

Advances in Sulfur Resistant Hydrogenation Catalysts

Qi Pan¹, Honghua Jiang², Chao Qian^{1*}, Xinzhi Chen¹

¹Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Chemical Engineering Manufacture Technology, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang

²Hangzhou Xinde Environmental Protection Technology Co., Ltd., Jiande Zhejiang

Email: qianchao@zju.edu.cn

Received: May 10th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

Catalytic hydrogenation is a common chemical production process, which is with green and efficient features. However, the catalysts are prone to be sulfur-poisoning in the process of catalytic hydrogenation with sulfur-containing compounds. With the further increase in the yield of poor high-sulfur crude oil, as well as the urgent need in the industry for some hydrogenation products of organic sulfur compounds such as benzothiophenes, finding suitable sulfur-resistant hydrogenation catalysts has become a hot topic of concern. Firstly, the mechanism of poisoning of catalysts with different sulfides (including hydrogen sulfide, sulfate and organic sulfur) were described in this paper. Then, according to the deactivation mechanism of the catalyst, the latest progresses of various sulfur-resistant hydrogenation catalysts were discussed. At last, the current sulfur-resistant hydrogenation catalysts were analyzed and forecasted.

Keywords

Sulfur-Resistant Hydrogenation, Deactivation Mechanism, HDS (Hydrodesulfurization), Organic Sulfur Compounds

耐硫加氢催化剂研究进展

潘琦¹, 蒋红华², 钱超^{1*}, 陈新志¹

¹浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江省化工高效制造技术重点实验室, 浙江 杭州

²杭州新德环保科技有限公司, 浙江 建德

Email: qianchao@zju.edu.cn

收稿日期: 2017年5月10日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

*通讯作者。

摘要

催化加氢是常见的化工生产工艺, 具有绿色高效等特点。但是, 对于含硫化合物的催化加氢过程, 易发生催化剂硫中毒的问题。而随着劣质高含硫原油产量的进一步增加, 以及工业上对一些有机硫化物诸如苯并噻吩类化合物的加氢还原产物的迫切需要, 寻找合适的耐硫加氢催化剂成为了人们关心的热点问题。本文首先阐述了不同的硫化物(包括硫化氢、硫酸盐与有机硫)使催化剂中毒的机理, 然后根据催化剂的失活机理分类阐述了各种不同的耐硫加氢催化剂的最新进展, 并对目前的耐硫加氢催化剂进行了分析与展望。

关键词

耐硫加氢, 失活机理, HDS (加氢脱硫), 有机硫化物

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

加氢工艺是一种广泛用于化学工业的技术, 对整个化学工业的发展具有重要意义。加氢工艺主要分为两大类: 第一类是直接加氢, 例如一氧化碳与氢气生成甲醇的过程; 另一类在反应过程中同时伴随着化学键的断裂, 又称之为氢解反应, 加氢裂化、加氢脱硫就是这类过程的典型代表。加氢工艺在原油氢化裂化[1], 渣油加氢脱碳[2], 芳烃加氢还原[3], 以及氰化物、叠氮化物加氢还原[4] [5]等方面有着广泛的运用。在加氢工艺中, 起到关键作用的就是加氢催化剂的性能。然而, 随着高硫原油产量的增加, 环境保护的要求日益严格, 以及某些需要加氢的物质本身就含有硫原子等, 使得传统的加氢催化剂在这些过程中极易发生硫中毒, 造成了催化剂的失活。因此对于这些加氢过程, 寻找到合适的耐硫催化剂一直是近年来人们关注的热点之一。

所以, 本文对目前耐硫加氢催化剂的最新研究进展进行了相关综述, 首先综述了不同形态的硫元素造成加氢催化剂失活的机理, 包括 H_2S 、硫酸盐以及有机硫化物[1]; 然后阐述了最近几年国内外的耐硫加氢催化剂的相关进展, 并对未来进行了展望。

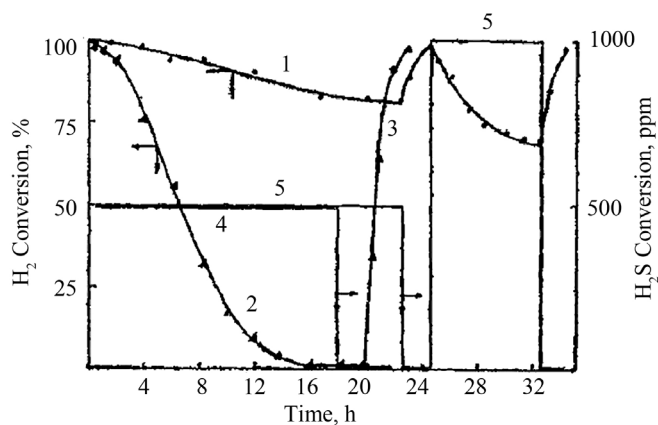
2. 硫使催化剂失活的机理

使催化剂失活的硫主要分为三类, 包括 H_2S 、硫酸盐以及相关的有机硫化物[1]。

2.1. 硫化氢使催化剂中毒机理

当反应气中存在 H_2S 时, 固体催化剂表面会吸附上大量的 H_2S , 这些 H_2S 会覆盖甚至破坏催化剂的活性中心, 阻碍在催化剂表面上的反应, 使得催化剂活性降低甚至完全失活[2]。

