

二维 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备及其在加氢脱氮中的应用

闵冰竹^{1,2}, 张 萌^{1,2}, 王兴宝^{1,2}, 李文英^{1,2}

(1. 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;

2. 太原理工大学 化学工程与技术学院, 山西 太原 030024)

摘要: 将我国高产量的煤焦油加工利用可以缓解能源紧张问题, 煤焦油加氢脱氮是煤焦油清洁高效利用的重要手段, 而此过程的关键在于高性能加氢脱氮催化剂的制备。针对普通的 Al_2O_3 易与负载的活性金属存在强相互作用而影响加氢性能的问题, 基于二维载体特殊的表面性能和层状结构, 以氧化石墨烯为结构导向剂, TiO_2 为改性剂, 对 Al_2O_3 进行改性, 制备了一种新型片层 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体材料。并采用共浸渍法在其上负载活性金属, 制备了系列 $\text{NiMoS/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。试验通过制备不同维数的载体材料, 探究了载体的结构对相应 NiMoS 催化剂加氢脱氮催化活性的影响。结果表明, 反应温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 反应釜中压力 3 MPa , 反应 4 h 时, 相比于三维负载型催化剂, 二维负载型 $\text{NiMoS/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂能够使喹啉的转化率由 94.2% 提升至 99.4% , 脱氮率由 0.6% 提升至 74.8% , 其中丙基环己烷和丙苯的收率分别为 58.4% 和 13.4% , 说明二维负载型 $\text{NiMoS/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较好的加氢脱氮性能。进一步分析载体及改性后催化剂的几何结构发现, 二维 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体存在多孔的片层结构, Lewis 酸比例高, 有利于 1,2,3,4-四氢喹啉的进一步加氢和十氢喹啉的开环, 从而生成脱氮产物丙基环己烷。 NiMoS 催化剂的比表面积大, MoS_2 在载体表面的分散度高, 团簇颗粒小, 金属-载体间相互作用较弱, 易被还原硫化生成更多的 NiMoS 活性相, 因而具备了更优的催化加氢脱氮性能。

关键词: 加氢脱氮; NiMoS 催化剂; 喹啉; 复合材料; 催化剂载体

中图分类号: TQ529 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)02-0133-09

Preparation of two-dimensional $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ support and its application in hydrodenitrification

MIN Bingzhu^{1,2}, ZHANG Meng^{1,2}, WANG Xingbao^{1,2}, LI Wenyong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Coal-based Energy, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Processing and utilization of high-yield coal tar in China can alleviate the energy shortage. Hydrodenitrogenation (HDN) of coal tar is a significant way to utilize coal tar in a clean and efficient manner, and the key is the preparation of high performance HDN catalyst. There is a strong interaction between traditional Al_2O_3 and supported active metals, which affects the hydrogenation performance. Based on the special surface properties and layered structure of the two-dimensional support, a novel support material was prepared by modifying Al_2O_3 with graphene oxide as structure director and TiO_2 as the modifier. A set of $\text{NiMoS/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by impregnation process and used in the quinoline HDN reaction. The effects of carrier dimensions on the structure of support and the catalytic performance of NiMoS catalysts for HDN were investigated. When HDN reaction was performed at $350\text{ }^\circ\text{C}$ and 3 MPa (H_2) for 4 h , compared with those of three-dimensional supported catalysts, the conversion rate of quinoline increased from 94.2% to 99.4% . The nitrogen removal efficiency of quinoline increased from 0.6% to 74.8% , the yields of propylcyclohexane and propylbenzene were 58.4% and 13.4% , respectively. The results indicate that the supported two-dimensional $\text{NiMoS/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

收稿日期: 2023-11-08; 策划编辑: 常明然; 责任编辑: 钱小静 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23110802

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (22038008); 中国神华煤制油化工有限公司科技创新资助项目 (MZYHG-2021-01)

作者简介: 闵冰竹 (1999—), 女, 安徽亳州人, 硕士研究生。E-mail: mbz17682972128@163.com

通讯作者: 王兴宝 (1985—), 男, 山西朔州人, 副教授, 博士。E-mail: wangxingbao@tyut.edu.cn

引用格式: 闵冰竹, 张萌, 王兴宝, 等. 二维 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备及其在加氢脱氮中的应用 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 133-141.

MIN Bingzhu, ZHANG Meng, WANG Xingbao, et al. Preparation of two-dimensional $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ support and its application in hydrodenitrification [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 133-141.



possesses better HDN performance. The geometrical structure of support and modified catalyst was further analyzed. It is found that two-dimensional $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ carrier exists porous lamellar structure, high proportion of Lewis acid, which is conducive to further hydrogenation of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and open-loop of decahydroquinoline. Thereby the denitrogenation product, propylcyclohexane is generated. The NiMoS catalyst supported by two-dimensional $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ exists large specific surface area, high dispersion of MoS_2 on the carrier surface, small cluster particles, weak metal-support interaction. And it is easily sulfurized to generate more active NiMoS phases, so it displays better catalytic HDN performance compared with the NiMoS catalyst supported by three-dimensional $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Key words: hydrodenitrogenation; NiMoS catalysts; quinoline; composites; catalyst support

0 引言

近年来,我国煤焦油年产量达2000万t以上^[1],而未经加工的煤焦油利用价值不大,直接用作燃油时会产生大量的氮氧化物。随着燃料油质量要求的日益苛刻,国VI标准油品要求油品中的氮氧化合物的排放限值为60 mg/km。加氢精制是实现煤焦油清洁化和轻质化的有效方法之一^[2]。

