

文章编号: 0253-2409(2005)03-0299-05

渣油悬浮床加氢水溶性催化剂预硫化研究

II 钼酸盐硫化产物的 XPS 分析

任 锐, 王宗贤, 管翠诗, 郭爱军, 阙国和

(中国石油大学 重质油国家重点实验室 山东 东营 257061)

摘 要: 通过 XPS 分析法对钼酸盐的硫化行为进行了考察, 分别考察了四价钼物种质量分数和硫钼元素的质量分数比, 发现硫化产物的表面化学组成中四价钼质量分数和硫钼元素质量分数比不成正比, 证实了该产物表面钼的硫化物不完全以 MoS_2 形式存在。未经过临氢加热的硫化产物表面的四价钼物种的质量分数显著低于经过临氢加热的样品的质量分数, 说明临氢加热在钼酸盐的硫化过程中起了重要作用。氯化铵是钼酸盐硫化过程中有效的助硫化剂, 当它的用量增大时, 硫化产物表面四价钼的质量分数也增大。以葱为探针, 使用化学探针法测定了硫化产物在渣油加氢过程中的催化活性, 发现随着氯化铵用量的增加, 产物的催化活性也相应提高, 印证了 XPS 测定结果。

关键词: 钼酸盐; 硫化; XPS

中图分类号: TE624.93 文献标识码: A

钼酸盐是渣油悬浮床加氢工艺所用的分散型催化剂中的重要组分之一。研究表明, 在悬浮床加氢反应中, 钼酸盐需要转化为以 MoS_2 为代表的硫化物才能获得较高的催化活性^[1-3]。为此, 需要对催化剂进行预硫化处理。渣油悬浮床加氢催化剂是非均相催化剂, 所有的催化反应都在其表面发生, 硫化后的催化剂的表面性质, 例如比表面积、表面化学组成等成为催化剂活性的重要决定因素^[4-6]。实验使用硫化钠为硫化剂, 氯化铵为助硫化剂对钼酸盐进行了硫化, 并使用 XPS 测定了硫化产物表面的钼和硫的存在状态; 用化学探针法测定了硫化产物的催化活性, 以印证 XPS 的测定结果。

1 实验

1.1 原料、试剂和设备 催化剂前体: 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$; 硫化剂、助硫化剂和仪器设备见文献 2]。

1.2 催化剂样品的制备过程 包括“催化剂前体的分散和硫化”、“临氢加热”、“催化剂分离”三部分, 见文献 2]。

1.3 XPS 分析 采用 Microlab MKII 型电子能谱仪, 把镁靶作为 X 射线源(特征光子能量为 1 254 eV) 操作气压低于 10^{-6} Pa。

1.4 催化剂活性测定 采用化学探针法测定硫化后的催化剂的活性。

2 结果与讨论

所使用的固定实验条件如下 (1) 以润滑油基础油为分散介质 (2) 助硫化剂的加入量定义见文献 2] (3) 硫化、分散温度为 80 °C, 时间为 30 min; 临氢加热时氢气初压为 7.0 MPa, 温度为 340 °C。

2.1 钼元素价态组成 所得的 Mo3d 区(结合能 220 eV ~ 240 eV) 的 XPS 谱图见图 1。由图 1 可以看出, 在结合能 229.0 eV 处和 232.5 eV 处各出现了明显的光电子发射峰, 说明产物表面含有钼元素, 其价态可能为四价或六价, 或者是两种价态的混合体。为了确认钼元素的价态组成, 可以选取一种六价钼化合物和一种四价钼化合物分别作为全部六价钼元素和全部四价钼元素的代表, 例如 MoO_3 (6 价钼) 和 MoS_2 (4 价钼), 这两种物质的 XPS 谱 Mo3d 区扫描结果分别见图 1 中(1)和(2)。

