

# 环己二胺四乙酸对 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 加氢脱硫活性的促进作用

李彦鹏, 张婷婷, 刘大鹏, 刘 宾, 柴永明, 刘晨光

(中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东青岛 266580)

**摘要:**以二苯并噻吩(DBT)为加氢脱硫(HDS)反应模型化合物,研究有机配体环己二胺四乙酸(CyDTA)对 NiMo 催化剂 HDS 活性的促进效果,考察不同 Mo 与有机配体物质的量比以及热处理温度等因素对催化剂 HDS 活性的影响,以 TEM、XPS 等表征手段研究 CyDTA 的促进作用。结果表明:使用 CyDTA 后可大幅度提高 NiMo 催化剂的 HDS 活性与氢解脱硫选择性,其中 CyDTA 配比(物质的量比)影响最为显著,Mo : CyDTA = 3 : 2 时  $k_{\text{HDS}}$  增加约 1.15 倍;CyDTA 的使用会使催化剂中 MoS<sub>2</sub> 活性相的平均堆垛层数略有提高,平均片晶长度略有增加,Mo 原子暴露率有所降低,但活性位转换频率(TOF)大幅度提高,催化剂活性相的本质发生了变化;CyDTA 与 Ni 助剂存在相互作用,可有效促进 Ni 助剂对 Mo 组分的协同效应,增加催化剂中 NiMoS 活性相的含量,最终大幅提高 NiMo 催化剂的催化活性。

**关键词:**加氢脱硫; NiMo 催化剂; 环己二胺四乙酸; 活性相

**中图分类号:**TE 624.43

**文献标志码:**A

**引用格式:**李彦鹏,张婷婷,刘大鹏,等. 环己二胺四乙酸对 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂加氢脱硫活性的促进作用[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(6):151-158.

LI Yanpeng, ZHANG Tingting, LIU Dapeng, et al. Effect of cyclohexanediamine tetraacetic acid on hydrodesulfurization performance of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(6):151-158.

## Effect of cyclohexanediamine tetraacetic acid on hydrodesulfurization performance of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

LI Yanpeng, ZHANG Tingting, LIU Dapeng, LIU Bin, CHAI Yongming, LIU Chenguang

(College of Chemical Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

**Abstract:** The effect of cyclohexanediamine tetraacetic acid (CyDTA) on the hydrodesulfurization (HDS) performance of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was studied using dibenzothiophene (DBT) as model compound for HDS evaluation. The influence of molar ratio of Mo: CyDTA and heat treatment temperature on the HDS were investigated, and TEM and XPS were applied to interpret the promotion effect of CyDTA on NiMo catalyst. Evaluation results prove that the CyDTA could significantly increase the HDS activity as well as the direct-desulfurization selectivity of NiMo catalyst, and the molar ratio of Mo: CyDTA affects the most. The  $k_{\text{HDS}}$  could be increased by 1.15 times with Mo : CyDTA of 3 : 2. The CyDTA could lead to a small increase of mean stacking number of MoS<sub>2</sub> active phase, meanwhile the mean slab length is also increased thus the dispersion of MoS<sub>2</sub> phase is declined. However the turnover frequency (TOF) of the active sites is substantially increased, which indicates that the nature of active phase might be changed. It is also found that there is interaction between CyDTA and Ni promoter, facilitating the synergy effect between Ni promoter and active MoS<sub>2</sub> phase. Thus the concentration of active NiMoS phase could be promoted and finally the HDS performance of NiMo catalyst could be enhanced.

