

有机配体在负载型加氢精制 催化剂中的应用进展

李爱婷, 李彦鹏*, 李飞飞, 刘晨光

(重质油国家重点实验室, 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580)

摘要:介绍了有机配体在加氢精制催化剂中的应用及相关研究进展, 阐述了催化剂制备过程中浸渍顺序、焙烧温度、配比等因素对有机配体促进作用的影响规律, 论述了有机配体的作用机理, 提出了有机配体在应用中存在的问题并指出有机配体应用的研究方向。

关键词:有机配体; 催化剂; 加氢脱硫; 活性组分

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0029-04

Applications of organic ligands for preparing supported hydrorefining catalysts

LI Ai-ting, LI Yan-peng*, LI Fei-fei, LIU Chen-guang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The effects of organic ligands on hydrogenation performance of catalysts are summarized. The influencing rules of dipping sequence, calcination temperature and dosage ratio on the promotion interaction of organic ligands are introduced. The action mechanism of organic ligands is reviewed in detail as well. The problems in the application of organic ligand are presented and its further research trend is also proposed.

Key words: organic ligands; catalyst; hydrodesulfurization; active component

随着全球范围内汽车尾气排放标准的日益严格, 迫切需要开发出能够满足超低硫车用燃料油(包括汽、柴油等)生产的新型加氢精制催化剂^[1-2]。为了提高加氢精制催化剂的性能, 研究者已经在调变活性金属组分、优化催化剂制备方法、改进载体材料、添加助剂(如 F、P、B、有机配体)等方面取得了重大进展。有机配体作为一种改性助剂, 可以减弱活性组分和载体之间的相互作用, 促进 Co、Ni 的分散, 促进生成更多的 II 型活性相, 从而显著提高催化剂的加氢活性。

本文中将从有机配体的选取、催化剂制备条件对有机配体应用的影响、有机配体的作用机理、有机配体应用中存在的问题等方面进行详细介绍和讨论。

1 配体的选取

目前加氢精制催化剂制备过程中所使用的有机配体主要包括以下几类。

(1) 含氮多羧酸类, 主要包括氨三乙酸(NTA)、乙二胺四乙酸(EDTA)、反式-1,2-环己二胺四乙酸

(CyDTA)等。其中 NTA 和 EDTA 应用较为广泛。

含氮多羧酸类有机配体能在很大程度上提高催化剂的加氢脱硫(HDS)活性。Van 等^[3]发现 CoMo-NTA/Al₂O₃ 催化剂的噻吩 HDS 活性是传统 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的 2 倍。Lélias 等^[4]实验表明, EDTA 改性过的催化剂使噻吩的 HDS 活性提高了 1.6 倍。Shimizu 等^[5]实验发现, CyDTA 改性过的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂使苯并噻吩(BT)的 HDS 活性提高了 70%。然而, 有机配体不同, 其促进程度也不同, 不同有机配体对 HDS 活性的促进作用受原料、催化剂活性组分和助剂等因素的影响。Shimizu 等^[5]及 Hiroshima 等^[6]用 BT 的 HDS 反应评价了不同有机配体改性的催化剂。研究表明, CoMo 催化剂和 NiW 催化剂加入有机配体后活性增强, 有机配体的促进程度大小顺序为: CyDTA > EDTA > NTA。CyDTA-CoMo 催化剂和 CyDTA-NiW 催化剂比未添加有机配体的催化剂 HDS 活性分别提高了 70% 和 65%。

(2) 不含氮多羧酸类, 如柠檬酸(CA)、草酸(OA)^[7]等, 其中 CA 应用较多。

收稿日期: 2014-06-18

基金项目: 国家“973”重点基础研究发展计划项目(2010CB226905); 教育部创新团队“重质油高效转化的绿色化学与工程”项目; 国家自然科学基金项目(21106185, U1162203); 中央高校基本科研业务费专项基金资助(14CX02059A)

作者简介: 李爱婷(1989-), 女, 硕士生; 李彦鹏(1979-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为加氢催化剂及催化新材料, 通讯联系人, 0532-86984723, liyanpeng@upc.edu.cn。

