

# 一维 $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备及其在加氢脱氮中的应用

张萌, 刘雨蓉, 王兴宝\*, 冯杰, 李文英

(太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:**为提高现有负载型 NiMoS 催化剂的加氢活性,以碳纳米管为结构导向剂,分别采用浸渍法和溶胶-凝胶法制备了 2 种一维  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  载体,并采用共浸渍法制备了相应的负载型 NiMoS 催化剂,探究了不同结构的载体对 NiMoS/ $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂加氢脱氮性能的影响。结果表明,当选择以溶胶-凝胶法制备的一维  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体时, NiMoS/ $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的加氢脱氮活性较高,在 350℃、氢压为 3 MPa、转速为 400 r/min 的条件下反应 4 h,喹啉的转化率达到 99% 以上,脱氮率达到 40.75%。

**关键词:**一维材料;  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物; NiMoS 催化剂; 喹啉; 加氢脱氮

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)03-0193-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.039

## Preparation of one-dimensional $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ support and its application in hydro-denitrification

ZHANG Meng, LIU Yu-rong, WANG Xing-bao\*, FENG Jie, LI Wen-ying

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Using carbon nanotubes as structure directing agent, two kinds of one-dimensional  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  supports are prepared by impregnation method and sol-gel method, respectively. The correspondingly supported NiMoS catalysts are also prepared by co-impregnation method. The influence of different supports on the performance of NiMoS/ $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in hydro-denitrification is studied. It is shown that NiMoS/ $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst supported by one-dimensional  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  support that is prepared by sol-gel method exhibits higher activity for hydro-denitrification of quinoline, over which the conversion of quinoline exceeds 99%, and 40.75% of nitrogen has been removed after the reaction has performed for 4 h at 350℃, 3 MPa and a rotation speed of 400 r·min<sup>-1</sup>.

**Key words:** one-dimensional materials;  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  composites; NiMoS catalyst; quinoline; hydro-denitrification

由于煤焦油中的氮质量分数较高,直接作为燃料使用会排放出大量  $\text{NO}_x$  污染物,因此需要采用加氢精制工艺将煤焦油中的含氮化合物脱除<sup>[1-2]</sup>。煤焦油加氢精制过程中最常用的催化剂是 NiMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂。然而,普通  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与活性金属之间存在强相互作用,使得催化剂表现出相对较低的加氢性能,难以从越来越低质量的原始焦油中生产出符合严格质量标准的燃料油<sup>[3-5]</sup>。因此,必须开发新型加氢精制催化剂的新型载体材料。

一维(1D)材料由于其独特的电子、机械和化学性质,在催化领域被广泛的关注<sup>[6-8]</sup>。利用现有的一维材料为模板剂,与其他材料进行复合,可以得到一系列其他一维材料,如金属、氧化物、硫化物等。这些特殊的一维材料保持了一维材料的高比表面积

和特殊的电子结构,可以提高负载粒子的分散度,改善粒子的电子性质,在催化领域中具有重要的应用价值<sup>[9-11]</sup>。

笔者以碳纳米管为结构导向剂、 $\text{TiO}_2$  为改性剂,分别采用浸渍法和溶胶-凝胶法制备了 2 种一维  $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  载体,同时采用共浸渍法制备了相应的负载型 NiMoS 催化剂,并将催化剂应用于喹啉的加氢脱氮(HDN)反应中,考察了不同结构的载体对催化剂的 HDN 性能的影响。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

碳纳米管、钛酸丁酯、异丙醇铝、六水合硝酸镍、四水合钼酸铵、喹啉、环己烷、正癸烷。

收稿日期:2021-04-15;修回日期:2022-01-09

作者简介:张萌(1995-),女,硕士研究生,研究方向为加氢脱氮,936029356@qq.com;王兴宝(1985-),男,博士,副教授,研究方向为能源化工,通讯联系人,wangxingbao@tyut.edu.cn。

## 1.2 仪器

DZF-6032 真空干燥箱,北京一恒科仪有限公司生产;PH950-U 微型反应炉,杭州孟晓仪器设备有限公司生产;MSI200-P6-T7-HC1-SV-BS 高压机械搅拌反应釜,安徽科睿机械科技有限公司生产;GC×GC-MS-QP2020 全二维气质联用仪,岛津企业管理(中国)有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 一维 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备