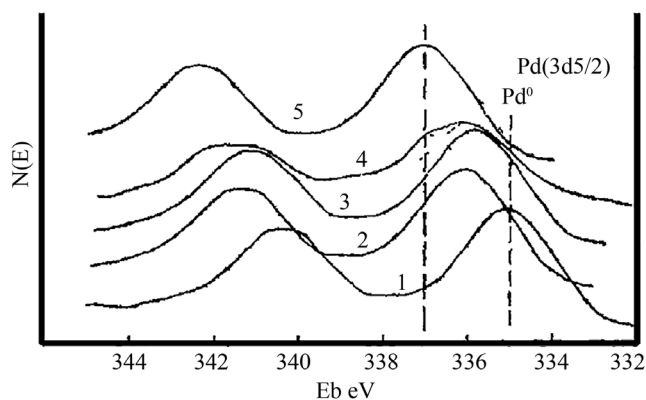
邓友权等[3]在 H_2 与 O_2 生成 H_2O 的反应中, 以 H_2S 为毒物, 模拟了 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在不同氢氧比的条件该反应的硫中毒情况, 并对其失活机理做出了分析。发现在氢气浓度较高时, 催化剂完全失活, 并且不可逆, 对使用后的催化剂进行电子能谱与 XPS 分析后(图 1、图 2、图 3), 推测催化剂表面的 Pd 与 S^{2-} 形成了 Pd-S_x ($1 < x < 2$) 的化合状态, 说明催化剂表面被严重硫化, 提出失活机理如下:



Reaction condition: 180°C, 13% H₂ in the feed gas, volume space velocity = 1 × 10⁴. 1. H₂ conversion (O₂/H₂ = 2), 2. H₂ conversion (O₂/H₂ = 0.55), 3. H₂ conversion (change O₂/H₂ = 0.55 to 2), 4. H₂S in the feed gas (O₂/H₂ = 0.55), 5. H₂S in the feed gas (O₂/H₂ = 2).

Figure 1. Transient H₂-O₂ reaction activity and H₂S concentration profiles for 5% Pd/Al₂O₃

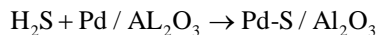
图 1. 5% Pd/Al₂O₃ 催化剂 H₂-O₂ 反应硫中毒活性随时间的变化



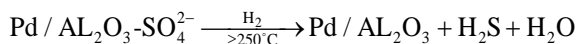
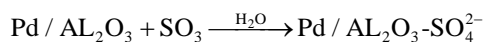
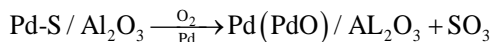
1. Fresh, reductive, 2. Operated in O₂/H₂ = 0.55 at 180°C for 18 h, 3. Sample in 2 treated in pure N₂ at 300°C, 4. Operated in O₂/H₂ = 2 at 180°C for 34 h, 5. Fresh, oxidative state.

Figure 2. XPS spectra of Pd(3d_{5/2}) for 5% Pd/Al₂O₃ catalysts

图 2. 5% Pd/Al₂O₃ 催化剂的 Pd(3d_{5/2}) XPS 图

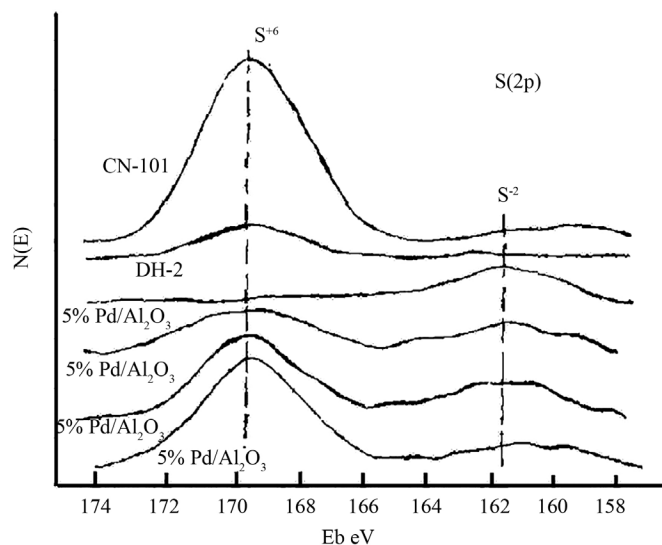


同时邓也发现，当氧气浓度较高时，催化剂的活性虽然有所下降，但不会完全失活，并且可用 H₂ 恢复活性，提出的失活与再生机理如下：



在温度超过 250°C 时，H₂S 大量逸出，催化剂 Pd-S/Al₂O₃ 再生。

Pt 系催化剂在 H₂S 下的失活机理与 Pd 类似[4]，H₂S 会与 Pt 生成 PtS、PtS₂、Pt₂S 等，造成催化剂中毒。



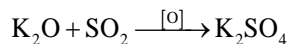
1. Operated in $O_2/H_2 = 2$ at $180^\circ C$ for 34 h, 2. Operated in $O_2/H_2 = 2$ at $80^\circ C$ for 32 h, 3. Operated in $O_2/H_2 = 0.55$ at $180^\circ C$ for 20 h, 4. Operated in $O_2/H_2 = 0.55$ at $80^\circ C$ for 18 h, 5. Operated in industrial device for 2000 h, 6. Operated in industrial device for 7300 h.

