

噻吩在猝冷骨架 Ni 上吸附脱硫的 XPS 研究

谢福中¹, 胡华荣¹, 乔明华¹, 闫世润¹, 范康年¹, 雷 浩²,
谭大力², 包信和², 宗保宁³, 张晓昕³

(1. 上海市分子催化和创新材料重点实验室, 复旦大学化学系, 上海 200433;

2. 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023;

3. 石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要 采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了室温下噻吩在猝冷骨架 Ni 吸附剂上的吸附及受热分解行为. 研究表明, 298 K 时噻吩首先在吸附剂表面发生 C—S 键断裂, 生成原子硫及含金属的有机环状化合物. 当吸附剂表面完全被解物种覆盖后, 发生噻吩的多层物理吸附. 加热至 373 K, 大部分物理吸附的噻吩直接脱附, 其余部分在碳物种脱附后暴露的 Ni 表面上发生解离. 473 K 时表面的碳物种消失, 而残留在样品上的硫均转化为硫化镍.

关键词 猝冷镍; 噻吩; 吸附脱硫; X 射线光电子能谱(XPS)

中图分类号 O643.1

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)09-1729-04

随着全球经济的迅猛发展, 环境污染也日趋严重, 而由汽柴油燃烧产生的 SO_x 是导致大气污染的主要原因之一. 因此, 生产超低硫或无硫汽柴油受到了人们的关注^[1~3]. 据统计, 我国汽柴油中噻吩类化合物占总硫的 60% 以上, 因此如何减少噻吩类化合物的含量是制备清洁汽柴油的关键^[1]. 目前汽柴油脱硫的主要方法为加氢脱硫. 然而要达到超低硫或无硫标准, 加氢脱硫需要苛刻的反应条件和庞大的反应装置, 且对噻吩类化合物脱硫效果不佳, 同时会降低汽柴油中的辛烷值和十六烷值^[2]. 吸附脱硫则可很好地避免这些问题. 相对于研究得较多的氧化物吸附剂, 虽然骨架 Ni 已用于实验室规模的有机物及有机金属化合物的脱硫^[4,5], 但对汽柴油中噻吩类化合物的吸附脱硫研究尚未见报道. 最近, 林海龙^[1]采用猝冷法制备 NiAl 合金, 经碱抽铝得到猝冷骨架 Ni(RQ Ni)吸附剂. 该吸附剂在汽油吸附脱硫中显示了优异的脱除噻吩的性能. 然而对该吸附剂的基础研究还很欠缺, 很多基本问题, 如噻吩在 RQ Ni 上的吸附形式、脱附温度和解离机理等有待研究.

本文采用 XPS 方法研究了室温下噻吩在 RQ Ni 上的吸附及受热分解过程, 为该类吸附剂的进一步改进及再生提供了有益的信息.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

噻吩、无水乙醇、氢氧化钠、金属镍和金属铝等均为分析纯试剂; 高纯 N_2 气.

LHS-12 MSC 多功能表面分析谱仪(SRTD-12 样品操作杆), 半球型能量分析器(EA11/100), Mg $K\alpha$ 射线($h\nu = 1\,253.6\text{ eV}$), 通能 100 eV.

1.2 实验过程

RQ Ni 吸附剂的制备方法参见文献[6]. 将经乙醇保护的 RQ Ni 吸附剂置于 XPS 样品台上, 在预处理室中于 383 K 下加热脱气. 当真空度优于 2×10^{-5} Pa 后, 将样品移至分析室进行氩刻清洁及 XPS

收稿日期: 2005-09-20.

基金项目: 国家“九七三”计划(批准号: G2000048009)、国家自然科学基金(批准号: 20203004)和上海市科委科学基金(批准号: 02ZA14006, 03QB14004)资助.

联系人简介: 乔明华(1971 年出生), 男, 副教授, 从事催化及表面化学研究. E-mail: mhqiao@fudan.edu.cn;

范康年(1943 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事量子化学理论及催化研究. E-mail: knfan@fudan.edu.cn

表征. 噻吩吸附和加热处理在预处理室中进行, 吸附前采用多次冷凝-泵抽-解冻循环以纯化噻吩. 在加热实验中, 均冷却至 298 K 采集 XPS 数据. 分析室真空度优于 2.7×10^{-7} Pa.

