

磷化物催化剂体系下二苯并噻吩加氢反应网络研究

黄 澎^{1,2}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013)

摘要:为考察二苯并噻吩在磷化物体系下催化加氢的反应网络,以分子筛 SBA-15 为空白载体,利用等体积浸渍制取了一系列磷化物催化剂, Ni/P 摩尔比为 1.25, 对不同 Ni 金属担载量的磷化物催化剂的性质进行了分析。采用含有 1% 二苯并噻吩的模型化合物为原料进行加氢脱硫试验, 利用 20 mL 连续固定床加氢精制装置对制备的磷化物催化剂进行了活性评价。结果表明, 相对于商业催化剂, 低温和磷化物催化剂体系下二苯并噻吩具有更高的转化率, 280 °C 转化率可达 80% 以上; 碱性氮化物喹啉的存在抑制了二苯并噻吩加氢反应, 转化率在 320 °C 时由接近 100% 降至 70% 左右, 此条件下, 产物中联苯以及环己烷基苯的选择性随温度变化不大, 二苯并噻吩大部分通过直接脱硫路径进行转化。评价结果显示, 磷化物催化剂具有更高的氢解活性和更好的直接加氢脱硫效果。

关键词:液化油; 磷化物催化剂; 二苯并噻吩; 加氢脱硫; 产物分布

中图分类号: TQ529 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2017)03-0066-05

Study on the network of dibenzothiophene hydrogenation using phosphide catalyst

Huang Peng^{1,2}

(1. Research Institute of Coal Chemistry, CCTEG Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to research the network of dibenzothiophene hydrogenation using phosphide catalyst, molecular sieve SBA-15 was used as the supporter to prepare the nickel phosphide catalyst by incipient impregnation method. The Ni/P mole ratio was 1.25, and catalysts with different loading of nickel phosphide were characterized. Model compound dibenzothiophene with 1% concentration was used to conduct the hydrogenation experiment, the phosphide catalyst was evaluated on a 20 mL fixed bed hydrogenation equipment. The results show that compared with the ordinary commercial catalyst, phosphide catalysts have a higher conversion rate on dibenzothiophene at low temperature, which could reach more than 80% at 280 °C. The existence of quinoline presents a strong inhibitory effect on the hydrogenation of dibenzothiophene, and thus the conversion rate is reduced from 100% to 70% at 320 °C. The selectivity of biphenyl and cyclohexylbenzene are very small, and the transformation of dibenzothiophene is almost entirely via the direct desulfurization pathway. The phosphide catalyst has higher hydrogenolysis capacity and better direct desulfurization selectivity.

Key words: direct coal liquefaction oil; phosphide catalyst; dibenzothiophene; hydrodesulfurization; products distribution

0 引 言

我国环境保护问题日益严峻,为适应越来越高的环保要求,对于燃料中硫含量的控制日趋严格^[1]。油品中含硫危害很大^[2-5],会导致装置腐蚀、油品安定性较差、催化剂毒害失活、机动车尾气颗粒

物超标、呼吸系统疾病增加等。主要的非加氢脱硫技术有萃取法、吸附剂法、氧化法、生物法等^[6-8],但仍以加氢法效果最优。煤液化油中硫可分为单质硫、硫化氢、二硫化物、硫醇硫醚类、噻吩及其衍生物等^[9-10]。硫醚和噻吩占主要部分,硫醚硫通过轻度加氢脱硫技术即可除去,噻吩类含五元杂环,未共用

收稿日期: 2016-12-08; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.013

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600305)

作者简介: 黄 澎(1982—),男,安徽淮北人,副研究员,博士,研究方向为煤炭转化与利用。E-mail: squallok@qq.com

引用格式: 黄澎. 磷化物催化剂体系下二苯并噻吩加氢反应网络研究[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(3): 66-70.

Huang Peng. Study on the network of dibenzothiophene hydrogenation using phosphide catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 66-70.

