

# 氮化钼深度加氢脱硫催化剂研究进展

孙仲超 王 瑶 王安杰 姚平经

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

**摘要:**介绍了  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  的制备方法, 包括原料气空速、升温速率、氮化温度和恒温时间对  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  结构及其加氢脱硫活性的影响, 以及不同的后处理方法和载体对  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  的加氢脱硫活性的影响。阐述了其作为加氢脱硫催化剂的作用机理, 助催化组分的加入对其催化加氢反应的影响, 并提出了其实现产业化所应解决的问题。

**关键词:**氮化钼; 加氢脱硫; 催化剂

中图分类号: TE624.431

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)05-0017-04

## Research progress in deep hydrodesulfurization by molybdenum nitride catalysts

SUN Zhong-chao, WANG Yao, WANG An-jie, YAO Ping-jing

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** The preparation methods of molybdenum nitride ( $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ ) are introduced, and the studies of the effects of preparation conditions, including velocity of gas feed, heating rate, nitriding temperature and time, on the structure and hydrodesulfurization activity are reviewed. The effects of various alternative treatment and the support on its hydrodesulfurization activity are also analyzed. In addition, the mechanism of hydrodesulfurization reaction and the effects of the injection of promoters on hydrodesulfurization reaction are discussed. Finally, some suggestions on its industrialization are given.

**Key words:** molybdenum nitride; hydrodesulfurization; catalyst

随着石油的劣质化和环保法规对成品油中硫含量的严格限制, 汽油和柴油的加氢脱硫(HDS)技术正在向着加工高硫油和生超超低硫清洁燃料方向发展。由于 HDS 反应后残留的含硫化合物(主要为二苯并噻吩(DBT)及其衍生物)的反应活性极低, 新法规的出台对产业界和学术界都提出了严峻的挑战, 并引发了大量深度 HDS 催化剂研究。

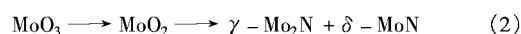
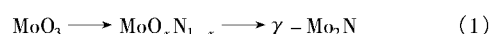
自 1985 年 Volpe 等<sup>[1]</sup>首次在程序升温条件下使  $\text{MoO}_3$  与  $\text{NH}_3$  反应制备出大比表面积的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  以来, 高比表面积的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  作为催化材料引起了人们广泛的兴趣。由于它具有类贵金属的性质, 许多研究者对其加氢、氢解、F-T 合成、 $\text{NH}_3$  合成和加氢精制等的催化活性进行了研究。1990 年 Markel 等<sup>[2]</sup>首次将  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  应用于催化 HDS, 发现其具有很高的催化活性。近年来, 为探索该类氮化物材料

作为 HDS 催化剂在工业上应用的可能性, 许多研究者对  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  的制备方法与制备条件<sup>[3-5]</sup>、表面性质<sup>[6-7]</sup>、催化性能<sup>[5,7-8]</sup>等进行了深入的研究, 并开展了氮化物催化剂负载化研究<sup>[9-11]</sup>, 还通过添加各种助剂的方法以进一步改善催化剂的性能<sup>[12-15]</sup>。

## 1 氮化钼的制备及其影响因素

### 1.1 制备方法

用  $\text{MoO}_3$  和  $\text{NH}_3$  反应制备氮化钼( $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ ), 其反应按如下 2 条路径进行<sup>[11]</sup>:



第一个反应生成一个面心立方结构的氮氧化物中间物, 属于局部规整反应, 生成了大比表面积的氮化物。第二个反应不是局部规整反应, 生成低比

收稿日期: 2003-01-16; 修回日期: 2003-03-05

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(20030002)

作者简介: 孙仲超(1977-), 男, 硕士生; 王安杰(1965-), 男, 博士, 教授, 从事工业催化、反应工程及精细化工合成方面的研究, 通讯联系人, 0411-3606459, anjwang@chem.dlut.edu.cn。

表面积氮化物。程序升温反应技术可以控制平衡成核、生长和聚合的速率,从而改变反应路径。要获得较高比表面积的产物,必须使反应在较慢的速率下进行,使氮在没有明显金属晶格变化的情况下取代氧。

