

纳米 MoS₂ 催化剂的合成及其在加氢脱硫反应中的应用

范小兵, 刘 钊, 姚思宇, 邓先河, 周文娟, 寇 元*

北京大学化学与分子工程学院, 北京大学绿色化学研究中心, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871

摘要: 通过羰基钼和升华硫反应制备了晶片层数为3~5, 比表面积为 71 m²/g 的纳米 MoS₂ 催化剂, 并考察了其催化十二硫醇或二苯并噻吩的加氢脱硫活性。结果表明, 在 3.0 MPa 初始氢气压力下, 该催化剂在 200 °C 和 280 °C 就可使十二硫醇和二苯并噻吩转化接近 100%。

关键词: 二硫化钼; 纳米催化剂; 加氢脱硫; 十二硫醇; 二苯并噻吩

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

收稿日期: 2011-12-13. 接受日期: 2012-02-17.

*通讯联系人. 电话: (010)62757792; 电子信箱: yuankou@pku.edu.cn

Preparation of MoS₂ Nanocatalyst and Its Application in Hydrodesulfurization

FAN Xiaobing, LIU Fang, YAO Siyu, DENG Xianhe, ZHOU Wenjuan, KOU Yuan*

PKU Green Chemistry Center, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract: The MoS₂ nanocatalyst of 3–5 layers and surface area as high as 71 m²/g was synthesized via a chemical reaction between molybdenum carbonyl and chalcogen. The hydrodesulfurization (HDS) of *n*-dodecanethiol and dibenzothiophene (DBT) was studied over the MoS₂ nanocatalyst. Compared with the commercial MoS₂ with lower surface area of 3 m²/g, the MoS₂ nanocatalyst showed much higher activity. 100% conversion in HDS at temperatures of 200 °C for dodecanethiol and 280 °C for DBT was achieved under *p*(H₂) = 3.0 MPa.

Key words: molybdenum disulfide; nanocatalyst; hydrodesulfurization; *n*-dodecanethiol; dibenzothiophene

Received 13 December 2011. Accepted 17 February 2012.

*Corresponding author. Tel: +86-10-62757792; E-mail: yuankou@pku.edu.cn

油品中的硫经燃烧后生成的硫酸盐颗粒和 SO₂ 是重要的空气污染源。降低燃油硫含量, 减少污染物的排放, 对于提升空气质量和保护城市环境具有重要的意义。欧洲已实施的“欧 V”标准, 要求燃油中含硫量在 10 μg/g 以下^[1]。柴油的硫含量要降低到 50 μg/g 以下, 必须进行深度脱硫, 即脱除油品中的二苯并噻吩 (DBT) 类含硫物。二苯并噻吩的沸点 (320 °C) 处于柴油的馏程范围 (160~360 °C) 之内。这类化合物的沸点在柴油馏程内, 且反应活性较低, 要达到深度脱硫的要求, 需要发展新型催化剂。

加氢脱硫 (HDS) 是最常用的脱硫技术之一。目前工业上常用的 HDS 催化剂以活性氧化铝或硅酸

铝为载体载催化剂, 以 Mo 或 W 的硫化物为活性组分, 以 Ni 或 Co 的硫化物为助剂。常见的有: Co-Mo/γ-Al₂O₃, Ni-Mo/γ-Al₂O₃ 和 Ni-W/γ-Al₂O₃ 等^[2,3]。上述催化剂中, MoS₂ 片晶有着平面连接和边连接等不同形式, 本征催化剂与载体存在的相互作用以及载体本身对催化剂活性位的几何屏蔽, 尤以平面连接对催化剂本征活性的抑制作用更为显著。此外, 由于催化剂活性组分是承载在高比表面积的载体上, 它是二维的束缚结构, 不能有效地与底物接触, 不能充分发挥本征催化活性^[4,5]。

HDS 催化剂的 MoS₂ 活性相通常用 Rim-Edge 模型解释^[6]。该模型认为, MoS₂ 有两种活性位, 都处

在 MoS_2 的边面上. 即片晶顶层和底层边缘的 Rim 位以及中间部分边缘的 Edge 位, 前者是加氢和 C-S 氢解中心, 后者是 C-S 氢解中心. 另外, 以多层片晶形式存在的 Co-Mo-S-II 结构和以单层片晶结构形式存在的 Co-Mo-S-I 型结构具有不同的 HDS 活性^[7]. 作为模型催化剂来研究脱硫机理, “非担载” MoS_2 催化剂也引起了研究者的兴趣^[8,9]. 从 Rim-Edge 机理上看, MoS_2 片晶的层数、长度、分散情况以及不同位置活性位的数量等影响催化剂的活性. 如果催化剂 MoS_2 片晶的尺度缩小至纳米范围, 那么可作为催化活性中心的 Rim 和 Edge 位点的比例就会大大提高, 使得催化剂的催化效率显著增加.