**Keywords:** hydrodesulfurization; NiMo catalysts; CyDTA; active phase

对于车用燃料油中的柴油馏分,加氢脱硫(HDS)催化剂必须具备最高的对二苯并噻吩类(DBTs)含硫物质脱除活性<sup>[1]</sup>。近年来新型HDS催化剂研制方法中的有机配体法受到重视<sup>[2]</sup>,其特点是在前驱物浸渍液的配制过程中加入了一定量的有机配体(常见有氨三乙酸NTA<sup>[3]</sup>、乙二胺四乙酸EDTA<sup>[4]</sup>、环己二胺四乙酸CyDTA<sup>[5]</sup>等羧酸配体以及草酸、柠檬酸<sup>[6]</sup>等)。在几种羧酸络合剂中,NTA和EDTA两种配体的应用较为广泛,而CyDTA的研究相对较少。羧酸配体可以在很大程度上提高催化剂的HDS活性。Van等<sup>[7]</sup>发现CoMo-NTA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的噻吩HDS活性是传统CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的2倍。Lelias等<sup>[8]</sup>通过实验表明EDTA改性过的催化剂使其噻吩HDS活性提高了1.6倍。Shimizu等<sup>[9]</sup>发现CyDTA改性的CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的苯并噻吩(BT)的HDS活性可提高70%,NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的HDS活性可提高65%。Hiroshima等<sup>[10]</sup>发现3羧酸配体对NiW催化剂HDS活性的促进效果排序为CyDTA>EDTA>NTA,由此可见CyDTA是一种具有较高研究价值的羧酸配体。在实际应用中受反应物类型、催化剂活性组分与助剂类型、载体等方面影响,不同配体对催化剂HDS活性的促进效果也有差异<sup>[11-12]</sup>。笔者对一系列不同CyDTA配体加入量、不同热处理条件的NiMo-CyDTA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂进行HDS活性评价,并对催化剂活性相进行TEM、XPS等表征。

## 1 实验

### 1.1 催化剂制备

浸渍液制备。称取一定量七水合钼酸铵(AHM)以适量浓氨水溶解,再加入一定质量的CyDTA(具体用量由Mo与DTA配比决定),超声溶解后,继续加入一定量的硝酸镍(固定Ni/Mo=0.5,物质的量比),充分溶解后可制得浸渍液。

催化剂载体制备。取适量拟薄水铝石干粉,加入质量分数为3%田菁粉做黏结剂,混合均匀后滴加少量2%硝酸水溶液,再加入适量蒸馏水混捏,以挤条机挤压成型。室温熟化过夜后先在烘箱中100℃下干燥12h,再使用马弗炉在550℃下焙烧4h,即可得到成型的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体,直径约为1.5mm,长度处理为2~4mm。

NiMo-CyDTA催化剂的制备。采用等体积浸渍法将上述浸渍液浸渍到焙烧好的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体上,然后视热处理条件,选择室温干燥,或者以合适的热处理温度在马弗炉中焙烧4h,即得所需催化剂。考

察CyDTA配比时,所有催化剂均在500℃焙烧4h。各催化剂中金属组分负载量(质量分数):MoO<sub>3</sub>为8.4%,NiO为3.3%。

NiMo参比催化剂的制备。使用上述 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体,使用同样量的金属盐为前驱物,以等体积分步浸渍法,先浸渍Mo组分,经干燥—焙烧后再浸渍Ni组分,再经过第二次的干燥—焙烧过程,得到同样金属含量的NiMo参比催化剂。

### 1.2 催化剂评价

以二苯并噻吩(DBT)为模型化合物,通过自制高压加氢微反装置进行催化剂的HDS活性评价。活性评价固定催化剂用量为0.1g,粒度为0.42~0.84mm,置于反应管中段,催化剂床层两端以石英砂密封。

催化剂预硫化条件:以质量分数为3%CS<sub>2</sub>的甲苯溶液为预硫化剂,氢气压力2MPa,温度300℃,进料量0.1mL/min,氢油比(体积比)为300,预硫化时间10h。

催化剂活性评价条件:预硫化后的催化剂,切换进料为DBT(质量分数为2%)的甲苯溶液,进料量为0.25mL/min,反应6h后取样以布鲁克GC450型气相色谱对产物进行分析。

### 1.3 催化剂表征

(1)透射电镜(TEM)。反应后的硫化态NiMo催化剂经HF刻蚀后通过日本电子株式会社生产的JEM-2100UHR型透射电子显微镜进行活性相形貌观察(加速电压200kV,放大倍率150000倍,不同位置拍摄约20张照片),其中HF刻蚀条件参考文献[13]。所获得TEM图像数据通过GMS 2.3软件进行处理,每个催化剂需统计至少300个MoS<sub>2</sub>片晶样本。

