

# 低温加氢脱噻吩 NiMo 催化剂的研究

李哲哲, 唐美华, 秦雪茹, 郑向楠, 王小瑞, 黄星亮\*

(中国石油大学(北京)化工学院, 北京 102249)

**摘要:** 在小型固定床反应器中研究了 280℃ 反应温度下噻吩转化与 NiMo 催化剂中 Ni、Mo 含量的关系, 实验结果表明, 催化剂中 NiO 质量分数以 2.5% ~ 3.4% 为宜, MoO<sub>3</sub> 质量分数以 14.4% ~ 21.6% 为宜。通过 TPR 与 XRD 表征分析表明, 较高反应温度下, NiMo 催化剂主要以 Ni、Mo 相协同作用为主; 而较低反应温度下, 主要以 NiMo 复合相为主。考察了不同浸渍方式制备的 NiMo 催化剂低温加氢脱噻吩活性, 结果反映出红外浸渍制备的催化剂较好。TPR 和 XRD 表征结果表明, 红外浸渍制备的催化剂中的沉积相更易还原, 其 NiMo 复合相也较多。

**关键词:** 低温; 噻吩; 加氢脱硫; NiMo 催化剂

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0068-05

## NiMo catalysts for hydrogenation conversion of thiophene at low temperature

LI Zhe-zhe, TANG Mei-hua, QIN Xue-ru, ZHENG Xiang-nan, WANG Xiao-rui, HUANG Xin-liang\*  
(College of Chemical Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The hydrogenation conversion of thiophene at 280℃ over catalysts with different content of Ni and Mo is carried out in a fixed bed reactor. The results show that the catalysts with 2.5% - 3.4% NiO and 14.4% - 21.6% MoO<sub>3</sub> are better. TPR and XRD prove that NiMo catalyst catalyzes HDS reaction mainly through the synergy of phases of Ni and Mo at relative high temperature. But at relative low temperature, the catalytic reactivity mainly depends on the NiMo composite phase. The effect of different impregnating methods on the hydrogenation conversion of thiophene at low temperature is also studied. It indicates that the catalyst which is prepared by infrared impregnating and drying has higher activity. TPR and XRD results also suggest that the sedimentary phase of NiMo catalyst impregnated by infrared method can be reduced more easily and it has more NiMo composite phase.

**Key words:** low temperature; thiophene; hydrodesulfurization; NiMo catalyst

随着世界重质原油比例越来越大, 导致 FCC 汽油中硫质量分数也越来越高<sup>[1]</sup>。而 FCC 汽油是成品油重要组成部分, 美国 FCC 汽油虽然占成品油的 30% ~ 40%, 却贡献了成品油中 85% ~ 95% 的硫质量分数<sup>[2-4]</sup>, 我国 FCC 汽油更是占到车用汽油的 80% 以上<sup>[5]</sup>, 导致车用汽油硫质量分数更高, 其中噻吩类硫化物在 FCC 汽油总硫中的比例最多。殷长龙等<sup>[6]</sup>系统分析 FCC 汽油各种硫化物得出, 噻吩类硫化物占总硫的 60% 以上; 山红红等<sup>[7]</sup>分析胜利石油化工总厂的 FCC 汽油硫化物种类及硫质量分数得出, 噻吩类硫化物占到了近 90%。因此脱除噻吩对清洁汽油生产具有重要意义。此外, 噻吩存在苯中会严重影响以苯为原料的化学合成, 存在液化石油气、半水煤气中会导致催化剂中毒, 设备腐蚀<sup>[8]</sup>, 因此需要脱除噻吩。反应温度是一个非常重要的参数, 不但关系生产能耗, 还对催化剂性能产生较大影响。徐国锋<sup>[9]</sup>研究 FCC 轻汽油选择性加氢脱二烯、脱硫醇时发现, 升高反应温度, 乙硫醇脱除率并没有随着升高, 反而下降。邓凡锋<sup>[10]</sup>研究不同反应温度下, 不同硫化物在 NiMo 催化剂上的反应