加氢脱硫生成相应饱和和烷烃是放热反应, 工业上在高温高压条件 (300~400 °C, 4~8 MPa) 下操作造成能源浪费, 而在低温进行加氢脱硫不仅在热力学上有利, 而且成本更低. 这就要求催化剂具有低温下高活性的特点; 纳米 MoS_2 催化剂有可能满足该要求.

本文利用羰基钼和升华硫反应合成了纳米 MoS_2 催化剂, 采用元素分析、X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等技术对催化剂进行了表征, 并在釜式反应器中考察了它对十二硫醇或二苯并噻吩 HDS 反应的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参照文献[10]制备催化剂, 并有所改进, 用沸点更高的液体石蜡部分替代对二甲苯, 使回流时的温度更高, 提高反应速率和转化率. 将 0.264 g (1×10^{-3} mol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 0.064 g (2×10^{-3} mol) 升华硫溶解于 35 ml 液氮冷冻脱氧的液体石蜡和 5 ml 对二甲苯中, 在常压 N_2 保护下回流过夜, 搅拌速度 1500 r/min. 冷却后高速离心分离, 倒出上层液体, 用正庚烷洗涤 3 次, 再溶解于 40 ml 正庚烷中, 即得到 MoS_2 纳米粒子的正庚烷分散液 (0.025 mol/L).

1.2 MoS_2 纳米粒子的表征

采用 Leeman PROFILE SPEC 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 测定 Mo 的量, Elementar Analysensysteme GmbH vario EL 元素分析仪 (EA) 测定 S 的量. 样品均用正庚烷洗涤 4 次, 于常温真空干燥 6 h 后备用. 称取 0.0376 g 干燥样品用浓硝

酸消解, 用 5% 硝酸稀释至 100.0 ml; 取其中 4.0 ml, 用 5% 硝酸定容至 100.0 ml 容量瓶. 制备 EA 样品, 取 0.0467 g 干燥样品, N_2 保护封装送样.

将 MoS_2 纳米粒子用高速离心机分离取出后, 用丙酮洗涤 4 次, 常温真空干燥 6 h 后取出并用 N_2 保护封装送样. 将含有 MoS_2 纳米粒子的溶液加入到两端开口的石英管中, 常压下以 15 ml/min 的速率通入氮气. 加热石英管中段, 于 3 h 内升温至 500 °C, 保持 3 h 到 4 h, 退火到常温. 采用 Rigaku D/MAX-PC 2500 型 X 射线多晶衍射仪进行分析.

取纯净样品分散在丙酮中超声 3 h, 取出后滴在有支持碳膜的样品微栅上, 于常温真空处理过夜, 使溶剂挥发后在 Tecnai F20 场发射 TEM 上观测.

XPS 制样过程与 XRD 样品相同, 采用 Kratos Analytical Ltd. Axis Ultra 型多功能成像电子能谱仪.

催化剂的比表面积采用 ASAP 2010 型快速比表面积测定仪测定.

1.3 催化剂的评价

将制得的 MoS_2 纳米粒子溶液转移到反应釜中, 加入十二硫醇或二苯并噻吩, 封闭反应釜通入初始压力为 3.0 MPa 的 H_2 , 1 h 内升温至 200 °C, 搅拌转速 500 r/min, 反应 6 h. 釜体冷却后放空气体, 取出釜内溶液经离心分离出催化剂后在 Agilent-7890 A 型气相色谱-Agilent 5975 MSD 型质谱联用仪上进行定性和定量分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的元素组成和比表面积

ICP 结果表明, 所制的 MoS_2 样品中 Mo 的质量分数为 56.4%, 硫的质量分数为 39.1%, S/Mo 摩尔比为 2.07. 另外, 自制的 MoS_2 的比表面积为 71 m^2/g , 而商品 MoS_2 的比表面积为 3 m^2/g .

