

碳纳米管负载 $M\theta-C\theta-S$ 基 HDS/HDN 催化剂的制备及其表征研究

董昆明, 林国栋, 张鸿斌*

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 用自行制备的多壁碳纳米管(简称为 CNTs)作为载体制备负载型 $M\theta-C\theta-S$ 催化剂, 记为: $m\% M\theta_2Co_j/CNTs$ ($m\%$ 为质量百分数), 用噻吩加氢脱硫(HDS)和吡咯加氢脱氮(HDN)作为探针反应, XRD、XPS 和 H_2 -TPD 作为表征手段, 考察 $Co/M\theta$ 摩尔比、 $M\theta_2Co_j$ 负载量及 Co 和 $M\theta$ 的浸渍顺序对所制备催化剂的结构和催化性能的影响。研究表明, 对于本文自行制备 CNTs 负载的 $M\theta-C\theta-S$ 催化剂, 最佳的 $Co/M\theta$ 摩尔比为 $1\text{ }\square\text{ }3$, 最适宜的 $M\theta_2Co_1$ 负载量为 $\sim 7.2\%$ (质量百分数), Co 和 $M\theta$ 的浸渍顺序以“先浸渍 Co 、经干燥焙烧后浸渍 $M\theta$ ”为佳。与 AC 负载的参比体系相比, CNTs 负载催化剂较易于被还原, 工作态催化剂表面具有催化活性的 $M\theta$ 物种 ($M\theta^{4+}$) 在总负载 $M\theta$ 量中所占份额较高; 在另一方面, 在 HDS/HDN 反应条件下, 作为载体的 CNTs 的表面存在着数量更加可观的吸附氢物种, 这些活泼氢物种通过“溢流”容易传输至 $M\theta-C\theta-S$ 催化活性位, 于是有助于提高表面加氢反应的速率。以上两方面因素对 CNTs 负载 $M\theta-C\theta-S$ 催化剂上高的 HDS/HDN 反应活性都有重要贡献。

关键词: 多壁碳纳米管; 碳纳米管负载 $M\theta-C\theta-S$ 催化剂; HDS; HDN; $m\% M\theta_2Co_1/CNTs$

中图分类号: O 643

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2006)01-0063-06

在石油炼制及石油基化工中, 随着油品加工深度以及环境保护等方面要求的提高, 人们一直在努力改进诸如加氢脱硫(HDS)、加氢脱氮(HDN)和加氢脱芳(HDDA)等催化剂的工作效率^[1]。工业上现行采用以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的负载型 $M\theta-Co$, $M\theta-Ni$ 和 $W-Ni$ 等催化体系^[2] 已日渐不能满足 HDS 和 HDN 等加氢精制催化过程的要求。寻找高活性新催化材料(包括新催化活性组分及可替代 $\gamma-Al_2O_3$ 的新型催化剂载体或促进剂)一直是许多研究开发工作所努力追求的目标。

在另一研究前沿, 多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, 下文简称为 CNTs)作为一种新型碳素纳米材料, 近年来引起国内外催化学界日益增加的兴趣。典型的 CNTs 具有由 sp^2-C 构成的类石墨平面、按一定方式组合而成的纳米级管状结构。这类新奇管状纳米碳材料具有独特的结构和物化性质, 作为一种新型碳素催化剂载体或促进剂, 较之一些常规载体材料(Al_2O_3 , SiO_2 , AC 等)更具特色。新近 Serp 等^[3] 评述自 1990 年至 2003 年在碳纳米管催化应用领域研究进展, 认为在其催化活性和选择性方面的确显示出令人鼓舞的前景。

我们^[4,5] 前已报道常压下、CNTs 负载 $M\theta-C\theta-S$ 催化剂上噻吩 HDS 和吡咯 HDN 的反应活性。本文报道 CNTs 负载 $M\theta-C\theta-S$ 基 HDS/HDN 催化剂的制备化学, 重点考察制备条件对催化剂的结构及催化性能的影响, 并与常规活性炭(AC)载体负载的对应物作比较, 结果对于开发 CNTs 在 HDS/HDN 高效新型催化剂研制中的新应用, 兼具理论和实用意义。

