[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201506083

www.whxb.pku.edu.cn

氟添加方式对NiMo催化剂在浆态床上加氢脱硫性能的影响

石 林 黄 伟* 宋书征 李志博 刘双强

(太原理工大学, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要: 以F为助剂, 采用完全液相法制备了氟改性的NiMo/TiO₂-Al₂O₃浆状催化剂, 考察了氟的添加方式对催化剂在浆态床上4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)加氢脱硫性能的影响. 采用X射线衍射(XRD)谱、氢气程序升温还原(H₂-TPR)、N₂吸脱附实验(BET)、X射线光电子能谱(XPS)、高分辨率透射电镜(HRTEM)对催化剂进行了表征. 结果表明, 在不添加浓硝酸的情况下, 在活性组分加入之前引入氟能显著提高催化剂的比表面积和孔径, 促进反应过程中金属镍在催化剂表面的分散, 更大程度地减弱催化剂中活性金属与载体间的相互作用, 有效提高Mo的硫化度及MoS₂的堆积层数, 从而生成了较多的II类Ni-Mo-S活性相, 促进芳香环的加氢和C—S键的氢解, 对4,6-DMDBT有较高的加氢脱硫活性.

关键词: 完全液相法; 氟; 4,6-二甲基二苯并噻吩; 浆态床

中图分类号: O643

Effect of the Fluorine Addition Method on the Hydrodesulfurization Performance of NiMo Catalysts over Slurry Bed

SHI Lin HUANG Wei* SONG Shu-Zheng LI Zhi-Bo LIU Shuang-Qiang

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China)

Abstract: NiMo/TiO₂-Al₂O₃ slurry catalysts with fluorine as an additive were prepared by complete liquid-phase technology for hydrodesulfurization. The effect of different fluorine addition methods on the properties of the catalysts for 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) hydrodesulfurization were investigated. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction of H₂ (H₂-TPR), N₂ adsorption-desorption isotherms (BET), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The results reveal that in the absence of nitric acid, adding fluoride into the catalyst before the introduce of molybdenum and nickel ions can significantly increase the surface area and average pore size, improve the dispersion of metallic nickel on the surface of catalyst, and weaken the interaction between the metal and the support. This effectively increases the sulfidation degree of Mo, MoS₂ slab stacking, and the content of the highly active Ni-Mo-S(II) phase, which can promote the hydrogenation of the aromatic ring and the hydrogenolysis of the C—S bond, and thus increase the hydrodesulfurization activity for 4,6-DMDBT.

Key Words: Complete liquid-phase technology; Fluoride; 4, 6-DMDBT; Slurry bed

Received: March 18, 2015; Revised: June 5, 2015; Published on Web: June 8, 2015.

*Corresponding author. Email: huangwei@tyut.edu.cn; Tel: +86-351-6018073.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21336006), General Program of National Natural Science Foundation of China (21176176), and Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20111402130002).

国家自然科学基金重点项目(21336006), 国家自然科学基金面上项目(21176176)和高等学校博士学科点专项(优先发展领域)(20111402130002)资助

1 引言

随着世界范围内车辆柴油化的不断加快,柴油的需求量越来越大.柴油中含有硫和氮的化合物,燃烧后排放出的 SO_x 和 NO_x 是形成PM2.5的重要原因之一.因此,加快推进油品质量升级,降低柴油中硫、氮含量就成为当务之急.^{1,2}为了保护日益严峻的大气环境,国内外都制定了更为苛刻的柴油标准.我国制定的GB19147-2013《车用柴油(IV)》标准也在2013年2月7日发布并实施,过渡期至2014年12月31日,从2015年1月1日起全面实施(该标准要求柴油生产、储运及使用各环节都要满足硫含量低于 $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的要求).³但是,目前我国许多市售柴油的硫含量不达标,严重影响了国IV标准的执行.