参照 Shan 等<sup>[12]</sup>所述的方法对 CNTs 进行酸化处理。将酸化后的 CNTs 用作结构导向剂,分别采用溶胶-凝胶法和浸渍法制备了不同结构的一维  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合氧化物载体,其中  $\text{TiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量比为 1:4<sup>[13]</sup>,具体实验方法参照 Cao 等<sup>[11]</sup>所述的方法。

#### 2.1.1 一维体相型 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体的制备

称量 0.4 g 酸化后的 CNTs 在 100 mL 无水乙醇中超声分散 2 h。然后加入一定量的钛酸丁酯和异丙醇铝的稀乙醇溶液,继续超声 1 h。在室温下加入 8 mL 去离子水并搅拌 30 min,随后将混合物在 100°C 的油浴锅中搅拌回流 4 h,冷却至室温后,经干燥、焙烧得到一维体相型  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,命名为 TA-1Db。

#### 2.1.2 一维负载型 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物载体的制备

首先采用 TA-1Db 的制备方法制备一维  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,命名为  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1D}$ 。采用等体积浸渍法将  $\text{TiO}_2$  负载在  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1D}$  表面,经干燥、焙烧得到一维负载型  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,命名为 TA-1Ds。

### 2.2 催化剂的制备

分别以 TA-1Db 和 TA-1Ds 为载体,采用共浸渍法制备了相应的 NiMo 催化剂,其中,  $\text{MoO}_3$  负载量为 15%,  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$  原子比为 0.3。将硝酸镍和钼酸铵溶于一定量的去离子水中制备浸渍液,然后加入一定量的载体,室温下搅拌浸渍 12 h 以上。浸渍后,催化剂首先在 120°C 的烘箱中干燥 12 h,然后在 550°C 下焙烧 4 h。所制备的催化剂分别命名为 NiMo/TA-1Db 和 NiMo/TA-1Ds。

### 2.3 载体及催化剂的表征

利用日本理学 Rigaku Ultima IV 型 X-射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD)对载体和催化剂的晶相结构进行测定分析。光源为 Cu 靶  $K_\alpha$  射线,扫描范围  $2\theta$  为 10~90°,扫描速度为 2°/min。利用美

国 Quantachrome iQ Autosorb-1 物理吸附仪对载体和催化剂的比表面积及孔径分布进行测定,采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算样品的比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法拟合等温脱附曲线的  $\text{N}_2$  吸附量计算得到样品的孔径,孔容则通过计算最大相对压力  $p/p_0 = 0.99$  处的吸附量得到。利用德国蔡司生产的 ZEISS Gemini 300 场发射扫描电子显微镜对载体和催化剂的形貌进行观察。利用美国 Micromeritics AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪进行氢气程序升温还原( $\text{H}_2\text{-TPR}$ )测试,用于测定载体和催化剂的还原性。利用岛津 Kratos Analytical AXIS Supra 光谱仪对硫化后的催化剂进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析测试,单色 Al 靶为光源。

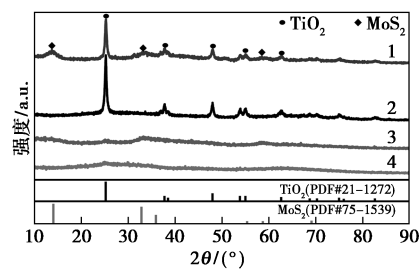
### 2.4 催化剂的性能评价

催化剂的活性评价在高压反应釜中进行。活性评价测试前,将焙烧后的催化剂进行压片、筛分成 20~40 目,然后在微型反应管式炉中于体积分数为 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  气氛下(55 mL/min)以 5°C/min 升温至 350°C 硫化 4 h,降至室温后取出催化剂,硫化后的催化剂分别命名为 NiMoS/TA-1Db 和 NiMoS/TA-1Ds。活性评价测试的反应原料由 0.46% 喹啉(500 ppm N)、正癸烷(内标,0.5 mg/mL)和环己烷(溶剂)组成。催化剂质量为 0.2 g、反应温度为 350°C、氢初压为 3 MPa。反应中收集的液体产物采用 GC×GC-MS-QP2020 全二维气质联用仪进行离线定性和定量分析。