加氢技术的关键在于选用合适的催化剂。目前,工业中最常用的HDN催化剂是金属氧化物负载Ni促进的 MoS_2 双金属催化剂(NiMoS)^[3-4]。催化剂的加氢特性与载体的结构和性质密切相关,载体决定活性金属的分布,改变催化剂的表面状态和酸性性质,进而影响催化剂的催化性能^[5]。常规的NiMoS催化剂常以 Al_2O_3 为载体,由于其成本低、比表面积大且具有较高的稳定性。然而 Al_2O_3 易与负载的活性金属形成 Mo-O-Al 键,具有较强的金属-载体相互作用^[6],限制了活性金属的硫化,表现出相对较低的催化加氢活性^[7-8]。随着国家燃料油环保要求的提高,使用传统的NiMoS/ Al_2O_3 加氢催化剂制备燃料油已不能满足当前的要求,亟需开发更适于加氢脱氮(HDN)反应的高效催化剂。

为了减弱活性金属与载体间的相互作用,可以对 Al_2O_3 进行表面修饰以及改变结构。 TiO_2 具有易被还原和不易中毒的特点,AZIZI等^[9]研究了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的NiMo催化剂和 TiO_2 与粉末活性炭负载的NiMo催化剂的加氢性能,结果表明,以 TiO_2 为载体所制备的NiMoS催化剂同样具有较高的加氢活性。HUANG等^[10]合成了不同Ti/Al摩尔比的介孔 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合材料,并通过共浸渍法制备了相应的NiW负载加氢处理(HDT)催化剂,证明了Ti改性可以调节活性金属与载体之间的相互作用,促进更多NiWS活性相的形成。

近年来,2D层状材料由于相对于3D块状材料具有更好的催化稳定性和催化活性^[11],成为了催化领域的研究热点。徐凡^[12]通过简便的煅烧技术制备了磷掺杂的六方氮化硼(CNP),并将其作为非均相Pd催化剂的载体,制备出负载型催化剂Pd/CNP。

结果表明其在苯乙烯加氢反应中具有良好的催化性能。LEI等^[13]利用改良的蒸发诱导自组装(EISA)法制备了类石墨烯 CeO_2 纳米片(NS- CeO_2)作载体,将Pd团簇负载其上,得到了Pd/NS- CeO_2 催化剂。在芳香硝基化合物加氢试验中验证了Pd/NS- CeO_2 催化剂优异的催化性能。与常规载体相比,2D材料的比表面积较大、缺陷位较多,作为载体用于催化加氢反应中,可以提供更多的催化活性位点^[14-15]。DELGADO等^[16]研究发现,具有二维排列孔道的 Al_2O_3 载体具有更大的表面积来分散Mo和Ni,负载其上的NiMoS₂具有更高的催化活性,但该研究仅对介孔结构 Al_2O_3 负载的NiMoS₂催化剂的加氢脱硫性能进行了考察。

综上,二维材料及 TiO_2 载体在催化加氢领域具有较好的发展前景。笔者制备了一种新型二维载体材料 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,并将其应用于喹啉加氢脱氮反应的研究。通过比较浸渍法和溶胶-凝胶法制备的不同维度的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的结构差异,探究了二维 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体对于催化剂比表面积、活性金属分散度、电子结构以及加氢脱氮性能的影响。通过制备片层结构的载体来增加催化剂的比表面积,通过掺杂 TiO_2 降低金属-载体的相互作用,促进活性相的生成,提高喹啉的转化率和脱氮率。

1 试验

1.1 载体及催化剂的制备

1.1.1 二维 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备

二维负载型 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备:以100 mL无水乙醇作溶剂,将0.4 g氧化石墨烯(GO,采用改进的Hummers法制备^[17])超声1 h。缓慢加入溶解0.26 g异丙醇铝的乙醇溶液,持续搅拌24 h。将混合物在烘箱中40℃干燥10 h,然后升温到60℃干燥10 h,转移到80℃真空干燥箱中6 h。干燥后的固体样品转移到马弗炉中,升温至550℃后焙烧8 h,得到的复合氧化物命名为 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2D}$ 。将0.14 g的钛酸丁酯溶解于无水乙醇中作浸渍液,然后加入上述制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2D}$,持续搅拌12 h以上,再在120℃烘箱中干燥12 h,550℃下焙烧8 h,得到

TiO₂-Al₂O₃ 载体, 记为 TA-2Ds。

二维体相型 TiO₂-Al₂O₃ 载体的制备: 在适量超声分散后的 GO 的无水乙醇溶液中加入固定计量比的钛酸丁酯和异丙醇铝的稀乙醇溶液, 以上制备过程均满足 GO 的质量与钛酸丁酯和异丙醇铝的总质量比为 1:1, TiO₂ 和 Al₂O₃ 的质量比为 1:4^[18-19]。混合溶液按照相同步骤搅拌、干燥、焙烧。得到的载体命名为 TA-2Db。

1.1.2 不同 TiO₂-Al₂O₃ 载体负载的 NiMo 催化剂的制备

采用共浸渍法制备负载型 NiMo/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂, 其中, MoO₃ 的负载量为 15%, Ni/(Ni+Mo) 的原子比为 0.3。准确称量 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶于一定量的去离子水, 待完全溶解后分别加入称量后的载体 TA-2Db 和 TA-2Ds, 室温下持续搅拌 12 h 以上。将得到的固体产物在 120 °C 下干燥 12 h, 然后转移至马弗炉在 550 °C 的条件下焙烧 4 h。所制备的催化剂分别命名为 NiMo/TA-2Db 和 NiMo/TA-2Ds。为了比较二维材料与三维材料的性能差异, 在不加入氧化石墨烯的情况下制备了相应的三维体相型载体和三维负载型载体及催化剂, 其余制备方法同二维材料, 分别命名为 TA-3Db 和 TA-3Ds、NiMo/TA-3Db 和 NiMo/TA-3Ds。

