

NiMoS/ γ -Al₂O₃上二苯并噻吩加氢脱硫和喹啉加氢脱氮反应的相互影响

相春娥¹, 柴永明^{1,2}, 柳云骐¹, 刘晨光^{1,2*}

(1 中国石油大学 CNPC 催化重点实验室, 山东东营 257061; 2 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东东营 257061)

摘要:在固定床高压微反装置上,考察了预硫化型 NiMoS/ γ -Al₂O₃催化剂上二苯并噻吩(DBT)加氢脱硫(HDS)反应和喹啉加氢脱氮(HDN)反应之间的相互影响。结果表明,喹啉对 DBT 的 HDS 反应具有强烈的抑制作用,其中对加氢路径比氢解路径的抑制作用更强,这是由喹啉及其 HDN 反应的中间产物与 DBT 在活性位上的竞争吸附造成的。在 300 和 340 °C 时,喹啉对 DBT 的 HDS 反应中氢解路径的抑制程度与其 HDN 中间产物的相对含量紧密相关。而 DBT 能够提高喹啉的脱氮能力,这源于其 HDS 产物 H₂S。H₂S 促进了催化剂表面硫阴离子空穴向 B 酸位的转化,从而提高了喹啉 HDN 中间产物分子的 C(sp³)-N 键的断裂能力。HDN 活性相的保持不需要过多的硫原子。

关键词:镍;钼;硫;氧化铝;二苯并噻吩;加氢脱硫;喹啉;加氢脱氮;相互影响

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Mutual Influence of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and Hydrodenitrogenation of Quinoline over NiMoS/ γ -Al₂O₃ Catalyst

XIANG Chun'e¹, CHAI Yongming^{1,2}, LIU Yunqi¹, LIU Chenguang^{1,2*}

(1 Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong, China; 2 State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong, China)

Abstract: Both the influence of quinoline on hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) and the effect of DBT on hydrodenitrogenation (HDN) of quinoline were studied over a presulfided NiMoS/ γ -Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed high pressure microreactor. The results suggested that quinoline could strongly inhibit the HDS reaction of DBT, where the inhibitory effect on the hydrogenation route (HYD) was stronger than that on the direct desulfurization route (DDS), which resulted from the competitive adsorption of quinoline and intermediate products of HDN reaction on active sites. The different inhibitory extent of quinoline on the DDS route at 300 and 340 °C was closely related to the relative amount of HDN intermediate products. DBT had a positive influence on hydrodenitrogenation ability, which was due to H₂S released in the HDS reaction. H₂S promoted the conversion of coordinatively unsaturated sites to Brønsted acid sites on the catalyst surface, which in turn facilitated C(sp³)-N bond cleavage of the HDN intermediate molecules. Although the formation of active sites for HDN must be in the presence of S, the maintenance of active sites does not need too much S.

Key words: nickel; molybdenum; sulfur; alumina; dibenzothiophene; hydrodesulfurization; quinoline; hydrodenitrogenation; mutual influence

随着原油重质化、劣质化趋势日渐严重,以及环保和市场对石油产品质量要求的日益提高,加氢精

制工艺已成为炼油工业中的一个非常重要的加工环节。在加氢精制过程中,柴油等馏分油中微量的氮

化物会对催化剂的加氢脱硫(HDS)反应产生重要影响^[1],要达到深度脱硫的目的,必须将柴油中的氮化物脱除至一定程度.因此,深入了解HDS反应和加氢脱氮(HDN)反应之间的相互影响,对于开发高活性的加氢精制催化剂具有一定的指导意义.

研究表明,氮化物对HDS反应具有抑制作用,而硫化物的存在则对HDN反应具有促进作用^[2,3].但是目前这两方面机理的研究尚不完善.柴油中的氮化物主要为碱性和非碱性氮化物两类,其中碱性氮化物对硫化物HDS反应的抑制作用比较强^[2,4,5].喹啉类衍生物是柴油中最常见的碱性氮化物^[6];二苯并噻吩(DBT)类硫化物是柴油中最常见的硫化物,也是最难脱除的含硫物质^[7,8].因此,本文以DBT和喹啉作为模型化合物,系统考察了二者在NiMoS/ γ -Al₂O₃催化剂上HDS反应和HDN反应的相互影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

喹啉,CS₂和环己烷为分析纯试剂,DBT参照文献[9]合成,纯度为99.7%.

制备出 γ -氧化铝条(圆柱条)用作催化剂载体,然后用四硫代钼酸铵(ATTM,依文献[10]合成)溶液等体积浸渍,在空气中干燥和氮气中焙烧,制备出MoS_x/ γ -Al₂O₃(其中 $x=2$ 或 3);再用硝酸镍溶液等体积浸渍,在空气中干燥和氮气中焙烧后,制得硫化型NiMoS/ γ -Al₂O₃加氢催化剂.活性金属负载量为24%(以(MoO₃+NiO)计),活性金属原子比Ni/(Ni+Mo)为0.3.采用高纯氮气(纯度为99.999%).气体进入催化剂样品前经过脱氧处理.