(2)X射线光电子能谱(XPS)。X射线光电子能谱分析采用美国赛默飞世尔公司的ESCALab250i型能谱仪测定,激发源为AlK $\alpha$ 射线(1486.8eV),各组分的结合能值(E<sub>b</sub>)以污染碳的C1s峰(284.6eV)进行校正,Ni、Mo组分谱图的分峰拟合使用XP-Speak4.1软件,采用Shirley型扣背底,拟合峰型选择为80%/20%的高斯-洛伦兹型。

### 1.4 反应数据处理

实验条件下,DBT的HDS反应速率常数可由下式<sup>[14]</sup>计算

$$k_{\text{HDS}} = \frac{F}{m} \ln \left( \frac{1}{1-x} \right) \quad (1)$$

式中, $k_{\text{HDS}}$ 为加氢脱硫反应的拟一级反应速率常数,mol/(g·s); $F$ 为DBT总的进料速率,mol/s; $m$ 为催化剂质量,g; $x$ 为DBT转化率。在考察热处理温度

时,由于使用了有机配体 CyDTA,催化剂会随着热处理温度提高而失重,即同样质量下,低焙烧温度时催化剂中的有效金属组分含量相对较低,需要根据其不同温度的失重率计算得到催化剂中实际金属组分的有效质量  $m'$  进行计算得到  $k'_{\text{HDS}}$ 。

MoS<sub>2</sub> 的分散度  $f_{\text{Mo}}$  (即位于边角位 Mo 原子的比例)的计算公式为<sup>[15]</sup>

$$f_{\text{Mo}} = \frac{\sum_{i=1,\dots,t} (6n_i - 6)}{\sum_{i=1,\dots,t} (3n_i^2 - 3n_i + 1)}.$$

(2)

式中,  $n_i$  为 MoS<sub>2</sub> 片晶一条边上的 Mo 原子数,由片晶边长  $L$  (单位为 Å) 计算得出,关系式为  $L = 0.32 (2n_i - 1)$ ;  $t$  为由 TEM 表征得到的总堆垛层数。

平均堆垛层数  $N_A$  的计算公式为

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1,\dots,t} x_i N_i}{\sum_{i=1,\dots,t} x_i}.$$

(3)

式中,  $x_i$  为堆垛层数为  $N_i$  的片晶数量。

MoS<sub>2</sub> 片晶平均长度的计算公式为

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1,\dots,t} L_i}{t}.$$

(4)

式中,  $L_i$  为每个 MoS<sub>2</sub> 的片晶长度;  $t$  为统计的 MoS<sub>2</sub> 片晶总数目。

加氢路线与氢解路线的加氢选择性 ( $S_{\text{HYD/DDS}}$ ) 的计算公式为

$$S_{\text{HYD/DDS}} = \frac{c_{\text{CHB}} + c_{\text{DCH}}}{c_{\text{BP}}}.$$

(5)

式中,  $c_{\text{CHB}}$ 、 $c_{\text{BCH}}$  与  $c_{\text{BP}}$  分别为产物中环己基苯、二联环己烷与联苯的物质的量。

转换频率计算公式<sup>[14]</sup>为

$$f_{\text{TOF}} = \frac{Fx}{3\,600n_{\text{Mo}}D}.$$

(6)

式中,  $f_{\text{TOF}}$  为转换频率数值,  $\text{s}^{-1}$ ;  $F$  为进料的摩尔流率,  $\text{mol/h}$ ;  $x$  为 DBT 的转化率;  $n_{\text{Mo}}$  为催化剂中 Mo 原子数量,  $\text{mol}$ ;  $D$  为边角位 Mo 原子的比例  $f_{\text{Mo}}$ 。

## 2 结果分析

### 2.1 HDS 反应活性评价

为考察 CyDTA 对 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 HDS 活性的促进作用,重点考察配体配比 (即 Mo 与 CyDTA 的物质的量比) 以及催化剂在 HDS 反应前的热处理温度。以同样金属负载量、未经 CyDTA 改性的 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂为参比剂。反应结果对比见表 1。

