

催化裂化汽油加氢脱硫负载型催化剂的研究进展

党迎喜^{1,2}, 沈 健¹, 程丽华², 邓益强², 王寒露², 王 雷¹

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 广东石油化工学院 化学工程学院, 广东 茂名 525000)

摘 要: 从活性组分、载体及改性方法等方面综述了近十年来国内外催化裂化汽油(FCC)加氢脱硫负载型催化剂的研究进展,指出该领域的发展趋势在于通过催化剂改性或开发新型催化材料来合理匹配催化剂加氢脱硫功能和酸催化功能,使之既具有较高的脱硫活性又能减少由于烯烃饱和造成的辛烷值损失等问题。

关键词: FCC 汽油; 加氢脱硫; 酸催化; 负载型催化剂

中图分类号: TE624.4⁺1

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1006-396X.2016.05.001

The Research Progress of Catalytic Cracking Gasoline Hydrodesulfurization Supported Catalysts

Dang Yingxi^{1,2}, Shen Jian¹, Cheng Lihua², Deng Yiqiang², Wang Hanlu², Wang Lei¹

(1. College of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning 113001, China;

2. College of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming Guangdong 525000, China)

Abstract: This review focused on the development of supported catalysts for deep hydrodesulfurization of gasoline in recent decades from aspects of active components, carriers, modified methods and so on. Desulfurization effects and the corresponding problems of catalysts were also analyzed. It was pointed out that matching hydrodesulfurization catalyst function and acid catalytic function to minimize sulfur content and octane number loss due to saturation of olefins by modifying or developing new catalytic materials was the main challenge and research trend in this field.

Keywords: FCC gasoline; Hydrodesulfurization; Acid catalysis; Supported catalyst

随着环保意识增强,世界各国车用汽油硫含量标准日趋严格,汽油正向着低硫化甚至超低硫方向发展。我国 FCC 汽油占了商品汽油调合组分的 80% 以上,也是车用汽油中绝大部分烯烃及 90% 以上硫的来源,成品汽油的深度脱硫实际上就是 FCC 汽油的深度脱硫。FCC 汽油中硫的存在形态主要是硫醇类、二硫化物、硫醚类、苯硫酚类、噻吩类、四氢噻吩类及苯并噻吩。其中大部分硫来源于 100 ℃ 以上汽油重馏分中,约 90% 是噻吩类硫化物^[1]。故噻吩类硫的脱除对于整个汽油的脱硫工艺来说至关重要。

加氢工艺是现今较成熟的汽油脱硫工艺,也是最直接最为有效的脱硫手段,在工业生产中得到了

广泛应用。负载型催化剂由于活性组分可以高度分散在载体上,且载体本身具有吸附硫的作用,使得此类催化剂不仅具有高催化活性,且活性组分不易流失,容易分离回收并循环利用,因此广受青睐。本文从负载型催化剂活性组分、载体和催化剂改性等方面对近年来 FCC 汽油加氢脱硫(HDS)催化剂中的负载型催化剂研究做了详细的阐述,对主要催化剂的脱硫效果及存在的问题进行了讨论,并对 HDS 催化剂的发展方向提出了几点建议。

1 催化剂活性组分

常规的加氢反应尽管能有效地降低汽油中的硫含量,但同时存在烯烃、芳烃饱和而使汽油辛烷值降

收稿日期:2016-09-28 修回日期:2016-10-04

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(21403038);广东省公益研究与能力建设项目(2014A010105051);茂名市科技计划项目(201525)。

作者简介:党迎喜(1989-),女,硕士研究生,从事 MFI 型分子筛的制备及应用研究;E-mail:1179666832@qq.com。

通信联系人:程丽华(1965-),女,硕士,教授,从事石油化工污水控制及清洁生产方面研究;E-mail:chenglihua65@139.com。

低的问题。如何在降低汽油硫含量的同时尽量减少烯烃饱和、保持辛烷值是清洁汽油燃料生产所面临的重要问题,而这取决于催化剂的选择性,因此高选择性加氢脱硫催化剂的开发研究成为热点。

1.1 过渡金属硫化物

常规加氢脱硫催化剂的活性相通常是过渡金属硫化物,常以 Mo、W 为活性组分, Ni、Co 为助剂,两者间存在着协同作用,几乎所有的 HDS 催化剂都由二元或多元活性组分组合而成。其中最常用的是 Co-Mo-S 和 Ni-Mo-S 催化剂。

一般认为 Co-Mo-S 结构的加氢脱硫活性中心有两类,分别称为 I 型和 II 型中心,前者是 Co-Mo-S 型结构中载体发生较强相互作用的部分,而后的活性较高,是 Co-Mo-S 型结构中没有与载体发生相互作用的部分^[2]。也有研究^[3]认为该结构类似于 MoS₂ 的片状微晶结构, Co 原子位于 MoS₂ 的边缘, Co-Mo-S 型结构的加氢脱硫活性中心在 MoS₂ 的边缘,而 Ni-Mo-S 微晶具有切角的六边形结构, Ni 原子位于 MoS₂ 的含硫边缘,在加氢脱硫中起主要作用的也许是助剂原子(如 Co 和 Ni 等)所在的突出的边缘,而不是以前认为的硫缺陷。S. L. González-Cortés 等^[4]也证实了这一观点。

