

预硫化对异戊二烯选择加氢镍基 催化剂性能的影响

史荣会^{1,3}, 李永红^{1,2,3*}, 杨美美¹, 林子富¹

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;
3. 精馏技术国家工程研究中心, 天津 300072)

摘要:对 7.5% Ni/($\kappa + \theta + \alpha$)-Al₂O₃ 催化剂进行预硫化处理, 研究硫化液种类和浓度、硫化度、硫化温度等因素对催化性能的影响, 旨在保证催化剂加氢活性的同时, 提高催化剂对单烯烃的选择性。通过对硫化条件进行优化, 使单烯选择性从 0 增加至 93%。通过对 CS₂ 催化剂中毒机理的考察发现, CS₂ 在低温下极易使催化剂失活。导致催化剂失活的因素有 2 个: 其一是低温下 CS₂ 与催化剂活性中心反应形成金属硫化物; 其二是 CS₂ 在催化剂表面的物理吸附。

关键词: 预硫化; 镍基; 催化剂; 选择加氢; 二烯

中图分类号: O643.3; TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0111-04

Effect of presulfidation treatment on catalytic performance of nickel based catalyst for selective hydrogenation of isoprene

SHI Rong-hui^{1,3}, LI Yong-hong^{1,2,3*}, YANG Mei-mei¹, LIN Zi-fu¹

(1. School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, Tianjin 300072, China;
3. National Engineering Research Center for Distillation Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Nickel based catalyst 7.5% Ni/($\kappa + \theta + \alpha$)-Al₂O₃ is studied by presulfidation treatment. The influences of sulfides, sulfidity, presulfidation temperature and concentration of sulfide on catalytic performance in selective hydrogenation of isoprene are studied, which aims to improve the mono-olefins selectivity with minimal loss of hydrogenation activity. The selectivity of mono-olefins can be greatly improved (from 0 to 93%) in the optimum conditions. By the discussion of poisoning mechanism with CS₂, it is found that CS₂ can easily deactivate the catalyst at low temperature. The metal sulfide formation and CS₂ physical adsorption on the catalyst surface lead to catalyst deactivation.

Key words: presulfidation; nickel based; catalyst; selective hydrogenation; diene

目前,加氢反应中采用的镍基催化剂的活性组分是 NiO,使用前需用 H₂ 进行还原预处理^[1-2],将 NiO 还原为金属状态的镍后,催化剂才具有加氢活性。预还原后的催化剂具有部分初活性很强的活性中心,该活性中心对原料中的硫化物杂质具有很强的吸附能力,导致催化剂在反应过程中会先被硫化物吸附,使得催化剂的活性中心部分被覆盖,从而降低了催化剂的活性。为抑制催化剂过强的初活性,提高催化剂对单烯烃的选择性和反应稳态下的抗硫性能,需在反应前对催化剂进行预硫化处理,使部分强活性中心发生钝化,从而提高催化剂的加氢选择性和稳定性。对于前躯体为氧化物的催化剂活性中心进行预硫化处理,一般采用以下 3 种方法:①先还原后预硫化;②还原和预硫化同时进行;③先预硫化后还原。笔者采用原位先还原后预硫化的方法。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及评价

将 1 000℃ 焙烧后的 20~40 目的勃姆石小球用 Ni(NO₃)₂ 水溶液等体积浸渍,干燥后于马弗炉中 550℃ 焙烧 4 h,制得负载量为 7.5% 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂。在不锈钢固定床反应器中装填 0.7 g 该催化剂,用氢气预还原处理 2 h。

在适宜的条件下,用硫化剂对催化剂进一步原位预硫化处理。

反应原料为异戊二烯质量分数为 2% 和正庚烷质量分数为 98% 的模拟油,在 30℃,1.0 MPa,氢气与异戊二烯摩尔比为 2,空速为 20 h⁻¹ 的条件下,考察催化剂的异戊二烯选择加氢活性。每隔 30 min 取样,在 OV101 毛细柱(60 m × 0.25 mm × 0.50 μm)、

收稿日期:2013-08-23

基金项目:国家重点基础研究发展计划“973”计划(2012CB215005)

作者简介:史荣会(1982-),女,博士,工程师,shironghui@tju.edu.cn;李永红(1958-),女,博士,教授,研究方向为绿色化工工艺及催化剂,通讯联系人,022-27404701,yhli@tju.edu.cn。