1.2 HDS和HDN反应

HDS和HDN反应在连续流动固定床微反装置上进行(反应器为不锈钢管,长420 mm,内径7 mm),催化剂粒度20~40目,装填量2 ml(用石英砂稀释至5 ml后装填).

实验中所使用的NiMoS/ γ -Al₂O₃加氢催化剂成品已是硫化态,所以反应之前不需预硫化.实验时只需进行氢气活化处理:室温通入氢气,保持40℃/h的速率升温,先升至120℃脱水1 h,再升至300℃处理2 h,然后降至200℃,切换进反应油.

考察氮化物对HDS反应的影响时,采用硫含量为4 000 $\mu\text{g/g}$ 的DBT-环己烷溶液作为模型反应物,喹啉的加入量(以氮原子计)依次为500,1 000,

1 500和2 000 $\mu\text{g/g}$,反应压力2.0 MPa,温度300和340℃,LHSV 10.0 h⁻¹,氢油体积比300,实时取样检测,直至反应稳定.

考察硫化物对HDN反应的影响时,采用氮含量为500 $\mu\text{g/g}$ 的喹啉-环己烷溶液作为模型化合物,DBT或CS₂的加入量(以硫原子计)依次为1 000,2 000,3 000和4 000 $\mu\text{g/g}$,反应压力3.0 MPa,温度300℃,LHSV 10.0 h⁻¹,氢油体积比300,实时取样检测,直至反应稳定.

产物的定性分析采用色-质联用方法(美国Varian公司的GC-3400型毛细管气相色谱仪和美国Finnigan公司的SSQ710型四极杆质谱仪);定量分析采用美国Agilent公司的HP 6820型气相色谱仪(毛细管柱HP-5,FID检测器,进样器温度300℃,检测器温度300℃),利用面积归一法定量.

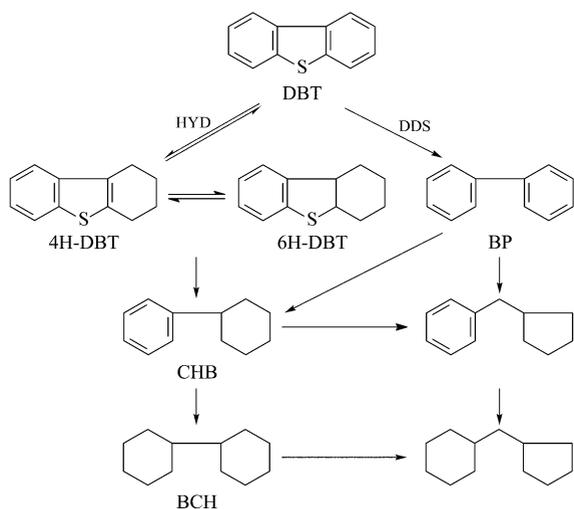
反应活性、氢解路径活性和加氢路径活性为: $A(\text{Total})=F_0 X/m$, $A(\text{DDS})=A(\text{Total})S(\text{BP})$, $A(\text{HYD})=A(\text{Total})S(\text{CHB})$.式中 $A(\text{Total})$ 为反应总活性, $A(\text{DDS})$ 为氢解路径(DDS)活性, $A(\text{HYD})$ 为加氢路径(HYD)活性, F_0 为DBT流速(mol/s), X 为反应转化率(%), m 为催化剂质量(kg), $S(\text{BP})$ 为直接脱硫产物联苯(BP)的选择性(%), $S(\text{CHB})$ 为加氢路径产物环己基苯(CHB)的选择性(%).

2 结果与讨论

2.1 喹啉对DBT加氢脱硫反应的影响

DBT的HDS反应产物主要有CHB,BP,全氢产物二联环己烷及其异构体以及微量的加氢未脱硫产物,反应如图式1所示.DBT的HDS反应主要通过两条路径进行^[11~13]:一条是加氢路径,即DBT先加氢生成4H-DBT和6H-DBT后,再发生C-S键的断裂生成CHB及进一步加氢产物;另一条是直接氢解路径,即DBT中的C-S键直接氢解脱硫生成BP,BP再继续加氢生成CHB及其他深度加氢产物.BP和CHB为DBT加氢脱硫反应的主要产物,BP再加氢生成CHB以及深度加氢产物二联环己烷较困难^[13],因此可以用产物中BP和CHB的选择性来描述两条反应路径速率的相对大小.

为了考察加氢精制过程中氮化物对HDS反应的影响,在2.0 MPa,300和340℃,LHSV 10.0 h⁻¹和氢油体积比300的条件下考察了喹啉对DBT的HDS反应的影响.