Volpe 等<sup>[1]</sup>最初采用的方法是:MoO<sub>3</sub> 粉末与一定流速通过的 NH<sub>3</sub> 在常压石英管反应器内进行反应,反应温度从室温开始按照一定的升温速率缓慢升至预定温度并保持一定时间,然后在 NH<sub>3</sub> 保护下降至室温。为防止产物遇到空气剧烈氧化,反应结束后在室温下用含有少量氧的惰性气体(如氦气)进行钝化处理。

此后,为探索这种新催化材料在工业上应用的可能性,许多研究者对这一合成方法进行了改进,包括产品的形状、升温方式、气体原料等方面。

#### 1.1.1 产品形状

为避免粉末状  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 在工业上应用产生较大的反应床层压降,Markel 等<sup>[2]</sup>首先将 MoO<sub>3</sub> 粉末压片,粉碎至 0.15 ~ 0.42 mm,然后按 Volpe 的方法制备出颗粒状  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N。Zhang 等<sup>[16]</sup>考察了 MoO<sub>3</sub> 颗粒的粒径对  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 的比表面积的影响,发现颗粒的大小对 NH<sub>3</sub> 的扩散有很大的影响。

#### 1.1.2 升温方式

程序升温是制备  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 的关键步骤,但 Volpe 法的升温速率很低(0.6 ~ 1 K/min),条件苛刻,制备效率低,研究者对此进行了改进。Zhang 等<sup>[16]</sup>把升温阶段分为 2 段,从室温至 573 K 升温较快(5 K/min),再以较低的速率(1 K/min)升温到指定温度(973 K),Choi 等<sup>[17]</sup>则将升温阶段分成 3 段,首先在较短的时间(30 min)内从室温线性升温到 623 K,然后以 0.6 ~ 1 K/min 的升温速率升温到 723 K,最后以 1.6 ~ 3.3 K/min 升温至 923 K。他们都制备出了高比表面积的  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N。

#### 1.1.3 氮化气体原料

Zhang 等<sup>[5]</sup>采用 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气(摩尔比为 9:1)作为气体原料与 MoO<sub>3</sub> 反应,制得了不同比表面积的颗粒状  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N。Wise 等<sup>[4]</sup>则采用 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气与 MoO<sub>3</sub> 反应制得比表面积为 150 m<sup>2</sup>/g 的  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N。与使用 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 混合气相比,利用 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气作氮化剂在大规模合成 Mo<sub>2</sub>N 时有如下优点:①制得的  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 比表面积高且重现性好;②合成气经干燥后可重复利用;③不产生设备腐蚀的问题;④使用 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合物还避免了在大型反应床层中 NH<sub>3</sub> 吸热分解的传热问题。

## 1.2 氮化条件的影响

影响  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 催化剂 HDS 活性的氮化条件主要有升温速率、反应气空速、氮化终温和恒温时间。

气体空速和升温速率对产品比表面积的影响规律是相同的<sup>[1,2,4,10,16]</sup>, $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 比表面积随空速增加而提高,随升温速率提高而降低。这是因为,低空速下反应生成的水难以从反应器床层中移走,这些水会引起水热聚合反应,导致  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 比表面积下降,而升温速率过高不利于局部规整反应的进行。

氮化终温影响氮化物表面钼物种,进而影响其比表面积和催化活性,恒温时间则影响  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 晶体的尺寸和活性中心的分布<sup>[18]</sup>。随着氮化温度的提高和恒温时间的延长,MoO<sub>3</sub> 向  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 的转化率提高,其 HDS 和加氢脱氮(HDN)活性也提高。但氮化终温过高,氮化时间过长可能导致催化活性降低<sup>[8]</sup>。

## 1.3 后处理对 $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 加氢性能的影响

有人认为钝化过的表面物种是体相  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 负载的氮氧化物钼<sup>[19-20]</sup>,也有人认为该钝化层为无定形 MoO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>。催化剂的表面组成与其 HDS 催化活性密切相关,因此后处理条件会影响其催化活性。