加氢脱硫是生产清洁柴油的重要技术,目前相关的研究主要集中在固定床反应器.^{4,5}固定床反应器由于传热不高,易引起局部过热,进而导致催化剂的积炭和失活.浆态床具有传热效率高、易于恒温操作、能量利用率高等优点,近几年成为加氢领域的重要发展方向,特别适用于强放热反应.加氢脱硫为强放热反应,催化剂用量大,浆态床高效的传热优点在该体系中体现得更为突出.^{6,7}本课题组针对浆态床催化剂使用特性,提出了从溶液到浆液直接制备浆态床催化剂的完全液相方法,^{8,9}该方法制备的加氢脱硫催化剂对4,6-DMDBT显示出很高的脱硫活性,但催化剂重现性差.¹⁰本文在本课题组前期研究基础上,针对完全液相NiMo催化剂由于反应原料受周围环境影响大,催化剂表面性质及活性组分在催化剂表面分散不稳定和重现性差等问题,提出了用氟改性NiMo催化剂.

许多研究表明,在催化剂中添加第二助剂往往是改善催化剂活性及稳定性最经济有效的方法.氟是常用的添加剂之一,¹¹⁻¹³氟改性催化剂的加氢脱硫活性与氟的添加方式有很大关系.Matralis等¹⁴认为,在F-Co-Mo/ γ - Al_2O_3 催化剂中氟在活性组分后浸渍虽减小了催化剂的比表面积,但促进了活性组分的分散,增加了反应活性位数量,进而增加了加氢脱硫的活性;Lewis等¹⁵认为,在Ni-Mo/ Al_2O_3 催化剂中氟与活性组分同时浸渍可以得到活性较高的催化剂;Sarbak和Andersson¹⁶发现在CoMo/ Al_2O_3 催化剂中氟与活性组分的浸渍顺序对催化剂影响较小.因此,本文重点研究了在完全液相法工艺中氟添加方式对催化剂性能的影响,以期了解完全液相工艺中氟助剂的作用规律.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

完全液相法制备的催化剂都是先通过溶胶-凝胶法制得催化剂前驱体,然后在室温老化9-10 d形成凝胶,最后将凝胶分散于液体石蜡中 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理8 h得浆状催化剂.催化剂前驱体制备:将一定量异丙醇铝溶于适量异丙醇中,在 $82.5\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中回流搅拌3 h,醇解液常温下放置12 h;强烈搅拌下,将异丙醇钛、异丙醇和冰乙酸的混合液逐滴滴加到醇解液中,滴加完毕后将水浴锅温度调到 $85\text{ }^\circ\text{C}$.待其温度升到 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 时,将330 mL蒸馏水用蠕动泵逐滴滴加到溶液中(滴加速率为 $5.5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),滴完后 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温搅拌1 h,然后采用以下4种加料方式来制备催化剂前驱体(加料时间间隔均为1 h):①依次滴加一定量的浓 HNO_3 (65%-68%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司)的异丙醇溶液、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司)水溶液,所得催化剂记为CAT1;②依次滴加浓 HNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的异丙醇溶液、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液、 NH_4F (AR, 天津市光复科技发展有限公司)水溶液,所得催化剂记为CAT2;③依次滴加浓 HNO_3 、 NH_4F 水溶液、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的异丙醇溶液、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,所得催化剂记为CAT3;④依次滴加 NH_4F 水溶液、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的异丙醇溶液、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 水溶液,所得催化剂记为CAT4.以上4个催化剂中,摩尔比 $n(\text{Ni})/n(\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.43$, $n(\text{Ti})/n(\text{Al}) = 0.25$.氟改性催化剂中氟的添加量为3% (w).

2.2 催化剂表征

完全液相法制备的催化剂初始形态均为浆状,在表征测试前取静置后的烧杯底部浆状催化剂若干克,放在索式提取器用石油醚抽提2 d,然后室温下放置使溶剂挥发,自然干燥后进行各项性能表征.

样品的XRD表征采用日本理学D/max 2500 型粉末X射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, Ni滤片,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描范围 10° - 85° ,扫描速率 $4\text{ }^\circ\cdot\text{min}^{-1}$.

样品的BET表征采用美国Quantachrome SI系列吸附仪于 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 进行 N_2 吸附测定.根据BET计算催化剂的比表面积,采用BJH模型处理低温吸附等温线得到孔径和孔容.