图式 1 DBT 在 NiMoS/ γ -Al₂O₃ 催化剂上的 HDS 反应Scheme 1 Hydrodesulfurization (HDS) reaction of dibenzothiophene over NiMoS/ γ -Al₂O₃ catalyst

DBT — Dibenzothiophene; 4H-DBT — Tetrahydrodibenzothiophene; 6H-DBT — Hexahydrodibenzothiophene; BP — Biphenyl; CHB — Cyclohexylbenzene; BCH — Bicyclohexane; DDS — Direct desulfurization route; HYD — Hydrogenation route

表 1 为不同含量的喹啉存在时,硫含量为 4 000 $\mu\text{g/g}$ 的 DBT 的转化率、反应活性和产物选择性。从表 1 可以看出,300 $^{\circ}\text{C}$ 时,在原料不含氮的情况下,DBT 转化率达到 92%,BP 和 CHB 的选择性之比为 3.7,DBT 的 HDS 反应以氢解路径为主,加氢路径也占有较大的比例。原料中加入喹啉后,DBT 加氢活性迅速降低,由最初的 70 降至 3.5 $\mu\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$,而氢解活性先由 258 增至 306 $\mu\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s})$,随着原料中氮含量的继续增加呈降低的趋势,而加氢路径活性下降的程度更大,这使得 CHB 的选择性迅速降低,DBT 主要通过氢解路径生成 BP。另外,

340 $^{\circ}\text{C}$ 时 DBT 的 HDS 活性随喹啉含量变化的情况与 300 $^{\circ}\text{C}$ 时的相似,DBT 的转化率随着喹啉含量的增大逐渐降低,CHB 的选择性迅速降低,而 BP 的选择性增大。

综上所述,300 和 340 $^{\circ}\text{C}$ 时,喹啉都能强烈地抑制 DBT 的 HDS 反应中的加氢,而只有在氮含量较高时才对氢解路径具有抑制作用。对比两个反应温度下的 DBT 的 HDS 反应的活性还可看出,340 $^{\circ}\text{C}$ 时 DBT 的 HDS 活性明显高于 300 $^{\circ}\text{C}$ 的,受喹啉的抑制作用减弱,尤其是氢解反应所受的抑制。

2.2 喹啉对 DBT 加氢脱硫反应的抑制机理

喹啉可以同时抑制 DBT 的 HDS 反应的加氢和氢解两条路径产生抑制,其中对加氢路径的抑制作用更强,说明 DBT 的 HDS 过程中,苯环加氢和 C-S 键氢解可能发生在不同的活性位上。

喹啉(Q)的 HDN 反应先是其吡啶环或苯环加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉(THQ1)或 5,6,7,8-四氢喹啉(THQ5),两者进一步加氢生成十氢喹啉(DHQ),然后 DHQ 的杂环发生加氢裂解反应,生成邻丙基环己胺(OPCHA),OPCHA 再脱氮生成丙基环己烯(PCHE)和丙基环己烷(PCH)^[14,15]; THQ1 分子中 C-N 键也可以直接断裂,生成邻丙基苯胺(OPA),OPA 再继续发生氢解反应生成丙苯(PB),如图式 2 所示。喹啉的 HDN 反应大致可分为两个路径^[15]:(1) THQ1 \rightarrow OPA \rightarrow PB; (2) DHQ \rightarrow OPCHA \rightarrow PCHE 或 PCH。对比 DBT 和喹啉的反应(图式 1 和图式 2)可以看出,DBT 可以经过氢解和加氢两条路径反应,而喹啉的 HDN 反应必须从吡啶环或苯环的加氢开始。

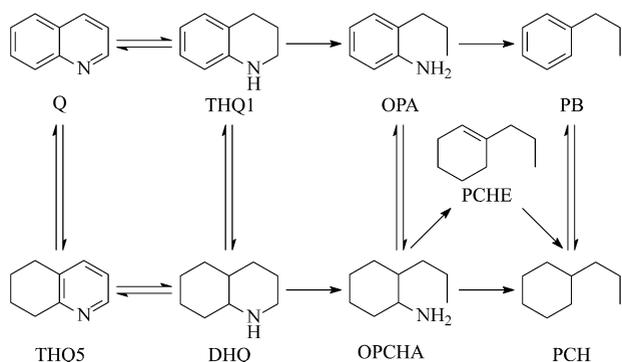
表 1 喹啉加入量对催化 DBT 加氢脱硫反应性能的影响

Table 1 Effect of the quinoline content on HDS of DBT

$\theta/^{\circ}\text{C}$	$c/(\mu\text{g/g})$	$X/\%$	$A/(\mu\text{mol}/(\text{kg}\cdot\text{s}))$			$S/\%$	
			Total	DDS	HYD	BP	CHB
300	0	92.0	331 (1.00)	258 (1.00)	70.0 (1.00)	77.8	21.0
	500	86.5	311 (0.94)	306 (1.19)	3.5 (0.05)	98.3	1.1
	1000	75.5	272 (0.82)	270 (1.05)	1.2 (0.02)	99.1	0.4
	1500	60.9	219 (0.66)	214 (0.83)	0.7 (0.01)	97.6	0.3
	2000	51.1	184 (0.56)	177 (0.69)	0.5 (0.01)	96.5	0.2
340	0	99.9	360 (1.00)	266 (1.00)	88 (1.00)	73.8	24.5
	500	99.7	359 (1.00)	346 (1.30)	12 (0.14)	96.3	3.4
	1000	87.9	317 (0.88)	310 (1.16)	5 (0.05)	97.9	1.5
	1500	76.6	276 (0.77)	271 (1.02)	3 (0.03)	98.1	1.0
	2000	70.8	255 (0.71)	252 (0.95)	2 (0.03)	99.1	0.9

Reaction condition: the initial concentration of S is 4000 $\mu\text{g/g}$.

c — The content of quinoline in the feed calculated in the weight of nitrogen element; X — Conversion; A — Activity; S — Selectivity.