时发现, 温度对不同硫化物的影响呈现不同规律。王锦业等<sup>[11]</sup>研究 Ni 质量分数及预硫化对 NiW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上噻吩加氢脱硫反应活性的影响时发现, 300℃ 下预硫化的催化剂, 在较高反应温度与较低反应温度下催化剂的最佳 Ni/(Ni + Mo) 不同。对于噻吩的研究虽然较多, 但低温下研究噻吩加氢脱硫的报道较少, 笔者采用噻吩与正庚烷的模拟油为原料, 重点研究了低温下 NiMo 催化剂的噻吩加氢脱硫, 探究低温下催化剂的作用机理, 同时达到提高低温下噻吩的脱除率, 降低反应能耗的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

硝酸镍, 化学纯, 上海恒信化学试剂有限公司生产; 四水合钼酸铵, 化学纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 正庚烷, 分析纯, 北京现代精细化学品有限公司生产; 噻吩, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 模型原料油; 含硫 300 μg/g 的噻吩的正庚烷溶液; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Φ1.6 mm 小球, 淄博诺达化工有限公司生产。

收稿日期: 2014-06-16

作者简介: 李哲哲(1987-), 男, 硕士生, 研究方向为催化剂工程, qiuinike@163.com; 黄星亮(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事汽油改性等研究, 通讯联系人, 010-89734155, xlhuang@cup.edu.cn。

## 1.2 催化剂制备与评价

将钼酸铵与硝酸镍配成浸渍液,负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  小球上,经浸渍、干燥和焙烧后,制得双组分金属氧化物催化剂。反应前催化剂需预硫化处理,预硫化条件:温度为  $340^\circ\text{C}$ ,氢压为  $1.5\text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2$  流量为  $200\text{ mL/h}$ ,硫化液流量为  $40\text{ mL/h}$ 。催化剂评价在自制的固定床反应装置上进行,反应氢压为  $1.5\text{ MPa}$ ,氢油体积比为  $40$ ,反应温度与液态空速随实验而有所变动。原料及产物中噻吩质量分数采用上海舜宇恒平科学仪器公司 GC112A 型气相色谱仪进行分析。

## 1.3 催化剂表征

催化剂晶相结构分析采用岛津公司 XRD-6000 型 X 射线衍射仪,Cu 靶 X 射线,管电压为  $40\text{ kV}$ ,管电流为  $30\text{ mA}$ ,扫描速率为  $4^\circ/\text{min}$ ,数据由计算机自动采集。 $\text{H}_2$ -TPR 采用美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 全自动化学吸附仪测定,以氢体积分数为  $15\%$  的  $\text{N}_2/\text{H}_2$  标准混合气为还原气,流量为  $60\text{ mL/min}$ ,初温为  $40^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C/min}$ ,终温为  $950^\circ\text{C}$ 。催化剂硫、碳分析采用 LECOCS-444 硫、碳测定仪,精确度为  $\pm 0.5\text{ }\mu\text{g/g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 噻吩转化与催化剂 Ni、Mo 质量分数的关系

反应温度为  $280^\circ\text{C}$ ,反应压力为  $1.5\text{ MPa}$ ,体积

空速为  $24\text{ h}^{-1}$ 时,噻吩转化率与催化剂 Ni、Mo 质量分数的关系如图 1 所示。

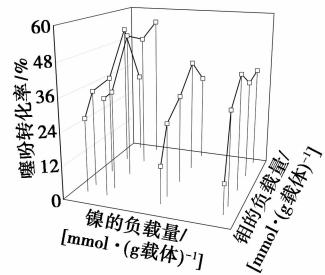


图 1 噻吩转化率和催化剂中 Ni、Mo 质量分数关系

由图 1 可以看出,  $280^\circ\text{C}$  时,较高的噻吩转化率集中在低 Ni 高 Mo 区域,催化剂中 NiO 质量分数以  $2.5\% \sim 3.4\%$  为宜,  $\text{MoO}_3$  质量分数以  $14.4\% \sim 21.6\%$  为宜。当 Ni 质量分数一定时,所对应的不同 Mo 质量分数的催化剂的噻吩转化率随着 Mo 质量分数的增加而增加,但 Mo 的质量分数并不是越高越好,这一方面与载体的最高负载量有关系,另一方面与镍钼配比产生的相互作用有关,镍钼配比在适当范围内则能最大发挥二者之间的相互作用,使催化剂产生较大的活性,但镍与钼之间任何一种组分如果超过其配比范围,催化剂可能不能发挥出双金属催化剂的功效。

