

# 一步法无水合成碳负载 $\text{MoS}_2$ 催化剂及其加氢脱硫反应性能

王非<sup>1</sup>, 陆伟<sup>1</sup>, 梁帅<sup>1</sup>, 张震威<sup>2</sup>, 任婧<sup>1</sup>, 胡建恒<sup>1</sup>, 全林<sup>3</sup>, 姜兴茂<sup>1\*</sup>

(1. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164; 2. 常州工学院化工系, 江苏常州 213022;  
3. 常州轻工职业技术学院轻工工程系, 江苏常州 213164)

**摘要:**以钼酸铵、硫脲、尿素、葡萄糖为前驱体,通过一步法无水体系反应成功合成出碳负载硫化钼催化剂。采用X射线粉末衍射、透射电子显微镜等方法对催化剂进行了表征。结果表明, $\text{MoS}_2$ 以片层状结构均匀的单层分散在无定形的碳中。该方法制备的碳负载  $\text{MoS}_2$  催化剂比商业的  $\text{MoS}_2$  对十二硫醇的加氢脱硫效果更高且催化剂更稳定。

**关键词:**碳材料;  $\text{MoS}_2$ ; 无水反应体系; 加氢脱硫; 十二硫醇

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0064-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.08.015

## One-step anhydrous solution synthesis of carbon supported $\text{MoS}_2$ catalyst for hydrodesulfurization

WANG Fei<sup>1</sup>, LU Wei<sup>1</sup>, LIANG Shuai<sup>1</sup>, ZHANG Zhen-wei<sup>2</sup>, REN Jing<sup>1</sup>, HU Jian-heng<sup>1</sup>,  
QUAN Lin<sup>3</sup>, JIANG Xing-mao<sup>1\*</sup>

(1. Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, School of Petrochemical and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;  
2. Department of Chemical and Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou 213022, China;  
3. School of Light Engineering, Changzhou Institute of Light Industry Technology, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Carbon supported  $\text{MoS}_2$  catalysts are successfully prepared by a one-step anhydrous solution synthesis method using sodium ammonium molybdate, thiourea and glucose as starting materials. The  $\text{MoS}_2$  is uniformly dispersed in amorphous carbon with a structure of single-layer. The as-prepared  $\text{MoS}_2/\text{C}$  catalyst exhibits higher reaction rate and better stability than the commercial  $\text{MoS}_2$  for hydrodesulfurization of 1-dodecanethiol. It suggests that this synthesis strategy for carbon supported other metal and alloy catalysts will be of great importance for industrial production in the future.

**Key words:** carbon materials;  $\text{MoS}_2$ ; anhydrous solution synthesis; hydrodesulfurization; 1-dodecanethiol

加氢脱硫(HDS)技术是目前公认的最有效、最经济的脱硫方法,其通过加氢催化将硫从油品中脱除来提高油品质量<sup>[1]</sup>。而加氢脱硫技术的关键是加氢脱硫催化剂的选择。其中,过渡金属(Mo、W、Co、Ni)的硫化物在石油加工如加氢脱硫领域引起了现代工业的极大关注<sup>[2]</sup>。在各种金属硫化物中, $\text{MoS}_2$ 由于其特殊的结构以及电子层而被广泛地应用于加氢脱硫反应中<sup>[3]</sup>。非负载型纳米  $\text{MoS}_2$  一般用于残渣油的加氢处理,然而对比 Ni、Co 掺杂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载  $\text{MoS}_2$  催化剂,设计制备更高加氢活性的催化剂成为一个重要的研究主题<sup>[4]</sup>。相比于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  做载体负载  $\text{MoS}_2$  用于加氢脱硫或者加氢脱氮反应,利用 SBA-15 作载体显示出更高的催化活性<sup>[5]</sup>。反之,为了阐明载体的促进作用,那些催化系统已经