由表 1 可见,与参比剂相比,加入 CyDTA 后,不

论何种制备条件,所得催化剂的 HDS 活性 ( $k_{\text{HDS}}$  或  $k'_{\text{HDS}}$ ) 均有显著增加,效果最好的配比是 Mo : CyDTA = 3 : 2 的催化剂,其 HDS 率增幅为 88%,  $k_{\text{HDS}}$  增加了约 1.15 倍。从  $k'_{\text{HDS}}$  数值比较来看,不同热处理温度对 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 HDS 性能影响不大,其中以室温和 500 °C 焙烧的催化剂效果最好,而 100 ~ 400 °C 热处理时反而促进效果略有降低,这与已有文献<sup>[9,16]</sup> 倾向于使用 100 ~ 120 °C 的热处理条件并不一致。

表 1 不同制备条件下 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 HDS 性能

| Table 1 HDS performance of NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts prepared under different condition |                     |                                                                                        |                                                                                         |                             |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| 催化剂<br>制备条件                                                                                                                  | $x_{\text{DBT}}/\%$ | $k_{\text{HDS}}/$<br>( $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $k'_{\text{HDS}}/$<br>( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | 选择性<br>$S_{\text{HYD/DDS}}$ |
| 2 : 1                                                                                                                        | 41.0                | 2.11                                                                                   |                                                                                         | 0.058                       |
| 3 : 2                                                                                                                        | 41.9                | 2.17                                                                                   |                                                                                         | 0.042                       |
| 1 : 1                                                                                                                        | 35.5                | 1.75                                                                                   |                                                                                         | 0.040                       |
| 室温                                                                                                                           | 34.7                |                                                                                        | 1.97                                                                                    | 0.032                       |
| 100 °C                                                                                                                       | 35.0                |                                                                                        | 1.88                                                                                    | 0.025                       |
| 300 °C                                                                                                                       | 36.7                |                                                                                        | 1.80                                                                                    | 0.033                       |
| 400 °C                                                                                                                       | 38.3                |                                                                                        | 1.83                                                                                    | 0.038                       |
| 500 °C                                                                                                                       | 41.9                |                                                                                        | 2.01                                                                                    | 0.042                       |
| 参比                                                                                                                           | 22.3                | 1.01                                                                                   | 0.94                                                                                    | 0.069                       |

注:催化剂制备条件中的比值为 Mo 与 CyDTA 的物质的量比;考察热处理条件时使用  $k'_{\text{HDS}}$ 。

需要指出的是,使用 CyDTA 改性后,催化剂的加氢选择性  $S_{\text{HYD/DDS}}$  普遍降低。由于 DBT 的 HDS 反应一般通过两条平行路径进行<sup>[17]</sup>,即氢解脱硫路径 (DDS) 和加氢路径 (HYD)。因此由催化剂加氢选择性的降低结合总体脱硫率的大幅提升,表明 CyDTA 的引入可以大幅提高 NiMo 催化剂的氢解脱硫选择性。

### 2.2 活性相表征

#### 2.2.1 TEM 表征

为了从 MoS<sub>2</sub> 活性相结构角度解释 CyDTA 配体对 NiMo 催化剂的促进效果,对反应后的各催化剂 (包括参比剂) 进行 TEM 研究。需要特别指出的是,由于所考察的 NiMo 催化剂普遍负载量较低,以常规 TEM 手段难以准确表征,因此采用 HF 化学刻蚀预处理手段对催化剂样品进行化学刻蚀<sup>[13]</sup>,可以充分排除  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体对低负载量 NiMo 催化剂中 MoS<sub>2</sub> 活性相形貌观察的影响。

不同制备条件所得 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TEM 图像见图 1。

对每个催化剂样品以 TEM 手段统计大于 300 个的 MoS<sub>2</sub> 片晶,得到不同制备条件所得催化剂 MoS<sub>2</sub> 活性相的堆垛层数与片晶长度分布,结果见图 2 和 3。