1 实验

1.1 催化剂的制备

CNTs 按前文描述的方法^[6] 制备; 在用作催化剂载体之前, 用浓热硝酸对其进行表面氧化-羧基化处理, 使其表面具有一定亲水性。CNTs 负载 $C\theta-M\theta-S$ 基催化剂(标记为 $m\% M\theta_2Co_j/CNTs$, $m\%$ 为质量百分数)由等容浸渍法制备: 将计量的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (AR 级, 上海化学试剂公司出品)溶于计量去离子水中配制成水溶液, 将其缓慢滴加于计量 CNTs 上, 浸渍物料在室温下陈置过夜, 后于 383 K 温度下烘干 5 h, N_2 气流保护下 773 K 焙烧 3 h, 冷却至室温后, 将计量 $(NH_4)_6M\theta_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (AR 级, 上海化学试剂公司出品)的水溶液滴加于其上, 于 383 K 温度下烘干 5 h, N_2 气流保护下 773 K 焙烧 3 h, 即得 $m\% M\theta_2Co_j/CNTs$ 催化剂前驱物。供作比较研究之用的常规载体活性炭(简称为 AC, 上海化学试剂公司市售商品, 使

收稿日期: 2005-08-10

基金项目: 国家自然科学基金(20473063, 20590364)资助

作者简介: 董昆明(1975-), 男, 博士研究生。

* 通讯作者: hbzhang@xmu.edu.cn

用前经 10% NaOH 和 50% 硝酸溶液先后处理过) 负载催化剂, $m\% \text{Mo}_x\text{Co}_y/\text{AC}$, 其制备方法同上.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试在 Rigaku Rotaflex D/Ma α -C 型转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, 工作条件为: 30 mA, 40 kV, 石墨单色器, $K\alpha$ 作为辐射源 ($\lambda_1 = 0.154\ 06\ \text{nm}$; $\lambda_2 = 0.154\ 43\ \text{nm}$), 连续扫描方式, 扫描速度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. XPS 谱由 Quantum 2000 型能谱仪记录, 以 $\text{Al-K}\alpha$ (15 kV, 25 W, $h\nu = 1\ 486.6\ \text{eV}$) 为激发源, 碳沉积物的 $\text{C}(1s) = 284.6\ \text{eV}$ (B. E.) 为内标.

H_2 -TPD 测试在自行组装的吸附-脱附装置-GC (Shimadzu GG-8A) 组合系统上进行. 每次催化剂用量为 50 mg. 工作态催化剂试样先在 Ar 气流中 573 K 吹扫 0.5 h, 后降至设定温度 (433 K), 导入高纯 H_2 (纯度 99.999%) 气流 (流速为 $40\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 让其吸附, 历时 120 min, 接着在 H_2 气流中降至室温, 继续吸附 1 h, 再切换为载气 Ar 进行吹扫, 直至气相色谱仪工作基线平稳, 始以 $10\ \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 293~823 K 进行程序升温脱附, 脱附尾气由气相色谱仪 TCD 作在线检测.

1.3 催化剂的评价

催化剂活性评价在固定床连续流动反应器-GC 组合系统上进行. 反应前, 氧化前驱态催化剂先在常压下经 $V(\text{CS}_2)/V(\text{H}_2) = 5/95$ 的混合气 (流速为 $2\ 200\ \text{mL}(\text{STP}) \cdot \text{h}^{-1}$) 按一定程序升温进行原位预硫化处理, 历时~12 h, 最高硫化温度~673 K, 后降至反应温度, 导入相应反应原料气进行反应. 反应物和产物由在线气相色谱仪(GG-950 型, 上海海欣色谱仪器公司)的氢焰检测器(FID)作现场分析; 色谱柱填料为 Porapak-

Qs , 长 1 m, 用 N_2 作载气; 噻吩或吡咯的转化率由内部归一法计算.

2 结果与讨论

2.1 Co/Mo 组成比例的优化

图 1 示出固定 Mo 负载量为 6.0%、变动 Co/Mo 摩尔比 (从 0/3 至 3/3) 的 7 种工作态催化剂的 XRD 图. 在 $2\theta = 26.1^\circ, 43.1^\circ, 53.5^\circ$ 处的衍射峰分别系源于载体 CNTs 石墨化管壁 (002)、(100)、(004) 晶面的特征衍射峰; $2\theta = 20.2^\circ, 22.1^\circ$ 和 30.5° 处的衍射峰当 Co/Mo 摩尔比增至 1.5/3 时才出现, 并随着 Co/Mo 摩尔比继续增大而增强, 这是 Co_9S_8 微晶相的特征, 意味着当 Co 的浓度超过与 Mo 产生协同作用所需之阈值时, 多余的 Co 才以分立的 Co_9S_8 微晶相存在^[7].