Figure 3. XPS spectra of S(2p) for 5% Pd/Al₂O₃, DH-2 and CN-101 catalysts

图 3. 5% Pd/Al₂O₃, DH-2, CN-101 催化剂的 S(2p) XPS 波谱图

2.2. 硫酸盐使催化剂中毒机理

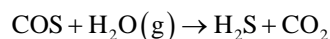
SO₂ 的存在也会使催化剂中毒，其过程为 SO₂ 先步氧化生成 SO₃，再形成硫酸盐沉积于催化剂表面，破坏了催化剂的结构，导致催化剂失活。Weng 等[5]制备了一种用于氧化煤灰的催化剂 Cu-K/CeO₂，在通入 1 L/min 的含 400 ppm 的 SO₂ 的实验条件下测定 CO₂ 的产率来测定催化剂的活性。研究发现，在温度为 313°C~359°C 时催化剂具有较好的活性；当温度高于 359°C 时，K 盐会与 SO₂ 生成 K₂SO₄，覆盖于催化剂表面，造成失活。李小定等[6]通过 XPS 和 XRD 法测定了 Co-Mo/γ-Al₂O₃、Ni-Mo/γ-Al₂O₃、Co-Mo-K/γ-Al₂O₃ 等催化剂与硫酸盐的反应，发现金属离子的种类对硫酸盐化反应有直接的影响，当 Co-Mo 系催化剂中不含 Ni、K 等低价离子时，硫酸盐化反应较难发生；而含 K 催化剂的硫酸盐化反应十分明显，主要生成 K₂SO₄，含 Ni 的次之，不含 K、Ni 的 Co-Mo/γ-Al₂O₃ 催化剂硫酸盐化反应甚微。含 K 过程的其机理如下：



硫酸盐形成后，会破坏催化剂的活性中心，降低表面酸性和催化剂的比表面积，从而使催化剂失活。

2.3. 有机硫和硫化物使催化剂中毒机理

有机硫的物质主要包括硫醇、噻吩及其衍生物以及其他硫化物诸如 CS₂、COS 等[1]。在高温下，有机硫和硫化物会与氢气反应生成 H₂S，从而使催化剂中毒[7] [8]。Liu 等[7]发现在费托合成过程中 COS 会与 H₂ 反应生成 H₂S，从而造成铁系催化剂的失活。而 Mellor 等[8]认为高温下在水煤气变换过程中也会发生如下反应，造成催化剂失活：



但黄星亮等[9]认为在低温下有机硫使催化剂的失活与之不同，认为有机硫对 Pd/树脂催化剂中毒的规律是：随着硫化物的分子量的提高，其毒性减弱。分析其可能的失活机理为：有机硫化物初始以分子

形式在催化剂金属活性中心上发生化学吸附，其吸附强度符合电子给体-受体机理，硫受电子能力随供电子基团(如烷基)供电子能力的减弱而增强，导致硫-金属键增强，至一定程度时就会使硫化合物中硫价键断裂，以及形成带烷基基团的 S-Pd 键，从而使 Pd 失去解离吸附 H_2 的作用。例如二甲基二硫醚使催化剂中毒的机理见图 4。

总之， H_2S 和有机硫使催化剂失活的机理主要是由于毒物与活性中心结合，造成了催化剂的失活。而硫酸盐主要是通过覆盖于活性中心，降低催化剂的比表面而使得催化剂失活。

3. 耐硫加氢催化剂研究进展

根据硫使催化剂失活的机理，可以将耐硫催化剂分为三大类：耐硫化氢的催化剂、耐有机硫的催化剂和耐硫酸盐的催化剂。但加氢条件下是还原性的环境，因此不会出现 SO_2 氧化为 SO_3 再成为硫酸盐覆盖催化剂的情况，因此根据机理可以将耐硫加氢催化剂分为耐硫化氢的加氢催化剂和耐有机硫的加氢催化剂两大类。

3.1. 耐硫化氢类加氢催化剂

耐硫化氢类加氢催化剂主要分为两种，最主要的一种在对燃料油进行加氢脱硫(HDS)的精制工艺中所使用的催化剂，另一种是对含有少量硫化氢的加氢过程，例如炼化企业中常见的烷基化工艺中所使用的催化剂。所不同的是，HDS 工艺中是通过加氢的方式将燃料油中的有机硫等变为 H_2S 除去，即“脱硫”；而对含有少量硫的加氢过程更侧重于催化剂本身的对硫中毒的耐受能力，即“抗硫”。

3.1.1. 燃料油 HDS 过程中的加氢催化剂

石油是以碳和氢为主要成分，同时含有硫、氮和重金属等组分的有机物，这造成了以石油为原料加工生成的汽油和柴油等燃料油在燃烧过程中产生大量硫化物、氮化物等污染物[10]。而随着石油开采已逾百年，低硫轻质原油的产量已经越来越少。而随着对保护环境的要求越来越迫切，对燃料油中的硫含量的要求也越来越严格。因此开发出更高效的 HDS 催化剂是当务之急。

HDS 催化剂的反应机理主要是将燃料油中的有机硫加氢为 H_2S 除去，表 1 [11]展示了几种有机硫在加氢过程中所发生的反应：

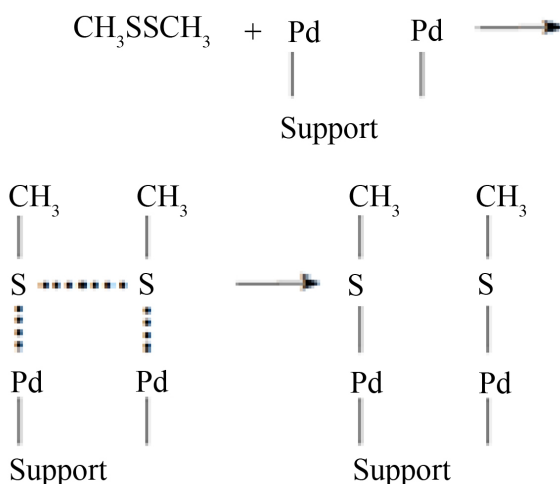
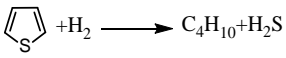
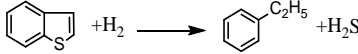
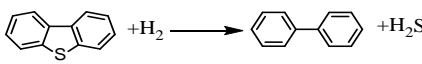