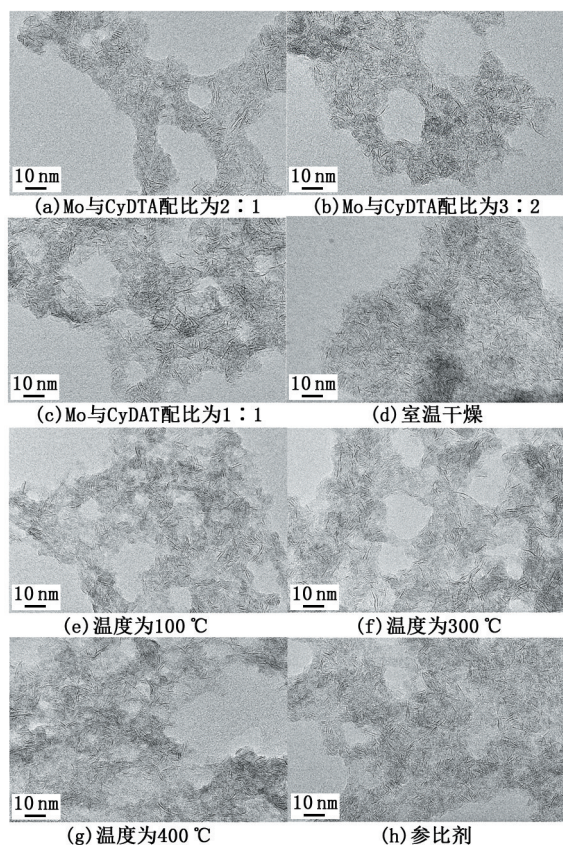


图 1 参比剂及不同制备条件所得 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 TEM 图像

Fig. 1 TEM images of evaluated reference catalyst and NiMo-CyDTA/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared under different conditions

从图 2(a) 看出,在未使用 CyDTA 的参比剂中,  $\text{MoS}_2$  活性相堆垛数主要以一层和二层为主,其中单层的比例高达 44%。随着 CyDTA 的加入,单层  $\text{MoS}_2$

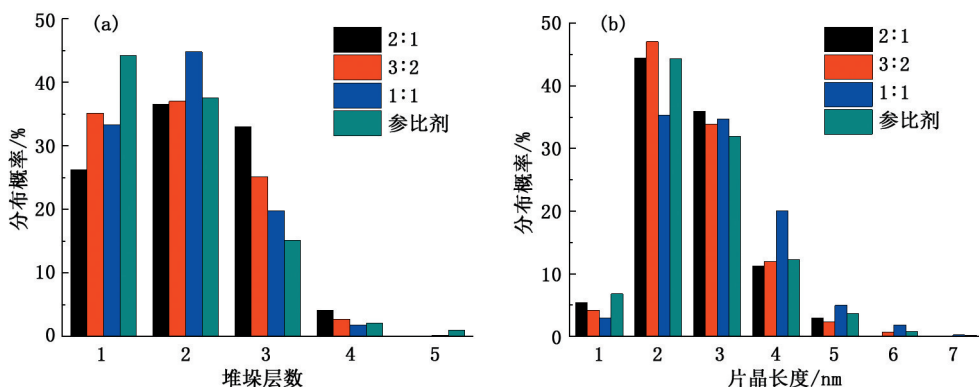


图 2 不同 CyDTA 配比的 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{MoS}_2$  活性相堆垛层数、片晶长度分布

Fig. 2 Stacking number and slab length distribution of  $\text{MoS}_2$  phase in evaluated NiMo-CyDTA/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts with different Mo/CyDTA ratio

片层概率明显减少(由参比剂的 45% 降至小于 35%),同时 3 层以上比例有所增加。 $\text{MoS}_2$  堆垛层数的增加表明,催化剂制备过程中由于 CyDTA 的加入,氧化态 Mo 前驱物种与载体之间的作用力可能有所削弱,从而提高了其硫化程度。由图 2(b) 中  $\text{MoS}_2$  活性相片层长度对比可见,不论是否使用 CyDTA 改性, $\text{MoS}_2$  片层长度都在 1 ~ 4 nm,分布规律并无显著变化。