图 2 示出上述 7 种不同 Co/Mo 摩尔比催化剂对噻吩 HDS 催化活性的评价结果. 所观测噻吩 HDS 反应活性的高低顺序为: $\text{Mo}_3\text{Co}_1/\text{CNTs} > \text{Mo}_3\text{Co}_{1.5}/\text{CNTs} > \text{Mo}_3\text{Co}_{0.5}/\text{CNTs} \approx \text{Mo}_3\text{Co}_2/\text{CNTs} > \text{Mo}_3\text{Co}_{2.5}/\text{CNTs} > \text{Mo}_3\text{Co}_0/\text{CNTs} > \text{Mo}_3\text{Co}_3/\text{CNTs}$, 以 $\text{Co}/\text{Mo} = 1/3$ (摩尔比) 为最佳; 在该组成的催化剂 (即 7.2% $\text{Mo}_3\text{Co}_1/\text{CNTs}$) 上, 0.1 MPa, 623 K, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2 = 2.3/97.7$ (mol/mol), $\text{GHSV} = 2\ 200\ \text{mL}(\text{STP}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-catal.})^{-1}$ 的反应条件下, 噻吩转化率达 63.5%, 而在相同反应条件下其他 6 种组成的催化剂上, 噻吩转化率依次只为: 62.1%, 61.7%, 61.6%, 58.6%, 57.3% 和 55.0%.

从上述催化剂的 XRD 表征和活性评价结果的相互关联, 显而易见, 催化剂的最佳 Co 、 Mo 相对含量 (相应 Co/Mo 摩尔比为 1/3) 是在分立的 Co_9S_8 纯相

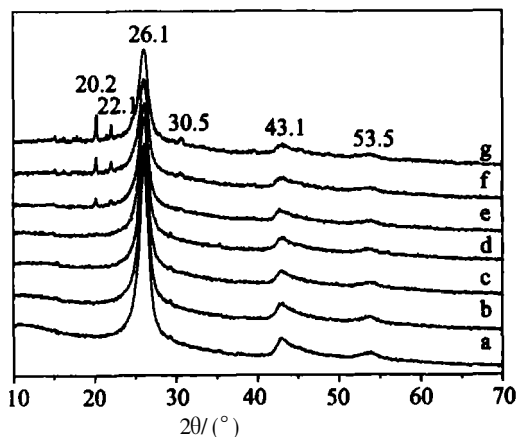


图 1 不同 Co/Mo 摩尔比工作态催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the functioning $m\% \text{Mo}_x\text{Co}_y/\text{CNTs}$ catalysts with the fixed Mo -loading at 6.0% and varying Co/Mo ratio: a) 0/3; b) 0.5/3; c) 1/3; d) 1.5/3; e) 2/3; f) 2.5/3; g) 3/3

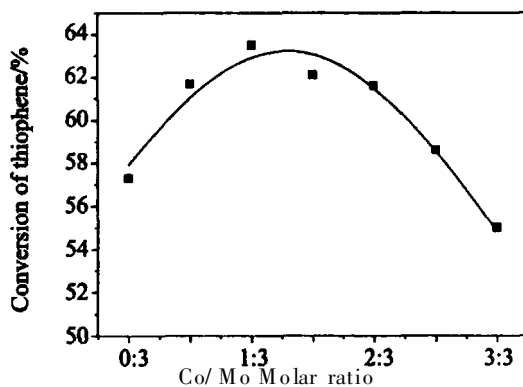


图 2 不同 Co/Mo 摩尔比催化剂上噻吩 HDS 的反应活性

Fig. 2 HDS conversion of thiophene over the sulfided $\text{Mo}_x\text{Co}_y/\text{CNTs}$ catalysts as a function of Co/Mo molar ratio with Mo -loading fixed at 6.0%; at: 0.1 MPa, 623K, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2 = 2.3/97.7$ (mol/mol), $\text{GHSV} = 2\ 200\ \text{mL}(\text{STP}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-catal.})^{-1}$

出现之前(见图 1c), 由此容易导向如下结论, 即: CNTs 负载 $M\text{-}C\text{-}S$ 催化剂和一些常规载体(如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, AC 等)负载 $M\text{-}C\text{-}S$ 体系一样, 真正对 HDS 反应活性作主要贡献的活性位, 是 $M\text{-}O$ 和 $C\text{-}O$ 相互作用产生的表面 $M\text{-}C\text{-}S$ 复合物种^[8], 并非 $M\text{-}O\text{-}S_2$ 、也非 $C\text{-}O\text{-}S_8$ 等分立的单金属硫化物纯相。