在模型化合物的加氢脱硫反应中广泛应用<sup>[6]</sup>。

碳载体有很多突出的特点,如具有高比表面,各种表面官能团,并且能够减少焦化倾向。因此碳作为一个催化的载体材料提供了广阔的前景<sup>[7]</sup>。对噻吩的加氢脱硫催化活性通过载体不同导致活性高低的依次顺序是分子筛 < 纯硅分子筛 < 碳<sup>[8]</sup>。一些研究者将碳作为载体用于加氢脱硫催化的研究<sup>[9]</sup>。直到现在,大量的碳负载硫化钼已经被开发利用,如层状硫化钼负载在多孔碳或者碳纤维中<sup>[10]</sup>;用层状硫化钼合成的纳米球<sup>[11]</sup>;碳负载纳米硫化钼的碳纳米管复合材料<sup>[12]</sup>;以及石墨烯负载的层状硫化钼<sup>[13]</sup>。在所有的应用中,不同的  $\text{MoS}_2$  催化剂合成方法对其催化活性以及选择性有很大的影响。目前,合成碳负载硫化钼催化剂最普遍应用的

收稿日期:2016-01-08

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 21503023;21373034;21201140;U1463210)

作者简介:王非(1985-),男,博士,助理研究员,研究方向为纳米催化剂的开发及应用研究, wangfei@cczu.edu.cn;姜兴茂(1965-),男,博士,教授,研究方向为能源纳米材料,通讯联系人, jxm@cczu.edu.cn。

方法是水热合成法,其中包括碳载体前驱体的制备以及负载在碳上的 MoS<sub>2</sub> 前驱体<sup>[14-15]</sup>,但是整个合成过程比较复杂,并且水解速率难以控制。

笔者通过一步法无水条件成功合成了碳负载 MoS<sub>2</sub> 催化剂。通过合成的碳负载 MoS<sub>2</sub> 催化剂与商业 MoS<sub>2</sub> 催化剂的加氢脱硫活性对比,研究碳载体对催化剂活性以及产物选择性的影响。

## 1 实验部分

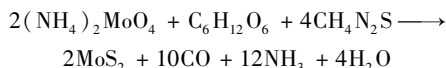
### 1.1 主要试剂与仪器

试剂:葡萄糖,江苏强盛功能股份有限公司生产;尿素、硫脲,上海凌峰化学试剂有限公司生产;四水合钼酸铵(Aladdin);所有试剂均为分析纯。

仪器:荧光定硫仪(RPP-2000S型);X射线衍射仪(D/max 2500 PC型,日本理学生产);透射电子显微镜(JEM-2100型,日本电子株式会社生产)。

### 1.2 催化剂的制备

一步法无水条件制备碳负载 MoS<sub>2</sub>,首先称取一定比例的葡萄糖、尿素并混合均匀,然后用电热套于120℃持续加热,待混合物熔融至澄清透明后再加入硫脲和四水合钼酸铵前驱体,搅拌混合均匀至均相溶液。然后倒入水热釜中,放入250℃的烘箱中溶剂热反应48 h,此时前驱体将均匀地分散在碳中。将溶剂热后所得的高度分散在无定型碳上的前驱体通过研磨得到细小的粉末颗粒,最后通过5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下在管式炉中500℃加热4 h,得到碳负载的 MoS<sub>2</sub> 样品。其反应式为:



### 1.3 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 表征在 Rigaku D/MAX 2500/PC X 射线衍射仪上进行,Cu K $\alpha$  辐射源,波长为 0.154 06 nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA。TEM 采用日本 JEOL 2100 透射电镜测试。

### 1.4 催化剂的活性评价

十二硫醇的加氢脱硫反应在高压催化反应釜中进行。采用 1 000  $\mu\text{g/g}$  的十二硫醇十四烷溶液为模型反应物。反应温度为 180 ~ 200℃,反应压力为 3 MPa。通过十二硫醇溶液进行加氢脱硫催化性能测试来评价催化剂活性。称取 0.1 g 碳负载的 MoS<sub>2</sub> 催化剂加入 40 mL 1 mg/L 的十二硫醇十四烷溶液中。在 3 MPa 的氢气气氛下,10℃/min 升温到 200℃并且在快速搅拌的条件下进行反应。达到温度后,开始反应,每小时取样 1 次,离心去除催化剂,