由这两个谱图可知, 含四价钼的 MoS_2 在结合能 229.0 eV ($\text{Mo}^{\text{IV}}3d_{5/2}$) 和 232.4 eV ($\text{Mo}^{\text{IV}}3d_{3/2}$) 处有光电子发射峰, 经过拟合积分处理发现两峰的面积比约为 1:0.81, 而含六价钼的 MoO_3 在结合能 232.6 eV ($\text{Mo}^{\text{VI}}3d_{5/2}$) 和 235.8 eV ($\text{Mo}^{\text{VI}}3d_{3/2}$) 处有光电子发射峰。还可以看出, MoS_2 的 $\text{Mo}^{\text{IV}}3d_{3/2}$ 峰和 MoO_3 的 $\text{Mo}^{\text{VI}}3d_{5/2}$ 峰几乎重合。在催化剂硫化产物的 XPS 扫描结果中, 可以认为出现在结合能 229.0 eV 处的发射峰代表四价钼的存在, 而出现在

收稿日期: 2004-08-19; 修回日期: 2005-04-18

联系作者: 王宗贤, 教授, Tel: 0546-8393756; E-mail: zxwang@hdpu.edu.cn.

作者简介: 任 锐 (1979-) 男, 山东淄博人, 硕士, 应用化学专业, 从事石油重质油加工催化剂研究工作。E-mail: greeneese@sina.com.

结合能 232.5 eV 处的发射峰却是四价钼的 $\text{Mo}^{\text{IV}}3d_{3/2}$ 峰和六价钼的 $\text{Mo}^{\text{VI}}3d_{5/2}$ 峰重叠的结果。为了检验这一假设,需要测量硫化产物的谱图中 229.0 eV 处和 232.5 eV 处两个发射峰的面积比。为此,假定在 XPS 检测实验中光电子发射强度对结合能服从正态分布,对得到的谱图进行拟合。图 2 是对其中一个谱图的拟合的示例。

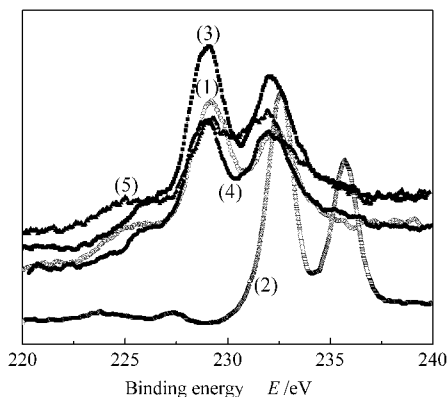


图 1 钼酸盐硫化产物的 XPS 扫描结果 (Mo3d 区)

Figure 1 XPS patterns of sulfurization products of molybdate (Mo3d region)

- (1) MoS_2 ; (2) MoO_3 ;
 (3) $4 \times \text{Na}_2\text{S}$, $8 \times \text{NH}_4\text{Cl}$, heated;
 (4) $4 \times \text{Na}_2\text{S}$, $4 \times \text{NH}_4\text{Cl}$, heated;
 (5) $4 \times \text{Na}_2\text{S}$, $8 \times \text{NH}_4\text{Cl}$, unheated

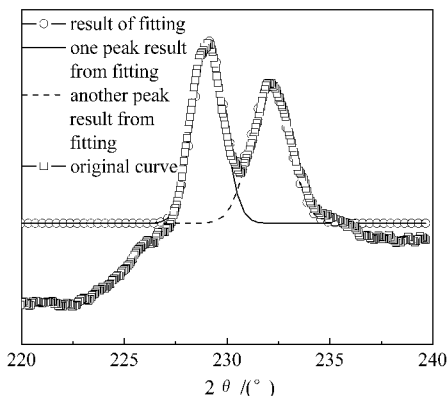


图 2 对图 1 的拟合结果示例

Figure 2 An example of the curve fitting of the patterns in Figure 1

拟合得到了两个峰,分别对它们积分以求取其面积比。对于图 1 中(3),(4)和(5)三个谱图,所得的面积比(在表 1 中记载作 I_2/I_1)分别为 0.96、1.20 和 2.07。232.5 eV 处的发射峰的相对面积较