1.2 TiO₂-Al₂O₃ 载体和催化剂的表征

采用 X-射线衍射仪, 分析载体和催化剂的晶相结构。载体和催化剂的比表面积及孔径分布在美国康塔公司 Quantachrome iQ Autosorb-1 物理吸附仪上测定分析。载体和催化剂的还原性能在美国 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪上通过氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 测得。采用德国 Bruker 公司的傅里叶红外光谱仪 TENSOR 27 进行吡啶红外 (Py-IR) 测试, 分析载体的酸性, 扫描范围为 600~4 000 cm⁻¹。采用 JSM-7500F 冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 FEI Talos F200x 透射电子显微镜 (TEM) 观察载体和催化剂的形貌。采用岛津 Kratos X-射线光电子能谱仪 (XPS) 测试硫化后的各催化剂表面金属价态。

1.3 催化剂评价及产物分析方法

选择喹啉作为 HDN 反应的模型化合物, 在高压反应釜中评价催化剂的活性。活性评价的反应原料由 0.46% 的喹啉 (500×10⁻⁶ N), 正癸烷 (内标, 0.5 mg/mL) 和环己烷 (溶剂) 组成。催化剂装填量为 0.2 g, 粒径在 0.45~0.84 mm。先将催化剂在微型反应管式炉中于 350 °C 硫化 4 h, 降至室温后取出。反应釜安装完毕后连接循环冷却水。充入

2 MPa 的 N₂, 排出釜内空气, 再充入 2 MPa 的 H₂ 然后排出, 反复 3 次置换出釜中的 N₂。然后充入 3 MPa 的 H₂, 调节搅拌速度至 400 r/min, 设置程序为 5 °C/min 升温至 350 °C, 氢初压为 3 MPa, 反应 4 h。每隔 1 h 取一次产物。采用 GC×GC-MS-QP2020 全二维气质联用仪分析喹啉 HDN 反应产物。喹啉的转化率、各产物的选择性以及反应脱氮率计算方法如式 (1) 和式 (2) 所示。

喹啉的转化率 X_Q 计算公式为

$$X_Q = \frac{C_Q^0 - C_Q}{C_Q^0} \times 100\% \quad (1)$$

各加氢产物的选择性 S_i 计算公式为

$$S_i = \frac{C_i}{C_Q^0 - C_Q} \times 100\% \quad (2)$$

喹啉的脱氮率 X_{H_{DN}} 计算公式为

$$X_{H_{DN}} = \frac{C_Q^0 - \sum C_N}{C_Q^0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: C_Q⁰ 和 C_Q 分别为反应物喹啉的初始浓度和反应后剩余浓度, mol/cm³; C_i 分别为丙苯 (PB)、丙基环己烷 (PCH)、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) 的浓度, mol/cm³; C_N 为喹啉加氢产物中含氮化合物的浓度, mol/cm³。

2 结果与讨论

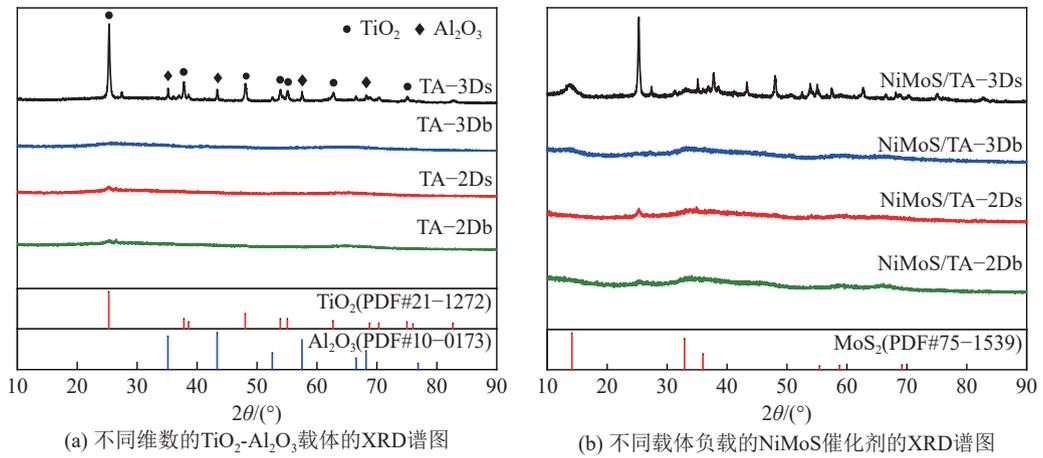
2.1 载体及催化剂的结构表征

2.1.1 载体及催化剂的晶相

为探究催化剂活性改变的原因, 分析了载体及催化剂的晶相结构, 结果如图 1 所示。由图 1a 可见, 在体相型和负载型二维载体上均未检测到明显的衍射峰, 说明制备的二维载体的结晶度很低, 为无定形结构。负载型三维载体的 XRD 谱图出现明显的归属于 TiO₂ 的特征衍射峰, 说明 TiO₂ 没有均匀分散在 Al₂O₃ 上, 而是形成了团簇粒子。体相型三维载体没有衍射峰, 这与 TiO₂ 的掺入方式有关, 采用溶胶-凝胶法掺杂 Ti, 会使复合物中的 Ti 与 Al 存在强相互作用, 容易形成无定形结构的 TiAlO_x^[20]。由图 1b 可见, 在 4 种催化剂上均检测到归属于 MoS₂ (002)、(100) 和 (110) 晶面的衍射峰。相比于二维载体负载的 NiMoS 催化剂, 三维载体负载的 NiMoS 催化剂的 MoS₂ 衍射峰的信号强度相对较高, 表明三维载体负载的 NiMoS 催化剂中的 MoS₂ 板的堆积数较高, 分散度相对较低。