Co(Ni)Mo(W)S 的加氢脱硫活性随着“金属-S”键能呈火山曲线变化,合适的“金属-S”键能是提高催化剂加氢脱硫活性的一个关键措施。同样 FCC 汽油烯烃的加氢活性也与“金属-S”的键能之间存在着类似关系。A. Daudin 等^[5]考察了无载体硫化物催化剂 FeS、Ni₃S₂、PdS、Co₉S₈、Rh₂S₃、RuS₂、PtS 和 MoS₂ 对于模型 FCC 汽油烯烃的催化活性。结果发现,在经过焙烧后的“金属-S”与模型烯烃加氢活性之间存在着火山曲线关系,其中 Rh₂S₃ 的中间“金属-S”键能达 119 kJ/mol,对应着最高的烯烃加氢活性,并结合 E(MS)和 BEP 形成机理的微型动力学模型对此曲线进行解释,认为火山峰与表面具有最大的化学差异的区域相对应。此外,“金属-S”键能还受到助剂的调制作用,不同助剂调制作用不同, M. Toba^[6]比较了 NiMo/Al₂O₃ 和 CoMo/Al₂O₃ 在 FCC 重馏分汽油中催化活性后发现,两者均有较高的 HDS 活性,但 NiMo/Al₂O₃ 具有更高的烯烃加氢活性,故 CoMo/Al₂O₃ 是更合适选择性 HDS 催化剂,很快 M. Badawi^[7]便在实验中证实这一观点。

除了 Mo 和 W 之外,第 VIII 族二排过渡金属(如 Ru、Rh)的硫化物也是加氢活性非常高的催化剂,但是因贵金属的使用增加了成本而未能广泛应用。

1.2 非硫化物金属

从绿色化学及节约成本两个角度考虑,开发代替硫化物催化剂的新型加氢精制催化剂以减少开工时硫化物和再生时产生 SO_x 引起的环境污染及贵金属使用带来的成本刻不容缓。基于此考虑, Z. Liu 等^[8]提出了“nanometer-catalyst”技术(设计过程见图 1),原理是由限制贵金属扩散的基底以及防止基底扩散的分隔物质组成,因为能保持贵金属成纳米颗粒状,增加了有效使用率,从而减少了使用量。此外,也有人提出利用高效性、环保性及经济性为一体的非硫化物金属催化剂如过渡金属磷化物、氮化物、碳化物等具有“类贵金属”晶体结构的新型催化材料来代替传统硫化物催化剂的构想,并取得了一定的实践进展,如 Q. Cheng^[9]就将 Ni₂P/SiO₂ 用于汽油的 HDS 中,并用离子液体[BMIM][Tf₂N]对其进行包裹改性,结果该催化剂表现出很高的活性剂 HDS 选择性。

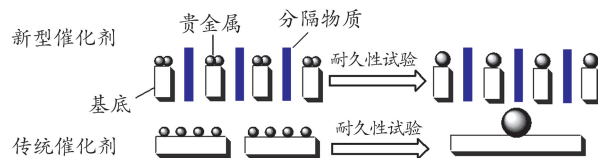


图 1 避免贵金属烧结的催化剂设计新技术

Fig.1 The new catalyst design technique about restraining sintering of the noble metal

与过渡金属硫化物的层状结构不同,金属磷化物具有各向异性的三棱柱状结构, P 原子位于三棱柱的中心,使得表面金属原子能够更好地暴露给反应物^[10]。MoP、VP、NbP、TaP 中的 P 原子独立存在于三棱柱结构的中心(见图 2), WP、CrP、MnP、FeP 中的 P 原子呈线形排列,而 NiP 中的 P 原子则成对出现^[10-11]。磷化物中 NiP 的 HDS 活性相对较大,这是由于其对 S 原子具有很好的耐受性,而且 Ni₂P 在表面与 S 原子生成了 NiP_xS_y 相^[10-11],促进了反应的进行。作为新型催化材料,过渡金属磷化物兼具高活性、高稳定性和抗硫中毒性能,有望成为新一代燃料油加氢精制的工业催化剂,但也存在一定的不足,如较小的表面积和较高的还原温度等,这些缺点也许会浪费更多的材料,从而导致催化剂分散度和 HDS 活性的降低,因此高分散、高活性的负载型金属磷化物的制备将是下一步努力的方向。

除磷化物之外 Mo、W 的碳化物和氮化物也是近年研究的热点,它们在加氢脱硫反应中表现出较高的活性,介于金属硫化物和磷化物之间,但稳定性较差,原因是在 H₂S 和 H₂ 气氛中较易硫化失活,且不易再生,这是限制其使用的一个重要原因^[12-13],过渡金属硼化物作为燃料油加氢催化剂的研究也已出

