

磷改性 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体在超深度加氢脱硫中的应用

李 伟¹, 李生祥¹, 张明慧¹, 陶克毅¹, 王 京²

(1 南开大学化学学院材料化学系新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2 南开大学化学学院化学系, 天津 300071)

摘要: 研究了磷改性对纳米 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体负载 CoMo 催化剂的结构和性质的影响, 并以 4,6-二甲基二苯并噻吩为探针考察了 CoMo/P- $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的超深度加氢脱硫性能。结果表明, 在复合载体中加入适量的磷酸盐能够减弱载体组分 Al_2O_3 同 Co 和 Mo 金属活性组分之间的强相互作用, 使硫化后的催化剂中生成具有更高催化活性的多层 MoS_2 簇结构。而过量磷酸盐的加入则会降低载体的比表面积, 使催化剂中出现晶态的 CoMoO_4 , 导致催化剂活性降低。

关键词: 钴, 钼, 氧化钛, 氧化铝, 复合载体, 加氢脱硫, 磷, 改性

中图分类号: O643 文献标识码: A

Application of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Composite Support Modified with Phosphorus to Ultra Deep Hydrodesulfurization

LI Wei^{1*}, LI Shengxiang¹, ZHANG Minghui¹, TAO Keyi¹, WANG Jin²

(1 Institute of New Catalytic Materials Science, Department of Material Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2 Department of Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The influence of phosphorus modification on the structure and property of CoMo/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst was investigated. The laser Raman and FT-IR results showed that the addition of phosphate to $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite support weakens the interaction between the support and the metal Co or Mo. More multi-layered MoS_2 clusters which are more active than single-layered MoS_2 clusters were observed in the phosphorus-modified catalyst due to the weaker metal-support interaction. In the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, the catalyst modified with a moderate amount of phosphate showed higher activity.

Key words: cobalt, molybdenum, titania, alumina, composite support, hydrodesulfurization, phosphorus, modification

近年来对燃油中硫含量的要求越来越严格, 使得油品超深度脱硫的研究越发紧迫。大量研究表明, 在加氢脱硫反应中, 以锐钛矿型氧化钛为载体的催化剂相对于传统的以氧化铝为载体的催化剂具有更高的催化活性^[1~3]。然而, 氧化钛载体的比表面积过低且热稳定性较差, 这限制了它在加氢工业中的进一步应用。为了克服这些缺点, 很多含氧化钛的复合载体如 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等被运用到实践中, 尤其是 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体受

到了人们更多的重视^[4]。而在以传统的氧化铝为载体的 Mo 系加氢脱硫催化剂中, 磷的引入往往对催化剂的活性有很大的影响^[5], 其中, Lewis 等^[6]比较了 $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoO}_3/\text{P-Al}_2\text{O}_3$ 表面羟基的变化, 发现磷对 MoO_3 在 Al_2O_3 上的分布有很大影响。Atanasova 等^[7]认为磷的存在不但能够改变 MoO_3 在载体表面的形貌和结构, 而且也能够改变 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 等金属离子在载体表面的分布。本文在纳米 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体中添加磷进行改性后制备了负

收稿日期: 2004-11-30。第一作者: 李 伟, 男, 1969 年生, 博士, 副教授。

联系人: 李 伟。Tel/Fax: (022)23508662; E-mail: weili@nankai.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(20273035 和 20233030)、天津市自然科学基金(033802511)和南开大学创新课题基金资助项目。

载型的 CoMo 催化剂,并以 4,6-二甲基二苯并噻吩 (DMDBT) 为探针考察了 CoMo/P-TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的超深度加氢脱硫性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

按照文献[8]制备 $w(\text{TiO}_2) = 30\%$ 的 TiO₂-Al₂O₃ 复合载体(简称为 TA),以及磷改性的复合载体 xP-TA(x 为载体中磷的质量百分数)。采用真空等体积浸渍法制备催化剂,调节浸渍液中金属盐的浓度制得 $w(\text{CoO}) = 2.5\%$, $w(\text{MoO}_3) = 10\%$ 的样品,于 120 °C 干燥 4 h 后在 450 °C 焙烧 4 h,即得催化剂 CoMo/xP-TiO₂-Al₂O₃,简称为 CoMo/xP-TA。