### 2.2 噻吩转化率与 Ni/Mo 摩尔比关系

反应温度不同时,噻吩高转化率催化剂中 Ni、

(上接第 67 页)

## 4 结论

(1)以无机盐和有机盐为主要成分并加少量缓蚀剂复配的融雪剂可以替代以氯化钠为主要成分的融雪剂,能达到环境保护的基本要求。

(2)原料易得,成本较低,使用方便,为环保型融雪剂提供了经济上的可行性。

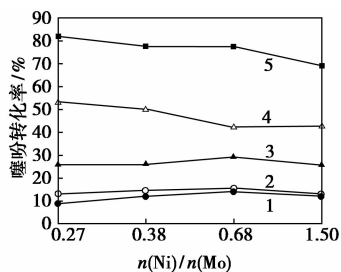
(3)对自制的有机无机复合环保型融雪剂的性能进行测试,可以证明其具有良好的融雪化冰的性能,对金属、植物等基本无腐蚀。

### 参考文献

- [1] 王小光,贾华丽,章亚东. 高效复合防腐型融雪剂的研制[J]. 盐业与化工,2008,(4):10-14.
- [2] Gregory P Harris, Robert Turner, Richard J Nelson. Field test comparison of calcium magnesium acetate to salt[J]. Journal of Transportation Engineering,2009,(6):889-905.
- [3] 代琳琳,赵晓明. 融雪剂的环境污染与控制对策[J]. 安全与环境工程,2004,11(4):29-31.

- [4] 骆虹,张晶,罗立斌,等. 融雪剂对环境的影响及对策[J]. 中国环境监测,2004,20(1):55-57.
- [5] 贺杰,张润利. 现代除冰技术[J]. 交通世界,2004,(2/3):60-62.
- [6] Wang Kejin, Nelsen Daniel E, Nixon Wifrid A. Damaging effects of deicing chemicals on concrete materials[J]. Cement & Concrete Composites,2006,28(2):173-188.
- [7] Satvap Chauham, William D Samue, Sara F Kuczek, et al. Process for producing a deicing/anti-icing fluid: WO,5042662[P]. 2005-05-12.
- [8] 张天德. 一种固体环保融雪剂及其制法:中国,1611561[P]. 2005-05-04.
- [9] Robert A Hartly, David H Wood. Deicing chloride solution with low weight carbohydrate fractions:US,7045076[P]. 2006-05-16.
- [10] James D Spanos. Chloride salt compositions as corrosion inhibitors:US,6616739[P]. 2003-09-09.
- [11] Robert Scott Koefod, Richard Hunt Rose. Deicing compositions with  $\text{MgCl}_2$ , Phosphate corrosion-inhibit, molasses and brine pre-wetting agents:US,6800217[P]. 2004-10-05.
- [12] Robert Scott Koefod. Deicer composition and its production:CA, 2525983[P]. 2006-05-08.
- [13] 王国强,王永祥,文奋武. 融雪剂:中国,1594486[P]. 2005-03-16.
- [14] 殷宁,顾龚平. 融雪剂种类及其对环境动植物影响[J]. 农业科技与信息,2008,(24):51-52. ■

Mo 含量是否依然是低 Ni 高 Mo 的趋势。选取 320、240、200、160℃ 的反应温度,考察催化剂的噻吩加氢脱硫效果,探究不同反应温度下,噻吩转化率随着 Ni/Mo 摩尔比的变化规律。依据图 1 的结果,分别从 4 组不同 Ni 质量分数的催化剂中选取了在 280℃ 反应温度下具有较好脱噻吩效果的一种催化剂,选取的 4 种催化剂分别为 Ni(0.41)Mo(1.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 摩尔比为 0.27; Ni(0.576)Mo(1.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 摩尔比为 0.38; Ni(1.02)Mo(1.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 摩尔比为 0.68; Ni(1.5)Mo(1.0)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 摩尔比为 1.50, 活性组分含量单位为 mmol/(g 载体)。实验结果如图 2 所示。