研究^[8-9]表明,CA 改性过的催化剂的加氢性能要优于未被 CA 改性的催化剂,CA 的添加能使二苯并噻吩(DBT)的转化率达到 95% 以上。Yoshimura 等^[10]分别采用氨和 CA 作为配体制备催化剂,实验发现 CA 作配体时团聚的钼结构的尺寸比氨作配体时更大。CA 在制备 Co-Mo 催化剂时更高效,其可能更有利于 Co 在类 MoS₂ 晶体周围的有效配位。氨在制备 Ni-Mo 催化剂时效果更好,其可能更有利于类 MoS₂ 晶体的分散,并有助于 Ni 在这些结构周围的高度分散。

(3) 有机胺类,如乙二胺、乙醇胺^[11]等,其研究相对较少。

Blanchard 等^[11]就乙二胺对 Mo/Al₂O₃ 和 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的影响进行了全面研究。当采用乙二胺时,含 Co 助剂的 CoMo/Al₂O₃ 催化剂的活性得到提高,而 Mo/Al₂O₃ 即使在很高的 Mo 负载量下活性也不改变。乙二胺分子可能是通过阻止钴钼酸盐和 Co₃O₄ 的生成来促进 Co 的分散。

2 制备条件对有机配体应用的影响

2.1 浸渍顺序的影响

在催化剂制备过程中,有机配体主要有 3 种添加方式^[12]。第一种为先浸法,即先将有机配体浸渍到载体上,再浸渍活性金属组分;第二种为共浸法,即有机配体与活性金属组分共同浸渍到载体上;第三种为后浸法,即活性金属组分首先浸渍到载体上,然后再引入有机配体。

先浸法^[12]可以在很大程度上减弱金属组分与载体的相互作用,促进金属的还原与硫化,然而该方法降低了载体的孔容,为保证催化剂的金属浸渍量就需要提高金属溶液的浓度,这将不利于金属组分在载体上的分散。

共浸法^[13-14]制备催化剂时,有机配体可以与溶液中的部分金属络合,进而调节金属组分与载体的相互作用,有利于提高金属组分在载体上的分散度,形成更多的高加氢活性相,从而促进催化剂的硫化进程。

后浸法^[15-16]制备催化剂时,有机配体能够溶解催化剂表面的部分金属,有利于提高金属的再分散性能。Rinaldi 等^[16]发现后浸法比共浸法更能显著增加 MoS₂ 颗粒的边缘分散度,提高催化剂的催化活性。究其原因,可能是在共浸渍液中容易形成 Mo-CA 配合物,Mo 容易发生团聚,导致 Mo 硫化延迟。而在后浸法中,CA 溶解了 CoMoO₄ 和多钼酸

盐,使 Co、Mo 得到再分散,从而提高了催化剂的活性^[16]。

2.2 焙烧条件的影响

浸渍后的催化剂普遍采用较低温度下的长时间干燥,如室温^[17]、70℃^[18]、100℃^[19]、110℃^[13]、120℃^[5]。这些研究普遍认为较低的干燥温度有利于催化剂在随后的硫化过程中保持金属有机配合物前躯体的结构,可以避免因焙烧温度过高而引起的活性组分聚集和 Ni(Co)尖晶石的生成,从而能够改善活性组分的分散状况,提高活性组分的利用率,增加催化剂活性中心的数目;或者该条件所形成的活性组分在硫化前(催化剂的前躯体)和硫化后的微观结构更有利于提高活性中心的本征活性,有利于形成具有一定结构尺寸的 Co(Ni)MoS 活性相。

另外有一部分研究者采用常规氧化态前躯体物种制备催化剂所使用的高温焙烧过程^[19-20],在焙烧之前催化剂均需经过室温或者低温的干燥过程。高温焙烧过程有利于氧化态活性组分的分散^[21],并且高温焙烧过程可以避免有机配体在催化剂活化后可能发生的残炭现象,从而有利于载体孔道结构的恢复和活性组分的充分暴露。Dugulan 等^[22]研究表明,焙烧过程将助剂 Co 的硫化延缓到 MoS₂ 相完全存在之后,从而有利于 CoMoS 相的形成,提高催化剂的活性。