2.2 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量的优化

图 3 示出不同负载量的 $m\%$ $M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$ 体系的 XRD 图。当 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量 $\leq 7.2\%$ 时, 所观测 XRD 图中除属于 CNTs 石墨状碳的特征衍射峰 ($2\theta = 26.1^\circ, 43.1^\circ, 53.5^\circ$) 之外, 并无显示出任何其他可归属于 $M\text{-}O$ 和/或 $C\text{-}O$ 的体相氧化物或硫化物的衍射峰, 表明 $M\text{-}O, C\text{-}O$ 组分高度分散, 其存在形态完全是无定形的, 或是粒度够小 ($< 4\text{ nm}$) 的微晶, 以致 XRD 分析法不能检测出来。当 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量 $> 7.2\%$ 、如达到图 3e 所示的 9.7% 时, 始在 $2\theta = 34.1^\circ$ 出现归属于 $M\text{-}O_3S_4$ 的衍射峰; 该峰随着 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量增至 12.1% 进一步增强(图 3f)。由此看来, 7.2% 可视为 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 组分单层分散的阈值。图 4 示出若干不同 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量催化剂上噻吩 HDS 反应活性的评价结果。所观测 5 种催化剂活性高低顺序为: $7.2\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs} > 6.4\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs} > 8.0\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs} > 9.7\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs} > 4.8\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$, 以组成为 $7.2\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$ 的最佳。这一结果与上述 XRD 结果相一致, 并支持如下观点: 高度分散并具协同作用功能的二元 $C\text{-}M\text{-}O$ 硫化物簇是担负着 HDS 反应的主要催化活性物种^[9]。当 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量超过其单层分散/负载阈值时, 催化剂表面出现 $M\text{-}O_3S_4$ 之类的单金属硫化物相, 占据或覆盖部分高活性的二元 $C\text{-}M\text{-}O$ 硫化物簇表面, 导致催化剂活性下降。故 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量以 $\sim 7.2\%$ 为宜。

2.3 $M\text{-}O$ 和 $C\text{-}O$ 组份负载顺序的优化

CNTs 负载的 $M\text{-}C\text{-}O$ 加氢脱硫催化剂为二元金属硫化物催化剂, 本文采用分步浸渍法, 并对主催化组分 $M\text{-}O$ 和 $C\text{-}O$ 的浸渍顺序对催化剂性能的影响进行调查。下列 5 种浸渍、烘干、焙烧顺序被比较: (a) 先浸渍 $C\text{-}O$, 经干燥、焙烧后浸渍 $M\text{-}O$; (b) 先浸渍 $C\text{-}O$, 经干燥后浸渍 $M\text{-}O$; (c) 先浸渍 $M\text{-}O$, 经干燥、焙烧后浸渍 $C\text{-}O$; (d) $C\text{-}O$ 和 $M\text{-}O$ 同时共浸渍; (e) 先浸渍 $M\text{-}O$, 经干燥后浸渍 $C\text{-}O$ 。按照上述 5 种浸渍、烘干、焙烧顺序分别制备 5 种催化剂试样, 在 0.1 MPa , 673 K 和 $2\ 200\text{ mL}(\text{STP}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-catal.})^{-1}$ 条件下经 $5\% \text{CS}_2 + \text{H}_2$ 混合气原位预硫化 10 h , 后降至指定温度进行催化剂活性评价; 结果(图 5)表明, 在 5 种催化剂试样中, 按照操作顺序 (a) 制备的催化剂对噻吩 HDS 展示出最高的催化活

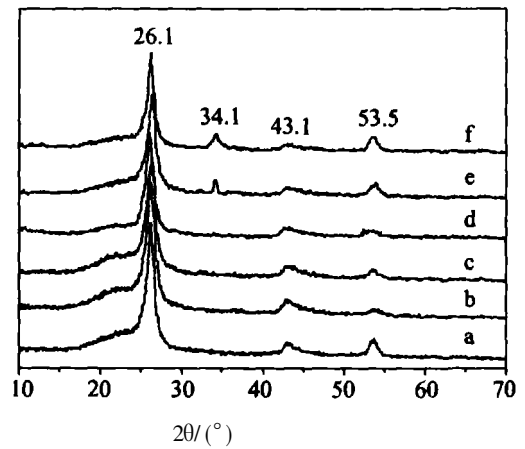


图 3 不同 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量工作态催化剂的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of the functioning $M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$ catalysts with different $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ loading amount: a) CNTs; b) $2.4\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$; c) $4.8\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$; d) $7.2\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$; e) $9.7\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$; f) $12.1\% M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$

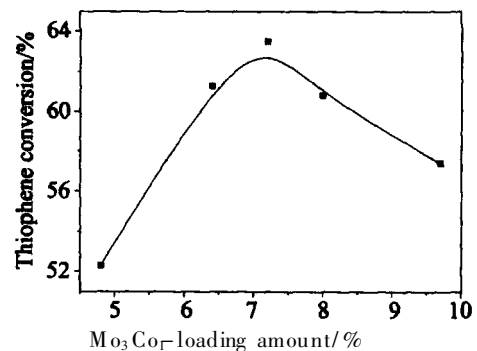


图 4 不同 $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ 负载量催化剂上噻吩 HDS 的反应活性