图式 2 喹啉在 NiMoS/ γ -Al₂O₃ 催化剂上的 HDN 反应

Scheme 2 Hydrodenitrogenation (HDN) reaction of quinoline over NiMoS/ γ -Al₂O₃ catalyst

Q — Quinoline; THQ1 — 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline; THQ5 — 5,6,7,8-Tetrahydroquinoline; DHQ — Decahydroquinoline; OPA — *o*-Propylaniline; OPCHA — 2-Propylcyclohexylamine; PCHE — Propylcyclohexene; PCH — Propylcyclohexane; PB — Propylbenzene

表 2 为 300 和 340 °C, 不同氮含量时喹啉的转化率及产物的选择性。可以看出, 300 °C 时喹啉的主要产物为 THQ1, 尤其是氮含量较高时, THQ1 的选择性更高。而 340 °C, 当氮含量较低时, 喹啉的主要产物为 PCH, PCHE 和 OPA, 随着氮含量的增加, THQ1 和 THQ5 为主要产物。温度升高后, 喹啉的脱氮率显著提高, 这是因为 C-N 键的键能很大, 高温有利于该键的断裂。

通常假定 MoS₂/ γ -Al₂O₃ 催化活性位是 MoS₂ 晶体边角位的 Mo 原子, 存在至少一个硫空穴 (CUS), 可使反应分子吸附^[16,17], 助剂 Ni 和 Co 能显著提高该催化剂的活性。密度泛函理论 (DFT) 计算结果表明助剂原子 (Co 或 Ni) 最稳定的结构是取代 Edge 位的 Mo 原子^[18], 形成所谓的 Co-Mo-S 或 Ni-Mo-S 相, 处于 Mo 与 N (或 Co) 之间的硫原子比处于两个 Mo 原子之间的键合能力弱, 易于形成 CUS。

喹啉可以强烈地抑制 DBT 的 HDS 反应中的加氢路径, 表明喹啉和 DBT 的环加氢反应可能在同一活性位上进行。DBT 通过苯环 π 键平躺吸附在至少两个相邻的 CUS 上^[19~21], 发生加氢反应。喹啉可能也通过吡啶环或苯环以相似的方式平躺吸附在 CUS 位上, 发生加氢反应生成 THQ1 或 THQ5。少量的喹啉即可强烈地抑制 DBT 的加氢路径, 这可能是由于喹啉分子的吡啶环上氮原子的孤对电子未参与共轭, 使得吡啶环和苯环的电子云密度比 DBT 上苯环的大, 因此喹啉可以优先于 DBT 吸附在加氢活性位上, 从而抑制了 DBT 的加氢反应。从表 2 中也可以看出, 喹啉能够快速转化, 主要产物为 THQ1 和 THQ5 (除了 340 °C 及氮含量为 500 μ g/g 的情况下), 这个现象证实了喹啉在催化剂表面上具有很强的吸附和转化能力。

喹啉的加氢产物 THQ1 和 THQ5 等含氮中间产物具有一定的碱性, 可能对 DBT 的 HDS 反应也具有一定的抑制作用。由于 THQ1 分子中的吡啶环不具有共轭效应, 易于通过氮原子上的孤对电子以端点吸附的方式吸附在至少一个 CUS 上, 而通常认为 DBT 也是通过端点吸附方式吸附在 CUS 位上而发生氢解反应^[22]。THQ5 分子中苯环的电子云密度比 DBT 分子中苯环的大, 且 THQ5 只有通过加氢才能实现脱氮, 因此 THQ5 与 DBT 在加氢活性位上产生竞争吸附。

喹啉只有在高含量时才对 DBT 氢解路径产生抑制作用, 而低含量的喹啉对氢解路径起促进作用。由表 2 可知, 当氮化物浓度较低时, HDN 反应生成的含氮中间产物 (主要是 THQ1) 比较少, 不足以对 DBT 氢解造成较强的抑制作用, 而加氢路径受到强烈的抑制, 更多的 DBT 发生氢解反应, 因而氢解活性提高^[3]。当喹啉浓度较大时, 含氮中间产物随之

