

FCC 汽油选择性 HDS 催化剂的原位红外光谱研究

张景成¹, 殷文奎¹, 商红岩^{1*}, 魏飞², 刘晨光¹

(1. 中国石油大学、化学化工学院 重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 山东 东营, 257061;

2. 清华大学 化学工程系, 北京, 100084)

摘要: 采用器外预硫化法制备了碳纳米管 (CNT) 负载的硫化态 Co-Mo-S 选择性加氢脱硫催化剂. 应用原位红外技术 (*in-situ* IR) 对选择性加氢脱硫催化剂 (Co-Mo-S/CNT) 的表面吸附烯烃特性和 HDS 过程进行了动态研究. 原位红外光谱数据表明: 1-辛烯在 Co-Mo-S/CNT 催化剂表面很容易发生加氢饱和, 150 °C 时完全反应; 二异丁烯较难加氢, 340 °C 下归属于 =C-H 伸缩振动吸收峰的 3 081 cm⁻¹ 特征峰依然很明显; 噻吩的特征峰在 280 °C 左右完全消失, Co-Mo-S/CNT 催化剂对二异丁烯和噻吩具有很高的选择性 HDS 活性, 噻吩和二异丁烯在 Co-Mo-S/CNT 催化剂上的吸附发生在不同的活性位上, 不存在相互影响.

关键词: *in-situ* IR; HDS; 碳纳米管; 噻吩; FCC 汽油

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

催化裂化汽油 (FCC) 占我国汽油总量的 80% 以上, 是汽油中硫和烯烃的主要来源. 与国外的汽油相比, 我国车用汽油具有高硫、高烯烃的特点^[1], 采用传统加氢精制方法在脱硫的同时必然伴随烯烃的大量饱和, 导致汽油辛烷值急剧下降. 选择性加氢脱硫 (HDS, hydrodesulphurization) 从提高加氢催化剂的选择性、优化工艺条件出发, 在大量脱除汽油含硫化合物的同时, 尽量减少高辛烷值烯烃组分的饱和, 从而达到减少催化裂化汽油脱硫过程中辛烷值损失的目的. 这就要求选择性加氢脱硫催化剂具备高的 HDS 活性、低的烯烃饱和活性和低的芳烃饱和活性的特征^[2, 3].

碳纳米管 (carbon nanotube, CNT) 是近年来引起高度兴趣的一类新奇纳米碳素材料, 兼具独特的类石墨结构的管壁、纳米级的孔隙、大的比表面积、以及高的机械强度和电导率, 比常规的一些催化剂载体更具特点^[4~11]. 初步研究表明, 碳纳米管负载的 Co-Mo 加氢脱硫催化剂 (Co-Mo/CNT) 的加氢脱硫活性和选择性明显高于活性炭负载的 Co-Mo 加氢脱硫催化剂 (Co-Mo/AC) 和 γ -Al₂O₃ 负载的 Co-Mo 加氢脱硫催化剂 (Co-Mo/ γ -Al₂O₃)^[12~14], 碳纳米管负载的催化体系呈现的特性值得作深入的研究.

原位红外光谱技术 (*in-situ* IR) 是研究表面吸附态、表面反应过程和反应机理的重要手段^[15, 16], 可以获得催化作用机理方面的信息. 本论文采用原位红外技术, 在程序升温原位红外装置上分别动态研究了碳纳米管负载的硫化态 Co-Mo 加氢催化剂 (Co-Mo-S/CNT) 表面吸附 1-辛烯、二异丁烯、噻吩、二异丁烯-噻吩 HDS 反应过程, 以期得到一些有价值的信息.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

碳纳米管由清华大学碳纳米材料研究中心提供. 采用等体积浸渍法制备催化剂, 先浸渍活性组份 Mo (前躯体为钼酸铵, AR), 在 393 K 下干燥 12 h; 然后浸渍第二组份 Co (硝酸钴, CP), 在 393 K 下干燥 12 h, 最后, 在 N₂ 保护下 773 K 下焙烧 4 h 得到氧化态催化剂. 理论计算的 MoO₃ 负载量为 10%, Co/Mo 原子比 = 0.4. 碳纳米管负载的硫化态 Co-Mo 催化剂采用器外预硫化法参照文献^[17]制备, 预硫化剂中的含硫成分组成为硫磺: 二硫化四乙基秋兰姆: 二甲亚砷 = 6: 2: 2. 制备器外预硫化催化剂的工艺条件为: 硫化剂反应温度 160 °C, 浸渍温度 160 °C, 浸渍时间 4 h, 300 °C 氮气热处

收稿日期: 2007-05-28; 修回日期: 2007-08-06.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (973) (2004CB217807).