从图 3 发现,热处理条件对 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中  $\text{MoS}_2$  活性相的形貌参数影响相对较大。由图 3(a) 中  $\text{MoS}_2$  堆垛层数变化情况对比可以发现,100 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$  区间的热处理可以显著降低所得催化剂中单层  $\text{MoS}_2$  的概率(由参比剂的 45% 降低至小于 20%),同时 3 层以上的堆垛数显著增加(如 100  $^{\circ}\text{C}$  热处理催化剂中 3 层堆垛比例可超过 60%),而表 1 中反应活性最好的室温干燥和 500  $^{\circ}\text{C}$  焙烧催化剂则基本与参比剂中  $\text{MoS}_2$  堆垛数的分布规律接近,但总体堆垛数有增加。由图 3(b) 中  $\text{MoS}_2$  片层长度的分布规律对比可知,100 ~ 400  $^{\circ}\text{C}$  区间的热处理所得 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中  $\text{MoS}_2$  活性相的片层长度相对最大,体现为 3 nm 以上所占比例有显著提升(由参比剂的 50% 提高至大于 80%)。 $\text{MoS}_2$  片层长度的增加,一方面体现了氧化态 Mo 前驱物种与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体之间作用力减弱,硫化程度有所提高;另一方面,片层长度的大幅提高,会显著降低  $\text{MoS}_2$  片层边缘位于边角位的 Mo 原子的暴露率(即  $f_{\text{Mo}}$ )<sup>[15]</sup>,从而不利于催化剂的 DDS 脱硫活性,这也与表 1 中催化剂的 HDS 活性表现规律相吻合。

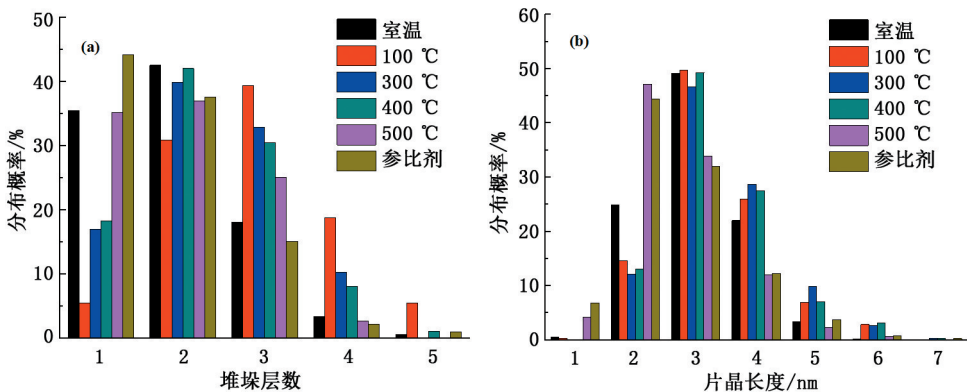


图 3 不同热处理条件的 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 MoS<sub>2</sub> 活性相堆垛层数及片晶长度分布

Fig. 3 Stacking number and slab length distribution of MoS<sub>2</sub> phase in evaluated NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different heat treatment temperature

统计得到了各催化剂中 MoS<sub>2</sub> 活性相的平均堆垛层数  $\bar{N}$ 、平均片晶长度  $\bar{L}$  以及分散度  $f_{\text{Mo}}$ ,并计算得到了不同制备条件所得催化剂上 DBT 的转换频率数值,结果见表 2。

表 2 不同制备工艺所得 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 MoS<sub>2</sub> 活性相形貌参数与  $f_{\text{TOF}}$

| 催化剂<br>制备条件 | $\bar{N}$ | $\bar{L}/\text{nm}$ | $f_{\text{Mo}}/\%$ | $f_{\text{TOF}}/10^{-3}\text{s}^{-1}$ |
|-------------|-----------|---------------------|--------------------|---------------------------------------|
| 2 : 1       | 2.15      | 2.68                | 41.86              | 6.72                                  |
| 3 : 2       | 1.95      | 2.67                | 41.99              | 6.85                                  |
| 1 : 1       | 1.91      | 2.98                | 38.19              | 6.38                                  |
| 室温          | 1.91      | 3.05                | 37.43              | 6.36                                  |
| 100 °C      | 2.27      | 3.21                | 35.78              | 6.72                                  |
| 300 °C      | 2.23      | 3.25                | 35.39              | 7.12                                  |
| 400 °C      | 2.19      | 3.05                | 37.43              | 7.02                                  |
| 500 °C      | 1.95      | 2.67                | 41.99              | 6.85                                  |
| 参比          | 1.78      | 2.71                | 41.46              | 3.70                                  |