2.2 催化剂的物相

图 1 为新鲜的和在惰性气体中高温下焙烧后 MoS_2 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 新鲜纳米 MoS_2 催化剂没有明显的衍射峰, 意味着结晶度很差. 经高温焙烧后, 样品出现了 MoS_2 的特征衍射峰. 由此可将样品进一步定性为 MoS_2 .

图 2 为本文制备的纳米 MoS_2 催化剂和商品 MoS_2 催化剂的 XPS 表面分析结果, 可以看出, 各样品表面物相均由 MoO_3 和 MoS_2 组分组成. 其中

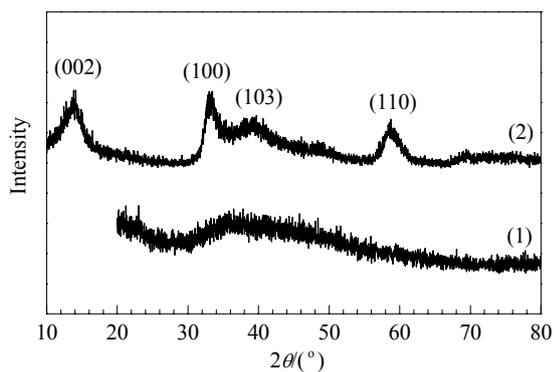


图 1 烧结前后纳米 MoS_2 的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of MoS_2 nanocatalyst before (1) and after (2) calcination.

MoS_2 的 $\text{Mo } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Mo } 3d_{5/2}$ 双峰对应的电子结合能分别为 229.5 和 232.6 eV, 与 MoS_2 中的 Mo^{4+} 相符合. 样品中钼的硫化度分析表明, 纳米 MoS_2 催化剂中 Mo 的硫化度比商品 MoS_2 低 (分别为 76% 和 92%).

2.3 催化剂的 TEM 照片

图 3 为反应前后纳米 MoS_2 催化剂的 TEM 照片和片晶层数分布. 可以看出, 新鲜纳米 MoS_2 样品为多层片晶的团簇, 其尺寸在 100 nm 以上. 还可以观察到呈单层分布的 MoS_2 片晶的条纹像. 统计结

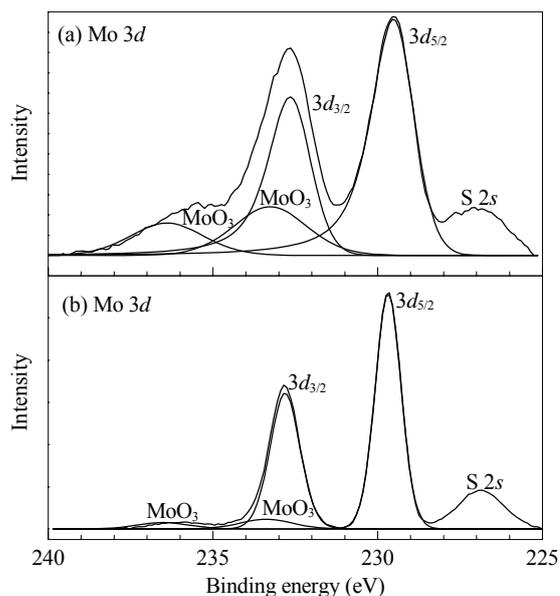


图 2 本文制备的纳米 MoS_2 和商品 MoS_2 的 XPS 表面分析结果

Fig. 2. XPS profiles of synthesized MoS_2 nanocatalyst (a) and commercial MoS_2 (b).

果表明, MoS_2 片晶的平均长度在 5 nm 左右, 其层数集中在 3~5 层. 反应后纳米 MoS_2 粒子有所聚集, 但片晶层数仍然集中在 3~5 层.

