 或 400 °C 活化后, 脱硫活性都有所降低. 这是因为低温活化容易造成硫化不完全, 特别是对于 Mo 前驱体经过焙烧的 Mo-ATS-450 和 Mo-ATS-600 样品来说更加明显, 同时低温活化也不利于形成完整的活性相结构, 因而催化剂脱硫活性低. 400 °C 高温活化催化剂活性降低的原因推测主要是由于 MoS<sub>2</sub> 团聚, 晶粒长大, 减少了活性位. 对比图 5(a) 和图 4(a) 的结果可知, 催化剂活化后, S/Mo 摩尔比和脱硫活性有类似的变化趋势, 但 S/Mo 摩尔比的变化幅度远小于脱硫活性的变化. 这进一步说明硫化程度对催化剂脱硫活性的影响比较小, 而活性相的形貌和结构对催化剂活性的影响比较大.

图 5(b) 给出了活化温度为 300 °C 时, 活化压力对预硫化催化剂催化噻吩转化的影响. 由图可见, 随着活化压力的提高, 催化剂的加氢脱硫活性增加. 加压活化的 Mo-ATS-450 和 Mo-ATS-dry 有相似的脱硫活性, 并且优于 Mo-ATS-600. 在 3.0 MPa 下活化后, Mo-ATS-450 和 Mo-ATS-dry 的噻吩转化率达到 99% 以上, 高于 Mo-DMDS (92%). 对比图 5(b) 和图 4(b) 的结果可以看出, 尽管在 3.0 MPa 下活化的 ATS 预硫化催化剂的硫化程度不及 1.0 MPa 下活化的催化剂, 但其脱硫活性却是最高, 表明高压更有利于活性中心的形成. 目前普遍认为活性中心是 MoS<sub>2</sub> 片层结构侧边形成的硫空位<sup>[24]</sup>, 而硫空位数量的增加会造成 S/Mo 摩尔比下降. 而对于 Mo-DMDS, 则可能主要是高的活化压力有利于更好地形成活性中心.

XPS 结果表明, Mo-ATS-dry 在常压下与在 3.0 MPa 下活化比较, Mo<sup>4+</sup> 的相对含量更高, S<sup>2-</sup>/Mo 比例也更高, 但活化后的催化剂脱硫活性却很低, 而且反应后催化剂的 S/Mo 摩尔比也偏低. 这可能是由于在常压下活化时, 硫化剂还原不足导致一部分 Mo 还原成无活性的 MoO<sub>2</sub>, 从而降低了催化剂的脱硫活性. 由于形成的 MoO<sub>2</sub> 在脱硫反应中不能被硫化, 所以反应后催化剂的 S/Mo 摩尔比降低. Okamoto 等<sup>[25]</sup>发现, MoO<sub>2</sub> 即使在 800 °C 下也不易硫化成 MoS<sub>2</sub>. 而高氢气压力有利于硫化剂硫代硫酸铵还原生成 H<sub>2</sub>S, 促进 Mo 活性相形成, 虽然活性相中的硫在高氢气压力下会流失, 使 S<sup>2-</sup>/Mo 摩尔比降低, 但在脱硫反应中, 又能被含硫物中的硫

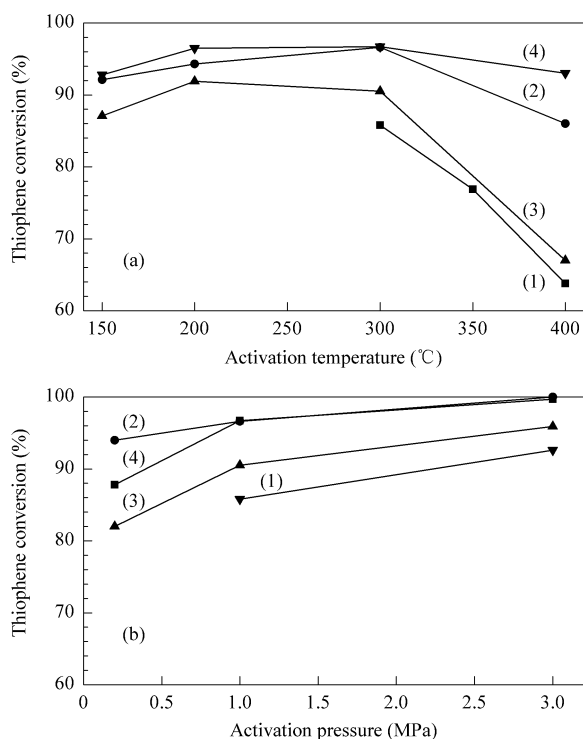


图 5 活化温度和活化压力对催化剂噻吩加氢脱硫活性的影响

Fig 5 Effect of activation temperature and pressure on the activity of different catalysts for thiophene hydrodesulfurization

(a) Activation pressure 1.0 MPa, (b) Activation temperature 300 °C

(1) Mo-DMDS, (2) Mo-ATS-450,

(3) Mo-ATS-600, (4) Mo-ATS-dry

(Reaction conditions:  $t = 260$  °C,  $p = 1.0$  MPa,  $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) = 400$ , LHSV =  $4.0 \text{ h}^{-1}$ .)