表 2 喹啉 HDN 反应产物的选择性

Table 2 Product selectivity after HDN reaction of quinoline

$\theta/^\circ\text{C}$	$c(\mu\text{g/g})$	S/%							X/%	HDN ratio/%
		PCH	PCHE	PB	DHQ	THQ5	OPA	THQ1		
300	500	4.14	9.06	0.33	13.20	8.76	12.06	52.45	92.43	12.41
	1000	1.04	3.51	0.20	9.17	8.04	7.58	70.47	91.93	4.34
	1500	0.37	1.49	0.11	5.33	6.81	5.14	80.76	89.70	1.77
	2000	0.17	0.78	0.07	4.82	5.26	3.26	85.64	89.37	0.91
340	500	49.22	14.26	7.35	0.66	7.91	17.07	3.53	98.16	69.44
	1000	7.14	9.98	1.22	3.24	39.91	15.35	23.16	85.84	15.73
	1500	2.43	5.28	0.64	4.10	41.07	11.36	35.11	77.88	6.51
	2000	2.09	5.18	0.59	5.45	36.58	3.88	46.22	78.20	6.14

HDN ratio — Yield of denitrogenation products, including PCH, PCHE, and PB.

增多,占据了更多的氢解活性位,使氢解路径也受到抑制;此外,氮化物覆盖加氢活性位的同时,也可能覆盖了部分氢解活性位,因此高含量的氮化物对氢解路径也具有较弱的抑制作用。

与 300 °C 相比,相同含量的喹啉在 340 °C 时对氢解路径的抑制作用减弱,其原因一方面是温度升高后喹啉的脱氮率升高,可抑制 DBT 加氢的中间产物的含量降低,另一方面 300 °C 时主要产物 THQ1 通过端点吸附方式竞争吸附在氢解活性位上,而 340 °C 时 THQ5 也成为主要产物,它主要通过平躺的方式吸附,因此对 DBT 氢解反应的抑制作用相对较弱。这更有力地证实了喹啉对 DBT 的 HDS 反应的影响与其本身 HDN 中间产物紧密相关。

2.3 DBT 对喹啉加氢脱氮反应的影响

为了考察加氢精制反应过程中硫化物对氮化物 HDN 反应的影响,在 3.0 MPa, 300 °C, LHSV 10.0 h⁻¹ 和氢油体积比 300 的条件下考察了不同含量的 DBT 对喹啉 HDN 反应的影响。

图 1(a) 为加不同量 DBT 时,氮含量为 500 $\mu\text{g/g}$ 的喹啉溶液在 NiMoS/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 HDN 反应的转化率和脱氮率。可见,加入 DBT 前后,喹啉转化率均在 98% 左右,而脱氮率明显提高,但随着 DBT 加入量的增加脱氮率基本保持不变(24%)。

图 1(b) 为加入不同量 DBT 时,氮含量为 500 $\mu\text{g/g}$ 的喹啉溶液在 NiMoS/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 HDN 反应产物的选择性,可见原料中不含 DBT 时,喹啉 HDN 产物中 THQ1 和 DHQ 的选择性最高,其次为 THQ5, PCH 和 PCHE, 由 THQ1 发生 C-N 键断裂生成的 OPA 的含量非常少。加入 DBT 后,主要脱氮产物 PCH 和 PCHE 含量增大,表明 DBT 促进了 DHQ 和 PCHA 分子中 (sp^3)-N 键的氢解反应; OPA 的选择性由 1.1% 增至 13.7%, 并随 DBT 加入量的增大而增加,表明 DBT 也促进了 THQ1 中 (sp^3)-N 键的断裂反应。OPA 发生氢解反应生成 PB 的选择性由 2.2% 降至 0.6%, 可见 DBT 对 (sp^2)-N 键的断裂没有促进作用。

2.4 H₂S 对喹啉 HDN 反应的影响

DBT 能够促进喹啉的 HDN 反应,这种促进作用究竟是源于 DBT 本身,还是源于 DBT 的 HDS 反应产物 H₂S 还有待考察。为此考察了相同条件下,相同硫含量的 CS₂(在较高温度和氢气气氛下能快速转化为 H₂S)对喹啉 HDN 反应的影响。