1.2 催化剂的表征

XRD 测试采用日本理学 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪进行,Cu K 射线,记录范围 5°~20°。采用低温液氮吸附法测定样品的比表面积,孔容和孔径分布,所用仪器为美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2010 型自动吸附仪。红外光谱在 Bruker VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪上测定,KBr 压片。LRS 表征在 Bruker RFS100/S 型 Raman 光谱仪上进行,用 Nd:YAG 近红外激光(1064 cm⁻¹)扫描 300 次,分辨率 4 cm⁻¹,检测器为液氮冷却 Ge 检测器。HRTEM 观测在 TECNAI T20 高分辨透射电子显微镜上进行,加速电压 200 kV,样品在乙醇中用超声波分散后再进行观测。

1.3 催化剂活性评价

超深度加氢脱硫反应在连续流动固定床反应装置上进行,催化剂(20~40 目)装填量 1 ml,用相同目数的石英砂稀释到 5 ml。反应原料为 DMDBT 的十氢萘溶液(DMDBT) = 0.3%)。反应前在 400 °C 及常压下以 H₂S/H₂ 混合气体(H₂S) = 10%)预硫化 3 h,气体流速为 50 ml/min。硫化结束后,降至反应温度,调节压力至 3.0 MPa 开始进料,保持液体流速为 15 ml/h, H₂ 流速为 1.2 × 10⁴ ml/h。在第一个温度点反应稳定 3 h 后,收集第 4 h 的样品,用山东鲁南仪器厂生产的 SP-502 型气相色谱仪(OV101 毛细管柱,30 m × 0.32 mm)进行分析。其后,每个温度点稳定 1 h,取第 2 h 的样品进行分析。

2 结果与讨论

2.1 磷对载体的影响

从激光拉曼光谱(图 1(a))中可以看出,在 147,

396, 516 和 642 cm⁻¹处出现明显的尖峰,这说明所制备的 TiO₂-Al₂O₃ 复合载体中, TiO₂ 为典型的锐钛矿型,而以这种类型的 TiO₂ 为载体的催化剂具有更高的活性。加入少量的磷后(在此体系中磷以 PO_x 形式存在,为方便计算,以磷元素含量作为计算量和标志),复合载体中的 TiO₂ 的峰强度并没有发生明显的变化;磷含量增大到 5% 时, TiO₂ 的吸收峰变得很弱,说明过量磷的存在不利于锐钛矿型 TiO₂ 的形成。而从 IR 谱(图 1(b))中可以看出,P-O 的伸缩振动峰(1085 cm⁻¹处)随着磷含量的增大逐渐增强,580 cm⁻¹处的宽峰强度没有发生明显变化,700~900 cm⁻¹范围内的峰强度则相对于 580 cm⁻¹处的峰强度明显变弱。Tarte 等^[9]认为较低频区(580 cm⁻¹处)的峰是由六配位的 AlO₆ 的伸缩振动引起的,而高频区(700~900 cm⁻¹处)的宽峰是由四配位的 AlO₄ 的振动引起的。可见磷的加入能够减少复合载体表面四配位的 Al 离子。