Figure 4. The mechanism of the poisoning of the catalyst by dimethyl disulfide

图 4. 二甲基二硫醚使催化剂中毒的机理

Table 1. Some typical hydrodesulfurization reactions
表 1. 一些典型的加氢脱硫反应

硫化物(Sulfur compounds)	加氢反应(hydrodesulfurization reactions)
硫醇(Mercaptan)	$R-SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
二硫醚(Disulfide)	$R-S-S-R' + H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$
硫醚(Thioether)	$R-S-R' + H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S$
噻吩(Thiophene)	
苯并噻吩(Benzothiophene)	
二苯并噻吩(Dibenzothiophene)	

以噻吩为例, 噻吩经 β -消除、C-S 键断裂之后生成丁二炔或丁二烯, 即噻吩加氢脱硫中间产物并非四氢噻吩。有学者认为使用二硫化钼催化反应, 得到噻吩 HDS 初级产物只有丁二烯[12]; 还有学者认为噻吩 HDS 初级产物包括丁二烯和丁烯[13], 猜测噻吩 HDS 的途径为: 一是双键加氢饱和后开环脱硫; 二是直接开环脱硫。相关机理见图 5。大多数学者认同前种理论。

一般加氢精制催化剂多为第 VII B 族过渡金属, 多以 Mo 和 W 为活性组分, 而助催化剂多用 VIII 族的过渡金属如 Co、Ni 等, 助剂和与不同的活性组分的组合后会有不同的 HDS 效果, 目前在工业生产中, 直馏柴油脱硫一般使用 Co-Mo 的硫化物作催化剂, 加工含有较多的裂化馏的裂化柴油馏分常使用 Ni-Mo 的硫化物作催化剂[14]。也有一些用 Pd 作为活性中心的催化剂。孙淑玲[15]等采用氧化铝负载的 Co-Mo-S 催化剂对模拟的硫化油进行加氢处理, 硫源采用 4,6-二甲基苯并噻吩。通过 TEM 表征证明, 随着催化剂上 Mo 原子数量的增多, 催化剂的效果越好, 两者呈现线性关系。同时, 经过化学处理的催化剂比未处理的活性要高近 30%。李哲哲[16]等在固定床中研究了不同温度下噻吩的转化率与 Ni-Mo 催化剂中 Ni 与 Mo 含量的关系, 得出较高温下(280°C~320°C)最佳 Ni/Mo 为 0.68 (mol), 较低温度下(160°C~240°C)最佳 Ni/Mo 为 0.27 (mol)。鲁勋等[17]采用浸渍法制备了 CeO₂ 改性的 Pd/Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂, 结果表明, CeO₂ 的改性导致还原态 Pd/Al₂O₃ 催化剂的初始活性提高 26%。鲁认为 CeO₂ 的改性机理在于 Pd 与 Ce 发生了强相互作用, 生成的 Ce³⁺ 成为新的不同于 B 酸的噻吩吸附活性中心。

除了传统的过渡金属, 过渡金属碳化物、氮化物和磷化物在催化学科中作为一类新的催化材料也引起了人们的极大关注。徐坤[18]等制备的 Ni-Mo₂-N 催化剂在 360°C, 3 MPa 的条件下进行噻吩加氢, 转化率达 95%; 同样催化剂用于苯加氢, 转化率高达 97.5%; 而用于含有 0.01% 的噻吩的苯加氢, 转化率为 81%, 且保持了长时间的活性, 说明催化剂具有较好的加氢脱硫能力与芳烃加氢能力。而过渡金属磷化物由于比碳化物和氮化物具有更好的抗硫能力, 运用的更加广泛。李丽娜等[19]研制了一种 MoP/TiO₂-ZrO₂ 催化剂, 在 n(Ti)/n(Zr) 为 2、Mo 负载量为 20% 时, MoP/TiO₂-ZrO₂ 催化剂的加氢脱硫效果最佳, 脱硫率可达 99.34%。

载体在催化剂中起负载活性组分、提高活性组分和助剂分散度的作用, 在一定程度上参与某些反应。因此载体的选择对催化剂的效果也有着非常重要的作用。Al₂O₃ 作为一种常见的加氢催化剂载体[20], 却由于 Co、Ni、Mo 均可以与 Al₂O₃ 相互作用而使得催化剂的加氢脱硫效果较低。SiO₂ 和 TiO₂ 也是常见的催化剂载体。研究表明[21], 由于存在相互作用, Al₂O₃ 无法负载含磷化物的活性中心, 而 SiO₂ 却是一种非常好的载体, 在 HDS 反应中催化剂有着较高的活性与选择性。Tanaka[22]等合成的以 TiO₂-Al₂O₃ 为载

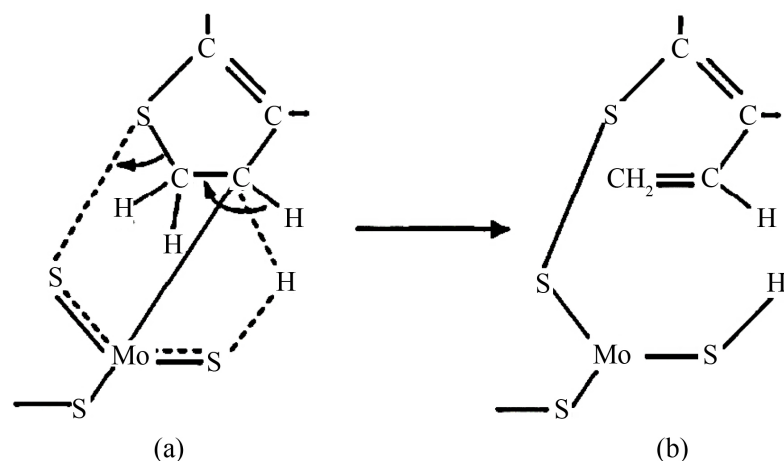


Figure 5. Mechanism of C-S bond cleavage in thiophene over sulfided CoMo/ Al_2O_3 and related catalysts