FID 检测器的色谱分析仪上对产物进行分析,直到稳态后 2~3 h。同时根据原料样分析计算转化率和选择性。

1.2 催化剂的表征

1.2.1 X 射线衍射(XRD)

催化剂的晶相结构采用日本理学 Rigaku D/max 2500/PC 型 X 射线衍射仪测定。操作电压为 40 kV,电流为 100 mA。采用 Cu K α X 射线($\lambda = 0.154\ 056\ \text{\AA}$)作为射线源采集,扫描范围为 10~80°,扫描步宽为 0.02°。

1.2.2 X 光电子能谱(XPS)

X 射线光电子能谱仪为美国 PHI-1600ESCA 系统,真空室压力为 2×10^{-7} Pa,操作电压为 15 kV,功率为 250 W,X 射线源为 Mg K α 线(1253.6 eV),采集步长 0.1 eV。以本体的污染碳 C1s 结合能(284.6 eV)为标准,对样品进行荷电校正。还原硫化后催化剂需用高纯氮保护密封。

2 结果与讨论

2.1 催化剂载体的确定

以氧化铝为载体的镍基催化剂,其催化活性因活性组分与载体间的相互作用强度的不同而有很大的差异。氧化铝晶型的不同使其与活性组分间相互作用的强度不同,从而对催化剂的活性有较大的影响。活性氧化铝负载的催化剂中,金属与载体间具有强相互作用(SMSI)而难以还原^[3],从而极大地降低了金属的利用率; α -Al₂O₃ 比表面积过小,不利于催化剂活性组分的分散。笔者分别选用氢氧化铝和勃姆石 2 原料在 1 000℃ 下焙烧的混合晶型氧化铝为载体,考察不同晶型载体对催化剂预硫化后的活性。载体的物相鉴定结果如图 1 所示。由图 1 可看出,氢氧化铝焙烧粉末主要晶相为 κ -型氧化铝,并含有少量 θ -Al₂O₃;而勃姆石焙烧的样品则主要是 ($\kappa + \theta + \alpha$)-晶型的混合物。分别记作 C- κ 和 C- α 。

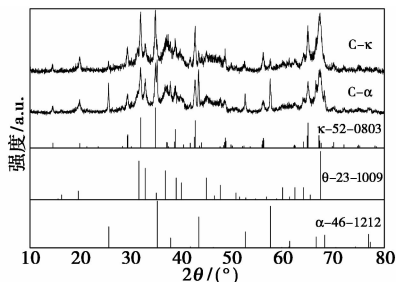


图 1 2 种载体的 XRD 图谱

原位还原后的催化剂在 65℃ 下经噻吩硫化液预硫化,硫化度为 0.25。2 种载体对异戊二烯选择加氢性能的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出,催化剂经硫化处理后,异戊二烯转化率有所下降,单烯烃选择性却有显著升高,说明硫化物吸附并毒化部分催化剂强活性中心,从而在中强活性位的作用下,选择性加氢生成单烯烃,而未进行过度加氢^[4]。与 C- κ 负载的催化剂相比,C- α 负载的催化剂对异戊二烯加氢活性更高,主要是由其比表面积大小以及与载体间相互作用强弱导致其还原度差异所致^[5],故选用 C- α 负载的催化剂进行后续研究。

表 1 硫化前后 2 种载体的影响

样品	异戊二烯转化率/%	单烯烃总选择性/%
未硫化 C- α	100	0
硫化后 C- α	79.61	87.66
未硫化 C- κ	90.00	38.34
硫化后 C- κ	48.38	81.46

2.2 硫化处理对催化性能的影响

2.2.1 不同硫化液对催化性能的影响

不同硫化物在催化剂上的吸附能力不同,为此考察了 CS₂、正丁硫醇、叔丁硫醇和噻吩 4 种硫化液对催化剂活性的影响,结果如表 2 所示。硫化条件为:硫化温度为 65℃,硫化度为 0.25,CS₂ 极易强吸附在催化剂活性中心上,使其迅速失活。有机硫化物中硫化学键的强弱是有机硫化物毒性的重要参数^[6],S—H、S—C、C=S(CS₂) 的键能分别为 338.7、476.7、577 kJ/mol^[7]。在催化剂金属活性中心的吸附作用下,S—H 易断裂,能与金属活性中心形成稳定的吸附态,硫醇因含这种化学键而毒性较大;S—C 键不易断裂,因此噻吩的毒性较小,但 CS₂ 例外。低温下催化剂吸附 CS₂ 后迅速失活,Ni/Al₂O₃ 耐硫量仅为 7.28 $\mu\text{L/g}$ ^[8],而在 200℃ 时 CS₂ 预硫化后催化剂对异戊二烯加氢活性有明显提高,结果见表 2 中 CS₂-200。综合考虑,选用噻吩作为硫化液。