图 2(a) 为不同含量的 CS₂ 存在时,氮含量为

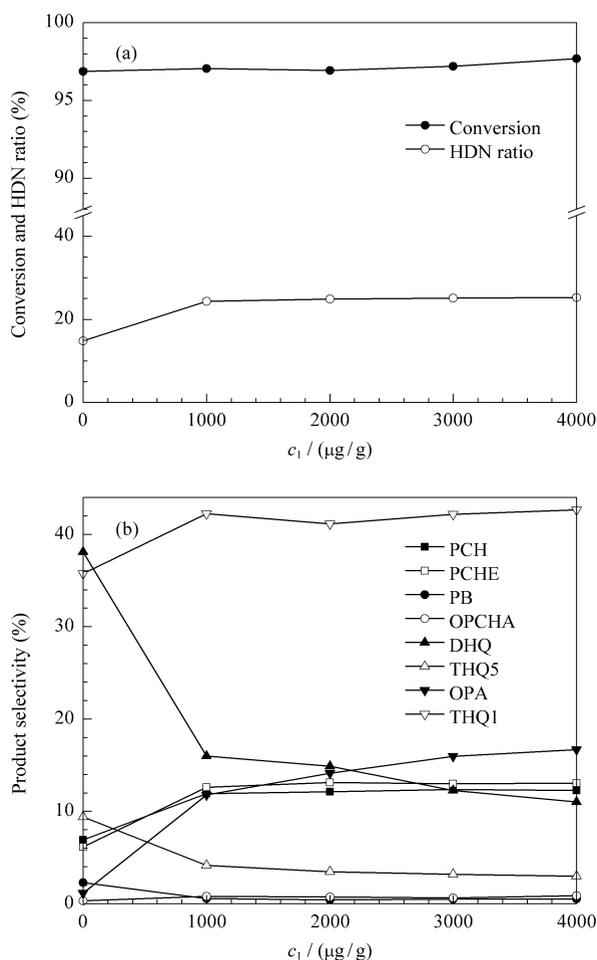


图 1 DBT 加入量对喹啉 HDN 反应的影响

Fig 1 Effect of the DBT content on HDN of quinoline

(a) Conversion of quinoline and HDN ratio,

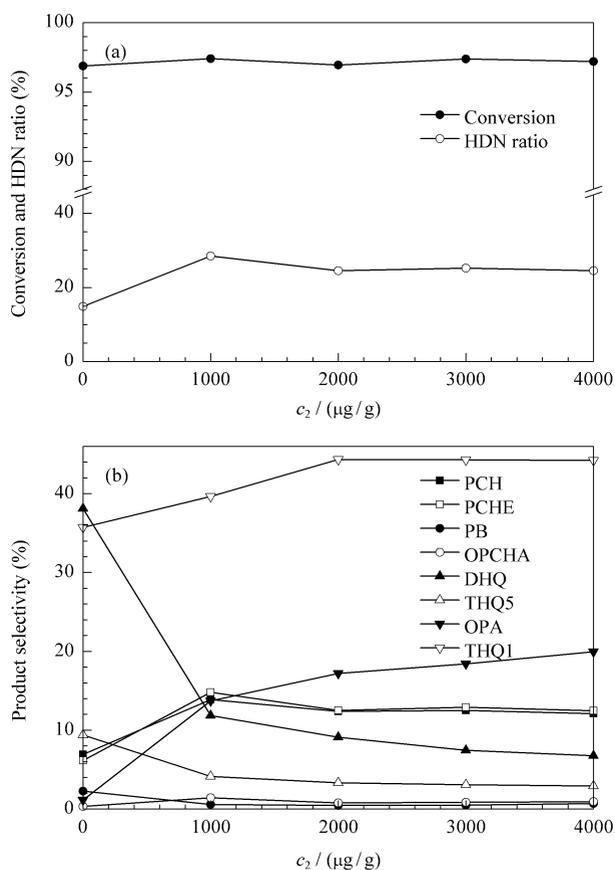
(b) Selectivity for products

(Reaction condition: the initial concentration of N is 500 $\mu\text{g/g}$.)

c_1 — The content of DBT in the feed calculated in the weight of sulfur element.)

500 $\mu\text{g/g}$ 的喹啉溶液在 NiMoS/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 HDN 反应的脱氮率和转化率。由图可见,在所有条件下喹啉的转化率均高达 98%。在不含硫的情况下,达到稳定状态时喹啉脱氮率为 14.8%;当原料中加入 CS₂ 后,喹啉的 HDN 反应得以促进,脱氮率达到 28%;当硫含量达 2000 $\mu\text{g/g}$ 时,喹啉脱氮率有所下降;继续增加 CS₂ 的量,脱氮率变化很小。

图 2(b) 为加入不同量的 CS₂ 时,氮含量为 500 $\mu\text{g/g}$ 的喹啉溶液在 NiMoS/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 HDN 反应产物的选择性。Yang 等^[23]和 Zhao 等^[24]曾报道 H₂S 可以促进 (sp^3)-N 键的氢解反应,本文的实验结果也证实了这一点。当原料中不含 CS₂ 时,喹啉 HDN 产物中 THQ1 和 DHQ 的选择性最高,其

图 2 CS_2 加入量对喹啉 HDN 产物的影响Fig 2 Effect of the CS_2 content on HDN of quinoline

(a) Conversion of quinoline and HDN ratio ,

(b) Selectivity of product

(Reaction condition : the initial concentration of N is $500 \mu\text{g/g}$. c_2 — The content of CS_2 in the feed calculated in the weight of sulfur element .)

次为 THQ5, PCH 和 PCHE. OPA 的含量非常少, 表明在没有外加硫化物的情况下, $\alpha(\text{sp}^3)\text{-N}$ 键的氢解反应速率比加氢速率小很多, 虽然 THQ1 生成速率很大, 但它继续发生氢解反应的速率非常少. 原料中加入 CS_2 后, DHQ, THQ5 和 PB 的选择性降低, 而 PCH, PCHE, OPA 和 THQ1 的选择性增大. Jian 等^[25]报道 H_2S 对 $\alpha(\text{sp}^2)\text{-N}$ 键的断裂反应具有抑制作用, 在本文的实验中, OPA 发生氢解反应的产物 PB 的含量由 2.2% 降至 0.6%, 与其结果一致. 但硫化物存在时, 大量的中间产物 OPA 也可能占据活性位, 产生自抑制作用^[26].