电子参与形成了 6π 电子体系^[11], 结构接近芳香烃难以进行加氢裂化脱硫^[12]。噻吩类的脱除也是加氢领域热点之一。二苯并噻吩(DBT)及其衍生物是煤液化油中主要含硫化合物, 性质稳定, 较难脱除。黄志钰等^[13]采用二氧化钛负载磷化镍($\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$)催化剂。鄢景森等^[14]以 SiO_2 为载体, 制备出了负载型磷化钼(MoP/SiO_2)催化剂, 分别在微反装置上考察了噻吩和二苯并噻吩加氢脱硫反应的催化活性, 结果表明, 磷化物催化剂具有较高的低温脱硫活性, 载体结构影响催化剂的催化效率。但是 TiO_2 和 SiO_2 孔径较小, 不适合分子质量较大煤基油加氢; 另一方面, 对煤液化油加氢催化剂载体的研究多沿用石油系研究方法。由于煤液化油与石油的结构性质差异很大, 很多采用石油标准得出的结论不准确, 鲜见有关负载型金属磷化物催化剂在液化油加氢脱硫方面的研究。笔者选用孔径适中, 适用于处理分子结构较大的煤基油品的介孔分子筛 SBA-15 作为催化剂载体, 制备了以分子筛 SBA-15 为载体的一系列磷化物催化剂, 考察煤液化油中典型含硫化合物——二苯并噻吩(DBT)在加氢精制过程中的转化过程, 研究其反应网络, 考察氮化物喹啉对其加氢脱硫(HDS)性能的影响, 以期得到催化剂适宜的工艺条件, 指导煤基油精制催化剂的开发研制。

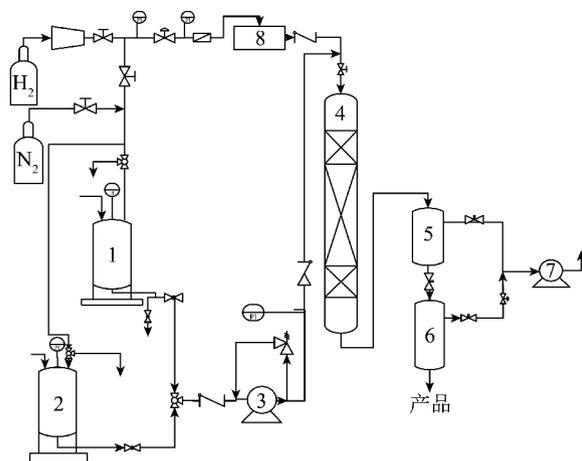
1 试 验

1.1 试验设备

HDS 反应在煤炭科学技术研究院有限公司 20 mL 不锈钢连续高压固定床反应器(图 1)中进行, 分为供气、进料、反应、分离部分。新鲜 H_2 通过压缩机增压后经过定压阀和流量计, 与原料油泵打过来的原料油经过单向阀混合, 进入反应器。精制催化剂装填在反应器中部, 上部下部填充瓷球作为保护剂。反应产物从反应器底部排料。

1.2 催化剂制备

磷化物催化剂的制备采用载体浸渍法。将适量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成溶液, 加入适量



1—原料罐;2—硫化罐;3—进料泵;4—加氢反应器;
5,6—接收罐;7—气体流量计;8—质量流量计

图 1 20 mL 高压固定床连续加氢装置工艺流程

Fig. 1 Sketch of 20 mL fixed bed hydrogenation equipment

(NH_4)₂HPO₄, 利用 2 mol/L 硫酸调节浸渍溶液 pH 值为 1~3, 将空白 SBA-15 分子筛加入到浸渍溶液中, 充分搅拌后静置 8 h, 干燥后马弗炉中(560 °C)焙烧 2.5 h, 得到磷化物催化剂的前驱体。将焙烧后前驱体放入不锈钢还原反应器中, 2 °C/min 程序升温至 650 °C 下通入 H_2 恒温还原 4 h, 继续通入冷氢直至冷却至室温, 再次通入含有 1% (体积比) 纯 O_2 的 N_2 气体表面钝化 2 h, 制得磷化物催化剂。在 Ni/P 摩尔比 1.25 的担载比条件下, 制备了 Ni 担载量 15%、25%、40% 的 $\text{Ni}_{1.25}\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂^[15], 主要性质见表 1。

表 1 磷化物催化剂性质

Table 1 Properties of phosphide catalysts

Ni 担载量/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
15	342	0.51	5.92
25	258	0.42	5.44
40	169	0.33	4.96

将商业催化剂与制备的磷化物催化剂的催化效果进行对比, 商业催化剂 FT-1 (载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 性质见表 2。

表 2 FT-1 性质

Table 2 Properties of FT-1 catalyst

孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	强度/ ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)	有效组分含量/%			
				WO ₃	MoO ₃	NiO	P
≥0.24	≥140	8.11	≥180	≥25.0	≥2.3	≥2.6	0.3~1.6

1.3 反应原料及反应条件

对HDS的考察采用含1% DBT的十氢萘溶液为模型化合物。反应压力为6.0 MPa,反应温度260~340 °C,空速(WHSV)为20 h⁻¹。

1.4 加氢产物分析方法

加氢后产物组分的定性定量分析采用岛津GC-17A型气相色谱仪,操作条件为:毛细柱0.53 mm×50 m,检测器FID,进样器260 °C,检测器270 °C,柱温80~270 °C,采用内标法进行定量计算。采用Antek 9000微量氮硫分析仪对加氢后产物中硫含量进行分析,测量精度为20~17 000 mg/kg。