Fig. 4 HDS activity of thiophene over the sulfided $x\%$ $M\text{-}O_3C\text{-}O_1/\text{CNTs}$ catalysts with different $M\text{-}O_3C\text{-}O_1$ loading amounts, at: 0.1 MPa , 623 K , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2 = 2.3/97.7(\text{mol/mol})$, $\text{GHSV} = 2\ 200\text{ mL}(\text{STP}) \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-catal.})^{-1}$

性。这种浸渍顺序同 Derbyshire 等^[10] 和 Matos 等^[11] 分别制备活性炭负载的 $C\text{-}M\text{-}O$ 和 $N\text{-}M\text{-}O$ 催化剂所采用的浸渍顺序相一致。这些作者用 AC 载体表面的疏水性来解释不同浸渍操作顺序的影响, 他们认为 AC 载体的疏水性表面对 $C\text{-}O$ 或 $N\text{-}O$ 的均匀分散负载优于对 $M\text{-}O$ 。对于 CNTs 作为载体的情形, 我们认为, 先浸渍负载 $C\text{-}O$ 除有利于其均匀分散之外, 也有助于它同 CNTs 载体的相互作用, 一定程度上修饰了 CNTs 表面, 于是有助于 CNTs 对氢的吸附以及促进吸附 H 物种从 CNTs 向 $C\text{-}M\text{-}O$ 活性位溢流。

2.4 CNTs 负载 $M\text{-}C\text{-}S$ 催化剂的表征

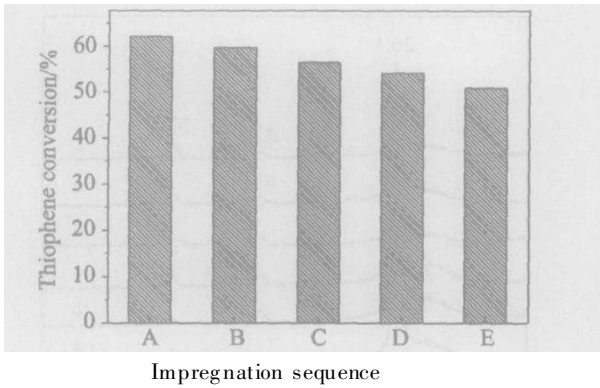


图5 不同 Mo₀、Co 浸渍焙烧顺序制备的催化剂上噻吩 HDS 的反应活性

Fig. 5 HDS activity of thiophene over the 7.2% Mo₃Co₁/CNTs catalysts prepared following different sequence of Co-Mo impregnation and calcination; at: 0.1MPa, 623K, C₄H₄S/H₂ = 2.3/97.7 (mol/mol), GHSV = 2 200 mL(STP) · h⁻¹ · (g-cat al.)⁻¹

为更好了解 CNTs 负载 Mo₀-Co-S 体系的物化性质及与其催化性能的相关性, 本文对所制备 CNTs 负载 Mo₀-Co-S 催化剂进行了 XPS 和 H₂-TPD 表征, 并与 AC 负载的对应物进行对比, 下面是一些有意义的结果.

(1) XPS 表征

图 6 示出 CNTs 和 AC 分别负载 Mo₀-Co-S 体系的 XPS 谱. CNTs 负载催化剂的 Co(2p)-XPS 谱峰位置和峰形与 AC 负载的对应体系无实质性差别; 两个

试样的 Co(2p_{3/2}, 2p_{1/2})-XPS 峰均出现在 779.1 和 794.1 eV (B. E.) 处, 它们的面积强度比为 $I(779.1)/I(794.1) \approx 2$, 这是那些与 Mo 物种发生相互作用生成二元 Co-Mo 硫化物簇的 Co 物种的特征^[8]. 与 Co(2p)-XPS 谱的情形不同, CNTs 负载催化剂的 Mo(3d)-XPS 谱峰位置、峰形及其相对强度与 AC 负载的对应体系有一定差别. 根据 Abart 等^[12]所建议的如下条件: $E_b(\text{Mo } 3d_{3/2}) - E_b(\text{Mo } 3d_{5/2}) = 3.1 \text{ eV}$, 两个 Mo(3d)-XPS 谱峰的面积强度比 $I(\text{Mo } 3d_{5/2})/I(\text{Mo } 3d_{3/2}) = 1.5$, 对所测得 Mo(3d)-XPS 谱进行分析拟合, 结果(见图 6 和表 1)表明, 在工作态 7.24% Mo₃Co₁/CNTs 催化剂上, 共存着混合价态的 Moⁿ⁺ 物种, 主体量为 Mo⁴⁺, 少量为 Mo⁵⁺ 和 Mo⁶⁺, 在表面总 Mo 量中 Mo⁴⁺-物种所占摩尔百分数达 82.8%, 是 AC 负载对应体系的 1.1 倍. 由此可见, 用 CNTs 代替 AC 作为催化剂载体导致工作态催化剂表面催化活性 Mo 物种 (Mo⁴⁺) 的浓度有所增加. 同 AC 载体相比, 具有高度石墨化表面的 CNTs 在缓和被负载 Mo₀-Co₀ 组分与载体之间的相互作用、以抑制难还原 Mo 物种的生成方面, 较之常规 AC 载体似乎更有效.