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 结果

载体及其相应的 NiMoS 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—NiMo/TA-1Ds; 2—TA-1Ds; 3—NiMo/TA-1Db; 4—TA-1Db

图 1 载体和催化剂的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,载体 TA-1Ds 中形成了  $\text{TiO}_2$  晶相。尖锐的衍射峰强度说明由浸渍法制备

的一维 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中 TiO<sub>2</sub> 具有明显的结晶现象。对于 TA-1Db, 在 2θ 为 20~90° 之间没有检测到明显的衍射峰, 这是由于溶胶-凝胶法制备的 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物中大部分 Ti 与 Al 结合形成了无定形的 TiAlO<sub>x</sub>, 与文献[3, 13]报道的由溶胶-凝胶法合成的 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为无定形的结果一致。由催化剂的 XRD 谱图可以发现, 在载体上负载活性金属 Ni 和 Mo 后, 不会改变载体的晶相结构。对于 NiMoS/TA-1Ds 催化剂, 除了检测到明显的锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的特征衍射峰外, 还在 2θ 为 14.1、32.9° 和 58.8° 处检测到明显的 MoS<sub>2</sub> 的特征衍射峰。而 NiMoS/TA-1Db 催化剂仅在 2θ = 32.9° 处检测到 1 个较弱的衍射峰, 这是因为 MoS<sub>2</sub> 在 TA-1Db 载体上的结晶度较低或分散性较好。在 2 种催化剂上均未观察到任何归属于 Ni 物种的特征衍射峰, 说明 2 种催化剂中的 Ni 均具有较高的分散性。

### 3.2 样品的物理结构性质

为了确定载体和催化剂的物理结构性质, 分别对载体和焙烧后的催化剂进行 N<sub>2</sub> 物理吸脱附测试。结果发现, 所有样品的 N<sub>2</sub> 物理吸脱附等温曲线均属于典型的 IV 型曲线(IUPAC 分类), 具有明显的 H1 型回滞环, 说明在 2 种一维复合氧化物载体及其相应的负载型催化剂中存在明显的介孔结构, 载体和催化剂的比表面积和孔结构参数如表 1 所示。

表 1 载体及催化剂的比表面积和孔结构参数

样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	总孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
TA-1Db	108.73	3.41	0.34
TA-1Ds	35.42	3.42	1.48
NiMo/TA-1Db	112.70	5.63	0.25
NiMo/TA-1Ds	25.56	3.06	0.14

由表 1 可知, 载体 TA-1Ds 和催化剂 NiMo/TA-1Ds 的比表面积较小, 这是由于以浸渍法掺入 TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1D 的内表面堵塞了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1D 的管道, 使得比表面积减小。而载体 TA-1Db 及其相应催化剂 NiMo/TA-1Db 的比表面积较大, 在反应过程中有利于物质的吸附, 并且负载活性金属后催化剂的比表面积和平均孔径略有增大, 说明活性金属负载在 TA-1Db 的外表面, 不会导致管的堵塞, 保持了 TA-1Db 的管状结构。平均孔径增大是由于活性金属之间的缝隙所造成。

### 3.3 SEM 结果

为了进一步研究 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合氧化物及其负载型 NiMoS 催化剂的形貌, 对样品进行了 SEM 表

征, 结果如图 2 所示。

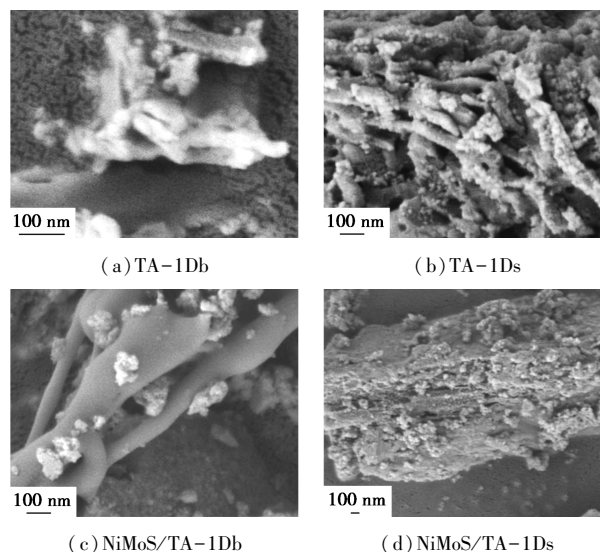
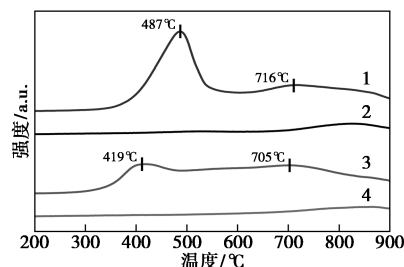