表 2 不同硫化液对催化性能的影响

硫化液	异戊二烯转化率/%	单烯烃总选择性/%
CS ₂	0	0
正丁硫醇	49.22	49.27
叔丁硫醇	51.63	48.63
噻吩	79.64	87.66
CS ₂ -200	74.98	62.88

2.2.2 硫化度对催化性能的影响

硫化度是影响预硫化处理效果的一个重要因

素。硫化度过低,未被钝化的强活性中心会优先吸附原料中的硫化物杂质,导致催化剂因活性中心被覆盖而迅速失活;硫化度过高,高浓度硫化物不仅覆盖强活性中心,还会占据部分较弱的活性中心,使催化剂活性大幅降低,甚至催化剂完全失活。因此在预硫化过程中,须选择合适的硫化度,既要保证催化剂在加氢反应过程中的初活性,又要保证硫化物对活性中心的适中吸附。笔者考察了硫化度对催化活性的影响,如图2所示。硫化度以镍与硫的原子比来表示。

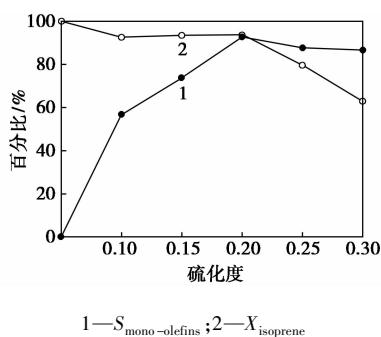


图2 硫化度对催化性能的影响

由图2可看出,硫化度较低时,硫化初始,硫化物吸附在强活性中心,异戊二烯的转化率稍有下降,但单烯烃的选择性明显提高,此时催化剂未达到饱和和吸附,强活性中心未被完全覆盖,从而总单烯烃的选择性相对较低;随着硫化度的提高,硫化物吸附在强活性中心上,覆盖了过度加氢的强活性位,从而使单烯烃选择性随之升高。但当硫化程度过高时,催化剂活性中心上吸附过多的硫化物,导致加氢活性中心过少,从而使催化剂的活性迅速降低。研究表明,在硫化度为0.2时,催化剂活性损失较小,而单烯烃选择性也相对较高。

2.2.3 硫化温度的影响

硫化反应为放热反应,反应初催化剂床层升温,并有可能产生局部过热现象。硫化温度也是预硫化处理中较为敏感的操作参数,本实验通过考察3个不同硫化温度下的催化剂性能来评价其影响。由表3可以看出,随着硫化温度的升高,催化剂的活性略有下降,单烯烃的选择性变化较为明显,在65℃时相对最高。

表3 硫化温度对催化性能的影响

温度	异戊二烯转化率/%	单烯烃总选择性/%
30	95.75	41.5
65	93.64	92.64
100	82.19	83.28

2.2.4 硫化液浓度对催化性能的影响

为了考察硫化物浓度对强活性中心的吸附影响,选择了不同浓度的硫化液对催化剂进行硫化处理,结果见图3。在硫化度相同的条件下,当硫化液浓度较低时,硫化物在催化剂强活性中心上的吸附相对较弱,单烯烃选择性较低。采用浓度为0.1 mol/L的硫化液硫化处理后,催化剂活性明显下降,选择性则略有升高,主要是因为硫化液中硫化物浓度过高,硫化物迅速占据催化剂活性中心,使催化剂中毒而迅速失活,相对较适宜的噻吩硫化液浓度为0.067 mol/L。