2.3 配比的影响

研究表明,有机配体的加入量并不是越多越好,所加入的有机配体与金属离子需要达到最佳匹配,才会有最佳的 HDS 活性^[14,23-24]。周慧波等^[23]实验发现 $n(\text{NTA})/n(\text{Co} + \text{Mo}) = 1$ 时,催化剂的比表面积最大,活性组分分散均匀,HDS 活性、加氢选择性都达到最佳状态。Rinaldi 等^[14]以 CA 为配体,制备了 CoMo-CA/Al₂O₃ 催化剂,Co、Mo 含量一定, $n(\text{CA})/n(\text{Mo})$ 从 0 到 2.2。HDS 结果表明,CoMo-CA/Al₂O₃ 催化剂的 HDS 活性随着 CA 的加入量增加而增加,到 $n(\text{CA})/n(\text{Mo}) = 1$ 时达到最大,之后再加入 CA,HDS 活性维持不变。另有研究发现,催化剂的活性随着有机配体的加入而降低,Iwamoto 等^[24]通过对催化剂的加氢活性进行评价,发现聚乙二醇(PEG)添加量超过质量分数 10% 以后,催化剂 HDS 活性会降低,并解释为 PEG 和水的相互作用很强,当 PEG 添加量过多时,对 Ni-Mo-P 前躯体有脱水作用,降低了前躯体的稳定性。

3 有机配体的作用机理研究现状

实验已经证明有机配体有利于提高 HDS 催化

剂的活性,但配体对 Co(Ni)MoS 活性相的构建及活性促进机理迄今尚未明确,使得当前有机配体的使用还存在一定盲目性。目前就有机配体的作用主要有 2 种观点:一种观点认为有机配体主要是对活性相起促进分散作用^[10],通过抑制活性组分前驱物种与氧化铝载体表面接触形成化学键,进而提高活性相在载体上的分散度;另一种观点则认为有机配体具有所谓“屏蔽效应”(screen effect)^[25],可以提高助剂 Co(Ni)组分的硫化温度,将其硫化延后到 Mo 完全硫化之后,从而有利于形成 Co(Ni)促进的 MoS₂ 活性相。关于有机配体作用对象的争议也很多,当前多认为配体的作用对象是 Co(Ni)单金属^[26]或 Co(Ni)-Mo 双金属^[10]。

对于 NTA、EDTA 等含氮多羧酸类有机配体的应用文献报道很多,Cattaneo 等^[25]相当一部分研究者认为 NTA、EDTA、CyDTA 等有机配体的作用对象为 Co 或 Ni 离子,通过发生所谓的“屏蔽效应”而将助剂 Co 或 Ni 组分的硫化温度提高到 Mo 组分充分硫化之后。这样一来,既保证了 MoS₂ 的充分形成,又确保 Co 或 Ni 原子对已形成的 MoS₂ 活性相的充分修饰,从而得到了高比例的 CoMoS 活性相,进而提高了催化剂的 HDS 活性。而其他部分研究者^[26-27]虽然没有明确提及“屏蔽效应”,但是其实验结果也证实 NTA、EDTA 等含氮多羧酸类有机配体会优先与 Co 或 Ni 助剂原子发生作用,改变了 Co、Mo 的硫化过程,进而有利于高活性 CoMoS 相的形成。不同类型的有机配体由于其与 Co 或 Ni 形成的金属-有机配合物的稳定常数存在差异而具有不同的屏蔽效果,导致所制备的 Co(Ni)Mo 催化剂具有不同的 HDS 性能表现^[28]。一般规律是,金属配合物离子的稳定常数越高,所形成的配体结构越稳定,产生的屏蔽效应越明显,所制得的催化剂的 HDS 活性越好,但也往往有不完全符合规律的现象出现。

但是,也有人并不认为屏蔽效应是有机配体促进效应的本质原因。如 Klimov 等^[7,29]则认为 Mo 与 CA 之间先行配位形成配合物,而后加入 Co 离子引入到 Mo-CA 的配体边缘形成具有一定结构组成的 CoMo-CA 双金属配合物(配合物结构如图 1^[7]所示)。特别的,Co 在 Mo 之后引入配合物中有利于控制 Co 与 Mo 原子具有合适的原子间距,同时双金属配合物的特定结构又保证了 CoMoS 相的整体尺寸受限,而且对于活性组分的高度分散有利,从而有利于高含量的高活性 CoMoS 相的定向合成,进而提

升了催化剂的加氢活性。也有其他研究同样认为有机配体的作用对象是 Co(Ni)-Mo 双金属。如 Venezia 等^[18]和 Bouwens 等^[30]认为 NTA 可以同时络合 CoMo 从而促进催化剂的 HDS 活性。Medici 等^[31]则进一步指出 NTA 与 Ni、Mo 都会形成配合物,只是相对 pH 范围和配比存在差异。