1—反应温度 160℃; 2—反应温度 200℃; 3—反应温度 240℃;  
4—反应温度 280℃; 5—反应温度 320℃

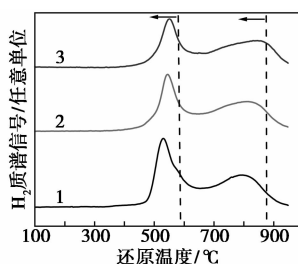
图 2 噻吩转化率随 Ni/Mo 摩尔比的变化关系

由图 2 可以看出,噻吩转化率随 Ni/Mo 摩尔比的变化关系可以分低温、高温个温度段。在低温段(160~240℃),Ni/Mo 摩尔比为 0.68 对应的噻吩转化率最高,变化规律则是噻吩转化率随着 Ni/Mo 摩尔比增加而增加,之后出现一最高值又下降;在高温段(280~320℃),Ni/Mo 摩尔比为 0.27 对应的噻吩转化率最高,之后随着 Ni/Mo 摩尔比的增加,噻吩转化率逐渐降低,但 320℃ 对应的各催化剂的噻吩转化率变化不是很大。文献[11]表明当反应温度高于 310℃ 时,催化剂的加氢脱噻吩效果均很好,难以区别,需加入抑制剂吡啶。由图 2 得出,对于不同的反应温度,最佳加氢脱噻吩催化剂中 Ni 的质量分数存在较大区别,这是由于 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上存在高温、低温 2 种不同的加氢脱噻吩活性中心,而 Ni 质量分数低有利于促进高反应温度下活性中心的形成, Ni 质量分数高则有利于促进低反应温度下活性中心的形成。

## 2.3 催化剂的表征

### 2.3.1 TPR 表征

不同 Ni/Mo 摩尔比的催化剂 TPR 图如图 3 所示。



1—Ni/Mo 摩尔比为 0.27; 2—Ni/Mo 摩尔比为 0.38;  
3—Ni/Mo 摩尔比为 0.68

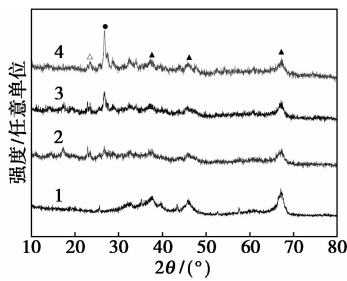
图 3 不同 Ni/Mo 摩尔比的催化剂 TPR 图

由图 3 可以看出,图中都有较明显的 2 个还原峰。对比 3 种催化剂的 TPR 谱图可发现,随着 Ni/Mo 摩尔比增加,即 Ni 物质的量的增加,2 个还原峰峰温均向低温方向偏移,这说明, Ni 有利于促进催化剂上沉积相的还原, Ni 能够减弱 Ni-Mo 沉积相和载体之间的相互作用,使得沉积相在载体表面能够更有利的分散,而与载体低作用力的沉积相则在催化剂进行硫化反应时较为容易被硫化,进而转变为活性相结构,从而形成多的活性中心,提高催化剂的反应活性。文献[12]中,研究有机添加剂乙二醇用量对添加 P 的 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 影响时发现,对于 H<sub>2</sub>-TPR 出现的还原峰,第 1 个峰是 Mo<sup>6+</sup> 到 Mo<sup>4+</sup> 的还原,最高温度的还原峰认为是 Mo<sup>4+</sup> 到 Mo<sup>0</sup> 的还原。在文献[13] NiMo 催化剂 TPR 谱图中,低温还原峰是 Mo<sup>6+</sup>→Mo<sup>4+</sup> 的还原,这些 Mo 物种是八面体配位的 Mo 物种,多以无定型、高缺陷、多层的 Mo 氧化物或杂多 Mo 酸盐为主,且通常被认为是生成高活性 II 型“Ni-Mo-S”活性相的前驱体; TPR 谱图中高温还原峰则被认为是四面体配位的 Mo 物种的还原,这些四面体配位 Mo 物种较难转化为高活性 II 型“Ni-Mo-S”活性相。因此,对于图 3 中的 2 个还原峰也可分别归属于八面体配位和四面体配位的 Mo 物种。