现,它们也许能给研究工作者带来新的选择与机遇。

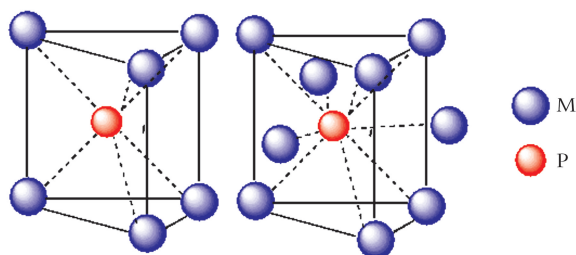


图2 磷化物的三棱柱和十四面体结构示意图

Fig.2 Schematic of triangular prism and tetrakaidecahedral structures in phosphide

目前非硫化物催化剂还仅限于柴油加氢脱硫应用,而在汽油中的研究和应用较少,原因可以从两者的有机组成、处理目标、催化剂的结构及催化机理等角度来分析。对柴油而言,加氢精制的主要任务是脱硫及脱氮,难点在于 DBT 及 4, 6-DMDBT 类大分子含硫化合物的脱除,空间位阻的降低,而这两种模型化合物在非硫化物金属催化剂上的 HDS、HDN 与金属硫化物类似^[14],存在着直接和间接两种脱硫途径,故可以借鉴,降低研究难度;汽油深度脱硫的关键是深度脱硫的同时要保持辛烷值,避免汽油收率下降,因此非硫化物催化剂在汽油精制中的应用难点在于催化剂的选择性而不是脱硫深度^[15]。与金属硫化物的层状结构不同,金属磷化物具有各向异性的三棱柱状结构,P 原子位于三棱柱的中心^[10],金属碳化物和氮化物的碳原子和氮原子的半径较小,位于晶格的间隙,与金属形成“间充性合金”^[16],这些独特的结构使其具有更多不同于金属硫化物的特性,如更多的物相,从而使深度脱硫及辛烷值的保持功能变得更为复杂。此外,还有学者^[12-13]认为 MoC/Al₂O₃ 和 MoN/Al₂O₃ 很容易在噻吩和 H₂ 的混合气氛中硫化失活,这是限制其在汽油脱硫中应用的一个重要原因,当然,原因还有很多,有待于进一步探索与研究。

2 载体

传统的加氢脱硫催化剂载体是 γ -Al₂O₃,其特殊的多孔结构、较高的力学性能、较好的再生能力以及经济性使其成为 HDS 催化剂的最常用的载体,但分散的孔道分布和较小(<5 nm)的孔径、与金属活性组分的作用力较强、不易分离等缺点使其越来越不能满足脱硫的要求。

近年来研究者陆续找到了比 Al₂O₃ 具有更高活性的 TiO₂ 和 ZrO₂,研究发现,TiO₂ 和 ZrO₂ 负载的 MoS₂ 催化剂的加氢脱硫活性是 Al₂O₃ 负载的 3~5 倍,并将此高活性归因于金属与载体间作用力

的不同^[17]。而 L. Coulier^[18] 则认为真正的原因可能是 TiO₂ 自身具有协同作用或 TiO₂ 部分硫化形成 Ti³⁺,且硫化钛物种和 Co、Ni 一样对 MoS₂ 起到助剂作用,从而提高了噻吩的脱硫活性及加氢选择性。活性组分通常为酸性氧化物,按酸碱反应理论碱性载体可使酸性活性组分更加分散,可防止结焦,T. Klicpera^[19] 发现以 MgO 为载体的加氢脱硫催化剂的噻吩 HDS 活性是以 Al₂O₃ 载体的催化剂 1.5~2.3 倍,但 MgO 遇水易发生溃散。活性炭也是一种高比表面积的载体,活性组分能够很好地分散到载体上。有学者^[20]发现 RhSX/C 是 RhSX/Al₂O₃ 噻吩 HDS 活性的 4.4 倍,但活性炭孔径较小易积炭失活,S. H. I. Guojun 等^[21]为克服这一缺点,制备了更大孔径、更大比表面积及孔道体积的介孔炭(CMC-1),并与 Co-Mo/AC(活性炭)及 Co-Mo/Al₂O₃ 的噻吩的 HDS 活性作比较,结果发现 Co-Mo/CMC-1 的活性远远高于另外两个,且 493 K 反应温度下的噻吩的转化率超过了 95%,比 553 K 下 Co-Mo/Al₂O₃ 的还要高许多。

众多载体材料中,分子筛具有无与伦比的独特性能,其除了具有高比表面积、孔道规整外还具有较强的酸性,可进行脱铝补硅反应,调节自身酸性酸量,有利于中强酸催化引起的异构化、脱烷基和裂化反应的进行,从而有利于辛烷值(RON)的保持。W. Y. Gao^[22]以铝硅酸盐和沸石作为催化剂载体负载 Co-Mo-Ni,结果发现,FCC 汽油的硫从 1 200 $\mu\text{g/g}$ 降到 115 $\mu\text{g/g}$,烯烃含量从 44.2% 降到 20.5%,RON 仅损失 0.5 个单位,催化剂能稳定运行 2 000 h。赵乐平^[23]考察了催化裂化汽油中的硫化物和相应模型硫化物在 ZSM-5 催化剂上的催化转化性能,结果表明,FCC 汽油硫化物总转化率为 86.3%,其中硫醚和四氢噻吩的转化率都达到 100%,硫醇、噻吩、烷基噻吩和苯并噻吩的转化率分别为 96.6%、78.8%、85.8% 和 81.4%。G. M. Dhar^[24]发现在 CoMo/SBA-15(Co 质量分数为 3%,Mo 质量分数为 8%)上的噻吩的 HDS 活性最高是相应 CoMo/ γ -Al₂O₃ 的 2.0~2.5 倍,并指出 SBA-15 属于介孔 SiO₂,就与 Mo 物种的作用力及催化活性来讲是不同于无定形 SiO₂。