图 5. CoMo/ Al_2O_3 及类似催化剂下噻吩的 C-S 键断键机理

体的 Co-Mo 催化剂相比于只以 Al_2O_3 为载体的催化剂具有更好地低温活性、高选择性以及抗中毒能力。最近 Zhang [23] 等以 MgO 的纳米颗粒作为 Co-MoS₂ 的载体进行 HDS 反应, 当以二苯并噻吩(DBT)为硫源时, DBT 的转化率达 94.2%, 远高于以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的 64.1%。

除了传统的氧化物可以作为载体外, 由于介孔分子筛的诸多优点, 目前也有其作为活性中心载体的催化剂。Reddy [24] [25] 等将介孔 MCM-41 分子筛作为 Co-Mo、Ni-Mo 和 Ni-W 催化剂的载体, 由于其具有较大的孔径结构[(1.5~10) nm]、较高的比表面积, 可以使负载的金属能高度分散, 并且让多环噻吩容易扩散到活性中心, 同时具有适度的酸性, 铝改性的 MCM-41 负载的催化剂能获得较高的活性, 特别是当 MCM-41 有着合适的 Si/Al 比和金属负载量时, Co-Mo/MCM-41 在二苯并噻吩、二甲基苯并噻吩上的 HDS 活性均比 Al_2O_3 负载的 Co-Mo 活性高。温钦武等[26]以介孔分子筛 SBA-15 为载体, 负载 Co-Mo 双金属活性组分制备了一种深度加氢脱硫的催化剂。经过 XRD 和 BET 表征, 负载金属后的 SBA-15 分子筛仍然保持二维晶相结构, 但比表面积略有下降。用 0.5% 二苯并噻吩的环己烷溶液为模型化合物, 考察了在固定床反应器上金属负载量的影响及最佳反应条件。并用高硫催化裂化柴油为原料评价了催化剂的脱硫反应活性。结果表明, 当催化剂含 5% CoO 和 25% MoO₃ 的 Co-Mo/SBA-15 催化剂具有最高的加氢脱硫活性, 硫质量分数由 490 $\mu\text{g/g}$ 降至 11 $\mu\text{g/g}$, 二苯并噻吩脱硫率可达 97.75%。

3.1.2. 其他含有少量硫的加氢过程的催化剂枚举

其他的加氢过程主要是指给诸如某种或某类烯烃, 某种或某类芳烃等的加氢过程, 因为原料来源等的一些问题, 原料中含有少量的硫化氢。因此需要使用具有耐硫能力的催化剂来催化加氢过程。下面仅枚举一些具有代表性的催化剂。

在煤制乙二醇工艺中, 草酸二甲酯(DMO)加氢是非常关键的一步, 然而由于原料来源的限制, DMO 中往往含有少量 H₂S, 张博[27]等合成了 Cu/SiO₂ 作为 DMO 加氢的催化剂, 发现该催化剂在硫存在的条件下很快失活, 提出可以参考合成甲醇的催化剂 Cu/ZnO/ Al_2O_3 中加入 ZnO 来避免 Cu 的失活, 因为 ZnO 与硫化物更易结合可以有效防止铜催化剂的中毒。

Liu [28] 等采用两步结晶的方法合成封装 Pt 的方钠石 Pt/SOD, 并用其测试了在苯加氢过程中的耐硫特性。样品在硫化氢的毒化前后表现了良好的加氢活性。Liu 通过 H₂-TPD 表征的方法证实了是氢溢流效应才保护了催化剂的活性。

3.2. 耐有机硫类加氢催化剂

有机硫作为毒物在加氢条件下影响催化剂活性的情况可以分为低浓度条件下与高浓度条件下两部分。

低浓度有机硫的条件下，一部分有机硫被氢气还原成了硫化氢，相关反应式可参照表 1，另一部分常作为实验室测定催化剂性能的硫源：由于反应条件的限制，这部分有机硫(硫化物)很少会形成 H_2S ，而主要还是以原来的形态存在的。譬如，Baldyga [29]等通过胶体技术合成了一种以 SiO_2 为骨架的单分散 Pt 纳米颗粒催化剂，并以噻吩为硫源，用其对乙烯进行加氢反应。Baldyga 通过实验发现，当 Pt 的纳米粒径为 6 nm 时，催化效果最佳。粒径过小时，氢气无法接触到 Pt 形成氢原子，粒径过大时，Pt 易于与硫接触从而导致活性降低。Baldyga 最后提出，采用胶体化学的方法来合成制备催化剂，并适当调整活性中心的粒径大小，可以有效地应对催化剂的失活。Kim [30]等将 Pd 分别负载于两种沸石 A 和 Y 上来作催化剂，在低温条件下对芳烃进行加氢反应。其中 A 沸石的粒径大于 6 Å，Y 沸石的粒径小于 5 Å。在以苯并噻吩(BT)为硫源条件下，负载于 A 沸石上的 Pd 无催化活性，负载于 Y 沸石上的 Pd 催化活性较低，但将两种催化剂混合后，发现混合的催化剂活性要高于负载于 Y 上的催化剂。Kim 等认为这是因为产生的 H_2S 更多的吸附于 A 沸石上，从而使得混合催化剂的活性要高于单一沸石载体的催化剂。同时 Kim 等利用 SiO_2 对 Pd/A 催化剂进行表面气相沉淀，使得 Pd/A 催化剂也有了加氢活性，认为也是氢溢流效应保护了 Pd/A 的活性中心。