2 结果与讨论

2.1 XPS 研究

在超高真空条件下, RQ Ni 吸附剂在 298 K 吸附一定量的噻吩, 然后分别加热至 373 和 473 K, S_{2p} , C_{1s} , Ni_{2p} 和 Ni_{3p}/Al_{2p} XPS 谱见图 1.

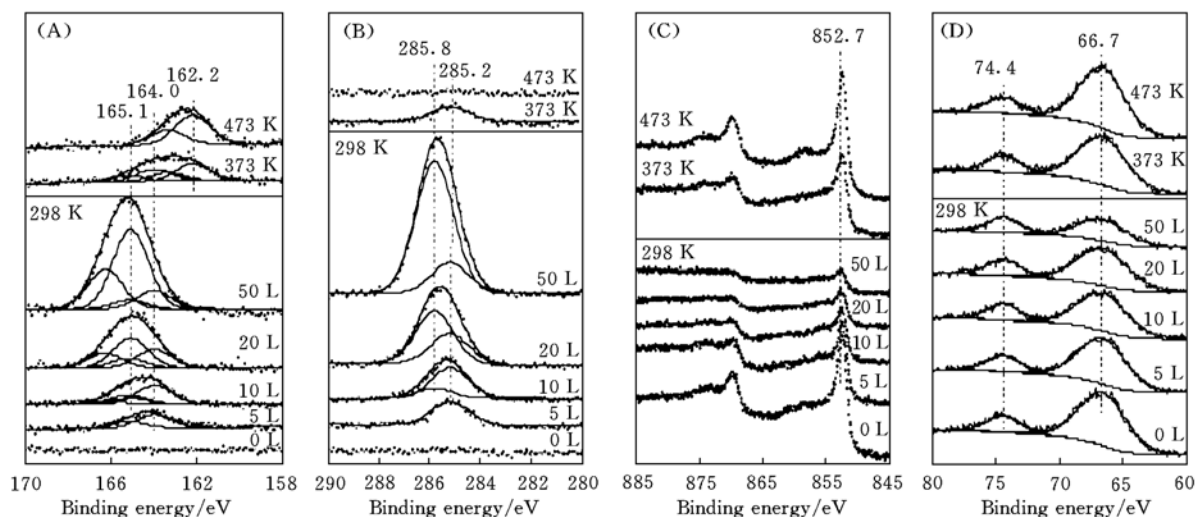


Fig. 1 XPS spectra of S_{2p} (A), C_{1s} (B), Ni_{2p} (C) and Ni_{3p}/Al_{2p} (D) for the adsorption of thiophene on RQ Ni surface at 298 K, followed by annealing to 373 K and 473 K

图 2 为对应于图 1 中 S_{2p} 谱的不同化学状态的硫的峰面积. 从图 1(A) 可见, 当 RQ Ni 暴露 5 Langmuir (L, $1 \text{ L} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 噻吩后, 出现了面积比为 1:2 的两个峰, 分别对应于 $S_{2p_{1/2}}$ 和 $S_{2p_{3/2}}$ 信号^[7]. 其中 $S_{2p_{3/2}}$ 的结合能为 164.0 eV [半高宽 (FWHM) 1.65 eV], 说明在此条件下噻吩发生解离, 在吸附剂表面形成了原子硫^[7]. 当噻吩暴露量达到 10 L 时, S_{2p} 峰明显增宽. 分峰表明, 原先结合能处的 S_{2p} 峰明显增强, 说明有更多的原子硫生成. 此外在结合能更高处新出现了一对峰, 其 $S_{2p_{3/2}}$ 结合能为 165.1 eV, 归属于物理吸附的噻吩^[8]. 随着噻吩暴露量的进一步增加, 原子硫的强度保持不变, 而物理吸附的噻吩迅速增加. 这说明样品表面已完全被噻吩解离吸附后的产物覆盖, 使得随后吸附的噻吩因不能直接与样品表面发生作用而分解, 从而无更多的原子硫产生. 当 RQ Ni 加热至 373 K 时, S_{2p} 峰面积下降至 50 L 暴露量时的 1/3, 说明大部分物理吸附的噻吩发生了脱附. 剩余的硫信号出现在 160 ~ 167 eV 之间, 经分峰拟合可得两组双峰, 其中 $S_{2p_{3/2}}$ 的结合能为 164.0 和 162.2 eV, 分别对应于原子硫和硫化镍中的硫^[2,7], 但没有噻吩中硫的信号.