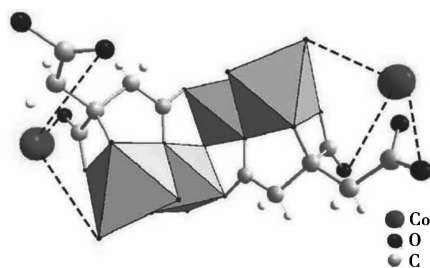


图 1 Co-Mo-CA 双金属配合物的可能结构

此外,也有文献提出了有机配体的促进作用源自其他因素。如 Fan 等^[32]和 Qiang 等^[8]的研究认为,CA 等有机配体的促进作用是通过提高活性组分的分散度而实现的,而不一定会形成确定结构的金属有机配合物,CA 仅需 5% 的加入量即可实现其促进作用,而不需要达到与 Mo 或 Ni 形成配合物结构的化学计量比。Valencia 等^[33]则认为 CA 加入后焙烧分解残存的部分含碳物质则可以在某种程度上与 Mo 物种发生某种促进作用(如形成 MoC_x 等),进而大幅提高了催化剂的氢解活性(DDS)。

总的来看,有机配体与 Mo 或是 Ni 之间是否优先发生配合作用截至目前还存在争议,其真实的作用机理对于不同的有机配体和不同的金属组分体系、不同的浸渍液 pH 范围都可能存在一定的差异性。

4 结语

随着原油重质化、劣质化趋势日趋严重,为了降低环境污染,生产清洁燃料油日趋重要。达到这一目的的主要工业步骤就是加氢精制。在所有改性加氢精制催化剂的方法中,有机配体可以延缓 Ni(Co)的硫化,改变活性金属组分 Mo(W)的硫化进程,减弱活性组分与载体的相互作用,促进活性组分的分散,最终提高催化剂的 HDS 活性。但是有机配体的应用仍存在一部分问题:①有机配体究竟是仅与助剂 Co(Ni)发生配位作用,还是仅与 Mo 组分发生配合,抑或是同时与 Co(Ni)-Mo 作用而形成所谓双金属配合物前驱体;②有机配体改性的催化剂是否需要焙烧,还是仅需要室温干燥或者较低的处理温度

即可,二者之间是否存在性能差异;③金属有机配合物前躯体的结构与硫化态 Co(Ni)MoS 活性相的微观结构参数(如片晶长度、堆垛层数等)之间是否存在内在的关联规律,配体的种类、配比等参数对于特定尺寸的 Co(Ni)MoS 活性相的构建是否存在定向控制作用。如果能有效解决这几个方面的问题,将为有机配体在加氢精制催化剂的应用提供重要的理论研究基础。