### 2.3.2 XRD 表征

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体及不同 Ni/Mo 摩尔比催化剂的 XRD 图如图 4 所示。

由图 4 可以看出, XRD 谱图均未出现 NiO、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 及 Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 的特征衍射峰,说明 Ni 物种呈高度分散。2θ 为 23.5° 处的衍射峰可归属为 MoO<sub>3</sub> 的特征衍射峰; 在 2θ 为 26.6° 处出现了新的衍射峰。有文献报道<sup>[14-16]</sup>, 其可以归属为 NiMoO<sub>4</sub> 的特征衍射峰, 标准谱图也证明 26.6° 处为 NiMoO<sub>4</sub> 的衍射峰。从图 4 中还可以看出,随着 Ni 质量分数的增加, MoO<sub>3</sub> 衍射峰有减小趋势, 而 NiMoO<sub>4</sub> 衍射



●—NiMoO<sub>4</sub>; ■—NiO; □—NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; ▲—MoO<sub>3</sub>; △—γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 1—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体; 2—Ni/Mo 摩尔比为 0.27;  
 3—Ni/Mo 摩尔比为 0.38; 4—Ni/Mo 摩尔比为 0.68

图4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体及催化剂 XRD 图

峰有增加趋势,说明 Ni 质量分数的增加促进了 Ni、Mo 的相互作用,而 NiMoO<sub>4</sub> 相有利于低温下形成活性相结构。由图 4 可推测,催化剂中的不同活性相结构发挥的作用与不同反应温度相关,低反应温度下, NiMoO<sub>4</sub> 相有利于促进催化剂活性;而高反应温度下, NiMoO<sub>4</sub> 相则不再是关键因素,说明 Ni、Mo 相协同作用更好。

### 2.3.3 反应后催化剂硫、碳质量分数分析

不同 Ni/Mo 摩尔比的 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应后硫、碳质量分数如表 1 所示。由表 1 可知,不同 Ni/Mo 摩尔比的催化剂在 200℃ 与 280℃ 反应后的硫、碳质量分数存在较大差别。无论 200℃ 还是 280℃,积碳量随 Ni/Mo 摩尔比增加呈降低趋势,而硫质量分数则是随 Ni/Mo 摩尔比增加呈增加趋势,但噻吩转化率却在 280℃ 反应温度下,0.27 对应的催化剂最高,而 200℃ 反应温度下,0.68 对应的催化剂最高,这也预示着,200℃ 与 280℃ 下,催化剂主要发挥作用的活性相不同。

表 1 反应后 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上硫、碳质量分数

反应原料	Ni/Mo 摩尔比	反应温度/℃			
		200		280	
		w(C)/% (实测值)	w(S)/% (实测值)	w(C)/% (实测值)	w(S)/% (实测值)
噻吩 + 正庚烷	0.27	0.425	7.08	0.400	6.81
	0.38	0.321	7.29	0.432	7.47
	0.68	0.315	7.58	0.294	7.89

### 2.4 不同浸渍方式对催化剂活性的影响

低反应温度下 NiMo 催化剂以 NiMo 复合相作用为主,且前面所用催化剂均在水浴 40℃ 浸渍制备而成,用 sy 表示该制备方法。为了进一步验证前面的结论并提高低温下 NiMo 催化剂的噻吩加氢脱硫

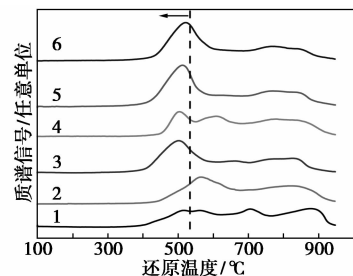
活性,采用红外快速浸渍干燥制备催化剂,用 hw 表示该制备方法。反应条件:反应温度为 200℃,反应压力为 1.5 MPa,液态空速为 4 h<sup>-1</sup>。