综上所述, 在相同的反应条件下, 原位生成的 H_2S 和 DBT 对喹啉 HDN 反应的影响相似, 都能提高喹啉的脱氮率, 有利于吡啶环的加氢和 $\alpha(\text{sp}^3)\text{-N}$ 键的断裂反应, 在实验条件下喹啉的主要中间产物是 THQ1 和 OPA.

2.5 硫化物对喹啉 HDN 反应的作用机理

当 DBT 和喹啉同时存在时, DBT 基本能完全转化, 主要通过氢解路径反应生成 BP 和 H_2S . 计算不同原料时进入反应器内硫化物的分压(假设反应物全部以气体形式存在), 结果列于表 3, 可见, DBT 经过 HDS 反应后的产物 H_2S 和由 CS_2 生成的 H_2S 的分压基本相等. 对比图 1 和图 2 可以看出, 加入相同量的 DBT 和 CS_2 对喹啉脱氮率和产物选择性的影响也基本相同, 说明 DBT 对喹啉 HDN 的影响可能源于其 HDS 产物 H_2S . Satterfield 等^[27]曾提出是噻吩 HDS 反应的产物 H_2S 而不是噻吩本身促进 HDN 反应, 与本实验得到的结果一致.

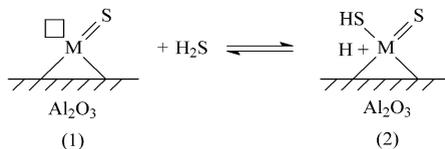
表 3 反应器内硫化物分压

Table 3 Partial pressure of sulfides in the reactor

DBT as sulfur source		CS_2 as sulfur source		
c_1	X(DBT)	$p^1(\text{H}_2\text{S})$	c_2	$p^2(\text{H}_2\text{S})$
$\mu\text{g/g}$	%	kPa	$\mu\text{g/g}$	kPa
1000	100	0	1000	3.21
2000	99.4	0.038	2000	6.41
3000	98.3	0.16	3000	9.61
4000	96.7	0.42	4000	12.8

X(DBT) — Conversion of DBT; $p^1(\text{DBT})$ — Partial pressure of DBT in the reactor when the feed is DBT-cyclohexane; $p^1(\text{H}_2\text{S})$ — Partial pressure of H_2S in the reactor when the feed is DBT-cyclohexane; $p^2(\text{H}_2\text{S})$ — Partial pressure of H_2S in the reactor when the feed is CS_2 -cyclohexane.

一般认为, $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上至少有两种活性位可以促进含氮环的 HDN 反应^[28]: 一种是 Ni-Mo-S 相中与 Mo 和 Ni 有关的硫阴离子空穴, 见图式 3(1); 另一种为与 Mo 有关的 B 酸位, 见图式 3(2). 前者是加氢活性位, 后者是氢解活性位.



图式 3 硫空穴 (CUS) 和 B 酸位之间相互转化示意图

Scheme 3 Inter-conversion between coordinatively unsaturated site (CUS) and Brønsted acid site in the presence of H_2S
(M — Metal.)

$\alpha(\text{sp}^3)\text{-N}$ 键的断裂通过消除或取代反应在 B 酸位和碱性位 ($-\text{SH}$ 基) 的共同作用下进行^[29,30]. 由图 1(b) 和图 2(b) 可以看出, DBT 和原位生成的 H_2S 提高了喹啉 HDN 产物中 OPA, PCH 和 PCHE 的选择性, 表明硫化物的存在促进了 $\alpha(\text{sp}^3)\text{-N}$ 键

的断裂反应,同时也说明氢解活性位的数量在很大程度上取决于反应气氛中硫化物的含量。当反应体系中含有 H₂S 时, H₂S 在 Ni-Mo-S 相中的 CUS 位上解离吸附,转变为 B 酸位, B 酸位的增多促进了 $\alpha(sp^3)-N$ 键的断裂。

由图 1 和图 2 可以看出,硫化物能显著提高喹啉的脱氮率,结合 HDN 产物分布可以看出,不含硫化物时,喹啉的主要产物为 THQ1 和 DHQ,这表明导致喹啉脱氮率低的主要原因是催化剂表面活性硫原子严重流失, B 酸位太少,导致 THQ1 和 DHQ 进一步发生 $\alpha(sp^3)-N$ 键断裂的反应很难进行。随着 DBT 或 CS₂ 含量的增加,喹啉的脱氮率并没有提高,只是中间产物 OPA, THQ1 和 DHQ 的相对含量发生变化,这表明 HDN 活性相的形成虽然需要硫原子的参与,但是活性相的保持并不需要过多的硫原子。