四价钼在同一位置上的发射峰的相对面积为高,这一事实与该峰是由六价钼和四价钼分别在这同一位置上形成的发射峰重叠而成的假设相吻合。由于已知 MoS_2 在这两个位置上的发射峰的面积比为 1:0.81,因此可以求得,对于这三种情况,六价钼在 232.5 eV 处的发射峰与四价钼在 229.0 eV 处的发射峰的面积比(在表 1 中记载为 I_2/I_1)分别为 0.15、0.39 和 1.26。根据 XPS 定量模型,对于处于某一特定化学环境的某一元素,光电子发射强度 I (以相应的峰面积表示)和相应的元素质量分数 N 成正比,而在同一次检测实验中比例系数 K 与光电子动能 E_K 和相应电子轨道的光电子截面 σ 有关:

$$I = KN = K_0 E_K^n \sigma N, \quad (1)$$

K_0 为与仪器有关的常数,在同一次实验中是定值。四价钼在 229.0 eV 处的发射峰与六价钼在 232.5 eV 处的发射峰都是由于 $\text{Mo}3d_{5/2}$ 轨道上的电子受激发而形成的,因此在这两种情况下 σ 是相同的。由此得到两者的相对发射强度为

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{K_2 N_2}{K_1 N_1} = \frac{E K_2^n N_2}{E K_1^n N_1} = K' \frac{N_2}{N_1}. \quad (2)$$

在本研究所用的仪器中有 $n = 1.5$,对于 E_K 根据光电效应理论有

$$E_K = h\nu - EB, \quad (3)$$

$h\nu$ 即光子能量,在本研究所用仪器中是 1254 eV, E_B 即作为 XPS 谱图横坐标的结合能。由式可知,229.0 eV 发射峰所对应的 E_K 为 1025 eV,232.5 eV 发射峰所对应的 E_K 为 1021.5 eV,代入式(2)后得相对比例系数 $K' = 1.005$ 。

上述各式中 N 为某一化学环境下的某元素的绝对量,本研究只需求取其相对质量分数即可。四价钼相对质量分数为

$$c_{\text{Mo}^{\text{IV}}} = \frac{N_{\text{Mo}^{\text{IV}}}}{N_{\text{Mo}^{\text{IV}}} + N_{\text{Mo}^{\text{VI}}}} = \frac{1}{K' I_{\text{Mo}^{\text{IV}}} + I_{\text{Mo}^{\text{VI}}}}, \quad (4)$$

由此可以求得在上述三种情况下硫化产物表面上四价钼在全部钼元素中所占的比例分别为

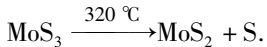
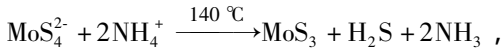
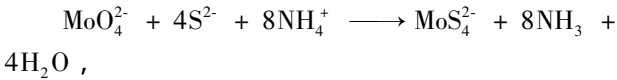
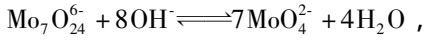
表 1 硫化产物表面钼元素价态组成

Table 1 Proportion of Mo^{IV} on the surface of the sulfurization products

Quantity of $\text{NH}_4\text{Cl}^{[2]}$	Heating under hydrogen	I_2/I_1	I_2/I_1	Mass fraction of Mo^{IV} ($c_{\text{Mo}^{\text{IV}}}$)/%
	MoS_2	0.81	0.00	100.00
8	undergone	0.96	0.15	86.50
4	undergone	1.20	0.39	71.60
8	not undergone	2.07	1.26	≈46.00

86.5%、71.6%和46%。由此可见当硫化剂 Na_2S 的用量不变而助硫化剂 NH_4Cl 的用量降低时,使催化剂表面四价钼的比例降低了15%,可见助硫化剂的质量分数的提高对四价钼的质量分数有提高作用,在临氢加热过程中四价钼质量分数也得以提高。

钼酸铵在氯化铵存在下与硫离子反应的过程可表示如下^[5-7]:



从上述反应过程可以看出,当有铵离子存在时,钼酸根得以转化为硫代钼酸根,并在加热过程中进一步分解为二硫化钼,使钼元素由六价转化为四价。如果钼酸根不发生这种转化,则会在加热时分解为三氧化钼,后者在临氢加热条件下也会最终转化为二硫化钼,但这一过程需要相对较高的温度(400℃)和较长的时间(60 min以上)。由此, NH_4Cl 的加入对从钼酸铵到 MoS_2 的转化过程起促进作用,这与上述XPS实测结果是一致的。

2.2 硫钼元素质量分数比 前面仅仅分析了硫化产物表面钼元素的价态组成,产物的硫化程度有待考察。本研究对上述三种情况下所得产物表面的硫元素的存在状态进行了分析。它们的S2p区扫描结果见图3。