图 4 为商品 MoS_2 样品的 TEM 照片. 可以看出,

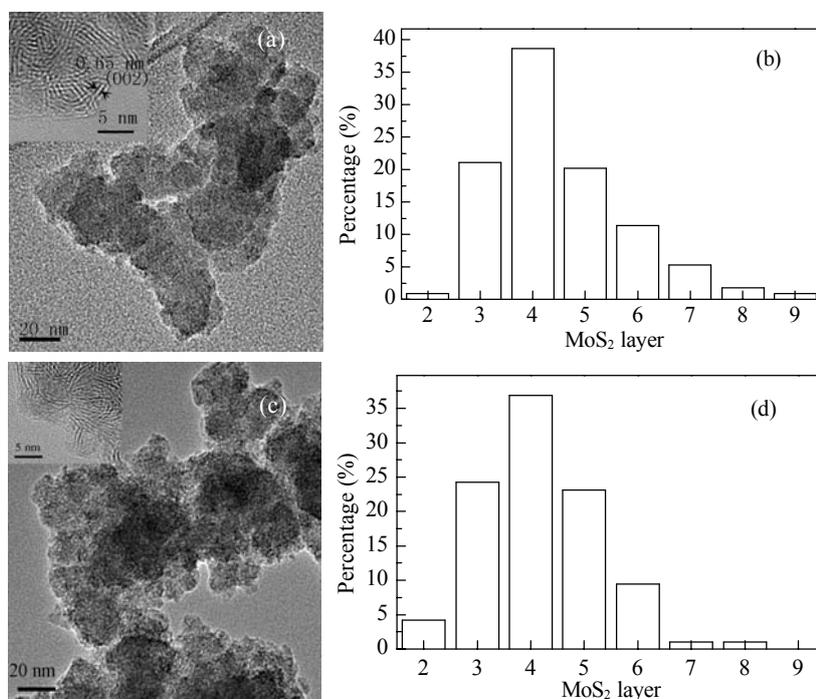
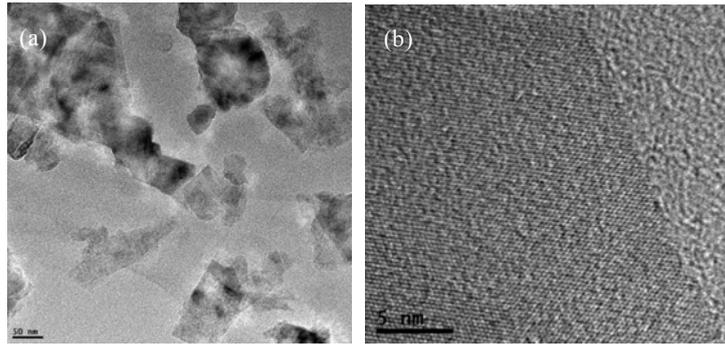


图 3 反应前后纳米 MoS_2 的 TEM 照片和片晶层数分布

Fig. 3. TEM images and MoS_2 layers of MoS_2 nanocatalyst before (a, b) and after (c, d) reaction.

图 4 商品 MoS₂ 的 TEM 照片和高分辨 TEM 照片Fig. 4. TEM (a) and HRTEM (b) images of commercial MoS₂.

该样品单个片晶尺寸超过 100 nm, 整个片层晶格取向一致.

2.4 催化剂上十二硫醇的 HDS 活性

表 1 为 MoS₂ 纳米催化剂上十二硫醇的 HDS 反应结果. 可以看出, 该催化剂在 180 °C 就具有 HDS 活性, 反应 6 h 时十二硫醇的转化率为 3.2%. 升至 200 °C 时, 转化率可达 89.2%. 其中十二烷的

选择性为 61.5%, 其余为不同位的十二烯, 其中以 6 位十二烯的选择最高 (为 20.5%). 还可以看出, 反应时间延长至 12 h 时, 十二硫醇转化率达到 100%, 脱硫反应产物十二烯中, 2 和 3 位的烯烃逐渐减少, 5 和 6 位的烯烃逐渐增加. 但尽管反应时间延长, 烯烃选择性的总和并未增加. 表明相比于 HDS 活性, 催化剂催化加氢的能力较弱.

表 1 不同温度下十二硫醇的 HDS 反应结果

Table 1 The HDS results of *n*-dodecanethiol on prepared MoS₂ nanocatalyst

Temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity (%)				
			2-Dodecene	3-Dodecene	5-Dodecene	6-Dodecene	Dodecane
180	6	3.2	total 27.0				73.0
200	6	89.2	8.1	7.2	2.7	20.5	61.5
200	12	100.0	0	0	9.5	28.5	62.0

Reaction conditions: 0.10 mmol *n*-dodecanethiol, 40.0 ml heptane, 1.0 mmol MoS₂, $p(\text{H}_2) = 3.0 \text{ MPa}$. HDS—hydrodesulfurization.

