

## Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢脱硫催化剂的 CO 吸附原位红外光谱表征及应用研究

袁 蕙, 孙淑玲, 郑爱国, 徐广通\*

石油化工科学研究院, 北京 100083

**摘要** 燃油的无硫化成为车用燃料发展的必然趋势。为开发高性能的柴油超深度加氢脱硫催化剂, 文章采用 CO 吸附原位红外光谱法对系列还原态 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂和高活性工业剂进行了表征, 并将表征结果与微反加氢脱硫活性评价结果进行了关联分析。结果表明: 随金属负载量的变化 CO 吸附的光谱特征发生变化, 当 MoO<sub>3</sub> 负载量达 20%、助剂 CoO 量为 4.16% 时, 在 2 179 cm<sup>-1</sup> 出现一个新的 CO 特征吸收峰, 该活性中心的出现明显有利于加氢脱硫 (HYD) 的反应。在相同金属负载量的情况下, 与采用化学处理法制备的催化剂相比较, 后者对应的 2 179 cm<sup>-1</sup> 的特征吸收明显增强, 微反评价显示该催化剂的催化活性特别是 HYD 反应活性明显提高。

**关键词** 原位红外光谱; CO; 加氢脱硫催化剂

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)09-2044-04

### 引言

利用探针分子吸附的原位红外光谱表征是从原子和分子水平研究催化剂和阐明反应中心及反应机理的重要手段之一<sup>[1-6]</sup>。由于 CO 良好的配位特性, 使其成为催化剂表征中最常用的探针分子, 根据 CO 与催化剂上金属活性中心的吸附行为和活性中心周围电子环境的不同导致的红外光谱特征的变化(包括谱带位置、数目、强度等), 可以区别不同类型的活性中心, 据此可推测催化剂的活性中心的类型和催化反应机理<sup>[1-13]</sup>。

随着环保法规对汽车排放限制的日益严格, 车用燃料标准中硫含量的限值越来越低, 开发高性价比的超深度脱硫催化剂并研究不同催化剂对加氢脱硫反应的影响成为当今炼油催化剂研究的热点之一<sup>[14, 15]</sup>。本文以系列 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢脱硫催化剂和高活性的工业剂为对象进行比较研究, 通过 CO 吸附原位红外光谱的表征及其与微反活性评价结果的关联, 研究催化剂制备条件、工艺对催化剂活性中心的影响, 优化活性金属负载量和制备条件, 从而对研制新的超深度脱硫催化剂提供有力的技术支持。

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

固定 Co 与 Mo 摩尔比, 采用孔饱和浸渍法制备了 6 个不同 MoO<sub>3</sub> 含量的 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 F3, F5, F7, F10, F15 和 F20, 其 MoO<sub>3</sub> % 分别为 3%, 5%, 7%, 10%, 15% 和 20%。采用相同的制备方法制得催化剂 D51, 并对其进行化学处理得到催化剂 D52。G 为同类高活性的 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 工业催化剂。

#### 1.2 实验仪器

Bruker 公司 EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 扫描 32 次; 真空系统及石英原位测量池为本实验室自制, 使用温度为 160~550 °C, 真空度可达 10<sup>-4</sup> Pa。

#### 1.3 催化剂的 CO 吸附与 FTIR 测量

将催化剂样品压成 ∅14 mm 的圆片, 放入石英池内的样品架。以流量为 10 mL · min<sup>-1</sup> 的高纯氢在 450 °C 还原 3 h, 再在 250 °C 高真空 (<10<sup>-3</sup> Pa) 下净化 2 h, 降至室温得还原态催化剂, 饱和和吸附已净化的 CO 约 30 min 后脱附至 10<sup>-1</sup> Pa, 然后测量光谱。记录吸附 CO 前后的红外谱图, 差谱为 CO 吸附特征光谱。