图 2 载体和催化剂的 SEM 图

从图 2(a) 和图 2(b) 中可以看出, 载体 TA-1Db 和 TA-1Ds 均呈管状结构, 说明成功合成了一维 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合金属氧化物。因此, 以 CNTs 为结构导向剂, 在其上沉积金属氧化物前驱体盐, 然后在空气中焙烧除去 CNTs 可以制备一维金属氧化物材料。由于 CNTs 管径较小且为多层管壁, 容易发生团簇, 因此, 2 种载体在扫描电子显微镜下呈现为众多纳米管缠绕在一起的团簇状。从图 2(c) 和图 2(d) 中可以看出, NiMoS/TA-1Db 和 NiMoS/TA-1Ds 仍然保持载体的管状结构, 说明负载活性金属后不会改变载体的形貌, 而且催化剂的形貌主要取决于载体。NiMoS/TA-1Db 催化剂的 SEM 照片显示, 活性金属在 TA-1Db 表面分散的比较好。

### 3.4 样品的还原性

为了探究载体和催化剂的还原性, 对载体和焙烧后的催化剂进行了 H<sub>2</sub>-TPR 分析, 结果如图 3 所示。



1—TA-1Db; 2—NiMo/TA-1Db; 3—TA-1Ds; 4—NiMo/TA-1Ds

图 3 载体和催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

从图 3 中可以看出, 载体 TA-1Ds 和 TA-1Db 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线上没有发现明显的还原峰, 因此, 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线上的还原峰主要来自于活性金

属物种的还原。根据文献[3,13-14]可知,在 400~500℃ 的还原峰为 MoO<sub>3</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作用还原生成的 MoO<sub>2</sub>,500~600℃ 之间的还原峰为 MoO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 作用还原生成 MoO<sub>2</sub>,750℃ 左右的高温还原峰归属于 MoO<sub>2</sub> 的还原。NiMo/TA-1Ds 催化剂的低温还原峰面积远大于 NiMo/TA-1Db 催化剂,还原峰的温度也高于 NiMo/TA-1Db 催化剂,说明 NiMo/TA-1Ds 催化剂的低温还原峰主要对应于 MoO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 作用发生的还原反应,由此可见,MoO<sub>3</sub> 前驱体多负载于催化剂的 TiO<sub>2</sub> 表面,而且 MoO<sub>3</sub> 与载体的相互作用强度强于 NiMo/TA-1Db 催化剂。对于 NiMo/TA-1Db 催化剂,MoO<sub>3</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 作用的还原峰消失,说明载体 TA-1Db 主要为无定形的 TiAlO<sub>x</sub>,这与 XRD 结果一致。一般而言,低温还原峰的峰面积大小决定了活性位点的数量多少,而高温还原峰的面积反映了催化剂表面活性金属的分散度<sup>[15-16]</sup>。NiMo/TA-1Ds 催化剂的低温还原峰面积大,还原后催化剂表面产生的活性位点数量多,但其活性金属与载体的相互作用强度大,导致活性金属难以被还原。NiMo/TA-1Db 催化剂的高温还原峰面积较大,表明该催化剂表面的活性金属 Mo 的分散度相对较高,这与 XRD 分析结果一致。

### 3.5 XPS 分析

XPS 分析不仅可以提供催化剂表面元素的化学状态,而且可以定量测定活性金属的硫化程度。NiMoS 催化剂的 XPS 表征结果如图 4、图 5 所示,相关信息如表 2 和表 3 所示。