2.5 催化剂上 DBT 的 HDS 活性

柴油等馏分油中含硫物主要包括苯并噻吩和 DBT 等杂环类化合物. 由于 DBT 的 HDS 反应速率比噻吩和苯并噻吩低 1~2 个数量级^[11], 因此研究 DBT 的 HDS 反应对深度脱硫催化剂的开发非常重要. 有关 MoS₂ 催化剂上 DBT 的 HDS 机理研究较多^[12,13]. 其主要产物是联苯和环己基苯, 而饱和加氢转化率较低. 如图式 1 所示, DBT 的 HDS 途径包括: 加氢饱和脱硫 (HYD) 和直接氢解脱硫 (DDS). 还会伴随烷烃和环烷烃的异构化和脱氢反应以及芳烃的加氢饱和反应等.

表 2 为 MoS₂ 纳米催化剂上 DBT 的 HDS 反应结果. 二苯并噻吩的 HDS 活性比十二硫醇的小很多, 200 °C 下, DBT 的转化率仅为 6.1%. 这是由于 DBT 中的两个苯环阻碍了 S 原子与催化剂的活性中心的接触所致. 通过 DDS 途径 DBT 转化为联苯

类化合物; 而在 HYD 中, DBT 的一个芳环首先加氢, 生成二氢二苯并噻吩, 该中间化合物极不稳定, 在相同的活性位上迅速加氢生成四氢和六氢二苯并噻吩, 然后脱硫.

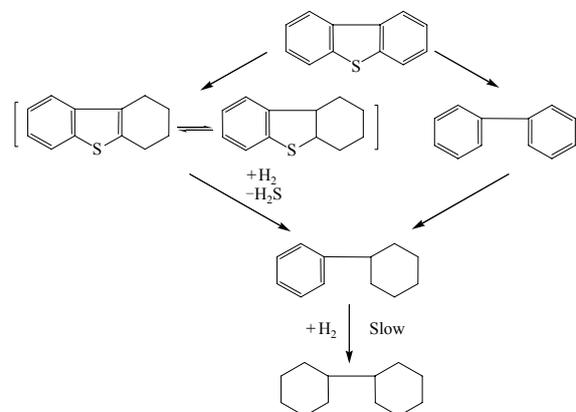
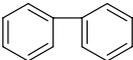
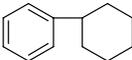
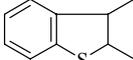
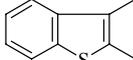
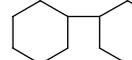
图式 1 DBT 的 HDS 反应路径网络
Scheme 1. HDS reaction paths of DBT.

表 2 不同反应温度下 MoS₂ 纳米催化剂上 DBT 的 HDS 反应结果
Table 2. The HDS results of DBT on prepared MoS₂ nanocatalyst at different temperatures

Temperature (°C)	Conversion (%)	Selectivity (%)					Others
							
200	6.1	32.6	20.0	30.9	16.5	—	—
280	100.0	42.6	28.1	—	—	5.9	23.4

Reaction conditions: 0.10 mmol DBT, 40.0 ml heptane, 1.0 mmol MoS₂, $p(\text{H}_2) = 3.0 \text{ MPa}$, 6 h. DBT—dibenzothiophene.

上述结果印证了上文所述部分加氢的机理. 在 200 °C 时加氢未脱硫产物中四氢和六氢二苯并噻吩选择性分别为 30.9% 和 16.5%, 可见此时 HDS 活性并不高. 当反应温度提高到 280 °C 时, DBT 的转化率接近 100%. 同时, 加氢未脱硫的产物消失, 脱硫反应完全, 且异构产物选择性明显增加. 尽管热力学上该反应低温有利, 但只有反应温度升到一定值, 才有显著的活性. 普遍而言, 固相催化剂上反应物的活化需要一定的温度. 研究表明, 负载 MoS₂ 催化剂上进行 HDS 的一个重要催化中间步骤是 H₂ 在 S 位点上的解离吸附, 该过程需要克服较高能垒, 因此高温更有利于 H₂ 的活化^[14].