表 2 不同浸渍环境制备的催化剂活性

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Mo 摩尔比	0.01	0.6	2.8
催化剂 A 噻吩转化率/%	61.7	60.1	61.4
催化剂 B 噻吩转化率/%	40.3	31.6	41.6

注:A 经红外浸渍,B 经水浴 40℃ 浸渍。

从表 2 可以看出,红外浸渍干燥的催化剂噻吩转化率要高出水浴 40℃ 浸渍制备的催化剂 20 个百分点左右,可见当催化剂的浸渍干燥环境发生变化后,催化剂的活性也产生了较大的变化。原因是红外浸渍干燥制备的催化剂上活性组分分散的更好,形成了较多的活性相前驱体结构,从而能够形成较多的加氢脱硫活性相。为了详细解释表 2 的结果,对不同浸渍环境制备的催化剂进行了 TPR 和 XRD 表征,分别如图 5、图 6 所示。

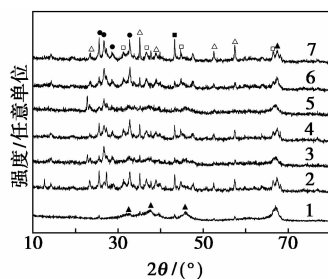


1—红外浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.01; 2—水浴 40℃ 浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.01; 3—红外浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.6; 4—水浴 40℃ 浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.6; 5—红外浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 2.8; 6—水浴 40℃ 浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 2.8

图 5 不同浸渍环境制备的不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量的催化剂的 TPR 图

由图 5 可以看出,各催化剂的高温还原峰峰温变化不是很大,但红外浸渍干燥制备的催化剂的低温还原峰峰温较水浴 40℃ 浸渍制备的催化剂有向低温方向偏移的趋势,这就说明,前者催化剂上活性组分与载体的相互作用较弱,因而在硫化过程中,也就可能有机会形成更多的活性相结构,进而催化剂的活性也就较高。

由图 6 可以看出, 2θ 为 33、37.5、46、67° 处的衍射峰归属为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰, 2θ 为 14.5、23.5、35.2、39.0、52.5° 和 57.5° 处衍射峰归属为 MoO<sub>3</sub> 的特征衍射峰, 2θ 为 32、36.5、45° 和 66.5° 处的衍射峰归属为 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的特征衍射峰, 2θ 为 44°



●—NiMoO<sub>4</sub>; ■—NiO; □—NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; ▲—MoO<sub>3</sub>; △— $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

1—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体; 2—红外浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.01; 3—水浴 40℃ 浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.01; 4—红外浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.6; 5—水浴 40℃ 浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 0.6; 6—红外浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 2.8; 7—水浴 40℃ 浸渍, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Mo 摩尔比 = 2.8

图 6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体及不同浸渍环境制备的不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量的催化剂的 XRD 图

处的衍射峰归属于 NiO 的特征衍射峰,  $2\theta$  为 25.5°、26.6°、28.8° 和 32.9° 处的衍射峰归属为 NiMoO<sub>4</sub> 的特征衍射峰。

对比 0.01 hw 和 0.01 sy、0.6 hw 和 0.6 sy 可以发现, sy 制备的催化剂中几乎没有 NiO 和 MoO<sub>3</sub> 衍射峰, 说明 Ni、Mo 在催化剂表面太过分散, 而 NiMoO<sub>4</sub> 的特征衍射峰也不如 hw 制备的催化剂明显, 这说明 hw 制备的催化剂中 Ni 与 Mo 相互作用较强, 形成了较多的 NiMoO<sub>4</sub> 相, 这是 hw 制备催化剂活性较高的一个原因。对比 2.8 hw 与 2.8 sy, 2.8 sy 中的 NiO 和 MoO<sub>3</sub> 衍射峰比 2.8 hw 明显要强, 也说明 Ni、Mo 的相互作用后者要强, 继而 NiMoO<sub>4</sub> 结构也是 2.8 hw 较多, 而且 TPR 图中 2.8 sy 的还原峰峰温要高于 2.8 hw, 结果是 2.8 hw 的催化剂活性相结构较多, 也较容易硫化, 因而活性也较高。