2 结果与讨论

2.1 DBT加氢脱硫反应网络

图2是DBT的HDS反应网络^[16]。DBT的HDS按照2个平行的反应路径进行。途径I直接加氢氢解(DDS)脱除DBT分子中的硫从而转化为联苯(BP);途径II加氢脱硫(HYD)将DBT分子的芳环部分加氢饱和生成四氢二苯并噻吩(TH-DBT),然后TH-DBT脱硫饱和后生成环己烷基苯(CHB)。在DBT存在下,通过DDS反应路径生成的BP难以加氢生成CHB。故可根据反应产物中BP和CHB的量考察DBT加氢脱硫反应的途径及选择性。

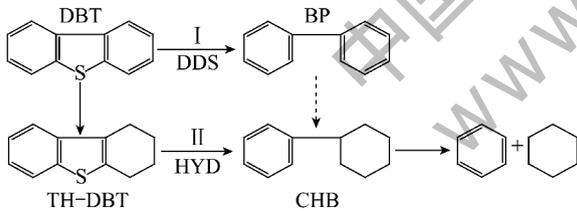


图2 DBT加氢反应网络

Fig. 2 Hydrogenation network of DBT

2.2 不同温度对HDS的影响

二苯并噻吩的转化率按照式(1)计算。

$$\eta_D = \frac{C_{D0} - C_{Dt}}{C_{D0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η_D 为转化率,%; C_{D0} 为原料DBT的浓度,mol/L; C_{Dt} 为加氢后产物DBT浓度,mol/L。

DBT的HDS反应转化率随温度的变化如图3所示。由图3可知,商业催化剂和3种磷化物催化剂的HDS活性都随着温度的升高而增加。260 °C时,DBT的转化率都较低。商业催化剂FT-1催化剂的HDS活性最低,40%的Ni_{1.25}P/SBA-15催化剂

的HDS活性最高。在较低反应温度下,不同催化剂之间的活性表现差距较大,较高反应温度下,催化剂之间的活性差距很小,低温下Ni_{1.25}P/SBA-15表现出更高的催化活性。

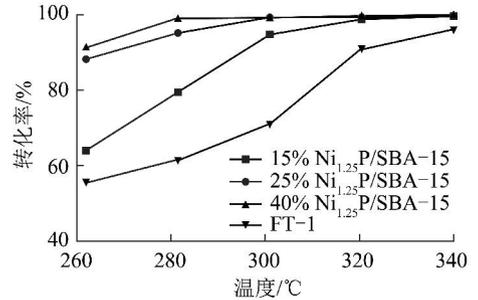


图3 不同温度下催化剂对DBT转化率的影响

Fig. 3 Effect of catalyst on conversion rate of DBT at different temperatures

2.3 二苯并噻吩加氢产物路径选择性研究

根据DBT反应网络,定义 S_{BP} 为DBT的DDS反应选择性, S_{CHB} 为HYD反应选择性。定义 $(1-S_{BP})/S_{BP}$ 为HYD与DDS竞争关系,比值越高,说明催化剂加氢活性较高,DDS路径更占优势;比值越低,说明催化剂的氢解活性较高,HYD路径更占优势。加氢裂化最终的选择性用最终产物环己烷和苯的选择性之和 S_{B+C} 定义。

DBT在不同温度下进行HDS反应时 S_{B+C} 随温度的变化如图4所示。由图4可知,商业催化剂FT-1具有较高裂化选择性,能够将CHB更多地裂化为苯及环己烷,商业催化剂裂化活性较高可能是由于经过改性,添加了F,增加了催化剂酸性能力,而磷化物催化剂SBA-15酸性较弱,裂化产物苯及环己烷含量相对较少。

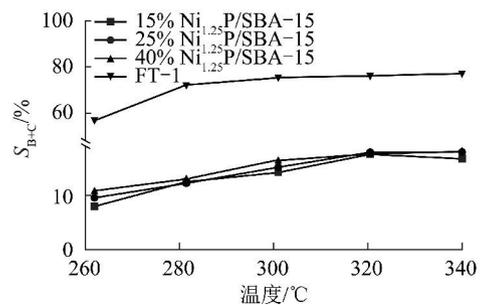


图4 不同温度下DBT的裂化选择性

Fig. 4 Cracking selectivity of DBT at different temperatures

DBT在不同温度下进行HDS时 $(1-S_{BP})/S_{BP}$ 随温度变化如图5所示。由图5可知,FT-1催化剂的HYD活性较高,磷化物催化剂具有很高的氢解活