#### 1.4 催化剂的脱硫活性评价

收稿日期: 2007-02-08, 修订日期: 2007-05-12

基金项目: 国家“973”项目(2006CB202506)和中石化科研项目(104051)资助

作者简介: 袁 蕙, 女, 1978 年生, 石油化工科学研究院高级工程师

\* 通讯联系人 e-mail: xugt@ripp-sinopec.com

将 0.15 g 催化剂与 1 g 石英砂均匀混合装填在高压加氢微反装置的反应器中, 在 360 °C, 4.2 MPa, H<sub>2</sub> 流速 400 mL · min<sup>-1</sup>、硫化油(5% CS<sub>2</sub> + 环己烷) 进料速率 0.4 mL · min<sup>-1</sup> 条件下硫化 3 h。然后反应原料在 280 °C, 4.2 MPa, H<sub>2</sub> 流速 400 mL · min<sup>-1</sup>, 反应油(0.45% 4,6 二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT) + 癸烷) 进料速率 0.2 mL · min<sup>-1</sup> 条件下反应稳定 3 h 后取样, 在美国 Agilent 公司 6890 气相色谱仪上进行产物分析。通过产物的分析可以获得该催化剂按不同加氢脱硫反应机理所得到的产物对应的催化剂活性数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属负载量不同的催化剂的 CO 吸附及脱硫活性的相关研究

图 1 为系列不同金属负载量的 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原态催化剂 F3~F20 进行原位 CO 吸附得到的红外光谱图。一般来说, CO 在过渡金属上的吸附方式分成线式吸附和桥式吸附, 其 C—O 伸缩振动频率分别位于 >2 000 cm<sup>-1</sup> 和 <2 000 cm<sup>-1</sup>[1]。由谱图可以看出, CO 吸附在还原态 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面时, 既有线式吸附状态也有桥式吸附状态, 但以线式吸附为主。柴油中的含硫物质主要是二苯并噻吩类化合物, 脱硫反应的路径主要有加氢脱硫(HYD)和直接脱硫(DDS)两条路径。微反活性评价数据表明, 催化剂的 HYD, DDS 和总脱硫活性(HDS)的次序均为 F20>F15>F10>F5 (见图 2), 对 F3, F5, F7 和 F10 而言, 其谱图形状相似, 说明活性中心类型基本相同, 主特征峰均位于 2 100 cm<sup>-1</sup>, 归属为 Co 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo-CO 吸附态[1, 8-11], 谱图吸收强度的增高说明随 Mo 含量的增高催化剂活性中心数目增加, 对应的催化活性也增加。随 F15 和 F20 中的活性金属负载量的进一步增加, Mo 的氧化物结构从单层高分散态逐渐变为三维多层相[16], 此时活性金属更容易被硫化形成活性相, 提高催化活性。多层金属的相互作用导致 CO 吸附的主特征峰从 2 100 cm<sup>-1</sup> (F3~F10) 红移到 2 067 cm<sup>-1</sup> (F15 和 F20)。在 F20 中, 由于活性金属的堆垛使载体对活性金属的作用大大减弱, F20 比其他催化剂多一个特征峰, 位于 2 179 cm<sup>-1</sup>, 归属于 Mo—CO 吸附态[1, 8-11], 该类活性中心的出现明显增加了催化剂的 HYD 活性, 说明该活性中心硫化形成的活性

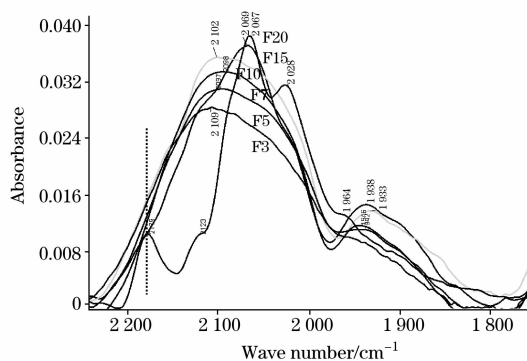


Fig. 1 Infrared spectra of CO adsorbed on a series of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different loading of Mo and Co

相 HYD 的催化活性明显提高。

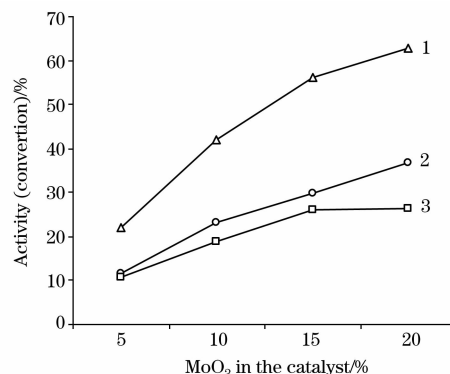


Fig. 2 Hydrodesulphurization activities of a series of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different loading of Mo and Co  
1: HDS; 2: HYD; 3: DDS