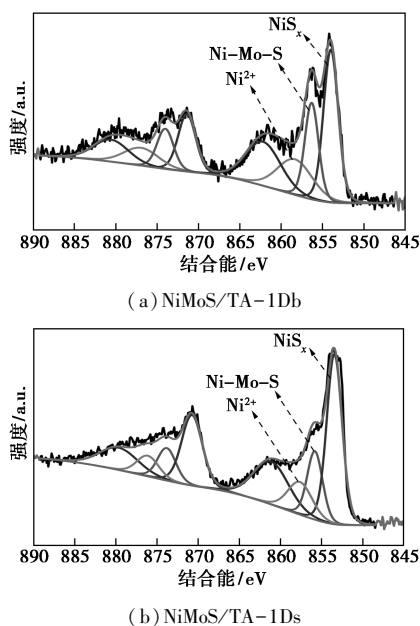


图 4 不同 NiMoS 催化剂的 Ni 2p 电子的 XPS 信号谱图

表 2 不同 NiMoS 催化剂 Ni 2p 光谱的 XPS 拟合结果

催化剂	NiS <sub>x</sub> /	Ni-Mo-S/	Ni <sup>2+</sup> /	S <sub>Ni</sub> <sup>②</sup> /
	ar.% <sup>①</sup>	ar.% <sup>①</sup>	ar.% <sup>①</sup>	%
NiMoS/TA-1Db	34.64	21.14	19.83	73.77
NiMoS/TA-1Ds	43.73	17.70	13.42	82.07

注:①ar.%表示 XPS 峰的面积百分比;②S<sub>Ni</sub>=Ni<sub>sulfidation</sub>=(NiS<sub>x</sub>+Ni-Mo-S)/(NiS<sub>x</sub>+Ni-Mo-S+Ni<sup>2+</sup>)。

由图 4 可知,Ni 2p 光谱可分峰拟合为 3 个主要的峰:分别位于 (853.9±0.2)、(856.3±0.2) eV 和 (858.3±0.2) eV,分别归属于 NiS<sub>x</sub>、Ni-Mo-S 和 Ni<sup>2+</sup> 物种<sup>[13-14]</sup>,分峰拟合结果如表 2 所示。由表 2 可知,NiMoS/TA-1Db 催化剂中的 Ni-Mo-S 的比例大于 NiMoS/TA-1Ds 催化剂。对于 NiMoS 催化剂,起主要催化作用的是 Ni-Mo-S 活性相,在 NiMoS/TA-1Db 催化剂中,形成了更多的 Ni-Mo-S 活性相,进而使得催化剂表现出优异的 HDN 性能。

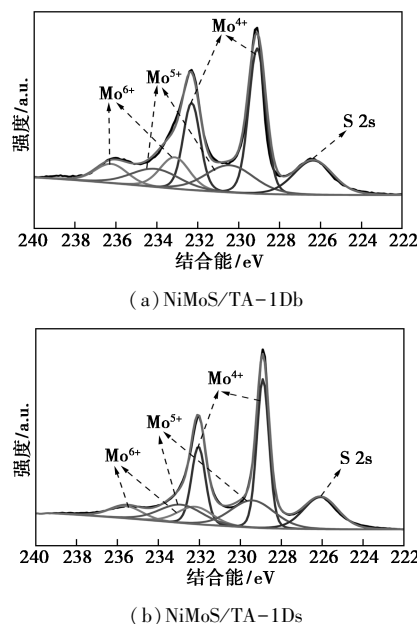


图 5 不同 NiMoS 催化剂的 Mo 3d 电子的 XPS 信号谱图

表 3 不同 NiMoS 催化剂 Mo 3d 光谱的 XPS 拟合结果

催化剂	Mo <sup>4+</sup> /	Mo <sup>5+</sup> /	Mo <sup>6+</sup> /	S <sub>Mo</sub> <sup>②</sup> /
	ar.% <sup>①</sup>	ar.% <sup>①</sup>	ar.% <sup>①</sup>	%
NiMoS/TA-1Db	43.76	24.33	17.12	51.36
NiMoS/TA-1Ds	41.45	28.21	14.42	49.30