样品的TPR表征采用TP-5000型多用吸附仪(天津先权仪器厂),催化剂用量为100 mg,以体积分数

为5% H_2 -95% N_2 的混合气为还原气, 流速为30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温, 热导检测耗氢量, 记录TPR曲线。

样品XPS表征采用AXISULTRA DLD 光电子能谱仪(Kratos公司生产)进行XPS检测, 半球状电子分析仪, 激光源为单色器Al靶($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), 以 $\text{C } 1s(E_b = 284.6 \text{ eV})$ 为标准校正核电效应。

样品的HRTEM分析采用FEITECNAL G2F20型透射电镜, 点分辨率0.248 nm, 线分辨率0.102 nm, 放大倍数达105万倍。

2.3 催化剂活性评价

称取适量的4,6-DMDBT加入到80 mL液体石蜡中加热搅拌使其完全溶解, 得到硫含量为374.4 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的样品, 将该样品与制备的20 mL浆状催化剂混合均匀后装入250 mL反应釜中; N_2 吹扫1 min, 通入 H_2 至压力为2.5 MPa; 待温度升至350 $^\circ\text{C}$ 时压力为4 MPa, 反应6 h. 脱硫率计算如下:

$$x = \frac{w(\text{S})_a - w(\text{S})_b}{w(\text{S})_a} \times 100\%$$

式中 x 为总硫转化率, $w(\text{S})_a$ 、 $w(\text{S})_b$ 为反应前后样品的硫含量, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征

3.1.1 XRD表征

图1为催化剂反应前后的XRD谱图. 由图1可以看出, 反应前4个催化剂均只有 $\text{AlO}(\text{OH})$ 的衍射峰, 没有出现明显的 TiO_2 、 MoO_3 、 NiO 的特征衍射峰, 说明这3种物质的聚集态没有达到XRD的可检测量,

说明组分分散性较好. 反应后4个催化剂也均未发现有 MoS_2 的特征衍射峰, 说明 MoS_2 优良的分散状态, 这与完全液相制备工艺有直接关系. 反应后, 催化剂在 2θ 为44.3 $^\circ$ 和51.7 $^\circ$ 出现金属Ni的特征衍射峰,¹⁷ 强度顺序为 $\text{CAT1} \approx \text{CAT2} > \text{CAT3} > \text{CAT4}$; 根据Scherrer公式计算的金属Ni的晶粒尺寸大小顺序为 $\text{CAT2}(22.75 \text{ nm}) > \text{CAT1}(18.29 \text{ nm}) > \text{CAT3}(16.71 \text{ nm}) > \text{CAT4}(16.51 \text{ nm})$. 说明CAT4中金属Ni晶粒尺寸最小, 分散性最好。

3.1.2 BET表征

图2为反应前后催化剂的氮气吸脱附等温曲线及孔径分布曲线, 表1为织构参数. 从图2可以看出, 4个催化剂反应前后的氮吸脱附曲线均属于IV型,^{18,19} 具有良好的介孔特征. 催化剂中引入F后, 吸脱附曲线上移, 表明比表面积增大; 滞后环在CAT4显著变宽, 说明介孔发达. 孔分布曲线显示, F的加入使催化剂的大孔增多, 其中CAT4孔径分布明显变宽, 大孔明显增多, 说明F的加入方式对催化剂孔径分布有明显影响。

3.1.3 TPR表征

图3是催化剂反应前的TPR谱图. 根据文献,^{18,20} 低温处的还原峰为高度分散的八面体配位的多层Mo物种的还原, 高温还原峰为四面体配位的单层Mo物种的还原及Mo氧化物的进一步还原. 由图3可以看出, 加F后低温还原峰温略微向高温迁移, 高温还原峰温向低温迁移, 其中CAT2和CAT3迁移较大. 这是由于F的引入取代了载体表面上的部分羟基, Mo物种与载体的作用力变小, 抑制了四面体配位Mo物种与Al结合生成较难还原的 Mo-O-Al 物种, 取