FCC 汽油在 HDS 过程中直链烯烃异构化成支链烯烃的反应有利于产品油辛烷值的恢复,但在传统 HDS 催化剂 Co-Mo/ γ -Al₂O₃ 上这种反应几乎不会发生,故找到一种既有高效的脱硫活性又具有良好的异构化性能的催化剂一直是大家探讨的问题。G. Shi^[25]研究了 CoMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂及 SiO₂、MCM-41、SBA-15 分子筛负载的 Co-Mo 和 Ni-Mo

催化剂在加氢脱硫条件下烯烃的骨架异构化反应,发现除 Co-Mo/ γ - Al_2O_3 催化剂外,其他催化剂都具有较高的噻吩加氢脱硫和烯烃骨架异构化活性,能降低深度加氢脱硫时因烯烃饱和造成的辛烷值损失,而且还发现 Co-MCM-41 和 Co/Co-MCM-41 与 Co/MCM-41 相比具有更强的酸性,随后将 Co/Co-MCM-41 与 Co-Mo/ γ - Al_2O_3 结合分步用于模型汽油的 HDS 过程中后发现,不仅脱除了大部分硫而且还将大部分 1-己烯转化成了支链己烷,从而避免了辛烷值的损失。为了调查 Si/Al 比对于 MCM-41 性能的影响,F. J. Méndez^[26]合成了一系列 NiMo/Al-MCM-41,发现在反应 180 min 后噻吩的转化率 NiMo/(Si/Al)-MCM-41 (40) > Ni Mo/(Si/Al)-MCM-41 (20) > NiMo/Si-MCM-41。而传统的 HDS 催化剂 NiMo/ Al_2O_3 的转化率与 NiMo/(Si/Al)-MCM-41(20)相当,并将其归因于两个方面:一是介孔载体表面 Al 的掺入导致了更多的“—OH”的产生,从而使活性相得到更好的分布,另一方面是由于金属与载体之间的作用力过强阻碍了 Ni、Mo 元素的还原,从而导致脱硫活性的降低。

纳米分子筛因其高的金属分散度、短的孔道及高比表面积、高效性等特点也成为人们研究的热点,最初被认为是微、介孔分子筛潜在的取代材料,但其在制备和反应过程中易发生堆积,且难于分离等缺点限制了其应用。随后便出现了性能更加优良的双功能载体材料介孔沸石,它不仅克服了微介孔分子筛的缺点,还实现了优势互补,发展潜力很大。Q. Huo^[27]合成了一种新型介孔 L 沸石(M-L),与普通的 L 沸石、Al-MSU-2 介孔分子筛及 Al_2O_3 相比,表现出更好的深度 HDS、芳构化、异构化及较好的辛烷保持性能。与介孔沸石类似的 3D 孔分子筛^[28-29]也已经被开发出来,且相继出现了各种形态的多级孔催化材料(纳米纤维,空心纳米球,纳米管等)^[29-30],但其在汽油脱硫中的应用还很少,有待于研究。

3 催化剂的改性

催化剂的改性主要有载体的改性及添加剂改性,接下来就这两种改性方法进行阐述。

3.1 载体的改性

3.1.1 复合改性 载体的改性主要是通过将金属氧化物、微孔分子筛及介孔分子筛进行二元或多元复合从而达到优势互补目标。

常见的复合氧化物是将 ZrO_2 、 SiO_2 及 TiO_2 与 Al_2O_3 进行复合得到的,该方法可以降低金属活性

组分与 Al_2O_3 之间的作用力,从而达到提高 HDS 催化活性的目的。李会芳等^[31]发现 TiO_2 - Al_2O_3 复合载体负载 Co、Mo 后催化剂的比表面积、孔容和平均孔径均随载体中 TiO_2 含量的增加而减小,总的酸中心强度和酸量有所增大,但变化量不大,加氢脱硫活性和选择性均增加。张铁珍等^[32]以 CoMoNi/ Al_2O_3 - SiO_2 为催化剂可将 FCC 汽油的总硫质量分数由 442.3 $\mu\text{g/g}$ 降低到 29.2 $\mu\text{g/g}$,辛烷值损失仅为 0.7 个单位,1 500 h 稳定性试验表明该催化剂具有良好的活性稳定性。碱性金属氧化物如 MgO 也可以与 Al_2O_3 进行复合改性^[33],复合后载体 B 酸性较单独使用时大大减弱,对抑制烯烃饱和的影响要远大于对加氢脱硫活性的影响,从而提高了加氢脱硫的选择性,但复合后比表面积和侧压强度远低于前两者。