作者简介: 张景成, 男, 生于 1982 年, 博士生.

* 通讯联系人, Tel: 0546-8392284; E-mail: catagroupsh@hotmail.com.

理 3 h. 硫化态催化剂标记为 Co-Mo-S/CNT, 其中 S 代表硫化态.

1.2 原位红外光谱分析

原位傅里叶变换红外光谱测试在美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪上进行. 实验过程中参数设定为: 扫描 40 次、扫面速率 1.8988 次/秒、分辨率 4 cm^{-1} 、增益 8、狭缝 100、检测器 MCT/A、分束器 KBr、扫面范围 $4\ 000\sim 650\text{ cm}^{-1}$. 制备好的预硫化催化剂 (Co-Mo-S/CNT, MoO_3 的负载量为 10%, Co/Mo 原子比 0.4, 保存在乙醇溶液中) 在玛瑙研钵中充分研磨粉碎, 用钢勺将样品粉末加到原位漫反射样品池 (窗口 ZnSe) 内, 直至加满样品池为止, 并将原位池粉末表面尽量抹平, 然后安装在仪器上. 通氮气, 流量为 50 mL/min , 起始温度设定在 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 吹扫 30 min, 然后升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下氮气吹扫 2 h 以除去乙醇, 跟踪记录脱附情况直到红外光谱基本无变化. 然后降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 换通氢气, 吹扫至红外光谱基本无变化. 在载样瓶中注入适量原料, 以氢气携带进入原位池, 持续 3 min. 查看谱图不再发生变化后, 密闭体系, 按照要求升温进行实验, 期间原位监测红外谱图的变化.

2 结果与讨论

2.1 1-辛烯在 Co-Mo-S/CNT 上加氢的 In-situ IR

在载样瓶中注入适量 1-辛烯, 以氢气携带进入原位池, 持续 3 min. 查看谱图不再发生变化后, 摄取背底, 密闭体系, 逐渐升温并分别在 $50\sim 240\text{ }^\circ\text{C}$ 原位摄取红外光谱图, 其在升温过程中的红外分析结果如图 1 所示. 由图 1 可以看出, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 1-辛烯的 C=C 键和 =C-H 键的特征振动吸收峰均十分明显. 其中, $3\ 088\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 =C-H 键的伸缩振动吸收峰, 990 cm^{-1} 和 914 cm^{-1} 处的吸收峰为 =C-H 键的弯曲振动吸收峰, $1\ 646\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C=C 键的伸缩振动吸收峰. 随着反应温度升高, $3\ 088\text{ cm}^{-1}$ 、 990 cm^{-1} 、 914 cm^{-1} 和 $1\ 646\text{ cm}^{-1}$ 峰强度逐渐减小, 当反应温度升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 1-辛烯的特征振动吸收峰完全消失, 说明 1-辛烯具有很高的加氢反应活性, 容易吸附在 Co-Mo-S/CNT 催化剂上并发生加氢反应.

2.2 二异丁烯加氢反应的 In-situ IR

根据文献[18, 19]报道, FCC 汽油烯烃中异构烯烃的含量占 80% 左右, 对 RON 的贡献远大于正

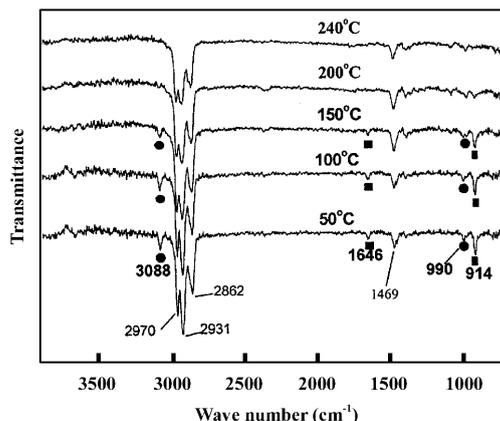


图 1 临氢条件下 1-辛烯在 Co-Mo-S/CNT 表面吸附物种的原位红外光谱

Fig. 1 *In-situ* IR spectra of 1-octene adsorption species on Co-Mo-S/CNT in the presence of hydrogen