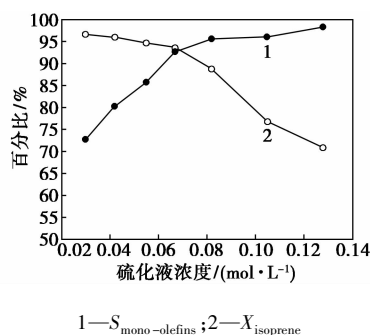


图3 硫化液浓度对催化性能的影响

2.3 催化剂硫中毒机理讨论

催化剂在进行硫化条件考察时,在某些条件下会出现催化剂活性极低甚至完全失活的情况,尤其是CS₂低温下硫化处理后的催化剂。断键是催化过程的必要部分,很多催化反应中,需要反应物分子在催化剂表面进行中等强度的键合^[9],即要求中等吸附强度。可通过添加不同的物质来改变吸附竞争,从而改变各物质在催化剂表面的吸附强度顺序^[10]。催化剂表面上强活性位吸附能力强,单烯烃吸附能过大,从而导致其难以脱附,进而进一步完全加氢,使单烯烃选择性下降。硫化预处理后,硫化物吸附在强活性中心上使其钝化,生成的单烯烃能够及时脱附,即选择性加氢反应在中等强度活性位上进行,以提高催化剂的耐硫性与单烯烃选择性。

金属催化剂的硫中毒一般有2种毒化途径:①金属中心直接被硫化,金属活性位功能丧失;②硫化物在金属活性位的吸附导致金属与载体间相互作用减弱,进一步引发金属颗粒聚集及烧结。催化剂硫化后,金属颗粒的电子密度降低,所以金属电子性质的改变也是催化剂中毒的重要原因之一^[11],而少量的CS₂就会导致催化剂失活^[12]。

为了研究催化剂的CS₂中毒机理,对CS₂硫化后的20% Ni/Al₂O₃催化剂进行了表征分析,CS₂不

同温度硫化后 XRD 如图 4 所示。在完全失活的 CS₂-65 谱图中的 30.2°、50.0°、60.7° 处观察到微弱的衍射峰, 归属为 Ni_{3-x}S₂ (JCPDS 14-0835)。与未硫化样品的 XRD 谱图相比, 低温硫化处理后样品中金属 Ni⁰ 的衍射峰明显变弱, 说明硫化后催化剂中 Ni⁰ 的含量明显减少, 低温硫化使得硫化物吸附于催化剂活性表面中心而失活; 在 200℃ 下硫化后催化剂谱图中 Ni⁰ 的衍射峰无明显改变, 能保持较高的催化剂活性, 可能高温下 CS₂ 汽化吸附 Ni⁰ 后分散度升高。

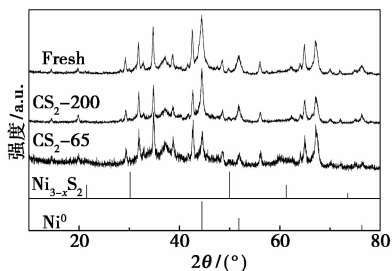


图 4 硫化前后催化剂 XRD 图谱

为进一步考察催化剂硫化失活机理, 对不同温度下 CS₂ 硫化以及 65℃ 下噻吩硫化后催化剂进行 XPS 表征, 结果如图 5 所示。在 CS₂-65 催化剂上 S2p 的峰面积明显高于 CS₂-200, 说明低温下 CS₂ 更易吸附于催化剂表面。其中 162.9 eV 处峰值与 S₂²⁻ (163.0) 接近^[13], 结合 XRD 图谱可知, 硫化后生成了 NiS₂ 物种。而 161.5 eV 处可归属为 CS₂^[14], 说明低温硫化时, CS₂ 与 Ni 活性组分作用更易形成金属硫化物, 过多的硫化物可使催化剂失活^[15], 同时有部分物理吸附的 CS₂ 也可能是催化剂失活的重要因素^[16]。

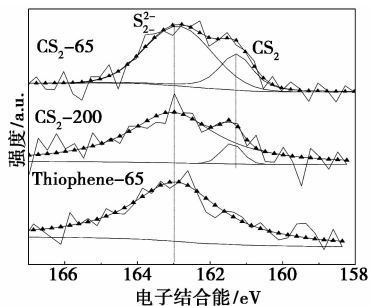


图 5 硫化后催化剂的 XPS 图谱 (S2p)