### 2.2 制备方法不同的催化剂 CO 吸附及其与脱硫活性的关系

对组成相同制备方法不同的 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 D51 和 D52 进行 CO 原位红外表征, 图 3 给出其还原态 CO 吸附的特征红外谱图。图 4 为微反活性数据。对比 D52 和 D51 的红外谱图特征, 可见 D52 位于 2 179 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰的强度远远大于 D51, 而位于 2 070 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰的强度小于 D51。这反映了负载量相同而制备方法不同的两种催化剂活性中心类型的分布发生变化, 即在 D52 中与载体作用较弱的呈堆垛状的活性中心数目明显增加, 而与载体直接接触的活性中心数目减少。表现在活性上, 2 179 cm<sup>-1</sup> 处的活性中心的增加对应高 HYD 活性的增加。这与图 4 中微反评价结果一致。从硫化过程看, 由于堆垛的存在使得载体与活性组分之间的相互作用减弱, D52 较 D51 在硫化过程中更易形成 Co-Mo-S 活性相。

### 2.3 D52 催化剂与高活性工业剂的对比

由催化剂的活性评价结果, 可知 D52 催化剂的脱硫活性较高, 将此剂与同类高活性的工业剂 G 进行对比分析, 其 CO 吸附原位红外表征的结果见图 3, 微反活性数据对比见图 4。对比它们的红外特征谱图可以看出, 峰形较为相似, 位于 2 179 cm<sup>-1</sup> 高 HYD 活性位的特征峰的强度 G 与 D52 差不多, 而位于约 2 110 和 2 086 cm<sup>-1</sup> 的特征峰强度 G 大于 D52。可以推测 D52 与 G 的 HYD 活性几乎相同, 但 G 的总

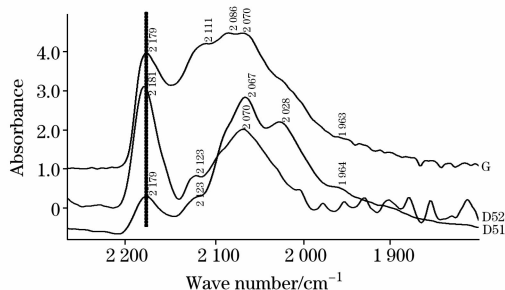
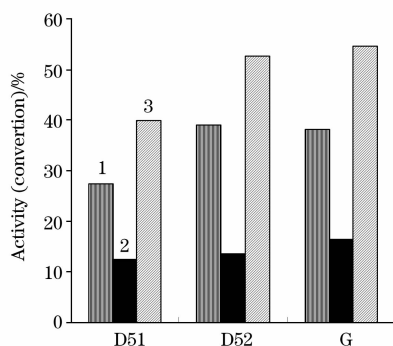


Fig. 3 Infrared spectra of CO adsorbed on Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different preparation conditions and G catalyst



**Fig. 4 Hydrodesulphurization activities of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different preparation conditions and G catalyst**

1: HYD; 2: DDS; 3: HDS

体脱硫活性稍高于 D52, 这与图 4 显示的微反催化剂评价结果一致。由此进一步证明  $2\ 179\ \text{cm}^{-1}$  特征峰的强弱可作为高加氢脱硫本征活性的高低的指示。

### 3 结 论

采用 CO 探针原位红外光谱表征和微反活性评价相关联的方法, 研究了系列 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢脱硫催化剂及高活性工业催化剂 G 的 CO 吸附的红外光谱特征及其与催化活性的关系。位于  $2\ 179\ \text{cm}^{-1}$  的特征峰的出现和增强在预示该催化剂加氢脱硫活性的明显增高, 可以将 CO 吸附红外光谱技术作为观察该反应中心的有效工具; 随活性金属负载量的增加, CO 吸附量随之增加, 反映活性中心数目增加, 且当负载体达到一定程度时由于活性金属的堆垛出现新的活性中心; 金属负载量相同而制备工艺不同的催化剂活性中心类型的分布有较大的差异, 反映其催化反应途径和催化活性有较大的差异。