图1 催化剂反应前(A)后(B)的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of catalysts before (A) and after (B) reaction

(a) CAT1; (b) CAT2; (c) CAT3; (d) CAT4. Four kinds of catalyst precursors were prepared by different methods of adding material. CAT1: adding HNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in turn; CAT2: adding HNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4F in turn; CAT3: adding HNO_3 , NH_4F , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in turn; CAT4: adding NH_4F , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in turn

图2 催化剂反应前(A, A')后(B, B')的 N_2 吸脱附曲线(A, B)及孔径分布(A', B')图
Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms (A, B) and BJH pore size distributions (A', B') of catalysts before (A, A') and after (B, B') reaction

而代之的是生成了更多的Mo-O-Mo物种(即聚合态的八面体Mo物种), 同时使部分高度分散的Mo物种

表1 催化剂的织构参数

Table 1 Textural and structural characteristics of catalysts

Catalyst	Before reaction			After reaction		
	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(mL \cdot g^{-1})$	D_p/nm	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(mL \cdot g^{-1})$	D_p/nm
CAT1	164	0.151	3.69	243	0.276	4.54
CAT2	228	0.219	3.84	242	0.360	5.96
CAT3	209	0.191	3.63	235	0.343	5.85
CAT4	334	0.542	6.50	269	0.602	8.97

图3 催化剂反应前的 H_2 -TPR曲线
Fig.3 H_2 -TPR profiles of catalysts before reaction
(a) CAT1; (b) CAT2; (c) CAT3; (d) CAT4

转化为聚合态的Mo物种, 导致Mo分散度略微降低, 颗粒略微变大.²¹ 特别值得注意的是, 加F后在550–600 °C之间出现了一个肩峰, 该峰是 Ni^{2+} 与部分聚合态的Mo物种相互作用的结果. 显然, F的加入虽减弱了Ni与载体的相互作用, 但却强化了 Ni^{2+} 与聚合态的Mo物种的作用, 出现了分散状态的 Ni^{2+} . 文献^{20–22}认为, 分散状态的 Ni^{2+} 与聚合态的Mo物种的存在有利于催化剂在反应过程中生成高活性的II类Ni-Mo-S活性相. CAT4中肩峰最为明显, 还原温度最低, 印证了CAT4中存在更多的 Ni^{2+} 与部分聚合态的Mo相互作用的物种, 更多的II类Ni-Mo-S活性相被生成, 因而脱硫效率更高.

3.1.4 XPS表征

表2和表3为XPS测得的反应前后催化剂表面元素组成. 反应前后, 加F催化剂表面C含量均比不加F催化剂要低, 表明F的引入对催化剂的表面性质有很大改变, 表面亲水性增加, 这与F的高电负性一致. 反应后, 表面C含量进一步降低, 是反应条件下催化剂表面态进一步微调的结果. 从各催化剂表面元素组成看, 不加F的催化剂CAT1表面 $Ni/(Ni + Mo)$ 摩尔比接近投料组成 $[n(Ni)/n(Ni + Mo) = 0.43]$, 表明用课题组完全液相法制备的催化剂组成较为均匀. 对于加F催化剂, 无论反应前还是反应后, 其表面 $Ni/$

(Ni + Mo)摩尔比均大于不加F的催化剂, 说明F的引入能促进Ni在催化剂表面的富集. 反应后CAT1、CAT2、CAT3的Ni/(Ni+Mo)摩尔比均较反应前有所降低, CAT4有所升高, 表明Ni在聚合态的Mo物种中的分散度有所提高,¹⁸ 说明F的引入方式对催化剂在反应过程中的表面态微调有重要影响. 这或许是CAT4具有最高活性的主要原因之一. 比较表2和表3中反应前后催化剂的F表面浓度可以看出, 反应后F没有流失迹象.