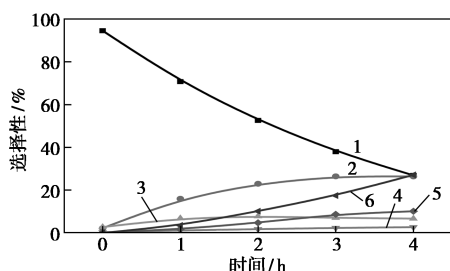
注:①ar.%表示 XPS 峰的面积百分比;②S<sub>Mo</sub>=Mo<sub>sulfidation</sub>=Mo<sup>4+</sup>/(Mo<sup>4+</sup>+Mo<sup>5+</sup>+Mo<sup>6+</sup>)。

由图 5 可知<sup>[13-14]</sup>,根据不同共价态的结合能可以对 Mo 3d 进行分峰拟合:Mo<sup>4+</sup> (MoS<sub>2</sub>)、Mo<sup>5+</sup> (MoO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)和 Mo<sup>6+</sup> 振动峰以及 S<sup>2-</sup> 振动峰,其中 Mo<sup>4+</sup>

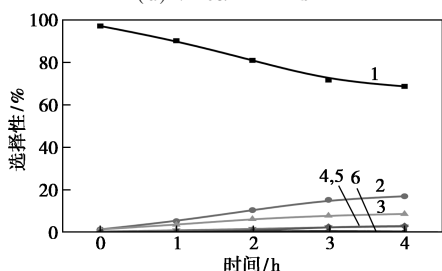
振动峰的峰强度越高,催化剂的加氢活性越高。一般计算 Mo 3d 光谱的 XPS 拟合结果需要扣掉以 226.4 eV 为中心的 S<sup>2-</sup> 2s 拟合峰。用  $Mo^{4+}/(Mo^{4+} + Mo^{5+} + Mo^{6+})$  公式计算 Mo 的硫化度 ( $Mo_{\text{sulfidation}}$ )。从表 3 中可以看出, NiMoS/TA-1Db 催化剂的  $Mo_{\text{sulfidation}}$  值高于 NiMoS/TA-1Ds 催化剂,这与 H<sub>2</sub>-TPR 分析一致。这是因为载体 TA-1Db 的比表面积较大,促进了活性金属的分散,抑制了强 Al—O—Mo 键的形成,从而减弱了活性金属与载体的强相互作用。因此,八面体的 Mo<sup>6+</sup> 可以很容易形成并还原,从而使 Mo 有更好的硫化作用,有利于形成良好的硫化物颗粒。

### 3.6 催化剂的 HDN 性能

喹啉在 NiMoS 催化剂上的 HDN 产物主要为 1,2,3,4-四氢喹啉(14-THQ)、5,6,7,8-四氢喹啉(58-THQ)、十氢喹啉(DHQ)、邻丙基苯胺(OPA)、丙苯(PB)和丙基环己烷(PCH),其中 PB 和 PCH 是喹啉 HDN 反应的脱氮产物<sup>[17-18]</sup>。不同 NiMoS 催化剂的 HDN 评价结果如图 6 所示,反应结束后不同 NiMoS 催化剂的喹啉 HDN 性能如表 4 所示。



(a) NiMoS/TA-1Db



(b) NiMoS/TA-1Ds

1—14-THQ; 2—58-THQ; 3—DHQ; 4—OPA; 5—PB; 6—PCH

图 6 不同 NiMoS 催化剂的 HDN 评价结果

表 4 反应结束后不同 NiMoS 催化剂的喹啉 HDN 性能 %

催化剂	$X_0$	产物选择性						$X_{\text{HDN}}$
		14-THQ	58-THQ	DHQ	OPA	PB	PCH	
NiMoS/TA-1Db	99.64	28.78	19.03	9.06	2.65	10.12	30.36	40.75
NiMoS/TA-1Ds	97.22	69.35	17.15	8.74	2.83	1.37	0.56	2.36