### 参 考 文 献

- [1] XIN Qin, LIANG Chang-hai(辛 勤, 梁长海). Petrochemical Technology(石油化工), 2001, 30(3): 246.
- [2] LIU Xue-yong, WANG Xiao-chuan, HUANG Yi-gang, et al(刘学涌, 王晓川, 黄奕刚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 251.
- [3] XU Run, WEI Wei, DONG Qing-nian, et al(徐 润, 魏 伟, 董庆年, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1093.
- [4] GUO Wen-gui, XU Cui-lan, ZHOU Ye-shen, et al(郭文珪, 徐翠兰, 周业慎, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1985, 5(4): 31.
- [5] ZHANG Ping, WANG Le-fu, XU Jian-chang(张 平, 王乐夫, 徐建昌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 46.
- [6] HU Jie-han, JI Tao, SONG Yong-zhe, et al(胡皆汉, 纪 涛, 宋永哲, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1985, 5(1): 7.
- [7] Mauge F, Lavalley J C. Journal of Catalysis, 1992, 137: 69.
- [8] LI Xin-sheng, ZHANG Hui, XIN Qin, et al(李新生, 张 慧, 辛 勤, 等). Journal of Molecular Catalysis(China)(分子催化), 1992, 6(4): 241.
- [9] LI Xin-sheng, XIN Qin, GUO Xie-xian(李新生, 辛 勤, 郭燮贤). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 1991, 19(4): 327.
- [10] XIAO Feng-shou, XIN Qin, GUO Xie-xian(肖丰收, 辛 勤, 郭燮贤). Chemical Journal of Chinese Universities(高等化学学报), 1991, 12(12): 1647.
- [11] XIN Qin, ZHANG Hui, LI Xin-sheng, et al(辛 勤, 张 慧, 李新生, 等). Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 1991, 19(4): 333.
- [12] Travert A, Dujardin C, Mauge F, et al. Catalysis Today, 2001, 70: 255.
- [13] Travert A, Dujardin C, Mauge F, et al. Journal of Physical Chemistry B 2006, 110: 1261.
- [14] WAN Guo-fu, DUAN Ai-jun, ZHAO Zhen(万国富, 段爱军, 赵 震). Journal of Natural Science of Heilongjiang University(黑龙江大学自然科学学报), 2006, 23(5): 658.
- [15] Leen A G, Frans L P. Oil and Gas Journal, 2000, 98(41): 76.
- [16] Ozkan U S, Zhang L, Ni S Y. Journal of Catalysis, 1994, 148: 181.

## ***In-situ* FTIR Study of CO Adsorption on Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulphurization Catalysts**

YUAN Hui, SUN Shu-ling, ZHENG Ai-guo, XU Guang-tong\*

Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China

**Abstract** Due to the implementation of more stringent specifications in sulfur content for diesel oil, a deep understanding of the active phase of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts is necessary to the development of ultra-deep hydrodesulphurization (HYD) catalysts. A series of reductive Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared in the lab and the high-active industrial catalyst (G) were studied by *in-situ* FTIR using CO as probe molecule. The showed a good relationship with the desulphurization activities of the catalysts. With the increase in MoO<sub>3</sub> and CoO loading, the desulphurization activity of catalyst increases, and the infrared spectrum changes with the amount of CO adsorbed on the catalyst. There is a new band at 2 179 cm<sup>-1</sup> when the MoO<sub>3</sub> loading is up to 20% and CoO up to 4.16%. According to the activities of the catalysts, the appearance of this new band suggests that the catalyst has higher hydrodesulphurization (HYD) activity. Compared with the infrared spectrum of CO on the catalyst of the same MoO<sub>3</sub> and CoO loading by the common preparation method, the catalyst prepared with chelating agents has higher HYD activity and its band at 2 179 cm<sup>-1</sup> is stronger. The infrared spectrum of CO adsorbed on optimum Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared in the lab is similar to the highly active industrial catalyst (G). Their bands at 2 179 cm<sup>-1</sup> are both very strong and their HYD activities are both higher than the others. Thus, the appearance and the increase of the band at 2 179 cm<sup>-1</sup> indicate the increase in the HYD activity of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to some extent, which could be an effective tool for developing ultra-deep HYD catalysts.

**Keywords** *In-situ* FTIR; Carbon monoxide; Hydrodesulphurization catalyst

(Received Feb. 8, 2007; accepted May 12, 2007)

\* Corresponding author