图4为反应前催化剂Mo 3d的XPS谱图, 结合能列于表4; 图5为反应后催化剂Mo 3d的XPS谱图及分峰结果, 各分峰归属和相对量见表5. 从表4、5可以看出, 反应前后催化剂Mo(VI)的结合能基本没有

表2 反应前催化剂的表面元素组成
Table 2 Surface element contents of the catalysts before reaction

Catalyst	x/%							n(Ni)/n(Ni+Mo)
	C	O	Ni	Mo	Al	Ti	F	
CAT1	39.93	39.51	0.92	1.25	16.53	1.58	0.00	0.424
CAT2	34.71	42.28	1.30	1.34	16.46	1.78	2.12	0.492
CAT3	31.78	42.65	1.55	1.44	18.10	2.03	2.45	0.518
CAT4	19.37	51.55	1.41	1.75	21.64	1.74	2.72	0.446

表3 反应后催化剂的表面元素组成
Table 3 Surface element contents of the catalysts after reaction

Catalyst	x/%							n(Ni)/n(Ni+Mo)
	C	O	Ni	Mo	Al	Ti	F	
CAT1	29.86	43.53	1.07	1.57	21.97	2.02	0.00	0.405
CAT2	18.54	49.81	1.36	1.95	22.30	2.83	3.21	0.411
CAT3	17.82	49.28	1.65	1.97	23.15	3.03	3.10	0.456
CAT4	17.40	51.55	1.45	1.67	22.80	2.17	2.97	0.465

图4 反应前催化剂Mo 3d的XPS谱图
Fig.4 Mo 3d XPS spectra of the catalysts before reaction
(a) CAT1; (b) CAT2; (c) CAT3; (d) CAT4

变化, 其中CAT4的结合能较其它3个催化剂略小, 说明Mo(VI)物种与载体的相互作用进一步减弱, 有利于Mo的硫化. 众所周知, MoS₂是加氢脱硫催化剂的活性组分, Mo物种的硫化程度是催化剂具有高活性的前提.^{23,24} 从表5可以看出, 加F后催化剂中Mo(IV)占Mo物种的比例升高, 即F的加入使催化剂含有更多的MoS₂相, 其中CAT4的MoS₂相浓度最高, 可达32.6%. 这与TPR表征结果一致.

3.1.5 HRTEM表征

图6(A, B)分别为4个催化剂反应前后典型的HRTEM电镜图. 从图6(A)可以看出, 氟改性催化剂中Ni粒子颗粒变小, 分散性有所改善, 活性组分Mo与载体上的-OH基团相互作用形成Mo氧化物单层结构, 均匀的Mo氧化物单层结构无法在TEM照片上形成衬度, 所以氧化态催化剂的电镜图未能提供活性组分Mo氧化物的有效信息. 而反应后Mo组分被硫化, 在电镜图中可以清晰地看见不同堆垛层数且长短不同的MoS₂活性相(图中所示的黑线层状结构即为MoS₂相. 从图6(B)中可以看出, 反应过程中生成的MoS₂相在4个催化剂表面均分散的较为均匀, 没有出现活性组分的聚集现象. 许多研究表明,^{18,25} MoS₂相的堆垛层数及片晶长度是催化剂加氢脱硫的关键. 为此, 本文选取了催化剂不同部位的20张HRTEM照片, 大概200~300个MoS₂颗粒, 依据公式(1)和(2)进行了统计分析,²⁶ 结果列于图7和表6.

$$\text{平均堆垛层数: } \bar{N} = \frac{\sum N_i n_i}{\sum n_i} \quad (1)$$

$$\text{平均长度: } \bar{L} = \frac{\sum L_i n_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

其中, $\bar{N}$ 和 $\bar{L}$ 分别为MoS₂片晶的平均堆垛层数及平均长度; 公式(1)中 N_i 为第 i 个片晶的层数, n_i 为层数为 N_i 的片晶数; 公式(2)中 L_i 为第 i 个片晶的长度, n_i 为长度为 L_i 的片晶数.

