

加氢催化剂硫化研究进展

刘 蕾, 宋彩彩, 黄汇江, 刘 宾, 刘晨光*

(重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘要:介绍了加氢催化剂硫化的研究进展, 阐述了催化剂的硫化历程, 详细介绍了有机配体调变浸渍液组成、助剂改性氧化铝载体和采用新型载体 3 种调变活性组分硫化历程的方法, 讨论了现有预硫化剂对预硫化的影响, 指出了硫化所面临的主要问题, 并对其发展前景进行了展望。

关键词:加氢催化剂; 硫化剂; 硫化历程

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0042-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.010

Research process of sulfidation of hydrotreating catalysts

LIU Lei, SONG Cai-cai, HUANG Hui-jiang, LIU Bin, LIU Chen-guang*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, CNPC Key Laboratory of Catalysis, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The research progress of sulfidation of hydrotreating catalysts is reviewed. The mechanism of sulfidation is described. The methods for adjusting the sulfidation of the active components are introduced. The effects of the sulfurizing agents on the sulfidation are also discussed. The existing problems and the development prospects of sulfidation of hydrotreating catalysts are pointed out as well.

Key words: hydrotreating catalysts; sulfurizing agents; sulfidation process

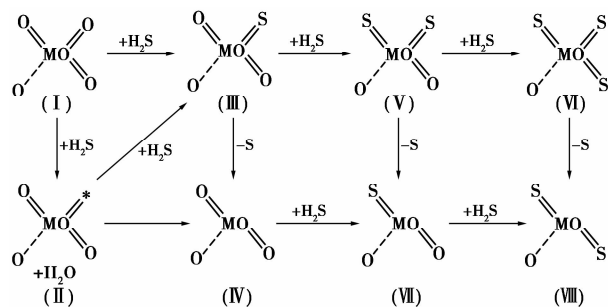
常规加氢催化剂的活性金属一般以钼和(或)钨的氧化物为主, 以钴和(或)镍为辅。研究表明, 钴、钼、镍、钨的氧化物不具备高的加氢活性, 而其金属硫化态则具有优异的加氢活性, 金属活性组分硫化度的高低能够严重影响催化剂的加氢性能。然而常规加氢脱硫催化剂的活性组分一般采用含氧杂多酸盐为前躯体, 受催化剂制备条件^[1-2]、载体种类^[3-4]等条件影响, 很大程度上存在硫化不完全的缺点。因此, 深入认识加氢催化剂的硫化历程, 可为高性能加氢处理催化剂的设计提供理论基础。

本文中从加氢催化剂硫化历程、调控硫化度的方法、硫化剂等方面综述了加氢催化剂的硫化研究状况, 指出加氢催化剂的硫化研究面临的问题, 并对加氢催化剂的发展前景进行展望。

1 硫化历程

1.1 氧化态催化剂硫化历程

常规加氢脱硫催化剂的活性组分一般采用含氧杂多酸盐为前躯体, 经高温焙烧生成 MoO_3 , 然后在硫化剂的作用下, 经硫化生成 MoS_2 。 MoO_3 的硫化可用以下硫化历程概括:



MoO_3 与 H_2S 间发生 O-S 交换生成 $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_y$, 气体中所含 H_2 会将 $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_y$ 还原脱除部分硫从而生成 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_y$, 随着温度继续升高, 最终被硫化为 MoS_2 ^[5]。由于含有强还原性气体 H_2 , 在硫化 MoO_3 的过程中不可避免地生成中间态 MoO_2 , 其与载体间的强相互作用极大地限制了后续硫化过程向 MoS_2 的转化, 不能最大化地提高活性组分的硫化度^[6]。同时, 由于采用含氧杂多酸盐为前躯体, 在高温焙烧过程中, 不可避免地与 Al_2O_3 载体通过 Mo-O-Al 键结合形成强的相互作用, 降低其硫化度, 从而影响加氢催化剂的活性和选择性。

1.2 硫化态催化剂硫化历程

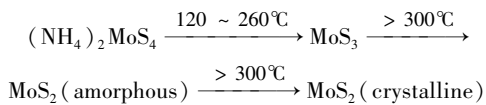
基于氧化型催化剂在制备和硫化过程中存在的

收稿日期: 2015-08-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(14CX06112A)