在图3(3)、(4)谱图中只有一个结合能约为162.8 eV的发射峰,表明这两个产物表面有硫元素存在,其价态均为-2价。

定义S2p峰面积为 I_S , $\text{Mo}^{(\text{IV})}3d_{5/2}$ 峰和 $\text{Mo}^{(\text{VI})}3d_{5/2}$ 峰的面积之和为 I_{Mo} 。其中, $\text{Mo}^{(\text{IV})}3d_{5/2}$ 峰面积即结合能229.0 eV处发射峰的面积, $\text{Mo}^{(\text{VI})}3d_{5/2}$ 峰面积是通过从结合能232.5 eV处发射峰的面积减去 $\text{Mo}^{(\text{IV})}3d_{3/2}$ 峰的面积得到的。据式(1),同一次实验中,硫元素的质量分数 N_S 与 I_S 之比 $K_S = N_S/I_S$ 为常数,钼元素的质量分数 N_{Mo} 与 I_{Mo} 之比 $K_{\text{Mo}} = N_{\text{Mo}}/I_{\text{Mo}}$ 也为常数,因此有

$$c'_S = N_S/N_{\text{Mo}} = I_S K_S / I_{\text{Mo}} K_{\text{Mo}} = (I_S/I_{\text{Mo}}) \times (K_S/K_{\text{Mo}}), \quad (5)$$

可见两者的质量分数之比与相应的峰面积之比成正比。在这一情况下,由于硫和钼是两种不同的元素,其相应光电子发射峰所对应的光电子动能 E_K 相差

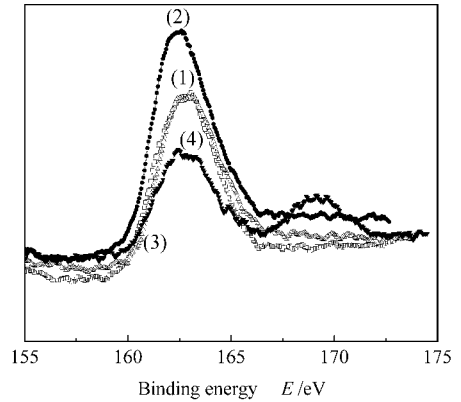


图3 钼酸盐硫化产物的XPS扫描结果(S2p区)

Figure 3 XPS pattern of sulfidation product of molybdate (S2p region)

(1) MoS_2 ; (2) $4 \times \text{Na}_2\text{S}$, $8 \times \text{NH}_4\text{Cl}$, heated;

(3) $4 \times \text{Na}_2\text{S}$, $4 \times \text{NH}_4\text{Cl}$, heated;

(4) $4 \times \text{Na}_2\text{S}$, $8 \times \text{NH}_4\text{Cl}$, unheated

较大,且其相应的电子轨道的光电子截面 σ 也有相当大的差距,不能再从理论上推算相对比例系数,只能通过实验测定。对于 MoS_2 标样,显然有 $N_S/N_{\text{Mo}} = 2$,通过积分测定(见图3,(1))其 $I_S/I_{\text{Mo}} = 1.41$,因此有 $K_{\text{Mo}}/K_S = 0.71$;使用同样的方法测定在加入8倍 NH_4Cl 经过临氢加热处理的产物中 $I_S/I_{\text{Mo}} = 1.39$,则硫与钼元素质量分数之比 $N_S/N_{\text{Mo}} = 1.97$,而以 MoS_2 中 $N_S/N_{\text{Mo}} = 2$ 与实际硫化产物表面四价钼质量分数86.5%相乘得到1.73,明显的低于硫钼元素比,说明硫不仅仅与四价钼化合,更不仅仅存在于 MoS_2 中。在硫化产物的表面上,硫是同时与四价钼和六价钼化合的。同时,钼的硫化产物不一定仅含有钼元素和硫元素,还可能存在部分硫化的产物,如 MoOS 、 MoOS_2 、 MoO_2S 等,甚至会出现组成和结构更为复杂的成分。这样,就不能以钼的硫化物和钼的氧化物的比例来表示硫化完全度,也不能简单的以硫钼元素的质量分数比来表示这一指标。为此,定义硫化产物的表面硫化率为其表面上硫元素的质量分数与理论上钼元素所能化合的硫元素的最大质量分数之比。四价钼最多能化合两倍的硫元素,而六价钼理论上最多能化合三倍的硫元素,根据这一定义,硫化率可表示为

$$c'_S = \frac{N_S}{N_{\text{Mo}} [2c_{\text{MoIV}} + 3(1-c_{\text{MoIV}})]} \quad (6)$$