高浓度有机硫的条件一般是指需要加氢的物质为诸如含有噻吩环的物质，这些反应的催化剂可以在高浓度硫的条件下依然保持有较高的活性。不同于 HDS 过程的加氢催化剂，此类催化剂是要对噻吩环上的链的不饱和键加氢，或者是生成四氢噻吩等衍生物，而不像 HDS 是完全破坏掉噻吩环生成了 H_2S 。

日本的 Okamoto [31]等制备了一种将四(三苯基膦)钯镶嵌于聚合物上的一种加氢催化剂，并通过调整聚合物中的各组分的成分，提高了催化剂的抗硫能力，可以在更加苛刻的条件下对更多的不饱和键进行加氢的能力。实验证明，在以乙醇/乙酸 = 6:1 为溶剂，140°C，100 atm 的条件下，反应 24 h 后，苯并噻吩的加氢转化率达到 92%，催化剂依然具有良好的活性。Okamoto 等认为催化剂的高活性是因为 Pd 的高度分散，耐硫性是因为四(三苯基膦)钯的苯环保护了活性中心，避免了催化剂的失活，而调整载体中几种聚合物的组分可以提高催化剂的活性与适用度。Urban [32]等制备了一种钨-N-杂环卡宾催化剂，可以在室温， H_2 压力为 90 bar 下对取代的噻吩和苯并噻吩加氢生成相应的四氢噻吩衍生物。其相关反应方程式见图 6 和图 7。

Malanga [33]等制备了一种可以广泛用于叠氮化合物还原成伯胺的催化剂。通过将三丁基氢化锡(Bu_3SnH)与 1,2-双(二苯基膦)乙烷氯化镍按 2:1 混合制成的催化剂，可以在非常温和的条件下对各类叠氮化合物进行加氢，并且对含噻吩环的叠氮化合物有很好加氢效果，收率可达 95%。Lange [34]等研制了一种铁螯合物的催化剂，也可对广泛的叠氮化合物进行加氢，其催化剂制备方法见图 8。

其中，通过实验发现 2 的催化效果较 1 与 3 更好。以 2 为催化剂(1 mol%)，在 30 bar H_2 ，100°C 下对 2-氨基噻吩进行加氢还原为伯胺的反应，反应 3 h 收率达 90%，催化剂未见失活。

4. 结论与展望

随着石油资源的逐渐枯竭，工业上的主要原料渐渐被低品质的原油代替了，同时市场上对一些有机硫化合物诸如苯并噻吩的加氢还原产物的迫切需要，急需开发出合适的新型耐硫加氢催化剂，来满足环境法的要求与市场的需求。对于 HDS 过程，人们通过尝试采用过渡金属碳化物、氮化物和磷化物等作为新的活性中心， SiO_2 、 TiO_2 、 MgO 的纳米颗粒和介孔分子筛等作为新的载体来制备新的加氢催化剂，较