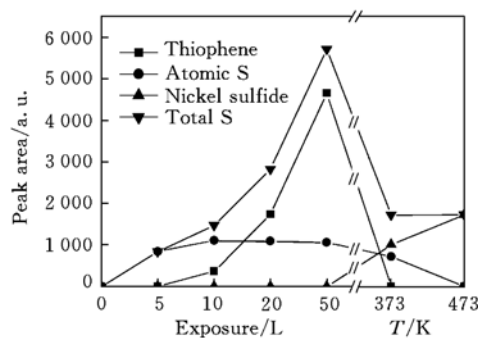


Fig. 2 Integrated S_{2p} peak areas of various sulfur species under different conditions

从图 2 可见, 加热至 373 K 时 RQ Ni 上的总硫面积约为噻吩吸附过程中产生的最大原子硫面积的 1.5 倍, 说明在 373 K 时样品表面的硫并不完全来自吸附过程产生的原子硫. 从图 1(B) 可知, 加热后噻吩解离产生的碳物种发生脱附, 使得部分被覆盖的金属镍重新暴露, 而物理吸附的部分噻吩有可能在裸露的 Ni 原子上发生再吸附, 从而产生更多的原子硫残留在 RQ Ni 上. 随着温度的升高, 硫化镍的峰面积增加, 而原子硫的峰面积下降, 在 473 K 硫化镍成为唯一的表面硫物种. 另外在 473 K 时总硫面

积与 373 K 时的基本相同,说明原子硫可以完全转变为硫化镍.

图 1(B)为噻吩在 RQ Ni 上吸附和受热过程中的差谱,即已除去未吸附噻吩时的污染碳信号.与图 1(A)相应,RQ Ni 样品暴露 5 L 噻吩后在 285.2 eV 出现一个对称峰(FWHM 1.48 eV),归属于噻吩 C—S 键断裂后生成的碳物种.暴露 10 L 噻吩后 C_{1s} 峰增强,并在 285.8 eV 处出现新峰,对应于物理吸附的噻吩^[9].随着噻吩暴露量的进一步增加,低结合能峰强度未发生明显的变化;高结合能峰的位置和半高宽虽然保持不变,但强度逐渐增强.373 K 时对应于物理吸附噻吩的 C_{1s} 峰消失,而低结合能的 C_{1s} 峰也有所减弱.473 K 时 C_{1s} 峰的强度与未吸附噻吩前基本相同,可以认为与噻吩有关的碳物种在此温度下已完全脱附.

值得指出的是,位于 285.2 eV 的 C_{1s} 峰的半高宽与物理吸附的噻吩相同,说明噻吩在 RQ Ni 表面解离后仅形成一种碳物种.根据噻吩在 Ni(100) 和 Ni(111) 单晶上的表面化学研究结果,可将其归属为噻吩中硫原子被金属镍取代形成的 C_4 环状有机化合物^[10~12].

从图 1(C)可知,RQ Ni 的 $Ni_{2p_{3/2}}$ 结合能为 852.7 eV,表明镍主要以金属态存在^[2,7].在 298 K 吸附噻吩后, Ni_{2p} 峰明显减弱,可归因于镍表面被物理吸附的噻吩以及噻吩解离后的碎片所覆盖.加热样品使表面吸附物种脱附, Ni_{2p} 强度也得以恢复.需要说明的是,虽然 S_{2p} 谱表明,473 K 时 RQ Ni 表面存在硫化镍,但由于硫化镍的 $Ni_{2p_{3/2}}$ 结合能为 852.8 eV^[2,7],与金属 Ni 接近,故此时的 Ni_{2p} 谱与吸附噻吩前相近.