参考文献

- [1] Song C, Ma X. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 41(1/2): 207-238.
- [2] Stanislaus A, Marafi A, Rana M S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production[J]. Catalysis Today, 2010, 153(1/2): 1-68.
- [3] Van Veen J R, Gerkema E, Van der Kraan A, et al. A real support effect on the activity of fully sulphided CoMoS for the hydrodesulfurization of thiophene [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1987, (22): 1684-1686.
- [4] Lélías M A, Le Guludec E, Maríe L, et al. Effect of EDTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreatment catalysts [J]. Catalysis Today, 2010, 150(3/4): 179-185.
- [5] Shimizu T, Hiroshima K, Honma T, et al. Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents[J]. Catalysis Today, 1998, 45(1): 271-276.
- [6] Hiroshima K, Mochizuki T, Honma T, et al. High HDS activity of Co-MoAl₂O₃ modified by some chelates and their surface fine structures[J]. Applied Surface Science, 1997, 121: 433-436.
- [7] Klimov O V, Pashigreva A V, Bukhtiyarova G A, et al. Bimetallic Co-Mo complexes: A starting material for high active hydrodesulfurization catalysts[J]. Catalysis Today, 2010, 150(3): 196-206.
- [8] Qiang W, Yasong Z, Chunming X, et al. Effects of citric acid as a chelating agent on the performance of a heavy oil hydrotreatment catalyst[M]. Washington: American Chemical Society, 2011: 3-13.
- [9] Fujikawa T, Kato M, Ebihara T, et al. Development of highly active Co-Mo catalysts with phosphorus and citric acid for ultra-deep desulfurization of diesel fractions: Part 2: Characterization of active sites[M]. Tokyo, JAPON: Sekiyu Gakkai, 2005: 7.
- [10] Yoshimura Y, Matsubayashi N, Sato T, et al. Molybdate catalysts prepared by a novel impregnation method; Effect of citric acid as a ligand on the catalytic activities[J]. Applied Catalysis A: General, 1991, 79(2): 145-159.
- [11] Blanchard P, Mauchausse C, Payen E, et al. Preparation and characterization of CoMo/Al₂O₃ HDS catalysts; Effects of a complexing agent[M]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1995: 1037-1049.
- [12] 杨义, 杨成敏, 周勇, 等. 柠檬酸对 NiW/γ-Al₂O₃ 加氢脱硫催化剂性能的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2012, 28(2): 207-212.
- [13] Al-Dalama K, Stanislaus A. A comparative study of the influence of chelating agents on the hydrodesulfurization (HDS) activity of alumina and silica-alumina-supported CoMo catalysts [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(5): 1777-1783.
- [14] Rinaldi N, Al-Dalama K, Kubota T, et al. Preparation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization; Effect of citric acid addition[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 360(2): 130-136.
- [15] Kubota T, Rinaldi N, Okumura K, et al. In situ XAFS study of the sulfidation of Co-Mo/B₂O₃/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared by using citric acid as a chelating agent[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 373(1/2): 214-221.
- [16] Rinaldi N, Kubota T, Okamoto Y. Effect of citric acid addition on the hydrodesulfurization activity of MoO₃/Al₂O₃ catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 374(1): 228-236.
- [17] Hensen E, De Beer V, Van Veen J, et al. A refinement on the notion of type I and II (Co) MoS phases in hydrotreating catalysts[J]. Catalysis Letters, 2002, 84(1/2): 59-67.
- [18] Venezia A, La Parola V, Deganello G, et al. Influence of the preparation method on the thiophene HDS activity of silica supported Co-Mo catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2002, 229(1): 261-271.
- [19] Valencia D, Klimova T. Kinetic study of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in hydrodesulfurization of dibenzothiophene[J]. Catalysis Communications, 2012, 21: 77-81.
- [20] Inamura K, Uchikawa K, Matsuda S, et al. Preparation of active HDS catalysts by controlling the dispersion of active species[J]. Applied Surface Science, 1997, 121/122: 468-475.
- [21] Breyse M, Afanasiev P, Geantet C, et al. Overview of support effects in hydrotreating catalysts [J]. Catalysis Today, 2003, 86(1): 5-16.
- [22] Dugulan A I, Crajé M W J, Kearley G J. High-pressure in situ Mössbauer emission spectroscopy study of the sulfidation of calcined Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 222(1): 281-284.
- [23] 周慧波, 张舜光, 侯凯湖. P 和 NTA 对 Co-Mo 选择性加氢脱硫催化剂性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2010, (1): 40-44.
- [24] Iwamoto R, Kagami N, Iino A, et al. Effect of polyethylene glycol addition on hydrodesulfurization activity over CoO-MoO₃/Al₂O₃ catalyst[M]. Tokyo, JAPON: Sekiyu Gakkai, 2005: 6.
- [25] Cattaneo R, Rota F, Prins R. An XAFS study of the different influence of chelating ligands on the HDN and HDS of γ-Al₂O₃-supported NiMo catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2001, 199(2): 318-327.
- [26] Escobar J, Barrera M, De los Reyes J, et al. Effect of chelating ligands on Ni-Mo impregnation over wide-pore ZrO₂-TiO₂ [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2008, 287(1): 33-40.
- [27] Badoga S, Mouli K C, Soni K K, et al. Beneficial influence of EDTA on the structure and catalytic properties of sulfided NiMo/SBA-15 catalysts for hydrotreating of light gas oil[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 67-84.

表 2 科莱恩 CESA-extend 母料系列主要指标

牌号	载体	载体质量分数/%	扩链剂质量分数/%
OMAN 698493	PLA	70	30
OMAN 698502	PLA	90	10
CESA-extend 9930	PET	70	30
CESA-extend 1598	PS	80	20
CESA-extend 1795	PP	70	30

2 合成方法

自由基聚合反应在高分子合成工业中是应用最广泛的化学反应,环氧聚合型扩链剂的合成都是采用自由基聚合,所得聚合物都是线型高分子化合物。聚合的方法有本体聚合、溶液聚合和悬浮聚合。