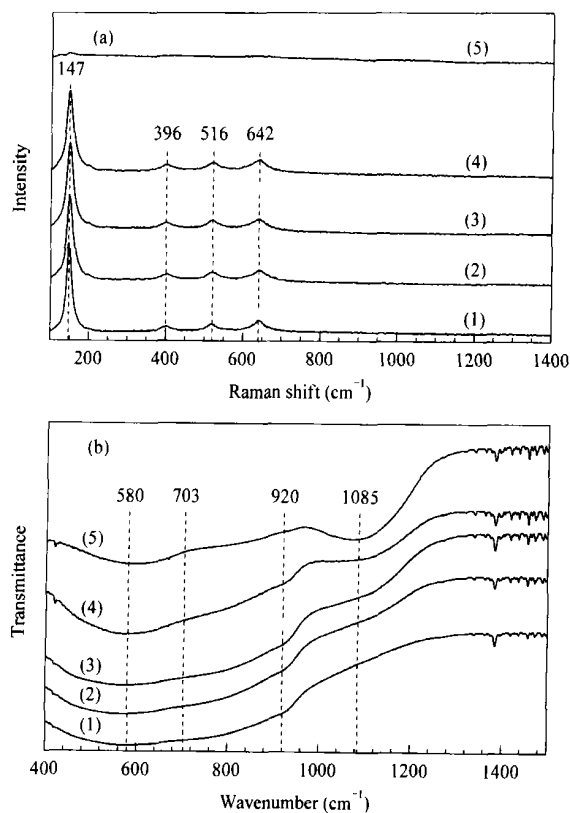


图 1 不同载体的激光拉曼光谱(a)和 IR 谱(b)
Fig 1 Laser Raman spectra (a) and IR spectra (b) of different supports
(1) TA, (2) 0.5% P-TA, (3) 1% P-TA,
(4) 2% P-TA, (5) 5% P-TA
(TA — TiO₂-Al₂O₃ support,
P-TA — phosphorus-modified TiO₂-Al₂O₃ support)

此外,由 N_2 吸附的结果(如表 1 所示)可以看出适量磷酸盐的加入并不会影响催化剂的比表面积,而加入过多时将生成无定形的 AlPO_4 ,使载体的微孔大量减少^[5],从而导致催化剂载体的比表面积大量损失. 加入 5% 的磷之后,载体的比表面损失了大约 30%,而平均孔径却增加了一倍多.

表 1 载体的结构性质

Table 1 Textural properties of different supports

Sample	A_{BET} m^2/g	Pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (nm)
TA	274	0.50	4.9
1%P-TA	272	0.65	6.4
5%P-TA	194	0.57	11.7

2.2 磷对催化剂的影响

$\text{CoMo}/\text{P-TA}$ 系列催化剂的 XRD 谱如图 2(a) 所示. 当磷含量小于 1% 时,载体中 TiO_2 粒子为结晶很好的锐钛矿型纳米粒子,并且 Co 和 Mo 活性组分在载体表面分散得很好,未见其氧化物的晶态衍射峰出现. 进一步增加磷的含量将使复合载体中 TiO_2 的粒径变小(表现为 XRD 谱中 25.3° 处的峰宽变宽). 当磷含量达到 5% 时,复合载体中 TiO_2 的衍射峰变得很弱,这同激光拉曼光谱的结果是一致的. 在磷含量较高(2%)的样品中出现了 CoMoO_4 的晶态峰. 这一方面是由于比表面积的减小可能引起金属活性组分的部分团聚. 另一方面由前面的 IR 结果可以知道,磷酸盐的加入明显地使四配位的 AlO_4 数量减少,而配位不饱和的四配位 Al^{3+} (cus Al) 正是 Al_2O_3 载体和所负载金属组分之间强相互作用的活性中心. 适量磷酸盐的加入,能够减弱金属-载体之间的强相互作用,使 Co 和 Mo 等金属相互之间的作用增强,有利于形成 CoMoS 活性相. 而过分减弱金属-载体之间的相互作用,则必然导致金属组分的团聚和晶化,这是导致晶态 CoMoO_4 生成的原因之一. 从催化剂的激光拉曼光谱表征结果(图 2(b))来看,除了 950 cm^{-1} 处有一个宽峰外,并没有发现其他的 Mo 物种特征谱带. 950 cm^{-1} 处对应的峰归属为 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 的二维多聚形式^[10],而 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 被认为是 CoMoS 活性相的前体. 加入少量的磷酸盐时(磷含量小于 1%),从激光拉曼谱中看不出 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 的明显变化;增大磷的含量, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 的数量则明显变小. 结合 XRD 结果可知,生成的 CoMoO_4 造成了 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 二维多聚物的减少.