性,DDS活性较高,温度提高对DDS活性的影响并不明显,以不超过320℃为宜。

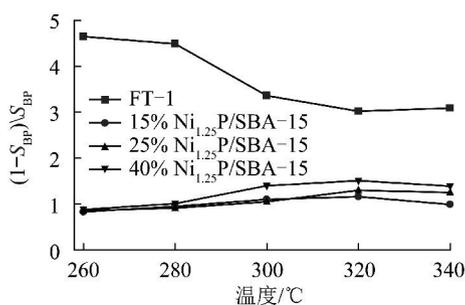


图5 不同温度下HYD与DDS途径比

Fig. 5 Reaction pathway of HYD and DDS in DBT at different temperatures

2.4 喹啉对HDS反应的影响

液化油在加氢精制反应过程中同时发生着加氢脱硫HDS与加氢脱氮HDN,相对来说,HDS苛刻度更低。对SBA-15负载磷化镍催化剂体系下硫氮化合物的相互关系研究较少,试验在模型化合物中添加1%喹啉后进行HDS考察。

喹啉对HDS反应的影响如图6所示。由图6可知,没有碱性氮化物喹啉干扰下,磷化物催化剂体系下DBT转化率很高,300℃以上基本全部转化。喹啉的加入使DBT转化率下降幅度明显,转化率在320℃时由接近100%降至70%左右,碱性氮化合物喹啉对DBT转化的抑制非常明显。

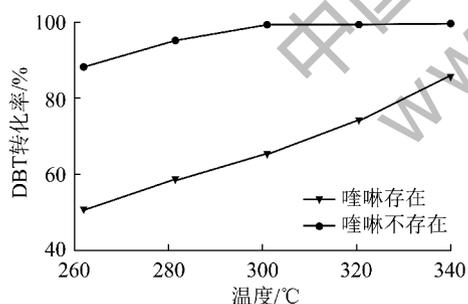


图6 不同温度下喹啉对HDS反应的影响

Fig. 6 Effect of quinoline on HDS reaction at different temperatures

喹啉对DBT的HDS反应产物选择性如图7所示。不存在碱性氮化物喹啉时,HYD和DDS路径共存。含氮化合物喹啉进入DBT体系后HYD路径完全抑制,CHB选择性在20%以下。BP及CHB选择性随温度的变化很小,DBT的转化大部分通过直接脱硫DDS路径,通过对选择性的研究,可以直观看出喹啉对DBT的HYD途径具有显著的抑制作用。

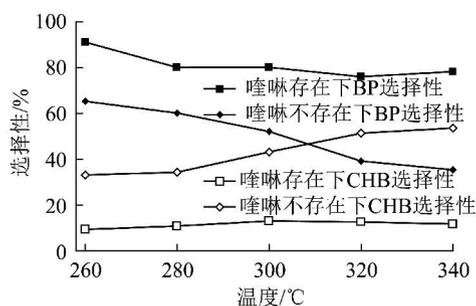


图7 喹啉对DBT加氢产物分布的影响

Fig. 7 Effect of quinoline on hydrogenation products distribution of DBT

3 结 论

1)采用等体积浸渍的方法,制备了负载于分子筛SBA-15上的3种磷化物催化剂,其中Ni/P摩尔比为1.25,并对其进行了基本性质分析。

2)在20 mL固定床反应器上进行了活性评价试验,结果表明,相对于商业催化剂,低温下磷化物具有更高的转化率,280℃可达80%以上,商业催化剂和磷化物催化剂HDS活性都随温度的升高而增加。相比商业催化剂,磷化物催化剂具有很高的氢解能力和更高的DDS选择性。

3)在碱性氮化物喹啉存在的条件下,其对DBT加氢具有强烈的抑制作用,转化率在320℃时由接近100%降至70%左右,其中CHB选择性在20%以下,DBT的转化全部通过直接脱硫DDS路径。

参考文献(References):