作者简介: 刘蕾(1988-), 女, 硕士生; 刘晨光(1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向为催化材料与催化剂工程, 通讯联系人, 0532-86981716, cgliu@upc.edu.cn。

问题,通过活性金属硫化态前驱物直接制备硫化态加氢催化剂逐渐引起人们的关注^[7-8]。



硫化型催化剂一般采用硫代钼酸盐作为前驱体,如单体 $[\text{MoS}_4]^{2-}$ 、二聚体 $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ 和三聚体 $[\text{Mo}_3\text{S}(\text{S}_2)_6]^{2-}$ 的盐类^[8]。四硫代钼酸铵(ATTM)分解过程已经得到广泛的研究。在惰性气氛下,ATTM首先分解成 MoS_3 ,分解温度在 $120 \sim 260^\circ\text{C}$;随着温度的升高($> 300^\circ\text{C}$),硫原子的继续移除使 MoS_3 逐渐转变为结晶度较差的 MoS_2 ,最后重排形成有序的层状晶粒。

对比硫化态和氧化态催化剂活性差异,发现由于硫代钼酸盐本身与载体间不会形成强的作用力使得其活性组分基本都转变为具有高活性的II型高堆垛的Co-Mo-S相;同时,由于硫化态催化剂中Mo的价态低于+4价,即形成了更多的多配位不饱和的Mo和阴离子空穴,因而,硫化态催化剂较氧化态催化剂具有更高的活性和选择性。

2 调控硫化度的方法

常规加氢脱硫催化剂的活性组分一般采用含氧杂多酸盐为前驱体,在高温焙烧过程中,不可避免地 Al_2O_3 载体通过Mo-O-Al键结合形成强的相互作用,降低其硫化度,从而影响其活性和选择性。为了改善活性组分的硫化过程,研究者进行了大量的研究工作。

2.1 有机配体调变浸渍液的化学组成

近年来,越来越多的研究者在加氢催化剂的制备中引入有机配体,如柠檬酸、乙二胺四乙酸(EDTA)、氨基三乙酸(NTA)等。有机配体能够阻碍活性组分与载体氧化铝表面官能团的成键,减弱活性组分与载体间的相互作用。在硫化过程中,有机配体可以延迟助剂Co的硫化,从而调变活性组分的硫化度及其活性相结构类型,极大地提高了催化剂的活性和选择性。

Rinaldi等^[9-10]以柠檬酸为络合剂采用共浸渍法制备 $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并对其活性评价。研究发现,加入柠檬酸后,由于其与Mo成键减弱活性组分与载体的相互作用,从而显著提高 MoS_2 的分散度和催化剂的加氢脱硫活性。Lélias等^[11]发现采用EDTA改性后的 $\text{NiMo-EDTA}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的噻吩加氢脱硫活性提高1.6倍。Miguel等^[12]采

用柠檬酸共浸渍法制备 $\text{NiMoCA}/\text{SBA-15}$ 催化剂,考察浸渍液pH和焙烧温度对催化剂性能的影响。结果表明,加入柠檬酸后,活性组分分散性好的原因在于柠檬酸的加入能够显著提高浸渍液的黏度,从而避免了在干燥过程中活性组分的再分配。

2.2 助剂改性氧化铝载体

目前,加氢催化剂氧化铝载体的改性助剂主要包括碱金属(Na、K等)、碱土金属(Mg、Ca等)、稀土金属(La、Ce等)^[13-14]、I和II B族金属(Cu、Zn等)以及VII族元素(F等)^[15]等。添加助剂后,能够显著改善活性金属与载体的结合力,提高活性组分的可硫化度。

Mey等^[16]发现K改性后的 $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较低的酸性,较相同的工业 $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较高的加氢脱硫活性和较低的烯烃饱和活性,从而表现出较高的加氢脱硫选择性。Villarrol等^[17]通过分层装填I和II B族金属(Mn、Fe、Cu、Zn等)与 $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂考察金属助剂与Mo基催化剂之间的协同作用对加氢脱硫反应的影响,结果表明,I和II B族金属都能够产生溢流氢促进DBT的加氢脱硫。