(2) H₂-TPD 表征

图 7 示出 H₂ 于 433 K 在工作态 7.24% Mo₃Co₁/CNTs 催化剂及 AC 负载的对应体系上吸附、接着冷却至室温的 TPD 谱. 从总体上看, 每 1 条谱线都包含 1 个低温峰(峰 I, 峰温在 403~411 K)和 1 个高温峰(峰 II, 峰温在 581~601 K). 低温峰系源于弱吸附氢物种[可能主要为分子态吸附氢, H₂(a)]的脱附, 高温

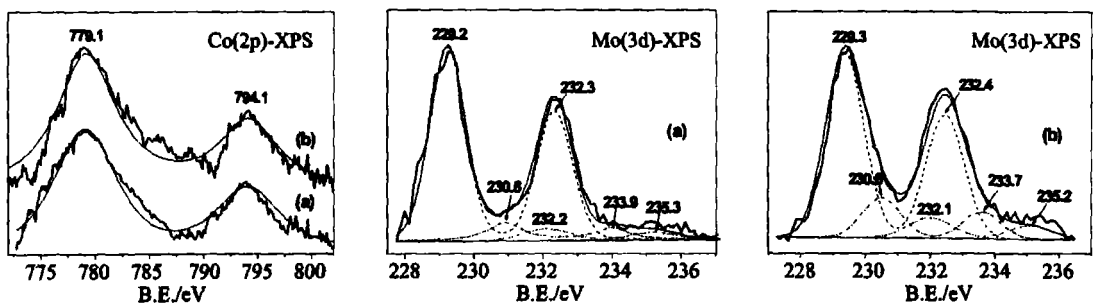


图 6 工作态催化剂的 Co(2p) 和 Mo(3d) 的 XPS 谱

Fig. 6 XPS spectra of Co(2p) and Mo(3d) of the HDS-functioning catalysts: (a) 7.24% Mo₃Co₁/CNTs; (b) 7.24% Mo₃Co₁/AC

表 1 工作态催化剂表面 Moⁿ⁺ 物种的 XPS 结合能和相对含量

Tab. 1 XPS binding energies and relative contents of the Moⁿ⁺-species at the surface of functioning catalysts

Catalyst	B. E. of Mo(3d _{5/2})/eV			Relative content/% (by mol)		
	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺	Mo ⁴⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁶⁺
7.24% Mo ₃ Co ₁ /CNTs	229.2	230.8	232.2	82.8	10.7	6.5
7.24% Mo ₃ Co ₁ /AC	229.3	230.6	232.1	75.0	15.4	9.6

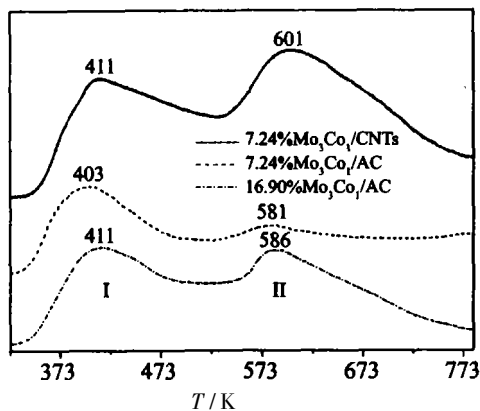


图 7 工作态催化剂的 H_2 -TPD 谱

X Fig. 7 H_2 -TPD profiles of the functioning catalysts

峰可归属于强吸附氢物种[多半系解离化学吸附氢, H(a)]的脱附. 这些 TPD 谱的峰 I 和峰 II 的相对面积强度被估算并列于表 2 中.

可以想象, 在本文噻吩 HDS 反应温度范围 (593 ~ 633 K), 与峰 I 相关的那类氢吸附物种的表面浓度可期非常低, 工作态催化剂表面绝大多数氢吸附物种是同峰 II 相关的那类氢吸附物种. 最可能正是那类强吸附氢物种同噻吩 HDS 反应活性密切相关. 所调查的 3 个试样的峰 II 的相对面积强度比为: (7.24% $Mo_3Co_1/CNTs$) / (16.90% Mo_3Co_1/AC) / (7.24% Mo_3Co_1/AC) = 100 / 82 / 60 (见表 2). 可以推断, 这一顺序也是工作态催化剂表面吸附氢物种稳态浓度的高低顺序.