### 3 结论

(1) 280℃ 反应温度下, 催化剂中 NiO 质量分数以 2.5% ~ 3.4% 为宜, MoO<sub>3</sub> 质量分数以 14.4% ~ 21.6% 为宜; 不同反应温度下, 噻吩转化与 Ni/Mo 摩尔比的变化关系不同, 较高反应温度 (280 ~ 320℃) 下, 最佳 Ni/Mo 摩尔比为 0.27, 而较低反应温度 (160 ~ 240℃) 下, 最佳 Ni/Mo 摩尔比为 0.68。

(2) TPR 与 XRD 表征分析表明, 较高反应温度下, NiMo 催化剂主要以 Ni、Mo 相协同作用为主, 而较低反应温度下, 主要以 NiMo 复合相为主。

(3) 考察不同浸渍方式制备的 NiMo 催化剂低温 200℃ 加氢脱噻吩活性发现, 红外浸渍制备的催化剂较好。TPR 与 XRD 表征结果表明, 红外浸渍制备的催化剂中的沉积相更易还原, NiMo 复合相也较多。

### 参考文献

- [1] 刘笑, 高静洁, 罗辉. FCC 汽油加氢脱硫反应过程及其催化剂研究进展[J]. 当代化工, 2011, 40(3): 276-280.
- [2] Kaufmann T G, Kaldor G, Stuntz F, *et al.* Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels [J]. Catalysis Today, 2000, 62(1): 77-90.
- [3] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 41(1/2): 207-238.
- [4] Miller J T, Reagan W J, Kaduk J A, *et al.* Selective hydrodesulfurization of FCC naphtha with supported MoS<sub>2</sub> catalysts: The role of cobalt [J]. Journal of Catalysis, 2000, 139(1): 123-131.
- [5] 秦小虎, 黄磊, 赵乐平, 等. FRS 全馏分 FCC 汽油加氢脱硫技术开发及工业应用 [J]. 当代化工, 2007, 36(1): 37-39.
- [6] 殷长龙, 夏道宏. 催化裂化汽油中类型硫含量分布 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(3): 256-258.
- [7] 山红红, 李春义, 赵博艺, 等. FCC 汽油中硫分布和催化脱硫研究 [J]. 石油大学学报: 自然科学版, 2001, 25(6): 78-83.
- [8] 顾忠华. Au-Pd 双金属加氢脱硫催化剂的制备、特点及载体的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2006.
- [9] 徐国锋. FCC 轻汽油选择性加氢脱二烯脱硫醇催化剂的研究 [D]. 北京: 中国石油大学 (北京), 2012.
- [10] 邓凡锋. 低温选择加氢脱硫醚催化剂的研究 [D]. 北京: 中国石油大学 (北京), 2013.
- [11] 王锦业, 李大东, 石亚华, 等. Ni 含量及预硫化对 NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上噻吩加氢脱硫反应活性的影响 [J]. 催化学报, 2002, 23(2): 153-156.
- [12] Jose Escobar, Maria C Barrera, Jose A Toledo, *et al.* Effect of ethylene glycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts; Part I. Materials preparation and characterization [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 88(3/4): 564-575.
- [13] 周同那, 尹海亮, 刘云骥, 等. 磷含量对 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂活性结构的影响 [J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1): 69-74.
- [14] Peter Priece, David Kubička, Libor Čapek, *et al.* The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts [J]. Applied Catalysis A: 2011, 397(1/2): 127-137.
- [15] Lai W, Pang L Q, Zheng J B, *et al.* Efficient one pot synthesis of mesoporous NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dibenzothiophene hydrodesulfurization [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 110: 8-16.
- [16] 刘芳. 二苯并噻吩加氢脱硫催化剂 NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiMo/AC 的对比研究 [J]. 周口师范学院学报, 2012, 29(5): 66-70. ■