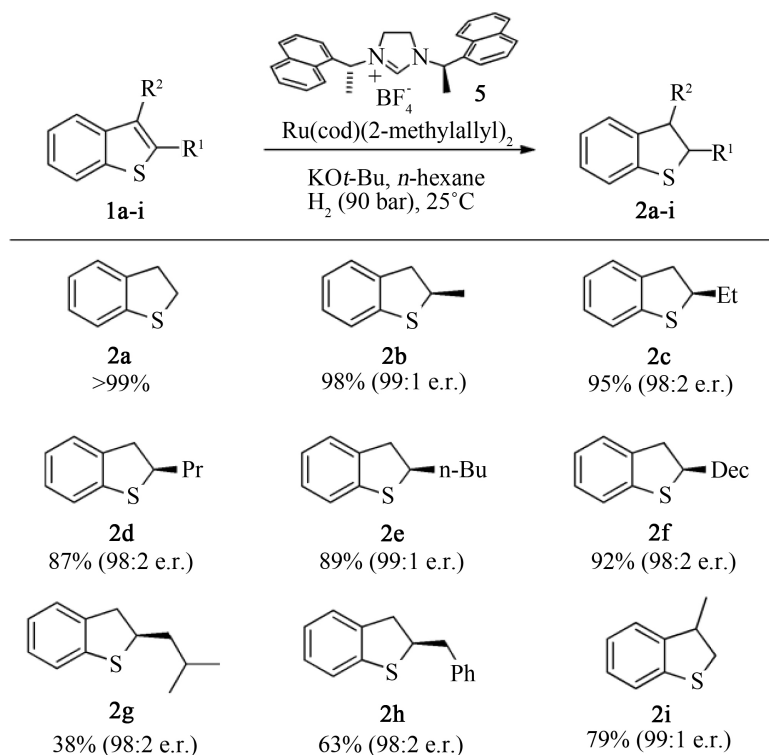


Figure 6. Scope of the asymmetric hydrogenation of thiophenes

图 6. 噻吩及其衍生物的不对称氢化反应

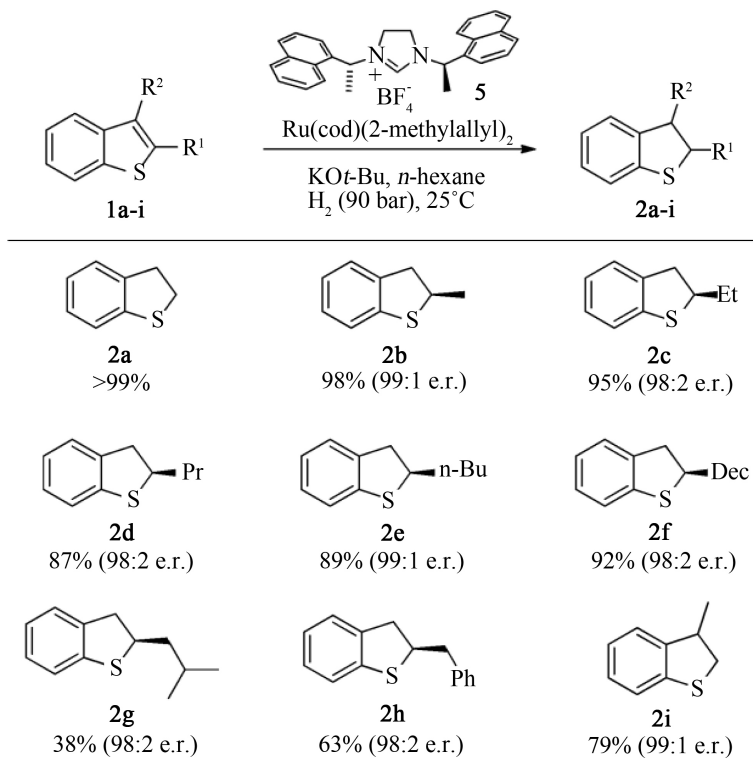


Figure 7. Scope of the asymmetric hydrogenation of benzothiophenes

图 7. 苯并噻吩及其衍生物的不对称氢化反应

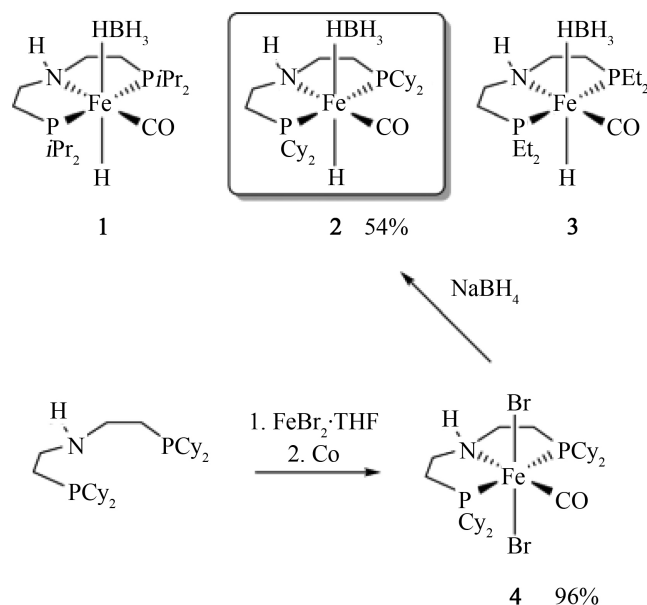


Figure 8. Structure of different Fe (PNP) catalysts 1-3 and synthesis of complex 2

图 8. 催化剂 Fe (PNP) 1-3 的不同的结构以及对复合物 2 的合成

传统的过渡金属催化剂在活性、选择性与抗毒能力上均有明显提高。而对于有机硫加氢过程，开发的新型催化剂使得绝大部分反应过程都可以在温和的条件下进行，而且催化剂几乎都没有失活，收率与选择性也非常令人满意。但是，这些新型的耐硫加氢催化剂在制作成本上都比较高昂，制作工艺也较为复杂，限制了它们在工业上的大规模运用。

因此，从工业角度来看，开发出成本低廉、制作工艺简单，同时又能在反应条件、活性、选择性与抗毒能力上比传统催化剂更好的耐硫加氢催化剂，将是未来的加氢催化剂的发展方向。

基金项目

国家自然科学基金(21376213) (the National Natural Science Foundation of China)陈新志; 国家自然科学基金(21476194, 基于量子化学效应的超临界氨体系溶解性能研究及其在氨解反应中的应用)钱超; 国家重点研发计划项目(The National Key Research and Development Program of China (2016YFB0301800, 低价煤高值转化中的产物综合利用和能量回收技术))。

参考文献 (References)

- [1] 刘翌. 铜基低温变换催化剂硫中毒机理研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [2] Rossetti, I., Buchneva, O., Biffi, C., *et al.* (2009) Effect of Sulphur Poisoning on Perovskite Catalysts Prepared by Flame-Pyrolysis. *Applied Catalysis B Environmental*, **89**, 383-390.
- [3] 邓友全, 安立敦. 担载金属催化剂硫中毒机理及其再生方法研究 I .Pd(Pt)/Al₂O₃ 催化齐 H₂-O₂ 反应下硫中毒机理的研究[J]. 分子催化, 1988, 2(2): 3-12.
- [4] Menegazzo, F., Canton, P., Pinna, F., *et al.* (2008) Bimetallic Pd-Au Catalysts for Benzaldehyde Hydrogenation: Effects of Preparation and of Sulfur Poisoning. *Catalysis Communications*, **9**, 2353-2356.
- [5] Weng, D., Li, J., Wu, X., *et al.* (2008) Promotional Effect of Potassium on Soot Oxidation Activity and SO₂-Poisoning Resistance of Cu/CeO₂. Catalyst. *Catalysis Communications*, **9**, 1898-1901.
- [6] 李小定, 陈劲松. Co-Mo 系催化剂失活的研究(II): 硫酸盐化反应[J]. 物理测试, 1992(4): 6-10.
- [7] Mellor, J.R., Copperthwaite, R.G. and Coville, N.J. (1997) The Selective Influence of Sulfur on the Performance of

Novel Cobalt-Based Water-Gas Shift Catalysts. *Applied Catalysis a General*, **164**, 69-79.