由于 Al_{2p} 与 Ni_{3p} 峰部分重叠,对图 1(D)中的 Ni_{3p}/Al_{2p} 谱进行了分峰处理.由图 1(D)可见, Al_{2p} 结合能为 74.4 eV(FWHM 2.71 eV),说明铝在 RQ Ni 表面主要以氧化铝的形式存在^[7].在吸附噻吩和加热处理过程中, Al_{2p} 强度没有发生任何变化,说明噻吩在氧化铝上不吸附,亦不吸附噻吩的解离产物.虽然有关噻吩在氧化物上的表面研究较少,但一般认为噻吩与氧化物的作用很弱^[8,13,14].如多晶 ZnO 上噻吩只发生弱的化学吸附,其脱附温度低于 250 K^[8].在 $\gamma-Al_2O_3$ 上噻吩的脱附温度为 175 和 ~220 K,分别归属于多层物理吸附和弱化学吸附的噻吩^[13].由于这些温度均低于我们研究的最低温度 298 K,因此可认为噻吩在 RQ Ni 上主要与金属镍发生作用.

2.2 机理讨论

相对于单晶镍而言,RQ Ni 吸附剂比较复杂^[15~17].首先,它除了金属镍外,还有少量的氧化铝.从 Ni_{3p} 和 Al_{2p} 峰面积算得 RQ Ni 表面镍占 63%,低于体相的 79.8%^[16],说明铝在表面富集.其次,RQ Ni 中金属镍的平均晶粒为 6.4 nm^[15],可存在多个晶面与噻吩发生作用.最后,RQ Ni 在制备时吸附了铝与碱反应释放出的氢气^[16].而绝大部分氢与镍的相互作用较强,其脱附温度高达 507 K^[15].因此,在 383 K 预处理下这些氢仍然存在.根据上述结果,RQ Ni 吸附剂可看作为预吸附氢的多晶镍和氧化铝的复合体.

基于 XPS 研究,我们提出了 RQ Ni 上噻吩吸附脱硫的可能机理(图 3).在超高真空条件下,少量噻吩在 298 K 时在 RQ Ni 上发生解离,生成原子硫和 C_4 环状有机化合物.当样品表面被完全覆盖时,发生噻吩的多层物理吸附.加热至 373 K 时,一部分 C_4 环状有机化合物直接脱附,物理吸附的一部分噻吩同时发生 C—S 键断裂.473 K 时 C_4 环状有机化合物完全脱附.需要指出的是,在 Ni(111) 单晶上碳物种主要解离为碳并残留在表面,而不是发生直接脱附^[18].这可能是由于碳物种发生解离需要邻近的镍原子,而 RQ Ni 中的镍被氧化铝分隔,阻碍了碳物种的解离.另一方

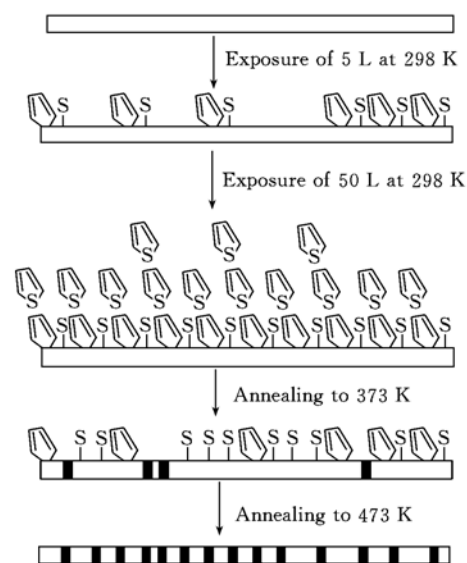


Fig. 3 Proposed mechanism for thiophene adsorption and dissociation on RQ Ni

For clarity, alumina is neglected. □ Ni; ■ NiS.