从失活的 CS₂-65 催化剂 Ni 2p_{3/2} XPS 图谱 (如图 6 所示) 可看出, 仍有 Ni⁰ 存在, 在 0.2 硫化度下, 表面活性组分远没有完全转化成硫化物, 因此 CS₂ 的物理吸附也是造成催化剂失活的可能因素。

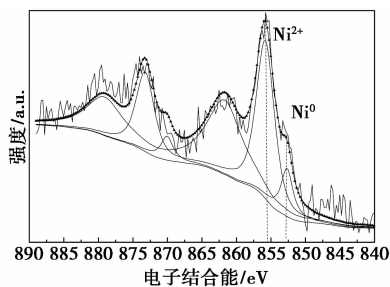


图 6 CS₂ 硫化后失活催化剂的 Ni2p XPS 图谱

3 结论

(1) 硫化剂种类对硫化性能有较大的影响, 噻吩和硫醇对催化剂强吸附中心有一定的钝化作用, 从而可提高催化剂的选择性, 而 CS₂ 在低温下使催化剂迅速失活。

(2) 硫化度是影响预硫化效果的一个重要因素。如果硫化度过低, 则催化剂初始活性过高, 会很快失活, 稳定性差; 反之, 硫化度过高则使催化剂的活性降低。硫化温度和硫化液浓度也是重要的参数。最终确定适宜的硫化度为 0.2, 最佳硫化温度为 65℃, 硫化液浓度为 0.067 mol/L。

(3) 采用 CS₂ 预硫化时, 催化剂迅速失活。CS₂ 中毒实验、催化剂表征以及分析结果表明: 低温下, 催化剂表面除了形成金属硫化物 NiS₂ 钝化活性位外, 物理吸附的 CS₂ 也能使催化剂失活。

参考文献

- [1] 高玉兰, 方向晨, 王刚. 器外预硫化加氢催化剂的工业放大[J]. 炼油技术与工程, 2005, 35(4): 34-37.
- [2] 任志鹏, 张谦温, 杨智. 新型裂解汽油一段选择加氢催化剂研究[J]. 工业催化, 2009, 17(9): 33-36.
- [3] Chary K V R, Ramana Rao P V, Venkat Rao V. Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina[J]. Catal Comm, 2008, 9(5): 886-893.
- [4] 李建卫, 黄星亮. 低温选择性加氢镍催化剂的研究[J]. 石油化工, 2001, 30(9): 673-676.
- [5] Wang R, Li Y H, Shi R H, et al. Effect of metal-support interaction on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for selective hydrogenation of isoprene[J]. J Mol Catal A: Chem, 2011, 344(1/2): 122-127.
- [6] 温广明, 王丹, 赵野, 等. 催化裂化汽油加氢脱硫技术进展[J]. 工业催化, 2008, 16(12): 1-6.
- [7] 王丹, 黄星亮, 周清华. 有机硫化物对 Ni/Al₂O₃ 催化剂催化异戊二烯选择加氢的影响[J]. 石油化工, 2007, 36(9): 882-886.
- [8] 罗来涛, 李松军, 邓庚凤, 等. 助剂对 Ni/海泡石催化剂加氢性能的影响[J]. 分子催化, 2000, 14(01): 46-50.

意义。针对这种情况,有必要对生产装置及存储系统产生聚合物的影响因素进行分析,找出相应的解决办法,减少聚合物生成量,提高苯乙烯出厂的优等品率。

表 2 2012 年苯乙烯出厂质量情况

项目	月份					
	1	2	3	4	5	6
质量分数/%	99.69	99.75	99.72	99.66	—	99.76
聚合物/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	23.0	14.3	14.0	14.7	—	4.0
项目	月份					
	7	8	9	10	11	12
质量分数/%	99.72	99.69	99.71	99.68	99.73	99.74
聚合物/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	4.8	14.0	11.0	7.1	9.3	21.5

2 聚合物产生的原因

2.1 阻聚剂(TBC)的影响

对贮存苯乙烯来说,由于其自聚的特性,必须添加阻聚剂来防止和控制自聚反应的发生。目前采用公认有效的阻聚剂对叔丁基邻苯二酚(TBC),它的优点是会使苯乙烯因适量加入 TBC 而增加色泽。以往 TBC 常温下为固态,需放置水浴槽内加热融化后再加入 TBC 溶解罐内与苯乙烯混合搅拌均匀,目前国内装置大多使用的为塑料桶装液态 TBC(冬季或低温下易结晶或变黏稠),可直接加入苯乙烯的浓溶液中,充分搅匀后用计量泵注入苯乙烯馏出口管线内。