2.5 CNTs 负载 $Mo-Co-S$ 催化剂的构效相关性

为在较高反应度条件下评价催化剂的操作性能, 噻吩 HDS 和吡咯 HDN 反应在较高的压力 (1.5 MPa) 和原料气空速条件下进行, 图 8 示出吡咯 HDN 的结果. 被评价 3 种催化剂上吡咯 HDN 比反应活性随空速从 5 000 mL(STP) $\cdot h^{-1} \cdot (g-catal.)^{-1}$ 增加而

表 2 工作态催化剂 H_2 -TPD 峰的相对面积强度

Tab. 2 Relative area-intensity of peaks I and II of H_2 -TPD profiles on the functioning catalysts

Catalyst	Relative area-intensity*	
	Peak I	Peak II
7.24% $Mo_3Co_1/CNTs$	52	100
7.24% Mo_3Co_1/AC	42	60
16.90% Mo_3Co_1/AC	54	82

* With area-intensity of the strongest peak II as 100.

上升, 在 6 600 mL(STP) $\cdot h^{-1} \cdot (g-catal.)^{-1}$ 达到极大, 此后随着空速进一步增加而下降. 在 7.24% $Mo_3Co_1/CNTs$ 催化剂上, GHSV $\approx 6 600$ mL(STP) $\cdot h^{-1} \cdot (g-catal.)^{-1}$ 时, 吡咯 HDN 比反应活性达到 1.12 mmol- $C_4H_4NH \cdot s^{-1} \cdot (mol-Mo)^{-1}$, 是 AC 负载相同 Mo_3Co_1 负载量催化剂上比活性 (0.87 mmol- $C_4H_4NH \cdot s^{-1} \cdot (mol-Mo)^{-1}$) 的 1.29 倍, 是 AC 负载最佳 Mo_3Co_1 负载量催化剂上比活性 (0.46 mmol- $C_4H_4NH \cdot s^{-1} \cdot (mol-Mo)^{-1}$) 的 2.43 倍.

对于噻吩 HDS 的情形, 上述 3 种催化剂在 1.5 MPa, 613 K, $C_4H_4S/H_2 = 3.7/96.3$ (mol/mol) 的反应条件下的比反应活性在 GHSV $\approx 8 000$ mL(STP) $\cdot h^{-1} \cdot (g-catal.)^{-1}$ 达到极大值, 3.29 mmol- $C_4H_4S \cdot s^{-1} \cdot (mol-Mo)^{-1}$, 是另两种 AC 负载参比体系上 HDS 比反应活性 [分别为 2.49 and 1.33 mmol- $C_4H_4S \cdot s^{-1} \cdot (mol-Mo)^{-1}$] 的 1.32 和 2.47 倍.

上述 XPS 表征结果表明, 与 AC 负载的体系相比, CNTs 负载催化剂更易于被还原, 工作态催化剂表面催化活性 Mo 物种 (Mo^{4+}) 在总负载 Mo 量中所占份额较高. 在另一方面, H_2 -TPD 测试结果揭示, 在噻吩 HDS 或吡咯 HDN 的反应条件下, 在 CNTs 载体上存在着相当大量的氢吸附物种, 在工作态催化剂上营造较高稳态吸附氢浓度的表面氛围, 这些活泼氢物种

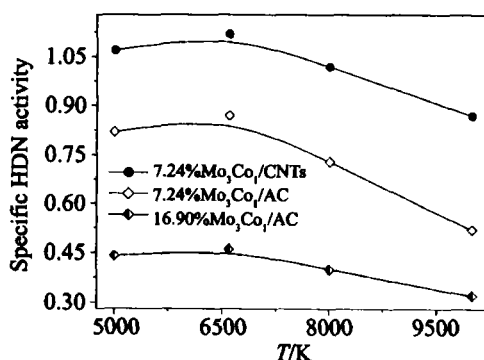
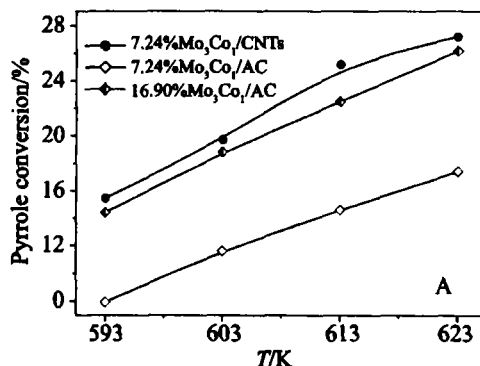