2.1.2 载体及催化剂的结构特征

图 2 为不同 TiO₂-Al₂O₃ 载体及催化剂的 N₂ 吸

图1 不同TiO₂-Al₂O₃载体和对应催化剂的XRD谱图Fig. 1 XRD patterns of different TiO₂-Al₂O₃ supports and corresponding NiMoS catalysts

附-脱附等温线, 图2观察到不同NiMo催化剂的N₂物理吸脱附等温线均具有回滞环, 说明催化剂中存在介孔结构。载体和催化剂的比表面积和平均孔径、孔容见表1。相比于TA-3Ds, TA-2Ds的比表面积和孔容分别增大了233.4 m²/g, 0.4 cm³/g。NiMo催化剂的比表面积和总孔容相较于相应载体有所下降, 这可能是由于活性金属堵塞了载体的部分孔道, 但二维载体负载的NiMo催化剂的表面积仍大于三维载体负载的NiMo催化剂。总体来说, 不同载体和催化剂的平均孔径和孔容相差不大, 但比表面积有所差异, 表明载体的维数主要影响载体和催化剂的比表面积, 对孔径和孔容无显著影响。

表1 不同TiO₂-Al₂O₃载体和对应催化剂的结构特征Table 1 Structural characteristics of various TiO₂-Al₂O₃ supports and corresponding catalysts

样品	比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	平均孔径/ nm	孔容/ (cm ³ · g ⁻¹)
TA-2Db	296.3	3.1	0.5
TA-2Ds	252.0	3.4	0.5
TA-3Db	187.7	3.4	0.2
TA-3Ds	18.6	3.4	0.1
NiMo/TA-2Db	184.1	3.4	0.3
NiMo/TA-2Ds	217.7	4.3	0.4
NiMo/TA-3Db	118.9	3.4	0.1
NiMo/TA-3Ds	12.7	3.4	0.1

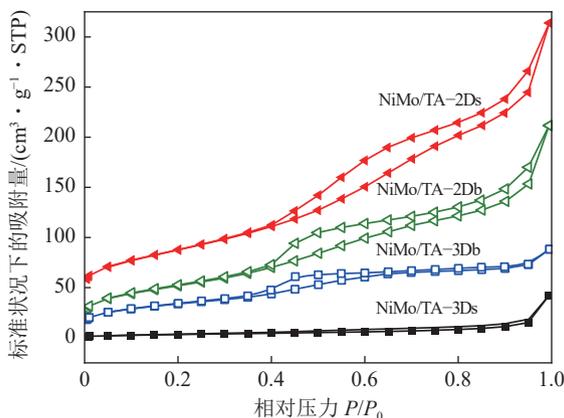
图2 不同NiMo/TiO₂-Al₂O₃催化剂的N₂吸脱附等温线

Fig. 2 Nitrogen physical adsorption - desorption isotherms of NiMo catalysts

2.1.3 载体及催化剂的微观形貌

图3为载体和催化剂的微观形貌。由图3可见, 载体的维数不同, 载体及相应催化剂的结构不同。负载型二维载体和催化剂呈现出类石墨烯的形貌, 具有一定量较薄的片层结构, 表明制备的二维载体和催化剂具有部分二维片状结构。负载型三维

载体和催化剂的SEM图呈现为块状结构。图3e能够更清晰地观察到TA-2Ds的层状多孔结构, 这种结构使其相较于三维TiO₂-Al₂O₃具有较大的比表面积, 有利于化学反应的进行^[11]。在图3f中发现一种层间距为0.6 nm MoS₂片晶, 表明在负载型二维催化剂中存在MoS₂相。但在照片中未发现更多MoS₂片晶, 表明负载型二维催化剂中MoS₂相的分散度较高, 与XRD结果一致。

2.1.4 载体及催化剂的还原性

由图4可知, NiMo催化剂的还原曲线主要显示了2种H₂消耗峰, 一般低温还原峰归属于Mo⁶⁺到Mo⁴⁺的还原, 高温还原峰归属于Mo⁴⁺到Mo⁰的还原^[10,21]。还原峰的温度可以表示MSI的强弱。二维催化剂还原峰的温度均低于三维催化剂, 说明二维NiMo催化剂中的Mo更易被还原, 金属-载体之间的相互作用被削弱。此外, 高温还原峰可反映催化剂表面活性金属的分散度^[22-23]。2种维度的负载型催化剂NiMo/TA-2Ds和NiMo/TA-3Ds在

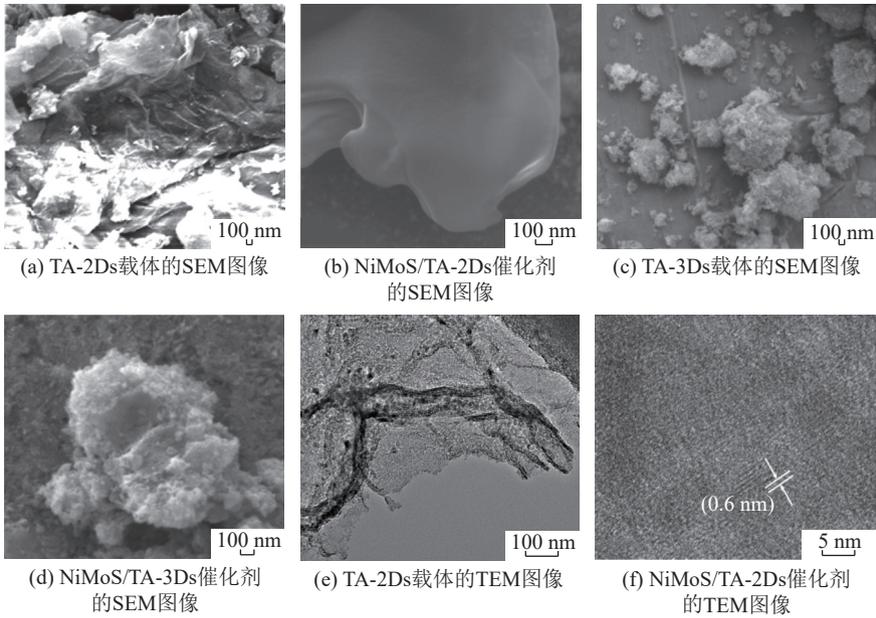


图 3 不同 TiO₂-Al₂O₃ 载体和 NiMoS 催化剂的 SEM 和 TEM 图像

Fig. 3 SEM images and TEM images of different TiO₂-Al₂O₃ supports and NiMoS catalysts