由图 6 可知,喹啉在 NiMoS/TA-1Db 催化剂上的反应产物主要为 14-THQ、58-THQ 和 PCH。对于 NiMoS/TA-1Ds 催化剂,反应产物主要为 14-THQ、58-THQ 和 DHQ。结合表 4 中的数据可知,由不同载体负载的 NiMoS 催化剂在相同反应条件下对喹啉的转化率  $X_0$  影响不大,但是对产物选择性有影响。反应结束后,喹啉在 NiMoS/TA-1Db 催化剂上的  $X_0$  达到 99% 以上,脱氮率  $X_{\text{HDN}}$  为 40.75%,可见 NiMoS/TA-1Db 催化剂的 HDN 性能较好,这与载体的一维管状结构、Ti 的掺入方法有关。一维管状结构的 TA-1Db 保持了 CNTs 的中空管道结构,比表面积较大,使得活性金属在其表面高度分散,有利于物质在催化剂上的吸附与活化,同时以溶胶-凝胶法掺入 Ti,减少了 TiO<sub>2</sub> 的形成,减弱了活性金属与载体间的相互作用强度,使得活性金属易还原形成活性相 Ni-Mo-S,进而促进了喹啉的 HDN 反应。

## 4 结论

以碳纳米管为结构导向剂、TiO<sub>2</sub> 为改性剂,分别采用溶胶-凝胶法和浸渍法成功合成了 2 种具有管状结构的一维 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并通过喹啉的 HDN 反应评价了 NiMoS 催化剂的活性。结果表明,载体的结构对相应的 NiMoS 催化剂的 HDN 性能有重要影响。以一维管状结构的 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,可以提高负载型 NiMoS 催化剂的 HDN 性能。其中, NiMoS/TA-1Db 催化剂的催化性能较好。这是因为 TA-1Db 特殊的管状结构、高比表面积和一定的 Lewis 酸位点。一维 TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体保持了 CNTs 的中空管状结构,具有较大的比表面积,有利于活性金属的分散。因此,调控载体的结构为一维管状结构可以提高活性金属的分散。通过溶胶-凝胶法将 Ti 掺入可以形成无定形的 TiAlO<sub>x</sub>,减弱活性金属与载体的相互作用强度。增大载体的比表面积,有利于反应物质的吸附,使得催化剂的 HDN 性能得以提高。金属的高分散性、较弱的金属-载体相互作用促进了活性金属的还原,形成了更多的 Ni-Mo-S 活性相,有利于喹啉在 NiMoS 催化剂上的 HDN。

## 参考文献

- [1] 肖瑞华. 煤焦油化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
- [2] 张晓静. 中低温煤焦油加氢技术[J]. 煤炭学报, 2011, 36(5): 840-844.

- [3] Zhang P F, Mu F J, Zhou Y S, *et al.* Synthesis of highly ordered TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and catalytic performance of its supported NiMo for HDS of 4, 6-dimethyldibenzothiophene [J]. *Catalysis Today*, 2020 (prepublish).
- [4] Rana M S, Ancheyta J, Maity S K, *et al.* Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO<sub>2</sub> incorporation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. *Catalysis Today*, 2005, 109(1-4): 61-68.
- [5] Vázquez-Garrido I, López-Benítez A, Berhault G, *et al.* Effect of support on the acidity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO and NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions [J]. *Fuel*, 2019, 236: 55-64.
- [6] Zhang Z P, Li R M, Wang M J, *et al.* Two steps synthesis of CeTiO<sub>x</sub> oxides nanotube catalyst; Enhanced activity, resistance of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for low temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119542 (prepublish).
- [7] 孙大可, 曹立新, 常素玲. 一维纳米材料的制备、性质及应用 [J]. *稀有金属*, 2006, 30(1): 88-94.
- [8] Cao H Q, Xu Z, Sang H, *et al.* Template synthesis and magnetic behavior of an array of cobalt nanowires encapsulated in polyaniline nanotubules [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(2): 121-123.
- [9] 朱幸福. 碳纳米管复合材料及碳纳米管为模板的纳米管的制备与性质研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2011.
- [10] 张国玺. 模板合成法制备 TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> 纳米管及其发光特性研究 [J]. *功能材料与器件学报*, 2014, 20(5): 158-163.
- [11] Cao F F, Guo Y G, Zheng S F, *et al.* Symbiotic coaxial nanocables: Facile synthesis and an efficient and elegant morphological solution to the lithium storage problem [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(5): 1908-1914.
- [12] Shan Y Y, Yu C, Yang J, *et al.* Thermodynamically stable pickering emulsion configured with carbon-nanotube-bridged nanosheet-shaped layered double hydroxide for selective oxidation of benzyl alcohol [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(22): 12203-12209.
- [13] Zhou W W, Li Y, Liu L, *et al.* Synthesis of novel NiMo catalysts supported on highly ordered TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites and their superior catalytic performance for 4, 6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 268: 118428.
- [14] Alsalmeh A, Alzaqri N, Alsaleh A, *et al.* Efficient Ni-Mo hydrodesulfurization catalyst prepared through Keggin polyoxometalate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 182: 102-108.
- [15] Liu B, Liu L, Chai Y, *et al.* Effect of sulfiding conditions on the hydrodesulfurization performance of the ex-situ presulfided CoMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Fuel*, 2018, 234: 1144-1153.
- [16] Xu J D, Guo Y F, Huang T T, *et al.* Hexamethonium bromide-assisted synthesis of CoMo/graphene catalysts for selective hydrodesulfurization [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 385-395.
- [17] 相春娥, 柴永明, 柳云骐, 等. NiMoS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上二苯并噻吩加氢脱硫和喹啉加氢脱氮反应的相互影响 [J]. *催化学报*, 2008, 29(7): 595-601.
- [18] Mou J, Roel P. Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179: 18-27. ■