图 8 不同温度或空速条件下吡咯 HDN 的反应活性

Fig. 8 Activity of pyrrole HDN at various temperatures or GHSVs of feed gases over the Mo_3Co_1 catalysts supported by CNTs or AC, at: 1.5 MPa, 623 K, $C_4H_4NH/H_2 = 1.8/98.2$ (mol/mol)

通过“氢溢流”容易传输至 $M\theta-C\theta-S$ 催化活性位, 于是有助于提高 HDS/HDN 反应过程中一系列表面加氢反应的速率。以上两方面因素对 CNTs 负载 $M\theta-C\theta-S$ 催化剂上高的 HDS/HDN 反应活性都有重要贡献。

参考文献:

- [1] Song C S, Ma X L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization [J]. Appl. Catal. B-Environmental, 2003, 41: 207–238.
- [2] Brian D, Stephanie J S, Denise H B, et al. Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts [J]. Catal. Today 2003, 86: 191–209.
- [3] Serp P, Corrias M, Kalek P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. Appl. Catal. A-General, 2003, 253: 337–358.
- [4] 董昆明, 周金梅, 林国栋, 等. 碳纳米管负载 $M\theta-C\theta-S$ 加氢脱氮催化剂研究 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2005, 44(2): 217–223.
- [5] 董昆明, 武小满, 林国栋, 等. 碳纳米管负载/促进的 $M\theta-C\theta-S$ 加氢脱硫催化剂 [J]. 催化学报, 2005, 26(7): 550–556.
- [6] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 or CO on a Ni-MgO catalyst [J]. Carbon, 1997, 35: 1495–1501.
- [7] Ledoux M J, Maire G, Hantzer S, et al. Contribution to the study of the synergy between Co and Mo in the sulphidic phase [M]//Phillips J, Ternan M. Catalysis: Theory to Practice, Proc. 9th ICC. Calgary, 1988, 1: 74–81.
- [8] Okamoto Y, Ochiai K, Kawano M, et al. Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts [J]. Appl. Catal. A: General, 2002, 226: 115–127.
- [9] Okamoto Y, Okamoto H, Kubota T. Structure and catalysis of intrazeolite Co-Mo binary sulfide model clusters hydrodesulfurization [M]//Corma A, Melo F V, Mendioroz S, et al. Stud. Surf. Sci. Catal. 130, Proc. 12th ICC. Elsevier, 2000: 2783–2788.
- [10] Derbyshire F J, de Beer V H J, Abotsi G M K, et al. The influence of surface functionality on the activity of carbon supported catalysts [J]. Appl. Catal., 1986, 27: 117–131.
- [11] Matos J, Brito J L, Laine J. Activated carbon supported Ni-Mo: effects of pretreatment and composition on catalyst reducibility and on ethylene conversion [J], Appl. Catal. A: General, 1997, 152: 27–42.
- [12] Abart J, Delgado E, Ertl G, et al. Surface structure and reduction behaviour of NiO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts [J]. Appl. Catal., 1982, 2: 155–176.

Preparation and Characterization of MWCNT-supported $M\theta-C\theta-S$ Catalyst for HDS and HDN

DONG Kun-ming, LIN Guo-dong, ZHANG Hong-bin*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: With home-made multi-walled carbon nanotubes (CNTs) as support, CNT-supported $M\theta-C\theta-S$ catalysts, symbolized as $m\%$ (mass percentage) $Mo_3Co_7/CNTs$, were prepared. The effects of Co/Mo molar ratio and Mo_3Co_7 -loading amount as well as impregnation sequence of Co and Mo on the catalyst performance were investigated by means of XRD, XPS and H₂-TPD methods and using thiophene HDS and pyrrole HDN as probe reactions. The obtained results indicated that the Co/Mo molar ratio at 1:3 and the Mo_3Co_7 -loading amount at ~ 7.2 (mass)%, as well as the impregnation order of Mo added after Co, were optimal. Compared to the AC support, the CNTs with highly graphitized surface seems to be more effective in mitigating chemical interactions between the supported Mo_3Co_7 components and the support to inhibit formation of some of Mo_3Co_7 species very stable and difficult to be reduced, so that more Mo^{III} -species in the total amount of the supported Mo were reduced to the valence-state active catalytically, Mo^{4+} , at the surface of the functioning CNT-supported catalyst. On the other hand, the CNT-supported catalyst could reversibly adsorb a greater amount of hydrogen under the reaction condition of HDS and HDN. This helps to generate microenvironments with higher stationary-state concentration of active hydrogen-adspecies on the surface of the functioning catalyst. Both factors mentioned above contributed to the enhancement of the reaction activities of thiophene HDS and pyrrole HDN.

Key words: multi-walled carbon nanotubes; CNT-supported $M\theta-C\theta-S$ catalyst; HDS; HDN; $m\%$ $Mo_3Co_7/CNTs$.