从图7(A)可以看出, 催化剂CAT1、CAT2、CAT3中MoS₂相的堆垛层数主要集中在2~3层, 而CAT4集

表4 反应前催化剂Mo 3d的结合能
Table 4 Binding energies of before catalysts reaction

Catalyst	$E_B(\text{Mo } 3d)/\text{eV}$	
	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$
CAT1	232.3	235.4
CAT2	232.3	235.4
CAT3	232.3	235.3
CAT4	232.1	235.2

图5 反应后催化剂Mo 3d的XPS谱图

Fig.5 Mo 3d XPS spectra of the catalysts after reaction

(a) CAT1; (b) CAT2; (c) CAT3; (d) CAT4

表5 催化剂中Mo 3d各物种的XPS参数
Table 5 XPS parameters of the different contributions of Mo 3d of catalysts

Catalyst	E_B/eV			$x/\%$
	Mo(IV)	Mo(V)	Mo(VI)	
CAT1	229.9	231.2	232.2	0.239
CAT2	229.9	231.1	232.3	0.254
CAT3	229.8	231.1	232.3	0.263
CAT4	229.8	231.2	232.1	0.326

中在3–4层. 与不加F的催化剂相比, 加F后催化剂单层结构MoS₂的比例减少, 4层结构MoS₂数量增多,

CAT3和CAT4还出现一些5层结构的MoS₂. 由图7(B)可以看出, CAT1中MoS₂晶片长度主要集中在4–6 nm, 而加F催化剂CAT2、CAT3、CAT4主要集中在3–5 nm. 由表6看出, 加F后催化剂的平均堆垛层数及片晶长度均有所增加, 其中CAT4的平均堆垛层数最大, 进一步证实了CAT4的加F方式更大幅度地削弱了Mo与载体的相互作用, 使MoS₂更容易堆垛. MoS₂在载体表面形成较大的活性堆垛, 对于有取代基的二苯并噻吩类反应物克服空间位阻吸附在活性中心位上非常有利. 结合前文XPS和TPR

图6 催化剂反应前(A)后(B)高分辨透射电镜图

Fig.6 HRTEM images of catalysts before (A) and after (B) reaction

(a) CAT1; (b) CAT2; (c) CAT3; (d) CAT4

图7 催化剂反应后MoS₂晶粒的堆垛层数(A)及长度(B)分布Fig.7 Layer stacking (A) and length (B) distributions of MoS₂ crystallites after reaction of catalysts表6 催化剂反应后MoS₂晶粒的平均堆垛层数及平均长度Table 6 Average length and number of layers of MoS₂ phase in catalysts after reaction

Catalyst	Average length/nm	Average stacking number
CAT1	4.78	2.3
CAT2	5.02	2.6
CAT3	5.04	2.8
CAT4	4.99	3.2

表7 催化剂对4,6-DMDBT加氢脱硫的催化活性

Table 7 Catalytic activity in hydrodesulfurization (HDS) reaction of 4,6-DMDBT

Catalyst	$w(S)_d/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$w(S)_b/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$x/\%$
CAT1	374.4	22.7	93.94
CAT2	374.4	28.9	92.28
CAT3	374.4	15.6	95.83
CAT4	374.4	11.8	96.85

表征可以结论, CAT4中含有更多的高活性II类Ni-Mo-S活性相和适宜的堆垛层数(3-5层最好)是其活性高的主要原因。^{27,28}

3.2 催化剂评价

表7为催化剂对4,6-DMDBT加氢脱硫的催化活性速度数据。从表7可以看出, 4个催化剂均对4,6-DMDBT有很高的脱硫活性, 脱硫率都在90%以上, 表明通过在催化剂中引入F可以使催化剂性能稳定再现, 进而使完全液相技术更好地应用于柴油超精脱硫催化剂的制备。从催化剂的脱硫活性排序CAT4 > CAT3 > CAT1 > CAT2来看, 有益的方式是在Ni、Mo之前引入F, 最佳的方式是在此前提下不使用浓HNO₃作水解催化剂, 此时脱硫率最高, 可达96.85%。可以推断, 由于HF酸是弱酸, 在强酸浓HNO₃的存在下, 引入的F⁻离子因生成HF而失去电性, 进而影响其落位, 导致其有益的作用减弱。