所补充,因此催化剂的硫含量更高,其活性也更高.

### 3 结论

硫代硫酸铵预硫化的  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的噻吩加氢脱硫活性明显优于 DMDS 硫化的催化剂. 前者的噻吩转化率最高达到 99% 以上,而后者只有 92%. 活化温度和活化压力对预硫化催化剂的活性影响较大,在 200~300 °C 活化时活性较高,提高活化压力也有利于预硫化催化剂脱硫活性的提高. 预硫化催化剂的高脱硫活性主要是由于形成了有更高本征活性的 II 型  $\text{MoS}_2$  活性相. 硫代硫酸铵预硫化方法具有制备简单、活化时间短、环境污染小和催化剂活性高的优势. 需进一步考察硫代硫酸铵预硫化的  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的脱硫效果.

### 参 考 文 献

- 1 Song C. *Catal Today*, 2003, **86**(1-4):211
- 2 Fujikawa T, Kimura H, Kiriyaama K, Hagiwara K. *Catal Today*, 2006, **111**(3-4):188
- 3 左东华, 聂红, Michel V, 石亚华, Michel L, 李大东. 催化学报( Zuo D H, Nie H, Michel V, Shi Y H, Michel L, Li D D. *Chin J Catal* ), 2004, **25**(4):309
- 4 李伟, 李生祥, 张明慧, 陶克毅, 王京. 催化学报( Li W, Li Sh X, Zhang M H, Tao K Y, Wang J. *Chin J Catal* ), 2005, **26**(9):755
- 5 Topsøe H, Hinnemann B, Nørskov J K, Lauritsen J V, Besenbacher F, Hansen P L, Hytoft G, Egeberg R G, Knudsen K G. *Catal Today*, 2005, **107-108**:12
- 6 Berrebi G, Le Gall B. US 5 139 983. 1992
- 7 Toulhoat H, Berrebi G. US 4 719 195. 1988
- 8 阳永荣, 刘方, 陈松, 王靖岱( Yang Y R, Liu F, Chen S, Wang J D). CN 1 602 999. 2005
- 9 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**(7):624
- 10 于守智, 高晓冬, 陈若雷( Yu Sh Zh, Gao X D, Chen R L). CN 1 107 707C. 2003
- 11 Welch J G, Poyner P, Skelly R F. *Oil Gas J*, 1994, **92**(41):56
- 12 Murff S R, Carlisle E A, Dufresne P, Rabehasaina H. *Prepr Am Chem Soc, Div Pet Chem*, 1993, **38**(1):81
- 13 于守智, 高晓冬, 陈若雷( Yu Sh Zh, Gao X D, Chen R L). CN 1 200 081C. 2005
- 14 Topsøe N Y, Topsøe H. *J Catal*, 1993, **139**(2):631
- 15 Texier S, Berhault G, Pérot G, Diehl F. *Appl Catal A*, 2005, **293**:105
- 16 Yamada S, Qian W H, Ishihara A, Wang G D, Li L, Kabe T. *Sekiyu Gakkaishi*, 2001, **44**(4):217
- 17 Blashka S, Bond G, Ward D. *Oil Gas J*, 1998, **96**(1):36
- 18 Hinnemann B, Nørskov J K, Topsøe H. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(6):2245
- 19 Hensen E J M, de Beer V H J, van Veen J A R, van Santen R A. *Catal Lett*, 2002, **84**(1-2):59
- 20 Candia R, Soerensen O, Villadsen J, Topsøe N Y, Clausen B S, Topsøe H. *Bull Soc Chim Belg*, 1984, **93**(8-9):763
- 21 Topsøe H, Clausen B S, Massoth F E. In: Anderson J R, Boudart M eds. *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*. Vol. 11. Berlin: Springer-Verlag, 1996. 32
- 22 La Parola V, Deganello G, Venezia A M. *Appl Catal A*, 2004, **260**(2):237
- 23 Shang H Y, Liu Ch G, Zhao R Y, Wu M B, Wei F. *Chin J Chem*, 2004, **22**(11):1250
- 24 Lauritsen J V, Bollinger M V, Løgsgaard E, Jacobsen K W, Nørskov J K, Clausen B S, Topsøe H, Besenbacher F. *J Catal*, 2004, **221**(2):510
- 25 Okamoto Y, Tomioka H, Katoh Y, Imanaka T, Teranishi S. *J Phys Chem*, 1980, **84**(14):1833