2.3 采用新型载体

加氢催化剂所用的新型载体主要包括 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 和活性炭等。由于这类载体与浸渍液的反应性较弱或为惰性,能够极大地减弱载体与活性组分间的相互作用,从而形成较多的II型活性相。

Klimova等^[18]以复合载体制备的 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂由于载体中MgO的加入使得 MoS_2 晶粒不断长大,从而表现出更高的加氢脱硫选择性。Okamoto等^[19-20]以 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ 为前驱体采用CVD技术制备模型Co-Mo催化剂,并考察载体性质(SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3)对噻吩HDS和丁二烯加氢反应的影响,研究结果表明,在此制备条件下, SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 载体的催化剂的性能优于 Al_2O_3 ,CVD- $\text{Co}/\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂具有更多的II型CoMoS相。Cortés-Jácom等^[21]发现以二氧化钛纳米管为载体的Co-Mo催化剂的加氢脱硫活性是工业 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的1.35~1.70倍,XPS表征结果表明,Co能够更多占据 MoS_2 的边角位形成更多的Co-Mo-S相,从而表现出较高的加氢脱硫活性。

虽然上述3种调变活性组分硫化过程的方法都在一定程度上优化活性组分和载体之间的相互作用,部分提高了硫化度,但都不能从根本上发挥活性组分的最大催化性能。要从根本上改善加氢催化剂

活性组分的硫化度,还应该从优化硫化剂入手。

3 硫化剂

加氢催化剂的硫化剂种类繁多,按形态可分为气体硫化剂(H_2S 和含 H_2S 的原料气)、液体硫化剂(CS_2 和有机及无机多硫化物溶液)^[22]。硫化剂种类是影响加氢催化剂性能的重要因素,深入认识不同硫化剂下加氢催化剂的硫化特性,能够为设计具有较高硫化度的加氢催化剂提供理论基础。近年来,研究者也进行了大量的研究工作。

3.1 气体硫化剂

气体硫化剂以 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 为主,因使用方便和尾气处理较为容易,在实验室以及工业在线硫化中均有广泛的应用^[22]。但大量关于 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 气氛下加氢催化剂的硫化历程的研究发现,在 MoO_3 与 H_2S 间发生O-S交换生成 $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_y$ 的过程中, H_2 会将 $\text{MoO}_{3-x}\text{S}_y$ 还原脱除部分硫生成 $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_y$,随着温度继续升高,最终被硫化为 MoS_2 ^[5]。但由于含有强还原性气体 H_2 ,在硫化 MoO_3 的过程中不可避免地生成中间态 MoO_2 ,其与载体间的强相互作用极大地限制了后续硫化过程向 MoS_2 的转化,不能最大化地提高活性组分的硫化度。

为改善活性组分的硫化历程,Liu等^[6]采用弱还原性硫化气氛($\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$)作为硫化剂,发现催化剂表面 MoS_2 晶簇的堆垛层数较高且晶片长度更大,活性组分的硫化度大大提高,形成更多的II型CoMoS活性相,具有更高的加氢脱硫活性和选择性。但此硫化气氛由于存在工业局限性,目前只应用在实验研究中。

3.2 液体硫化剂

液体硫化剂主要包括 CS_2 、有机多硫化物(DMS、DMDS)和无机多硫化物等。液态硫化剂由于其来源广、价格低廉,在器内和器外预硫化方法中均得到了广泛的工业应用。

大量研究发现,采用 CS_2 硫化剂比 H_2S 气体硫化的催化剂具有更高的活性^[23-24]。为解释 CS_2 硫化制备的催化剂具有较高活性的原因,研究者进行了大量的工作。Bussell等^[25]采用放射性 ^{14}C 元素研究表明, MoS_2 晶相中有四配位的 ^{14}C 存在。同时,Berhault等^[26]提出 MoS_2 晶相中的S可以被C取代且C在最终稳态的活性相结构中具有重要作用。Wen等^[27]通过密度函数理论研究提出活性相边角的C主要以CS键和 C_2 桥键存在,而且 C_2 桥键

更易形成。一些研究也表明,随着C含量的增加, MoS_2 活性相具有更高的活性,且稳定存在的含C的活性相为 $\text{MoS}_{2-x}\text{C}_x$ 。但 CS_2 硫化剂由于具有毒性及刺激性气味等,应用受到限制。