以 $N_S/N_{\text{Mo}} = 1.97$ 和 $c_{\text{MoIV}} = 0.87$ 代入,得到助硫化剂质量分数为8倍、经过临氢加热时 $c'_S = 92.3\%$ 。

用同样的方法处理 NH_4Cl 质量分数为 4 倍、经过临氢加热的产物的情况,得到 $I_S/I_{\text{Mo}} = 1.38$, $N_S/N_{\text{Mo}} = 1.96$, 以 MoS_2 中 $N_S/N_{\text{Mo}} = 2$ 与其表面四价钼质量分数 71.6% 相乘得到 1.43, 也低于其硫钼

元素比。根据式 6 计算其硫化率 $c'_S = 85.8\%$ 。

在此将经过临氢加热时,硫化产物表面化学状态的处理结果比较如下。

表 2 硫化产物表面化学组成状况

Table 2 Some properties of chemical composition of the surface of sulfurization products

Quantity of NH_4Cl [2]	Heating under hydrogen	Proportion of $\text{Mo}^{\text{IV}}(c_{\text{Mo}^{\text{IV}}})/\%$	Molar ratio of S to Mo N_S/N_{Mo}	Sulfurization ratio $c'_S/\%$
4	undergone	71.6	1.96	85.8
8	undergone	86.5	1.97	92.3
8	not undergone	≈ 46.0	≈ 1.6	≈ 63.0

从以上结果可以看出,当助硫化剂 NH_4Cl 的质量分数提高时,钼酸盐硫化产物表面上钼元素的价态分布发生了变化,四价钼的比例得到提高,两种情况下硫钼元素比相近,总硫化率则以助硫化剂质量分数大时为高。

2.3 氢转移能力测定 以蒽为模型化合物,通过它在渣油悬浮床加氢反应中的转化率可以表征不同硫化条件下所得的硫化产物的催化活性,具体实验方法见文献[7]。固定试验条件为:分散温度为 80°C , 时间为 30 min, 经过临氢加热。当助硫化剂 NH_4Cl 质量分数变化时,蒽的转化率如下表。

表 3 氯化铵质量分数对硫化产物催化活性的影响

Table 3 Hydrogen-transfer ability of the sulfurization products, when the quantity of NH_4Cl varies

Quantity of NH_4Cl	Conversion of anthracene $x/\%$
0	34.1
4	38.8
6	41.7
8	42.2

从上表可以看出,当助硫化剂 NH_4Cl 的用量增大时,所得的硫化产物的催化活性也得以增大。以上 XPS 测试结果表明当 NH_4Cl 质量分数增大时,硫化产物表面四价钼质量分数增大,文献[1]表明在悬浮床加氢反应中,四价钼化合物的催化活性高于六价钼的。这就是硫化产物的催化活性得以增大的原因。

3 结 语

(1) 氯化铵的加入对钼酸盐的硫化过程有促进作用,具体表现在随着氯化铵用量的增加,硫化产物表面四价钼的质量分数也增加。

(2) 钼酸盐硫化产物表面四价钼质量分数与硫钼元素的质量分数之比不成正比,说明这一硫化产物并不以单一化合物形态存在,亦即不仅以 MoS_2 形式存在。

(3) 通过化学探针法测定,硫化后的钼酸盐的催化活性随氯化铵的质量分数提高而提高。

参考文献:

- [1] HERRICK D E, TIERNEY J W, WENDER I, *et al.* Activities and characterization of coprocessing catalysts produced from an iron pentacarbonyl precursor[J]. *Energy Fuels*, 1990, **4**(3): 231-235.
- [2] 任锐, 王宗贤, 管翠诗, 等. 渣油悬浮床加氢水溶性催化剂预硫化研究: I 硫化条件对硫化催化剂物种及分散度的影响[J]. *燃料化学学报* 2005, **33**(3): 293-298.
(REN Rui, WANG Zong-xian, GUAN Cui-shi, *et al.* Study on the sulfurization of water-soluble catalysts for slurry-bed hydroprocessing of residue: I Affection of sulfurization conditions to the species and dispersity of the sulfurized catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(3): 293-298.)
- [3] 管翠诗, 王宗贤, 郭爱军, 等. 悬浮床加氢裂化水溶性催化剂的筛选与表征[J]. *燃料化学学报* 2003, **31**(5): 434-438.
(GUAN Cui-shi, WANG Zong-xian, GUO Ai-jun, *et al.* Study on slurry catalyst for kelayami residue hydrocracking[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, **31**(5): 434-438.)
- [4] 张业, 孙予罕, 钟炳. Co 在超细 Mo-Co-K 催化剂合成低碳醇中的作用[J]. *燃料化学学报*, 2004, **32**(1): 69-72.
(ZHANG Ye, SUN Yu-han, ZHONG Bing. Study on the role of Co in ultrafine Mo-Co-K catalysts for the synthesis of higher alcohols[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2004, **32**(1): 69-72.)
- [5] SPANOS N, LYCOURGHOTIS A. Molybdenum-oxo species deposited on alumina by adsorption: III Advances in the mechanism of Mo^{VI} deposition[J]. *J Catal*, 1994, **147**(1): 57-71.
- [6] BHATTACHARYYA R, CHAKRABARTY P K, GHOSH P N, *et al.* Reaction of MoO_4^{2-} and WO_4^{2-} with aqueous polysulfides: Synthesis, structure, and electrochemistry of η^2 -polysulfido complexes containing a bridging $\text{S}_2\{\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) core[J]. *Inorg Chem*,

1991, 30(20):3948-3955.

[7] 王宗贤,何岩,郭爱军,等. 辽河和孤岛渣油供氢与生焦趋势[J]. 燃料化学学报,1999,27(3):251-255.

WANG Zong-xian, HE Yan, GUO Ai-jun, *et al.*. Study on hydrogen-donating ability of vacuum residues and their sub-fraction[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(3):251-255.)

Study on the sulfurization of water-soluble catalysts for slurry-bed hydroprocessing of residue II XPS analysis of sulfurized product of molybdate

REN Rui, WANG Zong-xian, GUAN Cui-shi, GUO Ai-jun, QUE Guo-he

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum of China, Dongying 257061, China)

Abstract : The catalyst with molybdate as the precursor for the slurry-bed hydroprocessing of residue needs to be sulfurized for higher catalytic activity. In this study, ammonium molybdate is dispersed in lubricant oil and sulfurized under different conditions. XPS is employed to analyze the surface composition of the sulfurized products. Sodium sulfide is employed as sulfurization reagent and ammonium chloride is employed as auxiliary sulfurization reagent. The sulfurization conditions examined in this study included the amount of NH_4Cl added and whether the sulfurization product is heated under hydrogen or not. Chemical probe method is employed to measure the hydrogenation activity of the sulfurized catalysts. Anthracene is employed as the probe to undergo the hydrogenation with the existence of sulfurized catalysts, and the anthracene conversion is used to show the hydrogenation activity of the catalyst used. According to the XPS spectra obtained, the molar ratio of molybdenum of different valences and the molar ratio of sulfur to molybdenum is considered respectively. It is discovered that under different sulfurization conditions, the molar proportion of Mo^{IV} and the molar ratio of sulfur to molybdenum do not form a direct ratio, thus it is concluded that the sulfides of molybdenum in the sulfurization products are not only composed by MoS_2 , so that a new definition of sulfurization ratio is suggested. When the sulfurization product is not heated under hydrogen, the molar fraction of Mo^{IV} and the sulfurization ratio is much lower than that of being heated. It is also observed that the ratio of Mo^{IV} and the sulfurization ration increase with the increase of the amount of the NH_4Cl , which results from the special sulfurization mechanism of the molybdate. The catalytic activity measured using the method of chemical probe shows that the catalytic activity is promoted along with the molar ratio of ammonium chloride added, which is in accord with the results obtained by XPS.

Key words : molybdate ; sulfurization ; XPS

Corresponding author : WANG Zong-xian Professor, Tel : 0546-8393756 ; E-mail : zwxwang@hpu.edu.cn.

Author introduction : REN Rui (1979-), male, Master, majoring in applied chemistry, engaging in the study of catalysts for the processing of heavy oil. E-mail : greeneese@sina.com.