许多研究者认为在 673 K 于 H<sub>2</sub> 中活化处理,可以脱除表层氧,从而提高其催化活性<sup>[22-23]</sup>。Zhang 等<sup>[5]</sup>考察了不同后处理条件对其 HDS 和加氢反应(HYD)活性的影响,发现 HDS 和 HYD 的转化率按以下顺序降低:预还原(H<sub>2</sub>, 673 K) > 无任何处理 > 预硫化(10% H<sub>2</sub>S + 90% H<sub>2</sub>, 673 K)。Colling 等<sup>[24]</sup>的研究结果也表明, $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 对氧的吸附量随还原温度的提高和时间的增长而增加,这是由于氮氧化物钝化层与氢反应,逐渐转变成了密度较大的  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 或 Mo 金属。

柳云骥等<sup>[19]</sup>对 DBT 的 HDS 研究结果则显示出不同的规律。他们发现,673 K 下 H<sub>2</sub> 还原处理催化剂的 DBT 转化率低于钝化及强化硫化的催化剂,强化硫化催化剂对 DBT 转化率没有明显影响。由此可以认为,钝化生成的氮氧化物钼在还原处理时会生成低价钼,降低催化剂的活性,而强化硫化处理会使氮氧化物钼变成高度分散在  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 催化剂表面的硫氮化物钼,对催化剂活性影响不大。

## 1.4 载体的影响

为了将该新催化体系应用于工业生产,Nagai 等<sup>[9]</sup>首先提出将  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 负载于大比表面积的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上。Colling 等<sup>[24]</sup>考察了用  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的

$\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂制备过程中 Mo 的负载量的影响,发现负载和未负载  $\text{MoO}_3$  在程序升温的氮化条件下,其产物均为  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ ,惟一的差别是二者产物的结晶度不同。此外,他们还对  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  在同样的氮化条件下进行氮化处理,没有在产品中检测到氮,说明氮在负载的  $\text{MoO}_3$  上只与钼作用,与  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  不发生作用。

载体与活性相之间的相互作用是影响催化剂活性的一个重要因素。Trawczyński<sup>[3]</sup>发现活性炭负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  对噻吩的转化率高于  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ ,这可能是因为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{MoO}_3$  之间强的相互作用降低了可氮化的  $\text{MoO}_3$  的量。但由于活性炭的中孔比例较小,活性炭负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂对真空减压汽油(VGO)的 HDS 活性比  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的催化剂要低很多。可见,载体的表面性质和孔结构也对催化剂的活性有很大影响。

负载型氮化物的结构和组成与氧化物前驱体的结构和氮化条件密切相关。Mo 含量小于在  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面上单层覆盖量时,在表面上形成二维的  $\text{MoO}_3$  结构,可与  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面强烈相互作用从而导致负载的钼氧化物难以还原或硫化。当 Mo 含量超过单层覆盖量时,则形成三维的  $\text{MoO}_3$  晶体结构,氮化后成为非常小的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  晶体<sup>[25]</sup>。

## 2 $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ 的加氢脱硫活性

很多研究表明<sup>[2,6,9,11]</sup>,氮化钼催化剂的 HDS 活性高于传统的硫化钼催化剂,具有较好的工业应用前景。

氮化钼 HDS 催化剂中的活性相是  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$ ,其中的 Mo 原子以面心立方体结构存在,氮原子随机地分布在八面体的 1/2 空隙中,而这些空隙可能填充有碳或氧原子。研究者对于  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂表面 HDS 的活性中心分布提出了不同的看法。

Colling 等<sup>[24]</sup>认为在负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂上,存在 2 种类型的活性中心,一类位于二维类排基区域周边的活性中心,该类活性中心具有较高的催化活性;另一类活性中心与  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  的晶体有关,其活性要低一些。两类活性中心的分布与催化剂的组成和氮化条件有关。Trawczyński<sup>[18]</sup>应用这一理论解释了氮化条件对催化活性的影响。