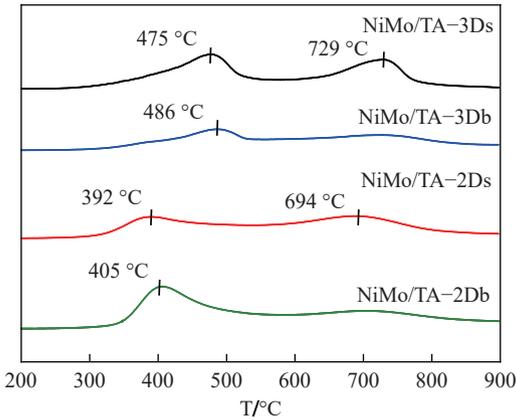


图 4 不同 NiMo 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig. 4 H₂-TPR profiles of various NiMo catalysts

高温处的还原峰面积较大, 说明 Mo 在这 2 种负载

型催化剂表面的分散度较高。但 NiMo/TA-3Ds 的还原温度较高, 活性金属难以被还原硫化。负载型二维催化剂的金属-载体相互作用较弱, 活性金属 Mo 的分散度较高, 因此, 在硫化过程中更易被还原, 生成 NiMoS 活性相。

2.1.5 载体的酸性分析

通过吡啶-红外光谱法, 在 150 和 300 °C 下测定分析载体表面的酸性, 如图 5 所示。载体表面有 2 个明显的吡啶分子脱附峰, 均归属于吡啶分子与 Lewis 酸作用的特征峰, 表明所有载体的表面只有 Lewis 酸, 没有 Brønsted 酸。根据图谱中 Lewis 酸特征峰的峰面积计算得到载体表面的 Lewis 酸量, 结果见表 2。脱附温度为 150 °C 时, TA-2Ds 和 TA-2Db 表面的 Lewis 酸量较多, 这与载体的二维结构

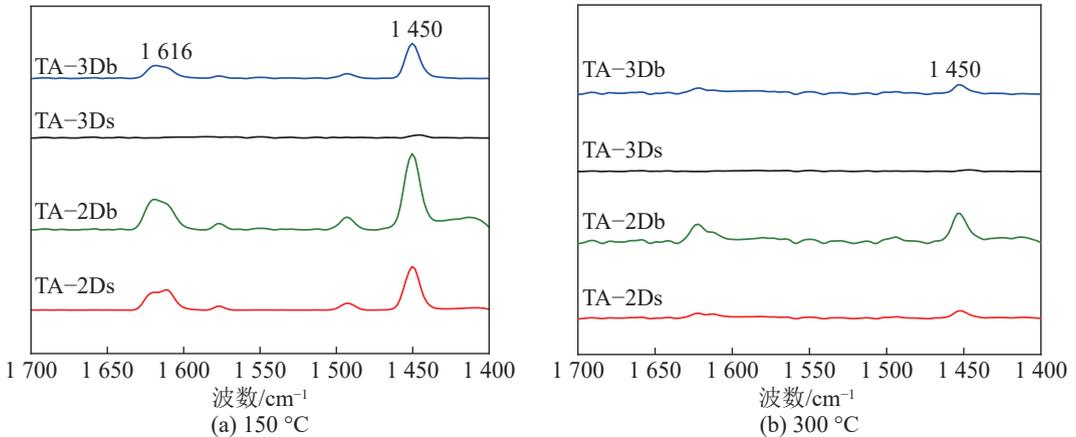


图 5 不同 TiO₂-Al₂O₃ 载体的吡啶红外表征图谱

Fig. 5 Pyridine infrared spectra of various TiO₂-Al₂O₃ supports

表2 不同 TiO₂-Al₂O₃ 载体的酸量Table 2 Acidities amounts of different TiO₂-Al₂O₃ supports

样品	Lewis酸酸量	
	(150 °C)/(mmol·g ⁻¹)	(300 °C)/(mmol·g ⁻¹)
TA-2Db	1.7×10 ⁻¹	5.5×10 ⁻²
TA-2Ds	8.5×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²
TA-3Db	6.8×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²
TA-3Ds	0.6×10 ⁻²	0.3×10 ⁻²

有关,因为二维材料具有丰富的缺陷位点^[24],有利于Lewis酸位点的形成。脱附温度为300 °C时,载体的酸性位点数量显著下降,说明样品表面主要为中等强度的Lewis酸^[25]。载体的酸性对HDN反应具有重要影响,较高的Lewis酸比例和中强酸量有利于提高催化剂的HDN性能^[26-27]。

2.1.6 催化剂的表面化学状态

NiMoS催化剂的Mo 3d电子XPS谱图如图6a所示。结合能229.1和232.3 eV处的峰位分别对应于MoS₂中Mo⁴⁺的Mo 3d_{5/2}和3d_{3/2}的特征峰,结合能230.4和234.0 eV处的峰位分别对应于MoO_xS_y中Mo⁵⁺的3d_{5/2}和3d_{3/2}的特征峰,结合能233.0和235.5 eV处的峰位分别对应于Mo⁶⁺的Mo 3d_{5/2}和3d_{3/2}