为克服分子筛单独作载体时由于酸性较强引起的深度裂化及积炭失活,常将其与氧化铝混合作为载体使用,如陈治平等^[34]以 NiMo/ Al_2O_3 -HZSM-5 催化剂对 FCC 汽油(全馏分、轻馏分、重馏分)临氢改质过程的反应特性进行研究,实验结果表明,烯烃含量明显降低,而芳烃和异构烷烃含量增加,产品汽油的辛烷值基本保持不变。有研究者^[35]对常见的不同类型的分子筛对 Al_2O_3 的改性作用进行了比较,并依据对汽油 HDS 选择性促进作用的高低依次做了如下的排序,CoMo/Si-SBA-15- Al_2O_3 > CoMo/MCM-41- Al_2O_3 > Co-Mo/kaolin- Al_2O_3 > Co-Mo/Si-ZSM-5- Al_2O_3 ,其中 CoMo/Si-SBA-15- Al_2O_3 是所有改性当中选择性最高的,这可能是缘于较高的 Mo 硫化度及金属与载体间具有适度的作用力。微-介复合分子筛是近年来最常见的分子筛复合方式,除了能克服微孔分子筛的孔径小、大分子筛的扩散效应及易积炭的缺点外,还能改善介孔分子筛水热稳定性差的状况,从而大大地改善了催化性能。A. Duan 等^[36]发现 L-MCM-41 复合分子筛的活性高于单独使用沸石 L 和介孔分子筛 MCM-41。随后又合成了具有有序的多级孔道的 L-SBA-15 分子筛,并与载体 Al_2O_3 沸石 L、SBA-15 和 Al-SBA-15 在 FCC 汽油的 HDS 反应中的活性进行了比较。结果表明,L-SBA-15 具有很高的加氢脱硫、加氢异构化和芳构化性能,且较好的保持了辛烷值,并将其归因于其多级孔道和合适的酸性。

3.1.2 其它改性 除通过“复合”来改进载体性质外,杂原子掺杂、制备方法的改进等方法对载体性能提高的重要作用也应该引起重视。

为了改善一些介孔分子筛与活性物种的关系,增强其酸性,Al、Ti、Zr 等杂原子被用作改性手段。

G. M. Kumaran 等^[37]将 Mo、CoMo 和 NiMo 负载于不同 Si/Al 比的 Al-SBA-15 上,结果发现,Al 的掺入增加了 Mo 的分散度,从而增加了噻吩的 HDS 活性。姜琳琳^[38]将 Ti 掺杂到 MCM-41 的骨架中后,六边形孔道的分布没有发生改变,载体的酸性略有增强,比表面积和孔体积减小;催化剂的脱硫活性增强,并指出原因是骨架钛有助于抑制烯烃饱和,非骨架钛有助于提高加氢脱硫活性,二者具有协同作用。

通过改进载体制备方法以及改变载体的形状来改性的,如原位合成法制备的复合分子筛载体 ZSM-5/SAPO-11^[39],与机械混合和两种分子筛单独使用时相比具有更好的脱硫活性及产品的辛烷值,原因是此方法合成的复合分子筛仅有一种结构,具有更多的介孔和适度的酸性分布,这加速了物质的扩散及 B 酸和 L 酸的协同作用。B. Liu 等^[40]制备了蛋壳型 HDS 催化剂 CoMoS/ γ -Al₂O₃,该催化剂上的活性组分及活性位的数量与常规催化剂的并无不同,但 SEM(见图 3)显示两者的活性组分的分布不同,该催化剂上的 Co 和 Mo 的分布几乎一样,均分布在该催化剂颗粒的表层,而传统的 CoMoS/ γ -Al₂O₃ 上的 Co 和 Mo 则沿催化剂颗粒横截面分布较为均匀,评价结果表明,蛋壳催化剂能显著地缩短反应物的扩散路径,降低内部扩散抑制效应的作用,从而表现出更高 FCC 汽油的加氢脱硫活性和选择性。

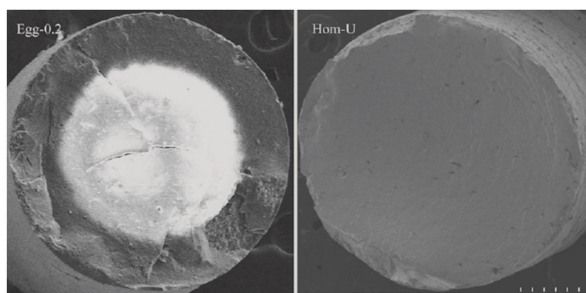


图3 Egg-0.2 与传统颗粒横截面上的 Co 与 Mo 的分布 (0.2 指蛋壳的厚度为 0.2 mm)

Fig.3 Co and Mo distributions of cross section of Egg-0.2 and Hom-U CoMoS/ γ -Al₂O₃ catalysts extrudates by EDS analysis