Aegerter 等<sup>[6]</sup>认为在 HDS 反应条件下,尽管  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  主体还保持其原有结构,但其表面已被硫化,高度分散在  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  颗粒表面上的硫化钼薄层是催化的活性中心。

Nagai 等<sup>[26]</sup>采用 X 射线光电子能谱(XPS)和程序升温表面反应(TPSR)技术研究了  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化 DBT 的 HDS 反应,发现在  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上, $\text{Mo}^{2+}$  和  $\text{Mo}^0$  是 DBT 进行 HDS 反应的活性中心。他们还研究了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂的表面性质与 HDS 活性之间的关系,发现催化剂的 HDS 活性随比表面积增加而降低,这说明在  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  上的 HDS 反应活性是结构敏感的<sup>[2,20]</sup>。

Markel 等<sup>[2]</sup>将未负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  用作噻吩脱硫催化剂,发现 HDS 反应的产物主要是丁烯。因为丁烯是经噻吩加氢后 C—S 键断裂生成的,这说明未负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  的加氢能力大于其直接脱硫能力。但 Nagai 等<sup>[8]</sup>以  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化 DBT 的 HDS 反应时得到了相反的结论。与硫化物催化剂相比, $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂具有较强的断 C—S 键能力,联苯的选择性很高。也就是说,与硫化物催化剂相比,氮化强化了  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对 DBT 的直接脱硫的选择性。

## 3 助催化活性组分的作用

钴和镍的加入会大大地提高硫化钼催化剂的 HDS 性能,人们也期望在  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂中引入第二金属会提高  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂的活性和稳定性,然而已有的研究结果出现 2 种截然不同的结论。

已有研究发现<sup>[19,27]</sup>,加入少量 Co 会生成新的  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  晶相,能够显著提高  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂的 HDS 活性,加入少量 Ni 也有相同的效果<sup>[15]</sup>。值得注意的是,不同的金属元素和制备方法对催化性能的影响有很大不同。魏昭彬等<sup>[28]</sup>分别用共沉淀法和浸渍法制备了双金属氮化物催化剂  $\text{MMoN}_x$  ( $M = \text{Ti}, \text{Co}, \text{Ce}, \text{Zr}, \text{La}$ ),并在中压微型反应装置上对吡啶 HDN、噻吩 HDS、环己烯 HYD 及苯 HYD 性能进行了考察。结果表明,共沉淀法制备的双组分金属氮化物催化剂要比浸渍法制备的催化剂活性高。其中, $\text{CoMoN}_x$  催化剂在几种反应中均表现出优异的催化性能。

然而 Trawczyński<sup>[29]</sup>的研究发现,加入 Co 能够提高未负载的钴钼氮化物催化剂的 HDS 活性,但仍低于硫化的 Co—Mo 催化剂,即 Co 的协同作用程度低于硫化的 Co—Mo 催化剂。而在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的钴钼氮化物催化剂研究中,Trawczyński 没有发现 Co 和 Mo 之间的协同作用<sup>[18]</sup>。Kim 等<sup>[7]</sup>也发现, $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂对 DBT 的 HDS 反应中用 Co 或

Ni 作助剂都没有协同作用。

#### 4 结语

钼基氮化物 HDS 催化剂与硫化物催化剂相比, 有如下优点: ①氮化物催化剂活性较高, 适于开发高活性深度 HDS 催化剂; ②氮化反应介质  $\text{NH}_3$  较硫化反应介质  $\text{H}_2\text{S}$  易于处理, 且可循环利用, 若采用  $\text{H}_2/\text{N}_2$  作氮化反应介质, 则会对环境更加友好; ③氮化物催化剂可在反应器体外进行氮化, 可以简化开车程序和缩短开车周期。

但是, 氮化物 HDS 催化剂的开发尚处于开发阶段, 要实现技术的产业化仍有许多问题必须解决。

首先, 应开发一种重复性好且反应周期短的氮化方法。如前所述, 不同的氮化方法得到的氮化物催化剂的活性差别很大, 甚至不同研究者采用类似方法得到的催化剂的活性有很大差别, 这说明氮化物的制备方法对氮化条件非常敏感, 操作弹性很小; 加上固定床中传热和传质因素的影响, 大规模制备高比表面积的  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  较困难。