2.1 本体聚合

BASF 公司的 Joncryl ADR 系列都是采用本体聚合合成的。本体法的流程图见图 1。将一定量的甲基丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸环己酯、二甲苯和过氧化物加入到一定容积的连续搅拌槽反应器 (CSTR) 中,控制进料流速使物料在反应器中停留的时间为 10 ~ 15 min,反应温度为 175 ~ 232℃,将反应产物连续泵送到脱挥区,收集产物,分析平均分子质量 (M_n 和 M_w),计算环氧当量。所得到的聚合产物基本上不含凝胶颗粒^[3]。本体法的特点是连续生产,反应温度高,反应时间短,引发剂用量少或者不添加,分子质量可控的范围很广,分布窄,各个聚合单体在聚合物中分布均匀,质量稳定,没有味道。本体法不足的地方是设备投入高。

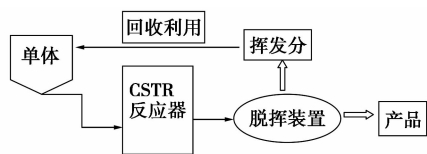


图 1 本体法流程图

2.2 溶液聚合

溶液聚合的优点是溶剂的加入有利于导出聚合热,局布温度容易控制,反应后物料容易输送,低分子物容易去除,能消除自动加速想象,同时有利于降低系统黏度,减弱凝胶效应。国内环氧聚合型扩链剂的合成基本都是采用溶液聚合。笔者所在课题组^[4]以甲苯为溶剂,在 80℃ 下将一定比例的苯乙烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸甲酯和偶氮二异丁腈混合均匀,4 h 内滴加到甲苯中。滴加完后,再保温 2 h,得到透明的黏稠液体。用甲醇沉淀,丙酮溶解再沉淀,反复 3 次,真空干燥,得到粉末状扩链剂。溶液聚合的特点是反应是间歇的,反应温度一般在 50 ~ 150℃,反应时长一般是数小时到十几小时,引发剂用量大达到百分之几以上,分子质量分布宽,后处理复杂,需要脱除大量的溶剂。

2.3 悬浮聚合

悬浮聚合的优点是聚合热易扩散,聚合反应温度易控制,聚合产物分子质量分布窄,产物为固体珠状颗粒,易分离、干燥。但是悬浮聚合分子质量比较大,一般作相容剂使用,而且悬浮法不可避免地会带入一些水分,微量的水分在加工过程中都能带来缩聚类树脂剧烈地降解。戴郁菁^[5]以苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯为反应单体,过氧化二苯甲酰为引发剂,聚乙烯醇为分散剂,反应温度在 70 ~ 80℃,反应时间约为 7 h,合成了环氧当量为 272 的扩链剂。

2.4 母料制备

环氧聚合型扩链剂的玻璃化转变温度在 55℃ 左右,而通常缩聚类聚合物的加工温度在 180 ~ 280℃。因此,当环氧聚合型扩链剂直接添加到加工设备的进料区时,扩链剂熔融并且在均匀分散前就已经与聚合物反应。扩链剂过早反应,局部浓度过大形成凝胶化,反过来影响制品成型。扩链剂母料能阻止扩链剂过早反应,增加分散度,阻止凝胶化,

(上接第 32 页)

- [28] Ohta Y, Shimizu T, Honma T, *et al.* Effect of chelating agents on HDS and aromatic hydrogenation over CoMo- and NiW/Al₂O₃ [M]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999; 161 - 168.
- [29] Klimov O V, Pashigreva A V, Fedotov M A, *et al.* Co-Mo catalysts for ultra-deep HDS of diesel fuels prepared via synthesis of bimetallic surface compounds[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 322(1): 80 - 89.
- [30] Bouwens S, Vanzon F, Vandijk M, *et al.* On the structural differences between alumina-supported comos type I and alumina-, silica-, and carbon-supported comos type II phases studied by

XAFS, MES, and XPS [J]. *Journal of Catalysis*, 1994, 146(2): 375 - 393.

- [31] Medici L, Prins R. Structure of oxidic NiMo/SiO₂ hydrotreating catalyst precursors[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 163(1): 28 - 37.
- [32] Fan Y, Xiao H, Shi G, *et al.* Citric acid-assisted hydrothermal method for preparing NiW/USY-Al₂O₃ ultradeep hydrodesulfurization catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279(1): 27 - 35.
- [33] Valencia D, Klimova T. Citric acid loading for MoS₂-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 137 - 145. ■