酸碱或蒸汽处理也是分子筛载体常用而且最近较热的改性的方法,这种方法用以获得更多更大的孔径、更高的表面积、更合适的载体的酸强度的多级孔分子筛,但此法目前尚处于研究阶段,其应用值得关注。

3.2 添加剂改性

添加剂主要分助剂和螯合剂两类,加氢脱硫催化剂中添加助剂,能使酸中心数目增加,表面性质和

热稳定性得到了改善。传统催化剂普遍地以 Ni、Co 作为助剂,利用它与活性组分的 Mo、W 的协同作用来提高 HDS 催化活性。除此之外,目前较常用的助剂为 P、V。

P 一般以磷酸的形式浸渍到载体上。经过升温处理,磷酸和载体 Al₂O₃ 发生强相互作用,生成无定形的磷酸铝,磷酸盐覆盖在 Al₂O₃ 载体的表面,减少了载体表面碱性位的数量,从而减弱了 Mo 和 W 的氧化物与载体的相互作用,有利于它们的硫化 and 生成活性更高的 II 型加氢脱硫活性中心。B. Dhandapani^[41]指出 P 能增大催化剂颗粒和比表面积,使催化剂的加氢脱硫、脱氮性能提高。V 一般均以氧化物形式存在于催化剂中,且分子中氧原子的数目影响着加氢脱硫活性,J. Long^[42]发现分子式中氧原子越少的 V 的氧化物与噻吩类硫化物的作用力越强,而且 VO 与噻吩间的强作用力能降低噻吩的活化能,从而促进了 HDS 反应的进行,含氧原子较多的 V₂O₅ 却无此功能。碱金属或碱土金属也是很好的助剂,它们能降低催化剂的酸性从而提高 HDS/HYDO 的选择性。柯明等^[43]向传统催化剂 CoMo/ γ -Al₂O₃ 中添加 Fe、K、Mg 金属助剂用于改性该催化剂,结果发现改性金属可在一定程度上调整 γ -Al₂O₃ 载体表面的性质,抑制烯烃加氢饱和度及提高加氢脱硫活性,且负载质量分数 0.5% 的 Fe 的 CoMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂可将汽油中的含硫质量分数降至 50 μ g/g 以下,辛烷值只损失 1~2 个单位,原因可能是与 Co 同为第 VIII 族元素的 Fe 与 Co-Mo 两种活性金属之间形成协同作用,从而影响活性金属与载体间强的相互作用,使催化剂表现出较佳的加氢脱硫活性。最近又出现了将与 Al 同族的 Ga 的氧化物与 Al₂O₃ 的复合对其改性的报道,并且效果良好^[44]。

更多还原螯合剂能和 Co 生成螯合物,延迟 Co 的硫化,避免生成热力学上稳定的 Co₉S₈ 物相,从而有利于 Co-Mo-S 活性中心的形成。常见的螯合剂有氨基乙酸、柠檬酸(CA)、乙二胺、乙二胺四乙酸等,其中 CA 因其成本低,无毒产物,易于操作和能形成稳定的配位化合物的水溶液而成为理想的选择。D. Qi 等^[45]用浸渍法合成了 CoMo/Beta-MCM-48,并加入 CA 作为螯合剂,实验发现 CA 的添加导致了 FCC 汽油 HDS 催化活性的增加,原因是促进了 Mo-CA 复合物的形成进而导致 MoS₂ 分散度的提高,形成了更多的 Co-Mo-S 活性相。X. Lin^[46]对 HZSM-5 进行有序的蒸汽和 CA 处理,进行改性后发现 CA 偏向于移除油蒸汽处理形成的骨架外 Al 物种,从而重新疏通因为蒸汽处理所导致

的骨架外 Al 物种堵塞的孔道,不仅可以降低酸性降低到一个合适的程度,而且可以增加 L/B 的比值,从而提高催化剂对芳烃的选择性、异构化反应的活性、催化剂的稳定性,避免了辛烷值的损失。

4 结论与展望

寻找新的更加高效的助剂及改性方法,对已有催化剂的孔径、酸度和酸强度进行调控,提高催化剂

对目标产物的选择性,解决固体酸催化剂易失活等问题将是今后加氢脱硫催化剂研究的一大重点;另外通过使用和开发高效、经济、稳定性好的催化新材料如纳米材料、高分子聚合物材料等也可解决现有催化剂所面临的选择性和稳定性等问题。相信通过各领域、多学科的合作,必将有大量新型催化剂载体投入使用并将汽油加氢脱硫技术提升到一个崭新的水平。