其次, 进一步考察活性组分的负载以及负载型催化剂的氮化方法。由于  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  性质对制备条件很敏感, 负载型催化剂的活性不仅取决于氮化反应条件, 而且与催化剂载体表面性质、孔结构和颗粒尺寸等因素密切相关。

最后, 鉴于不同研究者对 Ni 和 Co 对  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  的助催化作用得到了不同的结果, 助活性组分的筛选及其协同作用研究尚待深入。

#### 参考文献

- [1] Volpe L, Boudart M. [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1985, 59(3): 332 - 347.
- [2] Markel E J, van Zee J W. [J]. *Journal of Catalysis*, 1990, 126(2): 643 - 657.
- [3] Trawczyński J. [J]. *Catalysis Today*, 2001, 65(2 - 4): 343 - 348.
- [4] Wise R S, Markel E J. [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 145(2): 344 - 355.
- [5] Zhang Y, Xin Q, Rodriguez-Ramos I, et al. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 180(1 - 2): 237 - 245.
- [6] Aegerter P A, Quigley W W C, Simpson G J, et al. [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 164(1): 109 - 121.
- [7] Kim D S, Park H K, Yoo J K, et al. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 150(1): 21 - 35.
- [8] Nagai M, Goto Y, Sasuga H, et al. [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17(15 - 16): 1983 - 1987.
- [9] Nagai M, Miyao T, Tuboi T. [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 18(1 - 2): 9 - 14.
- [10] Nagai M, Nakauchi R, Ono Yutaka, et al. [J]. *Catalysis Today*, 2000, 57(3 - 4): 297 - 304.
- [11] Sajkowski D J, Oyama S T. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 134(2): 339 - 349.
- [12] Kim D W, Lee D K, Ihm S K. [J]. *Catalysis Letters*, 1997, 43(1 - 2): 91 - 95.
- [13] Yu C C, Ramanathan S, Oyama S T. [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 173(1): 1 - 9.
- [14] Ramanathan S, Yu C C, Oyama S T. [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 173(1): 10 - 16.
- [15] Chu Y, Wei Zh, Yang Sh, et al. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 176(1): 17 - 26.
- [16] Zhang Y, Wei Z, Yan W, et al. [J]. *Catalysis Today*, 1996, 30(1 - 3): 135 - 139.
- [17] Choi J G, Brenner J R, Colling C W, et al. [J]. *Catalysis Today*, 1992, 15(2): 201 - 222.
- [18] Trawczyński J. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 197(2): 289 - 293.
- [19] 柳云骥, 刘晨光, 阙国和. [J]. *催化学报*, 2000, 21(4): 337 - 340.
- [20] Choi J G, Brenner J R, Thompson L T. [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 154(1): 33 - 40.
- [21] Nagai M, Miyao T. [J]. *Catalysis Letters*, 1992, 15(1 - 2): 105 - 109.
- [22] Oyama S T. [J]. *Catalysis Today*, 1992, 15(2): 179 - 200.
- [23] 张耀君, 赵秀阁, 周振华, 等. [J]. *科学通报*, 1997, 42(5): 488 - 491.
- [24] Colling C W, Thompson L T. [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 146(1): 193 - 203.
- [25] Scheffer B, Arnoldy P, Moulijn J A. [J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 112(2): 516 - 527.
- [26] Nagai M, Goto Y, Ishii H, et al. [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 192(2): 189 - 199.
- [27] Logan J W, Heiser J L, McCrea K R, et al. [J]. *Catalysis Letters*, 1998, 56(4): 165 - 171.
- [28] 魏昭彬, 赵秀阁, 辛勤. [J]. *催化学报*, 2000, 21(4): 305 - 308.
- [29] Trawczyński J. [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2000, 69(2): 285 - 291. ■

欢迎订阅《现代化工》合订本!