的特征峰,而226.4 eV处的振动峰对应于S²⁻ 2s^[28-29]。NiMoS催化剂的活性与MoS₂有关,Mo⁴⁺振动峰的峰强度较高,则催化剂的加氢活性位较多^[28]。二维载体负载的NiMoS催化剂中的Mo⁴⁺所占比例较大,其中负载型二维催化剂NiMoS/TA-2Ds的Mo⁴⁺所占比例最大,达到55.5%。

图6b为NiMoS催化剂中Ni 2p电子的XPS谱图,结合能(853.9 ± 0.2)、(856.3 ± 0.2)、(858.3 ± 0.2) eV处的振动峰分别对应于NiS_x、Ni-Mo-S、Ni²⁺的Ni 2p_{3/2}, (862.1 ± 0.2) eV附近的峰值归属于Ni²⁺的卫星振动峰。相应地在高结合能处出现4个属于Ni 2p_{1/2}的振动峰^[29-30]。催化剂表面Ni的硫化度S(Ni)计算公式如下:

$$S(\text{Ni}) = \frac{S(\text{NiS}_x) + S(\text{NiMoS})}{S(\text{NiS}_x) + S(\text{NiMoS}) + S(\text{Ni}^{2+})} \quad (4)$$

对于NiMoS催化剂而言,其表面的活性起着主导作用。在二维催化剂中,NiMoS相所占的比例较大,在NiMoS/TA-2Ds为40.4%,在NiMoS/TA-2Db上为41.8%。由图6载体表面各硫化物的比例计算可得,负载型二维催化剂表面金属Ni的硫化度最大,为88.0%。表明以二维材料作为载体时,金属-载体的相互作用弱,活性金属易被还原硫化,提高了催化剂表面Ni的硫化度,二维材料较

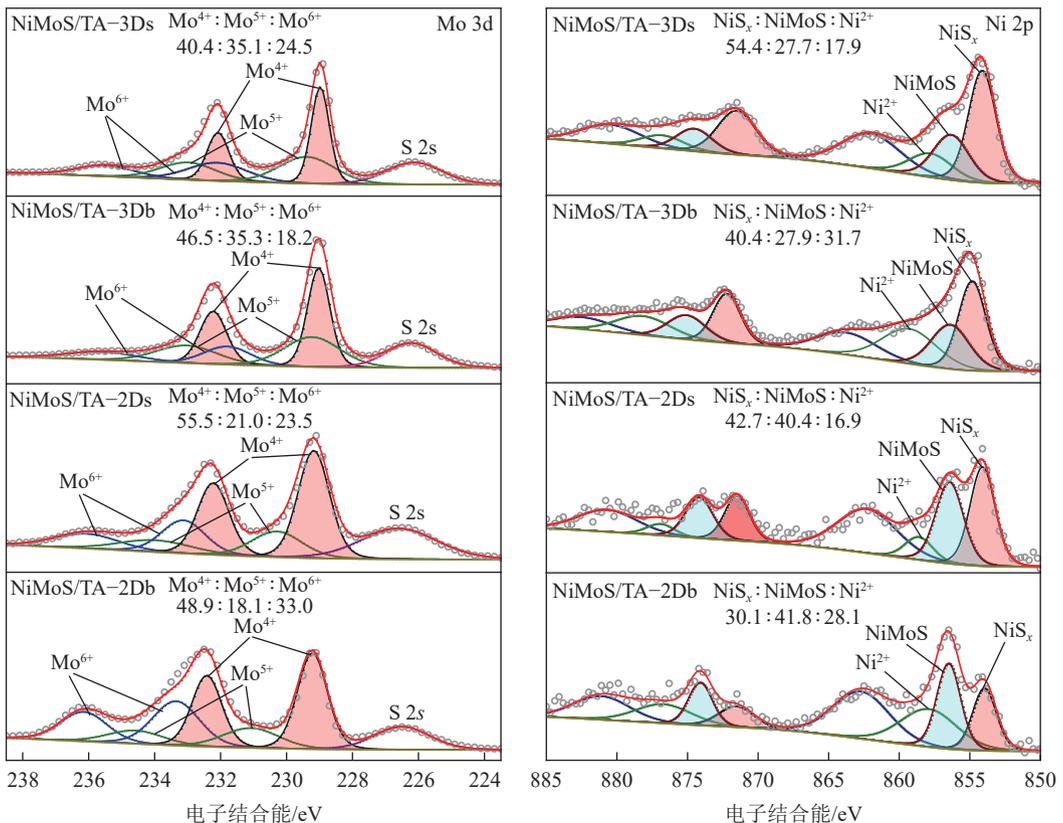


图6 不同 NiMoS 催化剂的 Mo 3d 电子和 Ni 2p 电子 XPS 谱图

Fig. 6 XPS signals for Mo 3d electrons and Ni 2p electrons of various NiMoS catalysts

大的比表面积也有利于形成更多的 NiMoS 活性相。

2.2 不同 NiMoS 催化剂的 HDN 性能评价

不同 NiMoS 催化剂的喹啉 HDN 性能评价结果见表 3。负载型二维催化剂 NiMo/TA-2Ds 上 PCH 和 PB 的收率最高, 为 58.4% 和 13.4%, 其次是体相型二维催化剂 NiMo/TA-2Db (11.7% 和 44.6%), 说明喹啉在二维材料负载的 NiMoS 催化剂上的反应产物主要为脱氮产物。NiMoS/TA-3Db 比 NiMoS/TA-3Ds 的脱氮产率高, 是由于在一定 Lewis 酸存在时, 其比表面积较大, 有利于生成 NiMoS 活性相。喹啉在 NiMoS/TA-2Ds 上的脱氮率最高, 是因为层状结