参 考 文 献

- [1] 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): 78-80.
Shan Honghong, Li Chunyi, Zhao Boyi, et al. Distribution of sulfur in FCC gasoline and desulfurization with catalytic cracking[J]. Journal of the University of Petroleum: Natural Science Edition, 2001, 25(6): 78-80.
- [2] Hinnemann B, Nørskov J K, Topsøe H. A density functional study of the chemical differences between type I and type II MoS₂-based structures in hydrotreating catalysts[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(6): 2245-53.
- [3] Topsøe H. The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 322(16): 3-8.
- [4] González-Cortés S L. Comparing the hydrodesulfurization reaction of thiophene on γ -Al₂O₃ supported CoMo, NiMo and NiW sulfide catalysts[J]. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2009, 97(1): 131-139.
- [5] Daudin A, Brunet S, Perot G, et al. Transformation of a model FCC gasoline olefin over transition monometallic sulfide catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2007, 248(1): 111-119.
- [6] Toba M, Miki Y, Kanda Y, et al. Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al₂O₃ sulfide catalyst[J]. Catalysis Today, 2005, 104(1): 64-69.
- [7] Badawi M, Vivier L, Duprez D. Kinetic study of olefin hydrogenation on hydrotreating catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 320(1): 34-39.
- [8] Liu Z, Zhang L, Jiang J, et al. Advancement of hydro-desulfurization catalyst and discussion of its application in coal tar [J]. Chemical Engineering and Science, 2013, 3(1): 36-46.
- [9] Cheng Q, Xu S, Wang X, et al. Ionic liquid-coated nickel phosphide catalysts for selective hydrodesulfurization[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(2): 228-232.
- [10] Oyama S T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides[J]. Journal of Catalysis, 2003, 216(1): 343-352.
- [11] Shu Y, Lee Y K, Oyama S T. Structure-sensitivity of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over silica-supported nickel phosphide catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2005, 236(1): 112-121.
- [12] Wu W, Wu Z, Feng Z, et al. Adsorption and reaction of thiophene and H₂S on Mo₂C/Al₂O₃ catalyst studied by in situ FT-IR spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(24): 5596-5602.
- [13] Wu Z, Li C, Wei Z, et al. FT-IR spectroscopic studies of thiophene adsorption and reactions on Mo₂N/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(5): 979-987.
- [14] Bataille F, Lemberton J L, Michaud P, et al. Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism[J]. Journal of Catalysis, 2000, 191(2): 409-422.
- [15] 朱全力, 赵旭涛, 赵振兴, 等. 利用正己烷制备负载型碳化钼催化剂及其加氢脱硫活性[J]. 催化学报, 2005, 26(12): 1047-1052.
Zhu Quanli, Zhao Xutao, Zhao Zhenxing, et al. Preparation of supported molybdenum carbide catalyst using *n*-hexane and hydrodesulfurization activity[J]. Journal of Chinese Catalysis, 2005, 26(12): 1047-1052.
- [16] Furimsky E. Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing[J]. Applied Catalysis A General, 2003, 240(1-2): 1-28.
- [17] Ramirez J, Cedeño L, Busca G. The role of titania support in Mo-based hydrodesulfurization catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1999, 184(1): 59-67.