3 结论

喹啉对 DBT 的加氢脱硫反应具有很强的抑制作用,其中对加氢路径活性的抑制作用强于对氢解路径活性。这和喹啉及其 HDN 中间产物与 DBT 在加氢和氢解活性位上的竞争吸附能力紧密相关。升高反应温度后喹啉的抑制作用减弱,尤其是对氢解路径的抑制作用减弱,这是由喹啉 HDN 中间产物的相对含量的差异造成的。DBT 和 CS₂ 对喹啉 HDN 反应的作用基本相同, DBT 对喹啉 HDN 反应的影响可能源于其 HDS 的产物 H₂S。H₂S 的存在促进了催化剂表面硫阴离子空穴向 B 酸位的转化,从而提高了 $\alpha(sp^3)-N$ 键的断裂能力以及喹啉的脱氮率。HDN 活性相的形成需要适量硫原子的参与。

参 考 文 献

- 邵志才, 聂红, 高晓东. 石油学报(石油加工) [Shao Zh C, Nie H, Gao X D. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*], 2006, **22**(5): 14
- La Vopa V, Satterfield C N. *J Catal*, 1988, **110**(2): 375
- Egorova M, Prins R. *J Catal*, 2004, **221**(1): 11
- Kwak C, Lee J J, Bae J S, Moon S H. *Appl Catal B*, 2001, **35**(1): 59
- Zeuthen P, Knudsen K G, Whitehurst D D. *Catal Today*, 2001, **65**(2-4): 307
- 黄新芬, 张庆恩, 程桂珍. 色谱(Huang X F, Zhang Q E, Cheng G Zh. *Chin J Chromat*), 1985, **2**(3): 129
- Kabe T, Ishiharam A, Tajima H. *Ind Eng Chem, Res*, 1992, **31**(6): 1577
- Ma X, Sakanishi K, Mochida I. *Ind Eng Chem, Res*, 1996, **35**(8): 2487
- 徐永强, 赵瑞玉, 商红岩, 赵会吉, 刘晨光. 化学试剂 (Xu Y Q, Zhao R Y, Shang H Y, Zhao H J, Liu Ch G. *Chem Reagents*), 2003, **25**(3): 163
- 刘晨光, 柴永明, 赵会吉, 赵瑞玉, 殷长龙, 邢金仙, 方朝亮, 于建宁(Liu Ch G, Chai Y M, Zhao H J, Zhao R Y, Yin Ch L, Xing J X, Fang Ch L, Yu J N). CN 1 557 917. 2004
- 徐永强, 赵瑞玉, 商红岩, 赵会吉, 刘晨光. 石油学报(石油加工) [Xu Y Q, Zhao R Y, Shang H Y, Zhao H J, Liu Ch G. *Acta Petrol Sin (Petrol Process Sect)*], 2003, **19**(5): 14
- Egorova M, Prins R. *J Catal*, 2004, **225**(2): 417
- Wang Y, Sun Zh Ch, Wang A J, Ruan L F, Lu M H, Ren J, Li X, Li Ch, Hu Y K, Yao P J. *Ind Eng Chem, Res*, 2004, **43**(10): 2324
- Satterfield C N, Cocchetto J F. *Ind Eng Chem, Proc Des Dev*, 1981, **20**(1): 53
- Jian M, Prins R. *J Catal*, 1998, **179**(1): 18
- Prins R, De Beer V H J, Somorjai G A. *Catal Rev-Sci Eng*, 1989, **31**(1-2): 1
- Chianelli R R, Daage M, Ledoux M J. *Adv Catal*, 1994, **40**: 177
- Raybaud P, Hafner J, Kresse G, Kasztelan S, Toulhoat H. *J Catal*, 2000, **190**(1): 128
- Macaud M, Milenkovic A, Schulz E, Lemaire M, Vrinat M. *J Catal*, 2000, **193**(2): 255
- Michaud P, Lemberton J L, Perot G. *Appl Catal A*, 1998, **169**(2): 343
- Kabe T, Ishihara A, Zhang Q. *Appl Catal A*, 1993, **97**(1): L1
- Kabe T, Qian W H, Ishihara A. *J Phys Chem*, 1994, **98**(3): 912
- Yang S H, Satterfield C N. *Ind Eng Chem, Proc Des Dev*, 1984, **23**(1): 20
- Zhao Y G, Kukula P, Prins R. *J Catal*, 2004, **221**(2): 441
- Jian M, Prins R. *Catal Today*, 1996, **30**(1-3): 127
- Laredo G C, Altamirano E, De los Reyes J A. *Appl Catal A*, 2003, **242**(2): 311
- Satterfield C N, Modell M, Mayer J F. *AIChE J*, 1975, **21**(6): 1100
- Miller J T, Hineman M F. *J Catal*, 1984, **85**(1): 117
- Prins R. *Adv Catal*, 2001, **46**: 399
- Perot G. *Catal Today*, 1991, **10**(4): 447