面, Huntley 等^[18]报道在预吸附氢的 Ni(111) 单晶表面吸附噻吩后, 脱附产物中碳氢化合物的选择性提高了 3 倍. 因此, RQ Ni 上的吸附氢可能也有助于碳物种的脱附, 而并非发生进一步解离. 最后, 于 473 K 时硫全部转化为硫化镍残留在 RQ Ni 上.

参 考 文 献

- [1] LIN Hai-Long(林海龙). Master Dissertation[D], Beijing: Res. Inst. Petroleum Proc., 2002
- [2] Barrio V. L., Arias P. L., Cambra J. F. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2003, **248**: 211—225
- [3] QI Xing-Yi(齐兴义), GUO Lin(郭林), LI Wen-Zhao(李文钊) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(7): 1395—1397
- [4] Hurd C. D., Runder B. J. Am. Chem. Soc. [J], 1951, **73**: 5157—5160
- [5] Spera M. L., Harman W. D. J. Am. Chem. Soc. [J], 1997, **119**: 8843—8851
- [6] HU Hua-Rong(胡华荣), FANG Jing(方敬), QIAO Ming-Hua(乔明华) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(7): 1317—1320
- [7] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E. *et al.*. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M], Eden Prairie: Perkin Elmer Corporation, 1992
- [8] Jirsak T., Dvorak J., Rodriguez J. A. J. Phys. Chem. B[J], 1999, **103**: 5550—5559
- [9] Gelius U., Allan C. J., Johansson G. *et al.*. Phys. Scr. [J], 1971, **3**: 237—243
- [10] Zaera F., Kollin E. B., Gland J. L. Langmuir[J], 1987, **3**: 555—557
- [11] Huntley D. R., Mullins D. R., Wingeier M. P. J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 19620—19627
- [12] Schoofs G. R., Preston R. E., Benziger J. B. Langmuir[J], 1985, **1**: 313—320
- [13] Quigley W. W. C., Yamamoto H. D., Aegerter P. A. *et al.*. Langmuir[J], 1996, **12**: 1500—1510
- [14] Wu Z. L., Li C., Wei Z. B. *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2002, **106**: 979—987
- [15] Hu H. R., Qiao M. H., Wang S. *et al.*. J. Catal. [J], 2004, **221**: 612—618
- [16] Hu H. R., Qiao M. H., Pei Y. *et al.*. Appl. Catal. A[J], 2003, **252**: 173—183
- [17] LEI Hao(雷浩), SONG Zhen(宋真), TAN Da-Li(谭大力) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(11): 2121—2124
- [18] Huntley D. R., Mullins D. R., Wingeier M. P. J. Phys. Chem. [J], 1996, **100**: 19620—19627

XPS Study on Adsorptive Desulfurization of Thiophene over Rapidly Quenched Skeletal Ni

XIE Fu-Zhong¹, HU Hua-Rong¹, QIAO Ming-Hua^{1*}, YAN Shi-Run¹, FAN Kang-Nian^{1*},
LEI Hao², TAN Da-Li², BAO Xin-He², ZONG Bao-Ning³, ZHANG Xiao-Xin³
(1. Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;
3. Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083, China)

Abstract The adsorptive desulfurization of thiophene on rapidly quenched skeletal Ni(RQ Ni) was investigated by XPS. At 298 K, thiophene in direct contact with RQ Ni undergoes C—S bond scission, forming metal-cycle-like species and atomic sulfur on metallic nickel. Further exposure to thiophene leads to physisorbed thiophene. At 373 K, most of the physisorbed thiophene desorbs, with a small portion undergoing sulfur abstraction on the newly exposed nickel surface. The existence of alumina and hydrogen may block the further cracking of the metal-cycle-like species at higher temperatures, which has been considered to be the dominant reaction pathway on Ni single crystals. At 473 K, the C_{1s} peak disappears, leaving nickel sulfide on the surface.

Keywords Rapidly quenched Ni; Thiophene; Adsorptive desulfurization; XPS (Ed.: S, I)