- [18] Coulier L, Van Veen J A R, Niemantsverdriet J W. TiO_2 -supported Mo model catalysts: Ti as promoter for thiophene HDS[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 79(1-4): 149-155.
- [19] Klicpera T, Zdražil M. Preparation of high-activity MgO-supported Co - Mo and Ni - Mo sulfide hydrodesulfurization catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 206(2): 314-320.
- [20] Kaluza L, Vit Z, Zdražil M. Support effect in the hydrodesulfurization of thiophene over rhodium sulfide[J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2010, 101(1): 63-72.
- [21] Guojun S H I, Yu Z, HUANG Y, et al. Mesoporous carbon supported Co-Mo and Ni-Mo catalysts for hydrodesulfurization[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(8): 961-964.
- [22] Gao W Y, Ren L G, Zhang X L, et al. The preparation and application of a novel catalyst for gasoline hydrodesulfurization[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2014, 32(9): 1087-1094.
- [23] 赵乐平, 方向晨, 胡永康, 等. FCC 汽油硫化物在 ZSM-5 催化剂上的加氢脱硫路径[J]. *石油学报(石油加工)*, 2008, 24(2): 141-145.
Zhao Leping, Fang Xiangchen, Hu Yongkang, et al. The hydrodesulfurization path of FCC gasoline sulfides on ZSM-5 catalyst[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2008, 24(2): 141-145.
- [24] Dhar G M, Kumaran G M, Kumar M, et al. Physico-chemical characterization and catalysis on SBA-15 supported molybdenum hydrotreating catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2005, 99(3): 309-314.
- [25] Shi G, Shen J. Skeletal isomerization of 1-hexene over sulfided Co/Co-MCM-41 catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 23(1): 320-326.
- [26] Méndez F J, Bastardo-González E, Betancourt P, et al. NiMo/MCM-41 catalysts for the hydrotreatment of polychlorinated biphenyls[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 143(1): 93-100.
- [27] Huo Q, Dou T, Zhao Z, et al. Synthesis and application of a novel mesoporous zeolite L in the catalyst for the HDS of FCC gasoline[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 381(1): 101-108.
- [28] Chen L H, Li X Y, Tian G, et al. Highly stable and reusable multimodal zeolite TS-1 based catalysts with hierarchically interconnected three-level micro-meso-macroporous structure[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(47): 11156-11161.
- [29] Liu J, Jiang G, Liu Y, et al. Hierarchical macro-meso-microporous ZSM-5 zeolite hollow fibers with highly efficient catalytic cracking capability[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1-6.
- [30] Zhang J, Wang G, Jin F, et al. Fabrication of hollow spheres by dry-gel conversion and its application in the selective hydrodesulfurization of FCC gasoline[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 396(15): 112-119.
- [31] 李会芳, 侯凯湖. 选择性加氢脱硫催化剂 Co-Mo/ TiO_2 - Al_2O_3 的制备与表征[J]. *西安石油大学学报: 自然科学版*, 2008, 23(4): 62-65.
Li Huifang, Hou Kaihu. Preparation and characterization of Co-Mo/ TiO_2 - Al_2O_3 catalyst for selective hydrodesulfurization[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition*, 2008, 23(4): 62-65.
- [32] 贾云刚, 张铁珍, 孙宏宇, 等. FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂的研制及性能评价[J]. *石油炼制与化工*, 2010, 33(7): 34-37.
Jia Yungang, Zhang Tiezhen, Sun Hongyu. Preparation and performance evaluation of selective hydrodesulfurization catalyst for FCC gasoline[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2010, 33(7): 34-37.
- [33] 韩新竹, 达建文, 徐兴忠, 等. 制备因素对催化裂化汽油加氢脱硫催化剂性能的影响[J]. *石油与天然气化工*, 2005, 34(2): 105-108.
Han Xinzh, Da Jianwen, Xu Xingzhong, et al. The influence of prepared factors on catalyst reactivity of hydrodesulfurization catalyst for FCC gasoline[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2005, 34(2): 105-108.
- [34] 陈治平, 徐建, 石冈, 等. 催化裂化汽油临氢异构化/芳构化改质过程的反应特性[J]. *化工学报*, 2014, 65(7): 2751-2760.
Chen Zhiping, Xu Jian, Shi Gang, et al. Hydroisomerization and aromatization hydro-upgrading behavior of fluid catalytic cracking gasoline[J]. *CIESC Journal*, 2014, 65(7): 2751-2760.
- [35] Fan Y, Shi G, Liu H, et al. Selectivity enhancement of Co-Mo/ Al_2O_3 FCC gasoline hydrodesulfurization catalysts via incorporation of mesoporous Si-SBA-15[J]. *Fuel*, 2011, 90(5): 1717-1722.
- [36] Li T, Duan A, Zhao Z, et al. Synthesis of ordered hierarchically porous L-SBA-15 material and its hydro-upgrading performance for FCC gasoline[J]. *Fuel*, 2014, 117(2): 974-980.
- [37] Kumaran G M, Garg S, Soni K, et al. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts: I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 305

- (2): 123-129.
- [38] 姜琳琳, 龙化云, 靳凤英, 等. Ti-MCM-41 在全馏分 FCC 汽油改质中的催化性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(10): 5-10.
- Jiang Linlin, Long Huayun, Jin Fengying, et al. Study on the catalytic performance of Ti-MCM-41 in full range FCC gasoline upgrading[J]. China Petroleum Processing Petrochemical Technology, 2012, 43(10): 5-10.
- [39] Zhang Q, Li C, Xu S, et al. Synthesis of a ZSM-5 (core)/SAPO-5 (shell) composite and its application in FCC[J]. Journal of Porous Materials, 2013, 20(1): 171-176.
- [40] Liu B, Chai Y, Wang Y, et al. Weakening internal diffusion effect in selective hydrodesulfurization of FCC gasoline by novel designed eggshell CoMoS/Al₂O₃ catalysts[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2012, 21(2): 194-199.
- [41] Dhandapani B, Ramanathan S, Yu C C, et al. Synthesis, characterization, and reactivity studies of supported Mo₂C with phosphorus additive[J]. Journal of Catalysis, 1998, 176(1): 61-67.
- [42] Long J, Zhu Y, Liu Y, et al. Effects of vanadium oxidation number on desulfurization performance of FCC catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 282(1): 295-301.
- [43] 柯明, 王雪颖, 张振全, 等. FCC 汽油选择加氢脱硫催化剂的研制及其性能评价[J]. 石油化工, 2011, 40(2): 133-139.
- Ke Ming, Wang Xueying, Zhang Zhenquan, et al. Preparation and performance evaluation of hydrodesulfurization catalyst for FCC gasoline[J]. Petrochemical Technology, 2011, 40(2): 133-139.
- [44] de León J N D. Binary γ -Al₂O₃- α -Ga₂O₃ as supports of NiW catalysts for hydrocarbon sulfur removal[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181(2): 524-533.
- [45] Qi D, Duan A, Zhao Z, et al. Catalytic performance and sulfidation behaviors of CoMo/Beta-MCM-48 catalysts prepared with citric acid for FCC gasoline hydrougrading[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22(1): 127-135.
- [46] Lin X, Fan Y, Liu Z, et al. A novel method for enhancing on-stream stability of fluid catalytic cracking (FCC) gasoline hydro-upgrading catalyst: Post-treatment of HZSM-5 zeolite by combined steaming and citric acid leaching[J]. Catalysis today, 2007, 125(3): 185-191.

(编辑 闫玉玲)