近年来,液态无机硫化剂的研究也受到了大量研究者的关注。柴永明等^[28]采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 与仲钼酸铵或 MoO_3 反应制备硫化态前驱物 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 。在高温焙烧过程中,活性组分与载体之间的相互作用力较弱,能更好地优化助剂的分散状态,提高原子利用率。Ge等^[29]和Tang等^[30]以硫代硫酸铵为硫源,制备硫化型单金属Mo/ Al_2O_3 催化剂,发现硫代硫酸铵不同价态的S在加氢催化剂活化过程中作用也不相同, S^{2-} 能够硫化活性组分,而 S^{6+} 能够减弱活性组分与载体之间的相互作用力,促进硫化,从而表现出较高的加氢脱硫活性和选择性。

结合器内和器外2种硫化方式,对比两三种硫化剂的优缺点,发现以 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 、 CS_2 、DMDS为硫化剂的器内预硫化方式存在催化剂开工时间长、硫化不充分等诸多缺点;以有机多硫化物、无机多硫化物等为主的液态硫化剂器外预硫化方式,因其简单、高效、污染小和成本低,应得到更为广泛的开发和应用。

4 结语

近年来,由于原油日益重质化和清洁燃料质量标准的快速升级,使得加氢催化剂和加氢技术得到了前所未有的发展。加氢催化剂预硫化研究是优化催化剂性能的重要途径,对加速清洁油品的质量升级具有重要意义。

尽管国内外学者纷纷对加氢催化剂预硫化进行了深入的研究,但其手段大多集中在通过优化浸渍液组成和载体等优化载体与活性组分之间的相互作用,这些都在一定程度上提高了硫化度,但都不能从根本上发挥活性组分的最大催化性能。目前的研究对硫化剂及硫化条件如何影响催化剂的硫化等方面的认识还不够深入,对加氢催化剂的硫化历程也存在疑问。因此,要从根本上改善加氢催化剂活性组分的硫化,应将研究的重点放在硫化历程和硫化剂的研究上。

参考文献

- [1] Pashigreva A V, Bukhtiyarova G A, Klimov O V, et al. Activity and sulfidation behavior of the CoMo/ Al_2O_3 hydrotreating catalyst: The