- [8] Liu, Z.T., Zhou, J.L. and Zhang, B.J. (1994) Poisoning of Iron Catalyst by COS in Syngas for Fischer-Tropsch Synthesis. *Journal of Molecular Catalysis*, **94**, 255-261.
- [9] 黄星亮, 沈师孔. 有机硫化物使 Pd/树脂催化剂中毒的规律与机理[J]. 催化学报, 2003, 24(3): 233-237.
- [10] 宋娥媚. 燃料油加氢脱硫催化剂研究进展[C]//第七届全国工业催化技术及应用年会论文集. 2010: 93-95.
- [11] 石亚华, 李大东, 刘学芬, 等. 一种馏分油加氢精制催化剂及其制备[P]. 中国, 1169336 A. 1998-01-07.
- [12] 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.
- [13] Kwart, H., Schuit, G.C.A. and Gates, B.C. (1980) Hydrodesulfurization of Thiophenic Compounds: The Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis*, **61**, 128-134.
- [14] 都新丰. 燃料油加氢脱硫催化剂的进展[J]. 科技风, 2012(5): 55-55.
- [15] 孙淑玲, 石亚华, 徐广通, 等. Co-Mo 加氢脱硫催化剂的 TEM 表征[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(11): 1-6.
- [16] 李哲哲, 唐美华, 秦雪茹, 等. 低温加氢脱硫吩 NiMo 催化剂的研究[J]. 现代化工, 2014, 34(12): 68-72.
- [17] 鲁勋, 罗来涛, 程新孙. 二氧化铈对贵金属加氢脱硫催化剂的改性作用[J]. 精细石油化工, 2008, 25(3): 34-39.
- [18] 徐坤. Ni-Mo₂N 催化剂的苯/噻吩加氢性能及其机理研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- [19] 李丽娜, 王海彦, 魏民, 等. MoP/TiO₂-ZrO₂ 加氢脱硫催化剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 2008, 39(2): 16-20.
- [20] 沈俭一, 石国军. 燃料油深度加氢脱硫催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2008, 37(11): 1111-1120.
- [21] Sun, M., Nicosia, D. and Prins, R. (2003) The Effects of Fluorine, Phosphate and Chelating Agents on Hydrotreating Catalysts and Catalysis. *Catalysis Today*, **86**, 173-189.
- [22] Tanaka, H., Boulinguez, M. and Vrinat, M. (1996) Hydrodesulfurization of Thiophene, Dibenzothiophene and Gas Oil on Various CoMo/TiO₂-Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Today*, **29**, 209-213.
- [23] Zhang, L., Fu, W., Xiang, M., *et al.* (2015) MgO Nanosheet Assemblies Supported CoMo Catalyst with High Activity in Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 5580-5588. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00452>
- [24] Reddy, K.M. and Song, C. (1996) Synthesis of Mesoporous Zeolites and Their Application for Catalytic Conversion of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Catalysis Today*, **31**, 137-144.
- [25] Reddy, K.M. and Song, C. (1998) Effect of Al Sources on the Synthesis and Acidic Characteristics of Mesoporous Aluminosilicates of MCM-41 Type. *Studies in Surface Science & Catalysis*, **117**, 291-299.
- [26] 温钦武, 沈健, 李会鹏, 等. 介孔分子筛催化剂 Co-Mo/SBA-15 的制备及其加氢脱硫性能[J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(1): 42-47.
- [27] 张博, 计扬, 骆念军, 等. 草酸二甲酯加氢制乙二醇催化剂失活研究: 硫中毒[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2012, 37(3): 39-43.
- [28] Liu, F., Liu, L.L., Xue, D., *et al.* (2016) Crystal Transformation Synthesis, Hydrogenation Activity and Sulfur-Tolerant Performance of Pt Particles Encapsulated in Sodalite. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, **44**, 477-482.
- [29] Baldyga, L.M., Blavo, S.O., Kuo, C.H., *et al.* (2012) Size-Dependent Sulfur Poisoning of Silica-Supported Monodisperse Pt Nanoparticle Hydrogenation Catalysts. *Acs Catalysis*, **2**, 2626-2629. <https://doi.org/10.1021/cs300625m>
- [30] Kim, H.J. and Song, C. (1996) Enhancing Sulfur Tolerance of Pd Catalysts by Hydrogen Spillover with Two Different Zeolite Supports for Low-Temperature Hydrogenation of Aromatics. *Macroeconomic Policy and the Future of Capitalism*, E. Elgar, 6788-6792.
- [31] Okamoto, K., Akiyama, R. and Kobayashi, S. (2004) Recoverable, Reusable, Highly Active, and Sulfur-Tolerant Polymer Incarcerated Palladium for Hydrogenation. *The Journal of Organic Chemistry*, **69**, 2871-2873. <https://doi.org/10.1021/jo0358527>
- [32] Urban, S., Beiring, B., Ortega, N., *et al.* (2012) Asymmetric Hydrogenation of Thiophenes and Benzothiophenes. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 15241-15244. <https://doi.org/10.1021/ja306622y>
- [33] Malanga, C., Mannucci, S. and Lardicci, L. (2000) Nickel Mediated Reduction of Azides by Bu₃SnH. *Journal of Chemical Research*, **2000**, 256-257. <https://doi.org/10.3184/030823400103167273>
- [34] Lange, S., Elangovan, S., Cordes, C., *et al.* (2016) Selective Catalytic Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines Using Iron Pincer Complexes. *Catalysis Science & Technology*, **6**, 4768-4772. <https://doi.org/10.1039/C6CY00834H>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org