最后用荧光定硫仪定硫来检测其转化率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 物相分析

通过 XRD 表征所制备的碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 样品,结果如图 1 所示。从图 1 可知,2 $\theta$  = 33.0、58.9、69.8°与硫化钼的(100)、(110)、(201)晶面对应。在 2 $\theta$  = 40.0°出现的肩峰可以与硫化钼的(103)晶面对应。在 2 $\theta$  = 25.1°这个位置有 1 个很弱的峰,该峰与碳峰上的(002)晶面对应。由于该催化剂是在 500℃ 条件下热处理,因此,碳是无定形的。(002)峰的削弱表明制备的 MoS<sub>2</sub> 有单层片状结构。另外,在 2 $\theta$  = 10°和 16°附近有 2 个新的衍射峰。根据先前的报道,这 2 个峰既不是 MoS<sub>2</sub> 的也不是碳的,分别归因于 MoS<sub>2</sub> 层与碳层之间的间距和碳中相邻 MoS<sub>2</sub> 的间距。

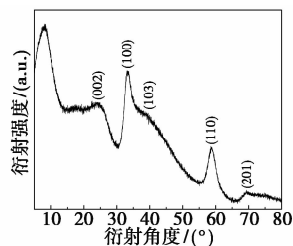
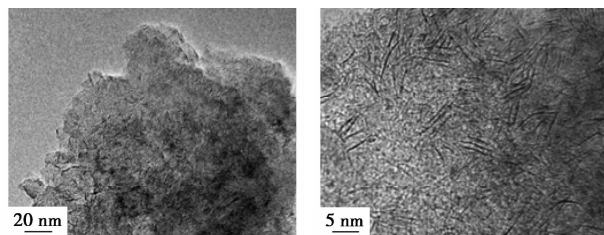


图 1 碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 样品的 XRD 图

### 2.2 TEM 表征

碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 的 TEM 和 HRTEM 图如图 2 所示。



(a) TEM 照片

(b) HRTEM 照片

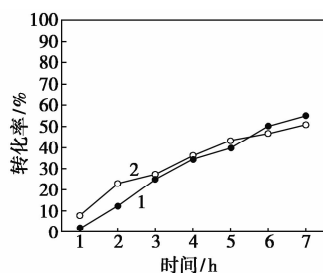
图 2 碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 样品的 TEM 图和 HRTEM 图

从图 2 中可以看到,层状的 MoS<sub>2</sub> 均匀地分散在无定型碳中。由图 2(b) 可以看出,MoS<sub>2</sub> 的厚度约为 1 nm 左右。

### 2.3 催化剂的活性评价结果

商品 MoS<sub>2</sub> 和碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 的催化反应性能如图 3 所示。

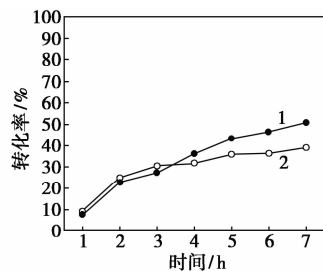
由图 3 可以看出,前 2 h,碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 催化剂对十二硫醇的转化率为 24%,而商品 MoS<sub>2</sub> 对

1—商品 MoS<sub>2</sub>; 2—碳负载 23% MoS<sub>2</sub>图3 商品 MoS<sub>2</sub> 和碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 样品

对十二硫醇的加氢脱硫的转化率

十二硫醇的转化率只有 12%。7 h 后, 商品 MoS<sub>2</sub> 和碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 催化剂对十二硫醇的加氢脱硫催化活性相同。碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 催化剂的反应速率为  $6.63 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ , 比商业硫化钼的反应速率 ( $7.29 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ ) 高出 1 个数量级。结果表明, 无水体系制备的 MoS<sub>2</sub> 在碳载体表面有更好的分散性, 因此导致了活性的提高。

碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 样品和反应 1 次后再次活化的催化剂对十二硫醇的加氢脱硫转化率如图 4 所示。由图 4 可以看出, 制备的碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 催化剂比商业 MoS<sub>2</sub> 催化剂的循环利用稳定性更高。同时, 再次活化的碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 催化剂的活性有一定的下降, 由 51% 下降到 40%。对十二硫醇转化率的小幅度下降主要是由于碳表面的 MoS<sub>2</sub> 的聚集和流失。