由于桶装 TBC 溶液属热敏性阻聚剂,在正常贮存温度下是阻聚剂,但在夏季高温下或加热时分解,变成无效,因此阳光暴晒下的桶装 TBC 溶液或冬季配置 TBC 溶液时的加热等都会导致起不到阻聚作用,而夏季长时间使用的 TBC 溶解槽内的溶液也会因高温生成聚合物,从而造成苯乙烯馏出口有较高含量的聚合物。

2.2 贮存温度的影响

虽然加入了阻聚剂(TBC),控制了苯乙烯自聚的发生,但是随时间的增加 TBC 逐渐消耗,含量会逐渐降低,且存放的温度越高,TBC 含量降低得越快,如图 1 所示^[2]。因此贮存温度越高,苯乙烯自聚的速度越快,聚合物生成量越多。

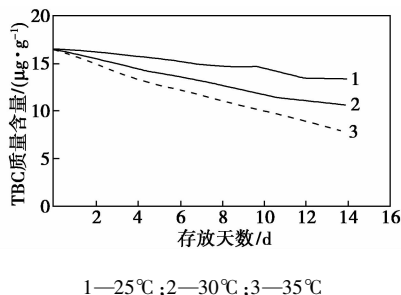


图 1 TBC 含量随存放时间的变化情况

2.3 空气中氧气的影响

苯乙烯单体在氧气或空气存在下会形成一种较强引发活性的过氧化物,这些过氧化物在一定条件下分解成自由基和醛类,能在较低温度下短时间内引发聚合并放出热量,同时苯乙烯受热自身也会发生聚合,过氧化物不仅可以促进苯乙烯聚合,还可以使产品中的醛含量增加。但由于苯乙烯所用的阻聚剂是需氧型阻聚剂,如果苯乙烯中完全没有溶解氧气,TBC 就会失去阻聚作用,因此苯乙烯生产、贮存及配制 TBC 溶液时一定要避免大量空气进入。

2.4 设备的影响

2.4.1 苯乙烯贮罐结构

苯乙烯贮罐内壁焊缝处理不平滑、罐壁锈蚀粗糙、罐顶开孔过多、管线及内凸出附件过多,都会造成苯乙烯蒸气冷凝物积存后聚合成钟乳石状聚合物,收料液位上升时溶解进入物料,造成产品污染。

2.4.2 TBC 计量泵

TBC 计量泵故障会造成 TBC 溶液打不进苯乙烯馏出口管线,从而导致苯乙烯中 TBC 含量达不到要求的指标,聚合物含量上升。

(上接第 114 页)

[9] Elemans P H M, Bos H L, Janssen J M H, et al. Transient phenomena in dispersive mixing[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(2): 267 - 276.

[10] Praserthdam P, Phatanasri S, Meksikarin J. Activation of acetylene selective hydrogenation catalysts using oxygen containing compounds[J]. Catal Today, 2000, 63(2/3/4): 209 - 213.

[11] 南军. 重整汽油选择性加氢 Pd 基催化剂的制备、表征与加氢性能[D]. 北京, 中国石油大学, 2007.

[12] 赵汝, 刘静. 裂解汽油加氢一段催化剂失活原因分析[J]. 乙烯

工业, 2006, 18(4): 56 - 58.

[13] 贾建业, 谢先德, 吴大清, 等. 常见硫化物表面的 XPS 研究[J]. 高校地质学报, 2000, 6(02): 255 - 259.

[14] 谢福中, 胡华荣, 乔明华, 等. 噻吩在猝冷骨架 Ni 上吸附脱硫的 XPS 研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(09): 1729 - 1732.

[15] 王蓉, 黄晓茜. 负载型 Ni-B/SiO₂ 催化剂硫中毒显微结构及表面结构的研究[J]. 电子显微学报, 2000, 19(1): 419 - 420.

[16] 苏晓云, 李学宽, 杜明仙, 等. 裂解汽油一段加氢用 Ni/Al₂O₃ 催化剂 CS₂ 中毒研究[J]. 工业催化, 2010, 18(1): 42 - 46. ■