构的负载型二维载体拥有较大的比表面积, 有利于活性金属的负载和反应物的吸附。同时, 在负载型二维催化剂中, 表面的活性金属分散度高, 且与 TiO₂-Al₂O₃ 载体之间的相互作用较弱, 易被还原硫化生成更多的 NiMoS 活性相。此外, 负载型二维载体丰富的 Lewis 酸位点有利于 DHQ 的 C-N 键断裂, 从而生成脱氮产物 PCH^[31], 因此, 负载型二维催化剂表现出很高的 HDN 活性。NiMoS/TA-2Ds 催化剂与其他学者的喹啉 HDN 催化剂活性对比见表 4, 发现本文提出的 NiMoS/TA-2Ds 催化剂的喹啉 HDN 性能较好。

表 3 不同 NiMoS 催化剂在 350 °C, 3 MPa 下催化喹啉 HDN 中的性能

Table 3 Performance of quinoline hydrodenitrogenation on different NiMoS catalysts at 350 °C and 3 MPa

催化剂	产物收率/%						转化率X _Q /%	脱氮率X _{HDN} /%
	14-THQ	58-THQ	DHQ	OPA	PB	PCH		
NiMoS/TA-3Ds	78.1	8.9	5.6	1.1	0.5	0.04	94.2	0.6
NiMoS/TA-3Db	67.8	14.1	6.1	2.6	2.0	3.23	95.8	4.9
NiMoS/TA-2Ds	11.2	7.6	3.8	5.0	13.4	58.4	99.4	74.8
NiMoS/TA-2Db	17.7	13.2	7.2	5.0	11.7	44.6	99.4	41.8

表 4 NiMoS/TA-2Ds 催化剂的喹啉 HDN 活性与其他文献工作的比较

Table 4 Contrast of the catalytic activity of NiMoS/TA-2Ds with the other literature work in the quinoline hydrodenitrogenation

催化剂	反应温度/°C	反应压力/MPa	反应时间/h	转化率X _Q /%	脱氮率X _{HDN} /%	文献
NiMoS/TA-2Ds	350	3	4	99.4	74.8	本文
NiMoW/Beta-KIT-5-3	360	4	—	>99.0	55.5	[32]
Ni ₂ P	360	4	—	99.3	8.6	[33]
Ni ₂ P/Beta@SBA-16-2	380	4	—	>99.0	64.3	[34]
NiMo/γ-Al ₂ O ₃	350	2	4	96.9	23.6	[35]

3 结 论

(1) 以氧化石墨烯为结构导向剂, 以 TiO₂ 为改性剂, 采用浸渍法制备的二维负载型 NiMoS/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂表现出了良好的喹啉 HDN 性能。在反应温度 350 °C, 反应压力 3 MPa 的条件下, 脱氮产物中 PCH 和 PB 的收率分别为 58.4% 和 13.4%, 脱氮率达到了 74.8%。

(2) 由二维 TiO₂-Al₂O₃ 复合载体及二维 NiMoS/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的结构表征, 发现二维 TiO₂-Al₂O₃ 复合载体的比表面积大, 具有多孔的片层结构, Lewis 酸比例高。MoS₂ 在载体表面的分散度高, 团簇颗粒小, 金属-载体间相互作用较弱。

(3) 相比于 NiMoS/TA-3Ds, NiMoS/TA-2Ds

使喹啉 HDN 反应的转化率从 94.2% 提高到了 99.4%, 脱氮率从 0.6% 提高到了 74.8%。这是由于 NiMo/TA-2Ds 中二维载体的特殊结构降低了金属-载体之间的作用, 表面的 NiMo 容易被 H₂S 还原生成更多的 NiMoS 催化活性相。此外, 负载型二维载体丰富的 Lewis 酸位点有利于 14-THQ 的进一步加氢和 DHQ 的开环, 从而生成脱氮产物 PCH, 因此, 负载型二维催化剂表现出很高的 HDN 活性。

参考文献 (References):

[1] 闫厚春, 范雯阳, 崔鹏, 等. 中低温煤焦油的加工利用现状 [J]. 应用化工, 2019, 48(8): 1904-1907.

YAN Houchun, FAN Wenyang, CUI Peng, et al. Current status of processing and utilization of medium and low temperature coal