构烯烃, 因此, 要提高 FCC 汽油加氢脱硫的选择性, 关键是抑制异构烯烃的加氢. 图 2 为临氢条件

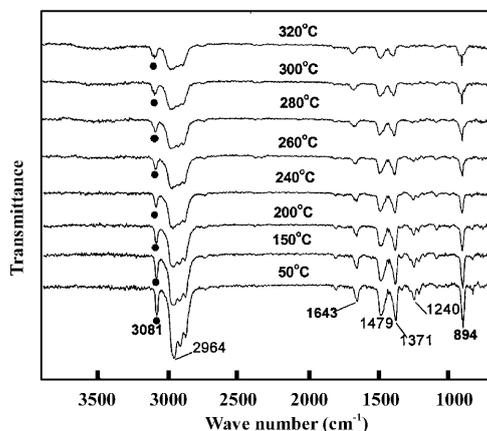


图 2 临氢条件下二异丁烯在 Co-Mo-S/CNT 表面吸附物种的原位红外光谱

Fig. 2 *In-situ* IR spectra of diisobutylene adsorption species on Co-Mo-S/CNT in the presence of hydrogen

下二异丁烯在 Co-Mo-S/CNT 表面吸附的原位红外光谱. 由图 2 可以看出, 随着反应温度的升高, $3\ 081\text{ cm}^{-1}$ 处的 =C-H 键的伸缩振动吸收峰强度逐渐减小. 但与 1-辛烯不同的是, 当反应温度高达 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $3\ 081\text{ cm}^{-1}$ 峰依然清晰. 说明尚有部分二异丁烯存在, Co-Mo-S/CNT 催化剂对二异丁烯的加氢活性较低, 可能原因是二异丁烯为 2, 4, 4-三甲基-1-戊烯和 2, 4, 4-三甲基-2-戊烯的混合物, 分子直径较大, 空间位阻高, 很难与活性中心相接触,

从而难以发生加氢反应.

2.3 噻吩在 Co-Mo-S/CNT 上加氢的 *In-situ* IR

图3是噻吩在 Co-Mo-S/CNT 催化剂表面吸附、

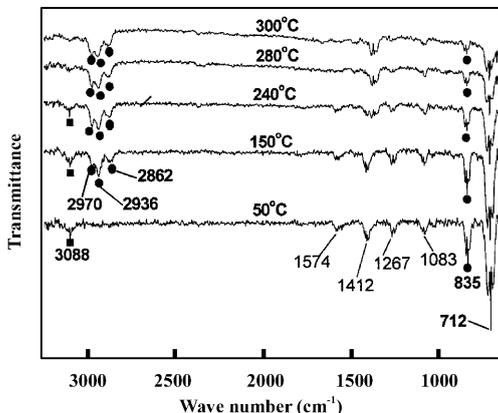


图3 临氢条件下噻吩在 Co-Mo-S/CNT 表面吸附物种的原位红外光谱

Fig. 3 *In-situ* IR spectra of thiophene adsorption species on Co-Mo-S/CNT in the presence of hydrogen

反应过程的原位红外谱图. 从图3可以看出, 50 °C 下噻吩在 500 ~ 4 000 cm^{-1} 存在 712 cm^{-1} 、835 cm^{-1} 、1 083 cm^{-1} 、1 267 cm^{-1} 、1 412 cm^{-1} 、1 574 cm^{-1} 、3 088 cm^{-1} 等主要吸收峰. 其中, 712 cm^{-1} 为 C-H 键的面外弯曲振动峰, 835 cm^{-1} 为环振动峰, 1 083 cm^{-1} 和 1 267 cm^{-1} 为 C-H 键面内弯曲振动峰, 1 412 cm^{-1} 和 1 574 cm^{-1} 为环的伸缩振动峰, 3 088 cm^{-1} 为 C-H 键的伸缩振动峰. 与噻吩的标准谱图相比, 没有检测到共轭 C=C 双键伸缩振动峰(1 650 和 1 600 cm^{-1}), 这说明噻吩在 Co-Mo-S/CNT 催化剂上的吸附破坏了原本的共轭结构. 随着温度的升高, 噻吩在 3 088 cm^{-1} 处的 =C-H 键的伸缩振动峰及 835 cm^{-1} 环振动峰的强度都在逐渐减小; 150 °C 时, 在 2 970 cm^{-1} 、2 862 cm^{-1} 和 2 936 cm^{-1} 处出现了新峰, 其中 2 970 cm^{-1} 和 2 862 cm^{-1} 处的强吸收峰为甲基的 C-H 键伸缩振动吸收峰, 2 936 cm^{-1} 处的强吸收峰为亚甲基的 C-H 键伸缩振动吸收峰, 3 处新峰的出现表明噻吩环结构被破坏, 噻吩开环导致了 835 cm^{-1} 处环振动峰的强度的减小, 因此可以推测有新的物种生成. 温度进一步升高, 噻吩的 3 088 cm^{-1} 和 835 cm^{-1} 处的峰强度继续降低, 当温度达到 280 °C 时, 噻吩 3 088 cm^{-1} 处的特征峰完全消失, 说明噻吩已基本反应完全. Co-Mo-S/CNT 催化剂在 150 °C 时对噻吩已经具有反应活性, 适宜的反应温度为 240 ~ 280 °C.