4 结论

通常认为, 4,6-DMDBT由于有较大的空间位阻, 其脱硫过程主要是通过HYD, 所以提高催化剂的加氢活性成为关键;^{29,30} 催化剂表面的金属Ni及II类Ni-Mo-S活性相可以提高催化剂的加氢活性和C-S键的氢解能力, 从而对4,6-DMDBT类大分子化合物有较高的加氢脱硫活性。^{17,31-33} 本文研究表明, 采用完全液相法制备柴油超精加氢脱硫催化剂, 在活性组分加入前及无浓HNO₃存在下引入F, 可以最有效地分散加氢活性组分Ni⁰, 并防止在反应过程中聚集, 从而保证催化剂性能的稳定再现。另外, F的引入还能够削弱Ni、Mo与载体的相互作用, 生成易于硫化的聚集态Mo-O-Mo, 并使Ni在其中很好地分散, 进而促进了更多的适宜堆垛层数和长度的II类Ni-Mo-S活性相的生成, 以及具有更好的整体织构参数, 从而使脱硫活性显著增加。

References

- (1) Stanislaus, A.; Marafi, A.; Rana, M. S. *Catal. Today* **2010**, *153*, 1. doi: 10.1016/j.cattod.2010.05.011
- (2) Chen, Y. D.; Wang, L.; Liu, T. F.; Zhang, Y. L.; Liu, X. Y.; Jiang, Z. X.; Li, C. *Chem. React. Eng. Technol.* **2013**, *29*, 392. [陈燕蝶, 王璐, 刘铁峰, 张玉良, 刘欣毅, 蒋宗轩, 李灿. *化学反应工程与工艺*, **2013**, *29*, 392.]
- (3) Si, Y. H.; Zhu, Y. Q.; Zou, R. M.; Guo, F.; Wang, J. C. *Chem. Eng. Oil Gas*. **2014**, *43*, 82. [司云航, 朱玉琴, 邹蓉梅, 郭凡, 王嘉春. *石油与天然气化工*, **2014**, *43*, 82.]
- (4) Mochida, I.; Choi, K. *J. Jpn. Pet. Inst.* **2004**, *47*, 145. doi: 10.1627/jpi.47.145
- (5) Song, C. *Catal. Today* **2003**, *86*, 211. doi: 10.1016/S0920-5861(03)00412-7
- (6) Matos, E. M.; Guirardello, R.; Mori, M.; Nunhez, J. R. *Comput. Chem. Eng.* **2009**, *33*, 1115. doi: 10.1016/j.compchemeng.2008.12.011