1—碳负载 23% MoS<sub>2</sub>; 2—反应 1 次后的碳负载 23% MoS<sub>2</sub>图4 碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 样品和反应 1 次后再次活化的催化剂对十二硫醇的加氢脱硫转化率

### 3 结论

以葡萄糖、尿素、硫脲、钼酸铵为前驱体, 通过一步法无水体系反应成功合成了碳负载 MoS<sub>2</sub> 催化剂。MoS<sub>2</sub> 是以单层片状结构均匀地分散在无定型的碳上。碳负载 23% MoS<sub>2</sub> 催化剂的加氢脱硫速率为  $6.63 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ , 比商品的 MoS<sub>2</sub> ( $7.29 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ ) 高出 1 个数量级。制备的碳负载

23% MoS<sub>2</sub> 有较高的循环稳定性。结果表明, 无水反应体系合成的 MoS<sub>2</sub> 在碳表面有更好的分散性。

### 参考文献

- [1] Babich I V, Moulijn J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review[J]. Fuel, 2003, 82: 607-31.
- [2] Pecoraro T A, Chianelli R R. Hydrodesulfurization catalysis by transition-metal sulfides[J]. J Catal, 1981, 67: 430-45.
- [3] 胡坤宏, 沃恒洲, 韩效钊, 等. 纳米二硫化钼制备现状与发展趋势[J]. 现代化工, 2003, 23(8): 14-21.
- [4] Gutiérrez O Y, Singh S, Schachtl E, et al. Effects of the support on the performance and promotion of (Ni) MoS<sub>2</sub> catalysts for simultaneous hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization [J]. ACS Catal, 2014, 4(5): 1487-99.
- [5] Mouli K C, Mohanty S, Hu Y, et al. Effect of hetero atom on dispersion of NiMo phase on M-SBA-15 (M = Zr, Ti, Ti-Zr) [J]. Catal Today, 2012, 207: 133-44.
- [6] Kumaran G M, Garg S, Soni K, et al. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts[J]. Appl Catal A, 2006, 305: 123-129.
- [7] Zhai Y L, Zhu Z J, Dong S J. Carbon-based nanostructures for advanced catalysis[J]. Chemcatchem, 2015, 7: 2806-2815.
- [8] Martín-Gullón A, Prado-Burguete C, Rodríguez-Reinoso F. Effect of carbon properties on the preparation and activity of carbon-supported molybdenum sulfide catalysts [J]. Carbon, 1993, 31: 1099-1105.
- [9] Xu K, Li Y F, Xu X W, et al. Single-walled carbon nanotubes supported Ni-Y as catalyst for ultra-deep hydrodesulfurization of gasoline and diesel[J]. Fuel, 2015, 160: 291-296.
- [10] Zhao C Y, Kong J H, Yao X Y, et al. Thin MoS<sub>2</sub> nanoflakes encapsulated in carbon nanofibers as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 6392-6398.
- [11] Zhou F, Xin S, Liang H W, et al. Carbon nanofibers decorated with molybdenum disulfide nanosheets: Synergistic lithium storage and enhanced electrochemical performance[J]. Angew Chem Int Ed, 2014, 53: 11552-11556.
- [12] Lu C X, Liu W W, Li H, et al. A binder-free CNT network MoS<sub>2</sub> composite as a high performance anode material in lithium ion batteries[J]. Chem Commun, 2014, 50: 3338-3340.
- [13] Wang J, Liu J L, Chao D L, et al. Self-assembly of honeycomb-like MoS<sub>2</sub> nanoarchitectures anchored into graphene foam for enhanced lithium-ion storage[J]. Adv Mater, 2014, 26: 7162-7169.
- [14] Xiang Q J, Yu J G, Jaroniec M. Synergistic effect of MoS<sub>2</sub> and graphene as cocatalysts for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(15): 6575-6578.
- [15] Chang K, Chen W X, Ma L, et al. Graphene-like MoS<sub>2</sub>/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries[J]. J Mater Chem, 2011, 21: 6251-6257. ■