2.4 噻吩和二异丁烯加氢反应的 *In-situ* IR

图4是临氢条件下噻吩和二异丁烯以1:2的

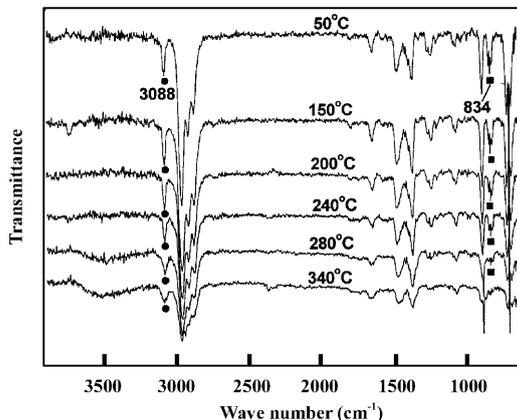


图4 临氢条件下噻吩和二异丁烯(1 : 2V%)在 Co-Mo-S/CNT 表面竞争吸附的原位红外谱图

Fig. 4 *In-situ* IR spectra of adsorption competition between thiophene and diisobutylene (1 : 2V%) on Co-Mo-S/CNT in the presence of hydrogen

体积比在 Co-Mo-S/CNT 表面竞争吸附的原位红外谱图. 可以看出, 由于噻吩和二异丁烯同时加入, 原位红外谱图出现重叠峰. 随着反应温度的增加, 原位红外谱图出现重叠峰. 随着反应温度的增加, 3 088 cm^{-1} 处的 =C-H 峰、834 cm^{-1} 处的环振动峰逐渐减弱, 280 °C 时, 834 cm^{-1} 峰几乎消失, 说明绝大部分噻吩已经反应. 当反应温度升至 340 °C 时, 3 088 cm^{-1} 处峰依然存在, 表明二异丁烯仍未完全反应, 这与单组分的二异丁烯原位红外谱图(图2)变化趋势一致, 表明催化剂有很好的选择性加氢活性, 原位红外谱图信息很好的解释了 Co-Mo-S/CNT 催化剂兼有高 HDS 活性和高的加氢选择性的高压微反实验结果^[14].

为了考察噻吩和二异丁烯的加氢反应是否在同一活性位上, 从而揭示 Co-Mo-S/CNT 催化剂具有高 HDS 活性和高选择性的原因, 本文对红外数据作了进一步分析.

实验过程中向原位池通高纯氢, 噻吩在催化剂表面的吸附量一定, 因而可以确定原位池中的氢气大大过量, 足以将噻吩完全转化; 噻吩加氢反应中对于噻吩为一级反应^[20,21], 另一反应物氢气大大过剩, 因此原位池中噻吩的浓度随时间的变化可按一级反应动力学方程进行处理, 如式1所示.

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

其中 C_0 为噻吩的初始浓度, 而 C 为时间 t 时的

浓度, k 为反应速率常数。

根据红外光谱法的基本理论, 红外吸收峰的强度最常用的标度是百分透过率 T 和吸光度 A , 而根据 Beer-Lambert 定律, 红外光谱中的吸光度也满足以下关系式:

$$A = \varepsilon cl \quad (2)$$

其中 c 为物质的浓度, l 为吸收池长, ε 为常数。对于固定的原位池而言, l 也可确定为常数, 因而吸收峰的强度仅与物质的浓度成正比关系。

具体而言, 吸收峰强度可用峰高和峰面积来进行表示, 一般选用峰面积进行计算结果较为准确。根据以上公式, 可以认为峰面积 A 与物质的浓度具有一定的正比关系, 因而峰面积与反应时间具有以下关系:

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (3)$$

其中 A_0 为初始时的峰面积。本文中采用特征吸收峰的峰面积进行反应速率常数的计算, 对于原位漫反射得到的红外光谱, 需要先进行 Kubelka-Munk 转换, 然后才能计算红外吸收峰的峰面积。峰面积计算由红外光谱处理软件自动完成。