- effect of drying conditions [J]. *Catalysis Today*, 2010, 149 (149) : 19 – 27.
- [2] Zhuangzhi Wu, Victoria M L Whiffen, Wei Zhu, *et al.* Effect of annealing temperature on Co-MoS₂ nanosheets for hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144 (2) : 261 – 267.
- [3] Yu Fan, Han Xiao, Gang Shi, *et al.* Citric acid-assisted hydrothermal method for preparing NiW/USY-Al₂O₃ ultradeep hydrodesulfurization catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279 : 27 – 35.
- [4] Führtbauer H G, Tuxen A K, Li Z, *et al.* Morphology and atomic-scale structure of MoS₂ nanoclusters synthesized with different sulfiding agents [J]. *Topics in Catalysis*, 2014, 57 (1/2/3/4) : 207 – 214.
- [5] Marroquín G, Ancheyta J, Díaz J A I. On the effect of reaction conditions on liquid phase sulfiding of a NiMo HDS catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2004, 98 (1/2) : 75 – 81.
- [6] Liu B, Chai Y M, Li Y P, *et al.* Effect of sulfidation atmosphere on the performance of the CoMo/gamma-Al₂O₃ catalysts in hydrodesulfurization of FCC gasoline [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 471 : 70 – 79.
- [7] Bezverkhyy I, Afanasiev P, Lacroix M. Promotion of highly loaded MoS₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous solution [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 230 : 133 – 139.
- [8] Trakarnpruk W, Seentrakoon B. Hydrodesulfurization activity of MoS₂ and bimetallic catalysts prepared by in situ decomposition of thiosalt [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46 (7) : 1874 – 1882.
- [9] Rinaldi N, Usman, Al-Dalama K, *et al.* Preparation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization; Effect of citric acid addition [J]. *Applied Catalysis A General*, 2009, 360 (2) : 130 – 136.
- [10] Rinaldi N, Kubota T, Okamoto Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2010, 374 (1/2) : 228 – 236.
- [11] Lélías M A, Le E Guludec, Maríe L, *et al.* Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreatment catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2010, 150 (3/4) : 179 – 185.
- [12] Miguel Ángel Calderón-Magdaleno, Mendoza-Nieto J A, Klimova T E. Effect of the amount of citric acid used in the preparation of Ni-Mo/SBA-15 catalysts on their performance in HDS of dibenzothiophene-type compounds [J]. *Catalysis Today*, 2014, 220/221/222 (3) : 78 – 88.
- [13] Zenon Sarbak. Structural properties and HDS activity of NiMo catalysts supported on lanthana modified zeolite type X and Y [J]. *Catalysis Today*, 2001, 65 (2) : 293 – 299.
- [14] Ogawa Y, Toba M, Yoshimura Y. Effect of lanthanum promotion on the structural and catalytic properties of nickel-molybdenum/alumina catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2003, 246 (2) : 213 – 225.
- [15] Wang D, Wei L, Zhang M, *et al.* Promoting effect of fluorine on titania-supported cobalt-molybdenum hydrodesulfurization catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 317 (1) : 105 – 112.
- [16] Mey D, Brunet S, Canaff C, *et al.* HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst; Effect of the addition of potassium [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227 (2) : 436 – 447.
- [17] Villarroel M, Baeza P, Escalona N, *et al.* MD//Mo and MD//W [MD = Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn] promotion via spillover hydrogen in hydrodesulfurization [J]. *Applied Catalysis A General*, 2008, 345 (2) : 152 – 157.
- [18] Klimova T, Casados D S, Ramirez J. New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃-MgO(x) mixed oxides [J]. *Catalysis Today*, 1998, 43 : 135 – 146.
- [19] Okamoto Y, Ochiai K, Kawano M, *et al.* Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts [J]. *Applied Catalysis A General*, 2002, 226 : 115 – 127.
- [20] Okamoto Y, Kubota T. A model catalyst approach to the effects of the support on Co-Mo hydrodesulfurization catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2003, 86 (1/2/3/4) : 31 – 43.
- [21] Cortés-Jácome M A, Escobar J, Angeles C Chávez, *et al.* Highly dispersed CoMoS phase on titania nanotubes as efficient HDS catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2008, 130 (1) : 56 – 62.
- [22] 王保伟, 蒋民宏, 丁国忠, 等. 钼基加氢催化剂硫化研究进展 [J]. *工业催化*, 2012, 20 (9) : 13 – 19.
- [23] Berhault G, Mehta A, Pavel A C, *et al.* The role of structural carbon in transition metal sulfides hydrotreating catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 198 (1) : 9 – 19.
- [24] Puello-Polo E, Brito J L. Effect of the activation process on thiophene hydrodesulfurization activity of activated carbon-supported bimetallic carbides [J]. *Catalysis Today*, 2010, 149 (3/4) : 316 – 320.
- [25] Bussell M E, Somorjai G A. Title: Radiotracer (¹⁴C) and catalytic study of thiophene hydrodesulfurization on the clean and carbided Mo(100) single-crystal surface [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 106 (1) : 93 – 104.
- [26] Berhault G, Mehta A, Pavel A C, *et al.* The role of structural carbon in transition metal sulfides hydrotreating catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 198 (1) : 9 – 19.
- [27] Wen X, Cao Z, Li Y, *et al.* Structure and energy of Mo₂₇S_xC_y clusters: A density functional theory study [J]. *Cheminform*, 2007, 38 (11) : 23860 – 23869.
- [28] 柴永明, 赵会吉, 柳云骥, 等. 四硫代钼酸铵制备方法改进 [J]. *无机盐工业*, 2007, 39 (5) : 12 – 15.
- [29] Ge H, Li X, Qin Z, *et al.* Highly active Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst presulfided with ammonium thiosulfate [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9 (15) : 2578 – 2582.
- [30] Tang M, Ge H, Fan W, *et al.* Presulfidation and activation mechanism of Mo/Al₂O₃ catalyst sulfided by ammonium thiosulfate [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31 (8) : 1368 – 1376. ■