- tar[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(8): 1904–1907.
- [2] 崔豫泓. 我国煤焦油加氢技术研究现状及展望 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2021(7): 58–61.
CUI Yuhong. The development and prospect of the technology of coal tar hydrogenation in China[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2021(7): 58–61.
- [3] TANIMU A, ALHOOSHANI K. Advanced hydrodesulfurization catalysts: A review of design and synthesis[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(4): 2810–2838.
- [4] 刘娟, 李文英, 冯杰, 等. Ni 对 MoS_2 基催化剂活性相及加氢脱氮脱硫性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2021, 49(10): 1513–1521.
LIU Juan, LI Wenyong, FENG Jie, et al. Influence of Ni on the active phase and hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization activities of MoS_2 catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(10): 1513–1521.
- [5] 薛怡凡, 宋云彩, 冯杰, 等. 煤基液体燃料加氢脱氮催化剂的研究动态 [J]. 化工进展, 2021, 40(z2): 176–184.
XUE Yifan, SONG Yuncai, FENG Jie, et al. Research and development on coal-based liquid oilhydrodenitrogenation catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(z2): 176–184.
- [6] YANG Y X, OCHOA-HERNÁNDEZ C, DE LA PEÑA O'SHEA V A, et al. Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 145: 91–100.
- [7] RANA M S, ANCHEYTA J, MAITY S K, et al. Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO_2 incorporation in Al_2O_3 [J]. *Catalysis Today*, 2005, 109(1-4): 61–68.
- [8] COSTA D, ARROUVEL C, BREYSSE M, et al. Edge wetting effects of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and anatase- TiO_2 supports by MoS_2 and CoMoS active phases: A DFT study[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 246(2): 325–343.
- [9] AZIZI N, ALI S A, ALHOOSHANI K, et al. Hydrotreating of light cycle oil over NiMo and CoMo catalysts with different supports[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 109: 172–178.
- [10] HUANG W B, ZHOU Y S, WEI Q, et al. Synthesis of mesoporous $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites supported NiW hydrotreating catalysts and their superior catalytic performance for heavy oil hydrodenitrogenation[J]. *Fuel*, 2022, 319: 123802.
- [11] 杨晨, 高风雨, 唐晓龙, 等. 二维材料的合成方法及在催化领域应用的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(13): 13005–13016.
YANG Chen, GAO Fengyu, TANG Xiaolong, et al. Review on the synthesis techniques of two-dimensional materials and their application in the field of catalysis[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(13): 13005–13016.
- [12] 徐凡. 二维材料作为钯催化剂载体的优化及加氢催化应用 [D]. 长沙: 中南大学, 2022.
- [13] LEI L J, WU Z W, LIU H, et al. A facile method for the synthesis of graphene-like 2D metal oxides and their excellent catalytic application in the hydrogenation of nitroarenes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(21): 9948–9961.
- [14] SAMBYAL S, SHARMA R, MANDYAL P, et al. Advancement in two-dimensional carbonaceous nanomaterials for photocatalytic water detoxification and energy conversion[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109517.
- [15] ZHENG A D, WANG D E, WANG L, et al. Highly efficient MoS_2 nanocatalysts for slurry-phase hydrogenation of unconventional feedstocks into fuels[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(3): 2590–2601.
- [16] DELGADO A D, ALVAREZ-CONTRERAS L, BELTRÁN K A, et al. Comparison of three-dimensional versus two-dimensional structure of mesoporous alumina as support of (Ni)Mo S_2 catalysts for HDS[J]. *Catalysis Today*, 2021, 360: 165–175.
- [17] 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 Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22): 12203–12209.
- [18] 宋华, 郭云涛, 李锋, 等. $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及其加氢脱硫、脱氮性能 [J]. 物理化学学报, 2010, 26(9): 2461–2467.
SONG Hua, GUO Yuntao, LI Feng, et al. Preparation, hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of a $\text{Ni}_2\text{P/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(9): 2461–2467.
- [19] ZHANG P F, MU F J, ZHOU Y S, et al. Synthesis of highly ordered $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ and catalytic performance of its supported NiMo for HDS of 4, 6-dimethyldibenzothiophene[J]. *Catalysis Today*, 2023, 423: 112716.
- [20] 游庆祥. 介孔钛铝复合氧化物的制备及其加氢性能研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2018.
- [21] ALSALME 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.
- [22] 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.
- [23] LIU B, LIU L, CHAI Y M, et al. Effect of sulfiding conditions on the hydrodesulfurization performance of the ex-situ presulfided $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Fuel*, 2018, 234: 1144–1153.
- [24] 徐志平. 二维材料中的缺陷及其拓扑、几何效应 [J]. 科学通报, 2016, 61(4): 501–510.
XU Zhiping. Defects in two-dimensional materials: Topological and geometrical effects[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2016, 61(4): 501–510.
- [25] LIU J, LI W Y, FENG J, et al. Effects of Fe species on promoting the dibenzothiophene hydrodesulfurization over the Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2021, 371: 247–257.
- [26] VÁZQUEZ-GARRIDO I, LÓPEZ-BENÍTEZ A, BERHAULT G, et al. Effect of support on the acidity of NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and NiMo/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and on the resulting competitive hydrodesulfurization/hydrodenitrogenation reactions[J]. *Fuel*, 2019, 236: 55–64.
- [27] 魏强, 周亚松, 温世昌, 等. 磷改性对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合氧化物性质的影响 [J]. 石油学报(石油加工), 2009, 25(2): 162–166.

- WEI Qiang, ZHOU Yasong, WEN Shichang, et al. Effects of phosphorus modification on the properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composite oxides[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2009, 25(2): 162–166.
- [28] MENG Q, DUAN A J, CHI K B, et al. Synthesis of titanium modified three-dimensional KIT-5 mesoporous support and its application of the quinoline hydrodenitrogenation[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(6): 5518–5528.
- [29] ZHOU W W, ZHOU A N, ZHANG Y T, et al. Hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over NiMo supported on Ga-modified Y zeolites catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 374: 345–359.
- [30] LIU Z W, HAN W, HU D W, et al. Effects of Ni- Al_2O_3 interaction on NiMo/ Al_2O_3 hydrodesulfurization catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 387: 62–72.
- [31] LI G C, LIU Y Q, TANG Z, et al. Effects of rehydration of alumina on its structural properties, surface acidity, and HDN activity of quinoline[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 437: 79–89.
- [32] MENG Q, WANG A C, LIU C, et al. Preparation of Beta-KIT-5 composite material supported ternary metal catalyst and its hydrodenitrogenation performance of quinoline[J]. *Fuel*, 2022, 326: 125084.
- [33] 李岩, 于海涛, 徐睿, 等. 等离子体法低价磷源制备 Ni2P 及催化性能 [J]. *化学工程*, 2022, 50(12): 17–21, 37.
- LI Yan, YU Haitao, XU Rui, et al. Preparation of Ni2P by hydrogen plasma reduction for low valence of phosphide source and its catalytic performance[J]. *Chemical Engineering (China)*, 2022, 50(12): 17–21, 37.
- [34] GONG H Z, ZHUANG Y, ZHANG X, et al. Ni2P/Beta@SBA-16 core-shell catalyst with tunable shell thickness for the hydrodenitrogenation of quinoline[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122574.
- [35] TU C Y, LIU S Z, LIU C W, et al. Single-pot synthesis of NiMo- Al_2O_3 catalyst for quinoline hydrodenitrogenation[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(2): 1120–1128.