(上接第 192 页)

能进行研究并获得了最优工艺条件: 铈质量分数为 250  $\mu\text{g/g}$ 、磷铈摩尔比为 3:1、氢碳体积比为 1:1、反应温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 1.2 MPa、反应时间为 1.5 h。结果表明, 在最优工艺条件下该配体催化性能优异, 对工业混合碳四烯烃中 1-丁烯和顺反 2-丁烯的总转化率平均可达 89.1%, 戊醛正异比平均可达 19.4, 该小试研究结果为国产新型配体下一步进行氢甲酰化工业侧线试验打下了坚实基础。

### 参考文献

- [1] 颜文革. 煤化工 C4 生产 2-丙基庚醇的优势 [J]. *内蒙古石油化工*, 2013, 39(24): 41-44.
- [2] 陈和. 低碳烯烃低压羰基合成工艺的技术进展 [J]. *石油化工*, 2009, 38(5): 568-574.
- [3] 厄恩斯特·比利希, 安东尼·乔治·阿巴乔卢, 戴维·罗伯特·布赖恩特. 双-亚磷酸酯化合物: 美国, CN86106770 [P]. 1987-05-13.
- [4] 傅送保, 王兴永, 蒋志魁, 等. 一种 2, 2'-联苯氧基磷氧类化合物的纯化方法及其应用: CN112480173A [P]. 2021-03-12.
- [5] 侯章贵, 王兴永, 傅送保, 等. 一种化合物及其制备方法和应用: CN112898207A [P]. 2021-06-04.
- [6] 王兴永, 傅送保, 侯章贵, 等. 一种双亚磷酸酯及其制备方法和应用: CN112010906B [P]. 2021-09-28.
- [7] 王兴永, 傅送保, 王凯, 等. 一种双亚磷酸酯的制备方法: CN109369722B [P]. 2021-12-17.
- [8] Evans D, Osborn J A, Wilkinson G. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts [J]. *J Chem Soc*, 1968(12): 3133-3142.
- [9] Van Leeuwen P W N M. Homogeneous catalysis: Understanding the art [M]. New York, Boston Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2008.
- [10] Yoneda N, Nakagawa Y, Mimami T. Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support [J]. *Catalysis Today*, 1997, (36): 357-364.
- [11] 雷鸣, 冯文林, 徐振锋, 等. 改性羰基钴催化氢甲酰化反应系列基元反应的理论研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, (3): 455-459.
- [12] 范曼曼. 1-丁烯氢甲酰化反应配体的筛选与工艺条件的优化 [D]. 上海: 上海师范大学, 2014.
- [13] 姜伟丽, 臧鹏玉, 周广林, 等. 1-丁烯高效氢甲酰化制戊醛的工艺条件探索 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2014, 41(6): 35-41.
- [14] 武陈. 羰基合成反应中催化体系稳定性的研究进展 [J]. *石油化工*, 2013, 42(10): 1179-1184. ■