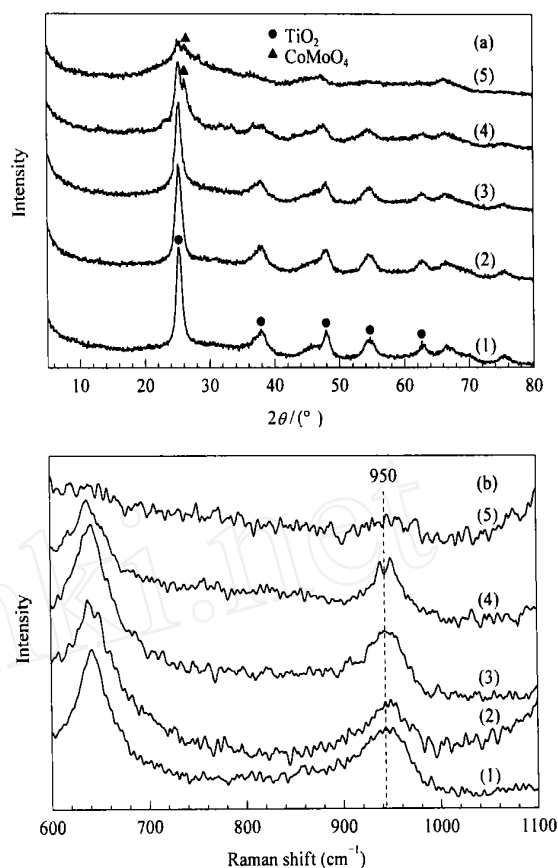


图 2 催化剂的 XRD 谱(a)和激光拉曼光谱(b)

Fig 2 XRD patterns (a) and laser Raman spectra (b) of different catalysts

(1) CoMo/TA , (2) $\text{CoMo}/0.5\% \text{P-TA}$, (3) $\text{CoMo}/1\% \text{P-TA}$, (4) $\text{CoMo}/2\% \text{P-TA}$, (5) $\text{CoMo}/5\% \text{P-TA}$

对催化剂硫化后的形貌进行 HRTEM 表征,结果见图 3. 从图 3(a) 中可以看出, MoS_2 (黑线状) 在 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体上的分布并不均匀. 在未改性的载体中, MoS_2 大多以单层结构分布在 TiO_2 的边缘(如图 3(a) 中箭头所示). 而在磷改性的载体中, MoS_2 簇的长度变短,并且大多以多层形式存在(如图 3(b) 中箭头所示), MoS_2 层间距约为 0.6 nm. 而从 XRD 谱可推测出 MoS_2 的层间距为 0.615 nm, 与 HRTEM 观察结果相符. Candia 等^[11] 认为,硫化的催化剂中至少有两种 Co-Mo-S 结构,一种是与载体之间具有强相互作用的型 Co-Mo-S,另一种是与载体之间相互作用较弱的型 Co-Mo-S,而型 Co-Mo-S 的催化活性要远大于型,相关的研究^[12~15] 表明边角和 Co 结合的单层 MoS_2 簇为型的 Co-Mo-S,而多层 MoS_2 簇中除了底下的一层为型 Co-Mo-S 外,其他的都为型的 Co-Mo-S,因此多层的 MoS_2 簇结构具有更高的催化活性.