- [1] 李铁森,刘瑞萍,王佩瑜,等.生产超低硫清洁汽油的挑战及对策[J].炼油技术与工程,2014,44(6):8-12.
Li Tiesen, Liu Rui ping, Wang Pei yu, et al. Challenges and strategies for production of ultra-low sulfur gasoline[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2014, 44(6): 8-12.
- [2] 谷涛,项祖红,慕旭宏.车用低硫清洁汽油生产技术研究进展评析[J].石化技术与应用,2004,22(5):362-367.
Gu Tao, Xiang Zuhong, Mu Xuhong. Advance of new technology to produce low-sulfur clean gasoline[J]. Petrochemical Technology & Application, 2004, 22(5): 362-367.
- [3] 高向东,朱有志,陈世陵,等.炼厂硫腐蚀的典型案例分析及解决措施[J].腐蚀与防护,2002,23(5):214-216.
Gao Xiangdong, Zhu Youzhi, Chen Shiling, et al. Some typical cases of sulfur corrosion in refinery[J]. Corrosion & Protection, 2002, 23(5): 214-216.
- [4] 田高友,吕志凤,战风涛,等.硫醇的氧化行为及其对催化裂化柴油安定性的影响[J].石油学报(石油加工),2002,18(6):67-72.

- Tian Gaoyou, Lyu Zhifeng, Zhan Fengtao, et al. The oxidation of tetralin and its effect on the stability of fluidized catalytic cracked diesel[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2002, 18(6): 67-72.
- [5] 史俊梅, 胡春晓. 降低汽油硫含量对改善环境污染的对策——以董志炼油厂汽油脱硫醇工艺为例[J]. *生态经济*, 2012(2): 327-329.
- Shi Junmei, Hu Chunxiao. The influence of gasoline sulfur content on environment: Taking Dongzhi refinery gasoline sweetening process as example[J]. *Ecological Economy*, 2012(2): 327-329.
- [6] Rafiee E, Nobakht N. Keggin type heteropoly acid, encapsulated in metal-organic framework: A heterogeneous and recyclable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and deep desulfurization of model fuels[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398(3): 17-25.
- [7] Kye-Sung Cho, Yong-Kul Lee. Effects of nitrogen compounds, aromatics, and aprotic solvents on the oxidative desulfurization (ODS) of light cycle oil over Ti-SBA-15 catalyst[J]. *Japanese Journal of Physiology*, 2014, 147(1): 35-42.
- [8] Wu Luoming, Siddarth Sitamraju, Jing Xiao, et al. Effect of liquid-phase O_3 oxidation of activated carbon on the adsorption of thiophene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242(8): 211-219.
- [9] 黄澎, 张晓静, 毛学锋, 等. 神府煤液化油加氢精制过程中硫氮化合物分布的变化[J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(1): 37-43.
- Huang Peng, Zhang Xiaojing, Mao Xuefeng, et al. Change of sulfur and nitrogen compounds in the direct liquefaction oil from Shenfu coal upon the hydrofining process[J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2016, 44(1): 37-43.
- [10] 李伟林, 石智杰, 张晓静, 等. 煤直接液化油中硫氮化合物的类型分布[J]. *洁净煤技术*, 2015, 43(4): 55-57.
- Li Weilin, Shi Zhijie, Zhang Xiaojing, et al. Structures and composition of S and N compounds in direct coal liquefaction oil[J]. *Clean Coal Technology*, 2015, 43(4): 55-57.
- [11] 殷长龙, 翟西平, 赵蕾艳, 等. 二苯并噻吩类硫化物在非负载型 NiMoW 催化剂上加氢脱硫反应机理[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(8): 991-997.
- Yin Changlong, Zhai Xiping, Zhao Leiyan, et al. Mechanism of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes on unsupported NiMoW catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, 2013, 41(8): 991-997.
- [12] Dupain X, Rogier E, Jacob A, et al. Cracking behavior of organic sulfur compounds under realistic FCC conditions in a microriser reactor[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 238(2): 223-238.
- [13] 黄志钰, 李英明, 潘延波, 等. $Ni_2P/TiO_2-Al_2O_3$ 催化剂的放大制备及其深度加氢脱硫性能[J]. *高校化学工程学报*, 2015(2): 305-311.
- Huang Zhiyu, Li Yingming, Pan Yanbo, et al. Scale-up of $Ni_2P/TiO_2-Al_2O_3$ catalyst preparation and its performance in deep hydrodesulfurization[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2015(2): 305-311.
- [14] 鄢景森, 王安杰, 李翔, 等. 负载型磷化钼的原位还原制备及其加氢脱硫反应活性[J]. *石油学报(石油加工)*, 2006, 22(1): 15-21.
- Yan Jingsen, Wang Anjie, Li Xiang, et al. Preparation of the supported MoP by in situ reduction and its performance in hydrodesulfurization[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2006, 22(1): 15-21.
- [15] Oyama S T, Wang X, Lee Y K, et al. Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(1): 207-217.
- [16] Landau M V, Berger D, Herskowitz M. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: Fundamental study of routes to deep desulfurization[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 159(1): 236-245.