- (7) Deng, Z. H.; Wang, T. F.; Wang, Z. W. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *65*, 480.
- (8) Gao, Z. H.; Hao, L. F.; Huang, W.; Xie, K. C. *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 139. doi: 10.1007/s10562-005-5845-7
- (9) Gao, Z. H.; Huang, W.; Hao, L. F.; Xie, K. C. *Chin. J. Catal.* **2006**, *27*, 86. [高志华, 黄伟, 郝利峰, 谢克昌. 催化学报, **2006**, *27*, 86.]
- (10) Li, Z. B. Complete Liquid-Phase Technology for Ultra Deep Hydrodesulfurization in Simulation Diesel. MS. Dissertation, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 2014. [李志博. 完全液相催化剂制备技术在模拟柴油超精脱硫中的应用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.]
- (11) Lü, J.; Zhang, W.; Yang, Z. Q.; Li, J. Y.; Tang, X. B.; Lü, J. *Chem. World* **2012**, *9*, 567. [吕婧, 张伟, 杨志强, 李娇毅, 唐晓博, 吕剑. 化学世界, **2012**, *9*, 567.]
- (12) Kim, H.; Lee, J. J.; Moon, S. H. *Appl. Catal. B* **2003**, *44*, 287. doi: 10.1016/S0926-3373(03)00077-8
- (13) Sun, M. Y.; Nicosia, D.; Prins, R. *Catal. Today* **2003**, *86*, 173. doi: 10.1016/S0920-5861(03)00410-3
- (14) Matralis, H.; Papadopoulou, C.; Lycourghiotis, A. *Appl. Catal. A-Gen.* **1994**, *116*, 221. doi: 10.1016/0926-860X(94)80291-2
- (15) Lewis, J. M.; Kydd, R. A.; Boorman, P. M. *J. Catal.* **1989**, *120*, 413. doi: 10.1016/0021-9517(89)90281-9
- (16) Sarbak, Z.; Andersson, S. L. T. *Appl. Catal.* **1991**, *69*, 235. doi: 10.1016/S0166-9834(00)83305-9
- (17) Eliche-Quesada, D.; Merida-Robles, J.; Maireles-Torres, P.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 4985. doi: 10.1021/la020865l
- (18) Lai, W. K.; Pang, L. Q.; Zheng, J. B.; Li, J. J.; Wu, Z. F.; Yi, X. D.; Fang, W. P.; Jia, L. S. *Fuel. Process. Technol.* **2013**, *110*, 8. doi: 10.1016/j.fuproc.2013.01.006
- (19) Liu, H.; Yin, C. L.; Li, H.; Liu, B.; Li, X. H.; Chai, Y. M.; Li, Y. P.; Liu, C. G. *Fuel* **2014**, *129*, 138. doi: 10.1016/j.fuel.2014.03.055
- (20) Qu, L. L.; Zhang, W. P.; Prins, R.; Kooyman, P. J. *J. Catal.* **2003**, *215*, 7. doi: 10.1016/S0021-9517(02)00181-1
- (21) Cuevas, R.; Ramirez, J.; Busca, G. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *122*, 151. doi: 10.1016/S0022-1139(03)00054-X
- (22) Al-Dalama, K.; Stanislaus, A. *Thermochim. Acta* **2011**, *520*, 67. doi: 10.1016/j.tca.2011.03.017
- (23) Damyanova, S.; Petrov, L.; Grange, P. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *239*, 241. doi: 10.1016/S0926-860X(02)00385-X
- (24) Rashidi, F.; Sasaki, T.; Rashidi, A. M.; Nemati K. A.; Jozani, K. *J. J. Catal.* **2013**, *299*, 321. doi: 10.1016/j.jcat.2012.11.012
- (25) Li, H. F.; Li, M. F.; Chu, Y.; Liu, F.; Nie, H. *Appl. Catal. A-Gen.* **2011**, *403*, 75. doi: 10.1016/j.apcata.2011.06.015
- (26) Yao, S. D.; Zheng, Y.; Ng, S.; Ding, L. H.; Yang, H. *Appl. Catal. A-Gen.* **2012**, *435–436*, 61.
- (27) Shimada, H. *Catal. Today* **2003**, *86*, 17. doi: 10.1016/S0920-5861(03)00401-2
- (28) Guo, R.; Shen, B. X.; Fang, X. C.; Sun, J.; Peng, C.; Cui, X. L. *China Pet. Process. Pe.* **2014**, *16*, 12.
- (29) Sanchez-Minero F.; Ramirez, J.; Gutierrez-Alejandre, A.; Fernandez-Vargasa, C.; Torres-Manceraa, P.; Cuevas-Garciaa, R. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 267.
- (30) Manoli, J. M.; Costa, P. D.; Brun, M.; Vrinat, M.; Mauge, F.; Potvin, C. *J. Catal.* **2004**, *221*, 365. doi: 10.1016/j.jcat.2003.08.011
- (31) Zhang, Z. C.; Huang, X. L.; Wei, H. J.; Liu, J. J.; Liu, Z. *Petrochem. Technol.* **2009**, *38*, 1353. [张志成, 黄星亮, 魏焕景, 刘建军, 刘一志. 石油化工, **2009**, *38*, 1353.]
- (32) Vradman, L.; Landau, M. V.; Herskowitz, M. *Fuel* **2003**, *82*, 633. doi: 10.1016/S0016-2361(02)00354-X
- (33) Qihe, R. M.; Yuan, H.; Li, H. F.; Zhang, W. H.; Xu, G. T. *Acta Petrolei. Sin. (Pet. Process. Sect.)* **2011**, *27*, 429. [齐和日玛, 袁蕙, 李会峰, 张温宏, 徐广通. 石油学报(石油加工), **2011**, *27*, 429.]