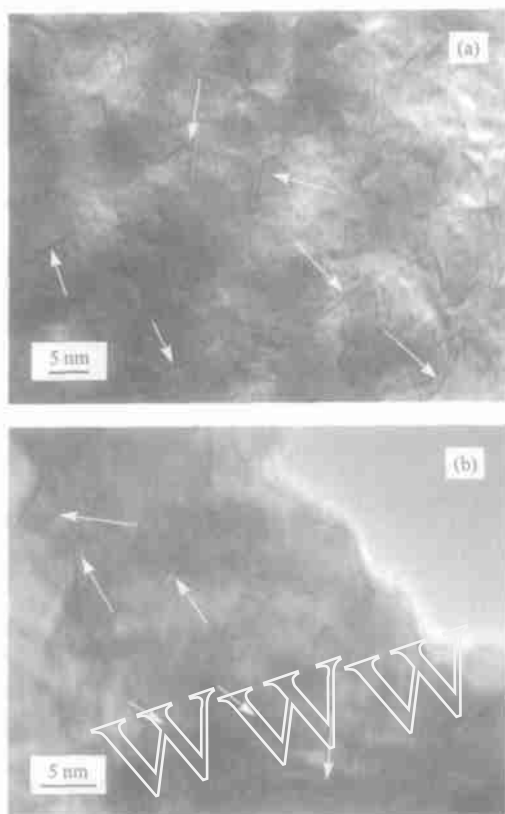


图3 硫化后的催化剂的HRTEM图

Fig 3 HRTEM images of sulfided catalysts
(a) CoMoS/TA, (b) CoMoS/1%P-TA

以DMDBT为探针,考察了CoMo/P-TiO₂-Al₂O₃催化剂的超深度加氢脱硫性能,结果见图4。在催化剂中加入0.5%的磷后,DMDBT的转化率显

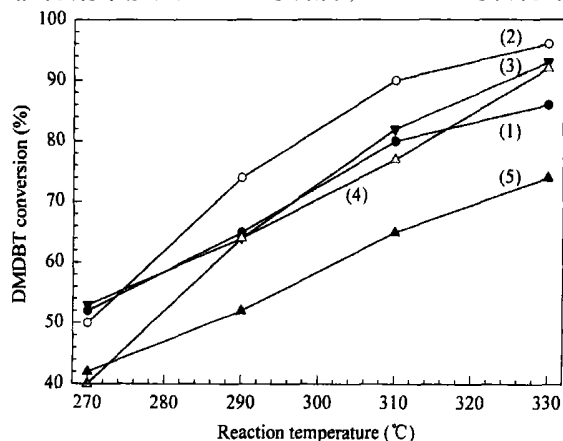


图4 不同催化剂催化的DMDBT的超深度加氢脱硫反应

Fig 4 Ultra deep hydrodesulfurization of DMDBT catalyzed by different catalysts

(1) CoMo/TA, (2) CoMo/0.5%P-TA, (3) CoMo/1%P-TA,
(4) CoMo/2%P-TA, (5) CoMo/5%P-TA
(DMDBT—4, 6-Dimethyldibenzothiophene)

著提高,在290,310和330 °C处均比未添加磷时高约10%。磷含量为1%和2%时,催化剂的催化活性则和未添加磷时相当。磷含量增加到5%以后,催化剂的活性则明显下降。

3 结论

在TiO₂-Al₂O₃复合载体中加入适量的磷酸盐能够减弱金属CoMo和载体之间的强相互作用,促进具有更高催化活性的多层MoS₂簇的形成,从而提高了CoMo催化剂的加氢脱硫活性。而过量的磷酸盐会使TiO₂-Al₂O₃复合载体的比表面积损失严重,易于形成CoMoO₄,并且不利于锐钛矿型TiO₂的形成,因此催化剂的活性反而降低。

参 考 文 献

- Ramírez J, Fuentes S, Díaz G, Vrinat M, Breyse M, Lacroix M. *Appl Catal*, 1989, **52**(1): 211
- Srinivasan S, Datye A K, Peden C H F. *J Catal*, 1992, **137**(2): 513
- Wei Zh B, Xin Q, Guo X X, Grange P, Delmon B. *Appl Catal*, 1991, **75**(1): 179
- Dhar G M, Srinivas B N, Rana M S, Manoj K, Maity S K. *Catal Today*, 2003, **86**(1-4): 45
- Sun M Y, Nicosia D, Prins R. *Catal Today*, 2003, **86**(1-4): 173
- Lewis J M, Kydd R A. *J Catal*, 1992, **136**(2): 478
- Atanasova P, Halachev T. *Appl Catal*, 1989, **48**(2): 295
- 胡见波, 李伟, 张明慧, 陶克毅. 燃料化学学报(Hu J B, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *J Fuel Chem Technol*), 2003, **31**(6): 564
- Tarte P. *Spectrochim Acta A*, 1967, **23**(7): 2127
- 魏昭彬, 辛勤. 催化学报(Wei Zh B, Xin Q. *Chin J Catal*), 1994, **15**(3): 161
- Candia R, Soerensen O, Villadsen J, Topsøe N-Y, Clausen B S, Topsøe H. *Bull Soc Chim Belg*, 1984, **93**(8-9): 763
- Bouwens S M A M, Van Zon F B M, Van Dijk M P, Van der Kraan A M, De Beer V H J, Van Veen J A R, Koningsberger D C. *J Catal*, 1994, **146**(2): 375
- Eijsbouts S. *Appl Catal A*, 1997, **158**(1-2): 53
- Browne V M, Louwers S P A, Prins R. *Catal Today*, 1991, **10**(3): 345
- Louwers S P A, Craje M W J, Van der Kraan A M, Geantet C, Prins R. *J Catal*, 1993, **144**(2): 579

(Ed XYQ)