表 3 为不同 MoS₂ 催化剂上 DBT 的 HDS 反应结果. 本文所制的催化剂在 280 °C 时的活性 ($1.6 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, DBT 转化率 100%) 与 MoS₂/Al₂O₃ 催化剂在 320 °C 时的活性接近^[16]. 而商业 MoS₂ 的 DBT 转化率仅为 7.5%. 由上文可知, 这两种催化剂表面均为 MoS₂ 物相, 但纳米 MoS₂ 催化剂的硫化度更低, 可见它们的活性差别并不是 Mo 的硫化度不同所致. 同时, 纳米 MoS₂ 催化剂具有 3~5 层的片晶结构, 比表面积更高, 因此其活性更高.

表 3 不同催化剂上 DBT 的 HDS 活性比较
Table 3 HDS activity of different MoS₂ catalyst samples

Catalyst	Temperature (°C)	Conversion (%)	Activity (mol/(mol·h))
Nano MoS ₂	280	100.0	1.6×10^{-3}
Commercial MoS ₂	280	7.5	1.2×10^{-4}
MoS ₂ /Al ₂ O ₃	320	86.0	6.6×10^{-3}

Activity = mol DBT converted/mol MoS₂ per hour.

在纳米 MoS₂ 催化剂中引入 Co 和 Ni 等金属, 有望进一步提高其活性^[17,18].

3 结论

将羰基钼和升华硫在石蜡油和对二甲苯中热回

流反应, 一步制备了高比表面积的 MoS₂ 催化剂, 该催化剂由 3~5 层, 平均长度为 5 nm 的片晶组成. 在较温和的条件下表现出较高的 HDS 活性. 在 3.0 MPa 初始 H₂ 压力下, 分别与在 200 °C 和 280 °C 下催化十二硫醇和 DBT 的 HDS 反应, 转化率均接近 100%. 掺杂金属助剂有望进一步提高催化剂的活性, 因而在油品的深度脱硫中有较好的应用前景.

参 考 文 献

- Babich I V, Moulijn J A. *Fuel*, 2003, **82**: 607
- Breyse M, Djega-Mariadassou G, Pessayre S, Geantet C, Vrinat M, Perot G, Lemaire M. *Catal Today*, 2003, **84**: 129
- Cho A, Koh J H, Lee S I, Moon S H. *Catal Today*, 2010, **149**: 47
- Zhao D B, Wu M, Kou Y, Min E Z. *Catal Today*, 2002, **74**: 157
- Yan N, Xiao Ch X, Kou Y. *Coord Chem Rev*, 2010, **254**: 1179
- Daage M, Chianelli R R. *J Catal*, 1994, **149**: 414
- van Veen J A R, Colijn H A, Hendriks P A J M, van Welsenens A J. *Fuel Proc Technol*, 1993, **35**: 137
- Devers E, Afanasiev P, Jouguet B, Vrinat M. *Catal Lett*, 2002, **82**: 13
- Tye C T, Smith K J. *Catal Today*, 2006, **116**: 461
- Duphil D, Bastide S, Rouchaud J C, Pastol J L, Legendrel B, Levy-Clement C. *Nanotechnology*, 2004, **15**: 828
- Ma X L, Sakanishi K, Mochida I. *Ind Eng Chem Res*, 1994, **33**: 218
- Singhal G H, Espino R L, Sobel J E, Huff G A Jr. *J Catal*, 1981, **67**: 457
- Vanrysselberghe V, Froment G F. *Ind Eng Chem Res*, 1996, **35**: 3311
- Dinter N, Rusanen M, Raybaud P, Kasztelan S, da Silva P, Toulhoat H. *J Catal*, 2009, **267**: 67
- Lee J J, Kim H, Koh J H, Jo A, Moon S H. *Appl Catal B*, 2005, **58**: 89
- Lee J J, Kim H, Moon S H. *Appl Catal B*, 2003, **41**: 171
- Liu D, Liu L H, Li G C, Liu Ch G. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 530
- Lan L, Ge Sh H, Liu K H, Hou Y D, Bao X J. *J Nat Gas Chem*, 2011, **20**: 117