对比噻吩和二异丁烯的标准原位红外谱图, 发现噻吩在 712 cm^{-1} 处的 C-H 键面外弯曲振动峰强度很大, 而二异丁烯在 712 cm^{-1} 附近没有吸收峰, 因此将此峰作为区分噻吩和二异丁烯的特征峰。综合考虑前面的实验结果, 实验中分别考察噻吩在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 不同时间的 712 cm^{-1} 处吸收峰面积变化, 以 A_1 表示, 以及噻吩和二异丁烯在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 不同时间的 712 cm^{-1} 处吸收峰面积变化, 以 A_2 表示。计算 712 cm^{-1} 处吸收峰在不同条件下的面积, 所得不同反应时间的吸收峰面积进行拟合, 舍弃离群值, 得到不同条件下的峰面积与时间的指数关系式, 峰面积与时间的关系见表 1 所示。

表 1 不同反应时间下的 712 cm^{-1} 峰面积

Table 1 peak areas of 712 cm^{-1} at different time

Reaction time (min)	A_1	A_2
0 (A_0)	2 029	1 102
1	1 652	901
2	1 261	760
4	930	468
6	650	340
8	430	190

Catalyzed by Co-Mo-S/CNT at $150 \text{ }^\circ\text{C}$

把表 1 中的数据代入公式 $A = A_0 e^{-kt}$, 拟合出

$-\ln(A/A_0)$ 与 t 的关系如图 5 所示。从图中可以看

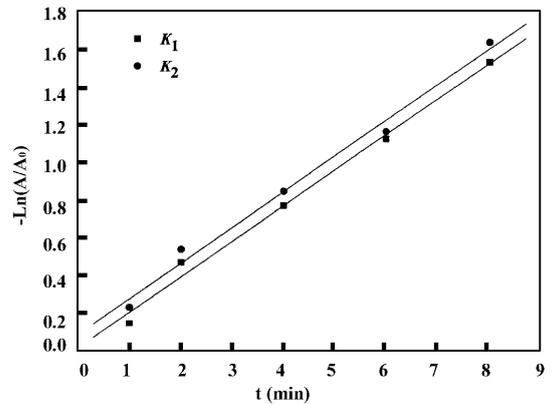


图 5 $-\ln(A/A_0)$ 与 t 的关系图

Fig. 5 Relationship between $-\ln(A/A_0)$ and time

(Co-Mo-S/CNT, $150 \text{ }^\circ\text{C}$)

(■: reaction rate of thiophene;

●: reaction rate of thiophene and diisobutylene)

出, 实验数据拟合程度较好, 2 条拟合线接近于平行, 噻吩单独加氢反应的反应速率常数 K_1 与噻吩和二异丁烯混合加氢反应的反应速率常数 K_2 非常接近。这说明, 噻吩的反应速率不受二异丁烯的影响, 二者不存在竞争吸附, 因此可以推测, 噻吩和二异丁烯的加氢反应发生在两个不同的活性位上^[20,21]。

3 结 论

原位红外光谱分析表明, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 1-辛烯完全加氢饱和, 二异丁烯 $340 \text{ }^\circ\text{C}$ 下仍有很大部分没有反应, 噻吩在 $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右完全消失, Co-Mo-S/CNT 催化剂对二异丁烯和噻吩具有很高的选择性加氢活性, 这与微反 HDS 评价结果相吻合。

Co-Mo-S/CNT 催化剂在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时对噻吩已经具有反应活性, 适宜的反应温度为 $240 \sim 280 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

噻吩单独加氢反应的反应速率常数 K_1 与噻吩和二异丁烯混合加氢反应的反应速率常数 K_2 非常接近。这说明, 噻吩的反应速率不受二异丁烯的影响, 因此可以推测, 噻吩和二异丁烯的加氢反应发生在两个不同的活性位上, 二者不存在竞争吸附, 这是 Co-Mo-S/CNT 催化剂加氢脱硫选择性高的主要原因。

参考文献:

[1] Xu Y, Long J, Shao X J. *Chin. Petro. Proce. Petro-*

- chem. Technol.* [J], 2003, **1**(2) : 19 ~ 23
- [2] Li Da-dong(李大东). *Acta. Petro. Sin.* (石油学报) [J], 2005, **21**(3) : 17 ~ 24
- [3] Sun Ai-guo(孙爱国), Wang Dao-ming(王道明). *Petro. Ref. Engin.* (炼油设计)[J], 2002, **32**(10) : 4 ~ 9
- [4] Zhao Yu-zhi(赵玉芝), Li Yong-hong(李永红), Li Lan-fang(李兰芳), Zhang Li-ping(张丽萍). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2008, **22**(1): 17 ~ 21
- [5] Zuo Guang-ling(左广玲), Wang Wen-shou(王文寿), Wang Ren(王 刃), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(4) : 319 ~ 323
- [6] Zhu Lai-ying(朱来英), Zhang Qing-hua(张庆华), Zhang Shi-guo(张世国), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2008, **22**(1): 1 ~ 4
- [7] Cattaneo R, Weber T, Shido T, *et al. J. Catal.* [J], 2000, **191**(1) : 225 ~ 236
- [8] Damyanova S, Spojakina A. *Catal. Lett.* [J], 1993, **51**: 465 ~ 473
- [9] Vrinat M, Hamou D, Breyse M, *et al. Catal. Today* [J], 1994, **20**(2) : 273 ~ 282
- [10] Vissers J P R, Scheffer B, De Beer V H J, *et al. J. Catal.* [J], 1987, **105**(2) : 277 ~ 284
- [11] Farag H, Whitehurst D D, Sakanishi K, *et al. Catal. Today*[J], 1999, **50**(1) : 9 ~ 17
- [12] Shang Hong-yan(商红岩), Liu Chen-guang(刘晨光), Chai Yong-ming(柴永明), *et al. Acta. Chim. Sin.* (化学学报) [J], 2004, **62**(9) : 888 ~ 894
- [13] Shang Hong-yan(商红岩), Xu Yong-qiang(徐永强), Zhao Hui-ji(赵会吉), *et al. J Mol Catal*(分子催化) [J], 2004, **18**(1) : 41 ~ 46
- [14] Yin W K, Li M, Shang H Y, *et al. J. Natur. Gas Chem.* [J], 2005, **14**(3) : 163 ~ 167
- [15] Solmm T. *J. Electroanal Chem.* [J], 1991, **302**(1) : 31 ~ 46
- [16] Quan Li-yan(全丽艳), Lv Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2005, **19**(5) : 376 ~ 381
- [17] Dufresne P, Brahma N, Murff S R. Catalyst presulphuration process using two different presulphuration agents [P]. US : 5985787. 1994
- [18] Wang Ying-chun(王迎春), Liu Shu-zhi(刘淑芝), Gao Bu-liang(高步良), *et al. Qilu Petrochem. Technol.* (齐鲁石油化工)[J], 2005, **33**(3) : 178 ~ 180
- [19] Liu Xiao-xin(刘晓欣), Wang Yan-tao(王艳涛), Zhao Le-ping(赵乐平), *et al. Petro. Proce. Petrochem.* (石油炼制与化工)[J], 2006, **37**(8) : 44 ~ 48
- [20] Van Parijs I A , Froment G F. *Appl. Catal.* [J], 1986, **21**(2) : 273 ~ 285
- [21] Michael J, Girgis, Bruce C Gates. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1991, **30**(9) : 2 021 ~ 2 058

Study on Selective Hydrodesulfurization Catalysts for Fluid Catalytic Cracking Gasoline Using in- Situ Infrared

ZHANG Jing-cheng¹, YIN Wen-kui¹, SHANG Hong-yan^{1*}, WEI Fei², LIU Chen-guang¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, College of Chemistry & Chemical Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257061, China;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In this paper, Carbon nanotube supported Co-Mo-S catalysts have been prepared by ex-situ pre-sulfiding method, and adsorption properties of 1-octene, diisobutylene, thiophene and diisobutylene-thiophene over Co-Mo-S/CNT catalysts for selective hydrodesulphurization of fluid catalytic cracking (FCC) gasoline were subjected to *in-situ* IR analyses. The *in-situ* IR results showed that 1-octene was completely saturated at 150 °C, whereas there was still a strong adsorption peak around 3 081 cm⁻¹ at 340 °C, indicating that diisobutylene was hard to be hydrogenated. As for the thiophene, no characteristic weak adsorption peaks representing thiophene can be found in range of 3 092 cm⁻¹ and 835 cm⁻¹ at 280 °C, indicating that thiophene was completely hydrodesulphurized. It was induced that the hydrogenation of diisobutylene and thiophene on the surface of Co-Mo-S/CNT may occur on two noncompetitive separate active sites.

Key words: *In-situ* IR; HDS; Carbon nanotube; Thiophene; FCC gasoline