注:催化剂制备条件中的比值为 Mo 与 CyDTA 的物质的量比。

由表 2 可见,相比参比剂,加入 CyDTA 后催化剂中 MoS<sub>2</sub> 活性相的平均堆垛数  $\bar{N}$  和平均片层长度  $\bar{L}$  均有一定程度的增加,特别是 100 ~ 400 °C 区间热处理的催化剂增幅明显。活性相的分散度  $f_{\text{Mo}}$  与参比剂基本相当,但 100 ~ 400 °C 区间热处理的催化剂  $f_{\text{Mo}}$  有约 20% 的降幅。值得注意的是,各 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TOF 值相差较小,同时均远优于参比剂(提升幅度大于 70%),表明 CyDTA 的使用对 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 NiMoS 活性相的本征活性产生了积极影响,具体原因值得后续深入考察。

2.2.2 XPS 表征

为阐释 CyDTA 对 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Ni-

MoS 活性相的本质影响,使用 XPS 表征手段对各催化剂中 Ni、Mo 金属组分不同价态活性成分的相对含量进行分析。其中,Mo 物种分别拟合为 Mo<sup>6+</sup>、Mo<sup>5+</sup> 及 Mo<sup>4+</sup> 3 种价态,Ni 组分拟合为 NiS<sub>x</sub>、NiMoS、Ni<sup>2+</sup> 等 3 个谱峰及若干伴峰<sup>[18]</sup>(伴峰不用于定量)。各条件所得催化剂的 Mo 3d 及 Ni 2p XPS 谱图见图 4、5,分峰拟合数据见表 3。

由表 3 可见,使用 CyDTA 改性后,NiMo 催化剂表面的 Ni/Mo 原子比虽然低于理论值(0.5),但是相比参比剂已有大幅提高,表明 CyDTA 的加入有利于 Ni 物种的分散。同时 CyDTA 改性催化剂表面的 S/Mo 值也高于参比剂,也说明催化剂硫化度的提高。

CyDTA 作为一种氨羧配体,更容易与浸渍液中的 Ni 组分发生络合作用<sup>[19-20]</sup>而非 Mo 组分。由表 3 中 Ni 组分的 XPS 拟合结果可以发现,CyDTA 的使用确实有效提高了 Ni 组分中的具有 HDS 活性的 NiMoS 相的比例,而对 Mo 组分中具有 HDS 活性的 MoS<sub>2</sub> 相的含量影响并不明显,表明 CyDTA 确实与 Ni 组分存在相互作用。

为体现 CyDTA 对 NiMoS 相的促进作用,基于 XPS 表征结果,参考文献[18],定义有效 Ni/Mo 比( $R$ ),用来衡量 Ni、Mo 协同效应。其计算方法为: $R = (\text{NiMoS 价态的 Ni 与 MoS}_2 \text{ 价态的 Mo 的比值}) \times \text{XPS 测得的 Ni/Mo 原子比}$ 。该参数同时考虑了 Ni 组分中的 NiMoS 价态的比例与 Mo 组分中 MoS<sub>2</sub> 价态的比例,可以更好地体现 Ni 助剂与 Mo 组分之间的协同效应。从表 3 中的数据对比可以发现,CyDTA 使用后,有效 Ni/Mo 比的数值有大幅提高(相比参比剂最高可以提升 82%),这表明 CyDTA 改性可以大幅提高 NiMo 催化剂中 NiMo 金属之间的协同

效应,从而大幅提高了催化剂的 HDS 活性。

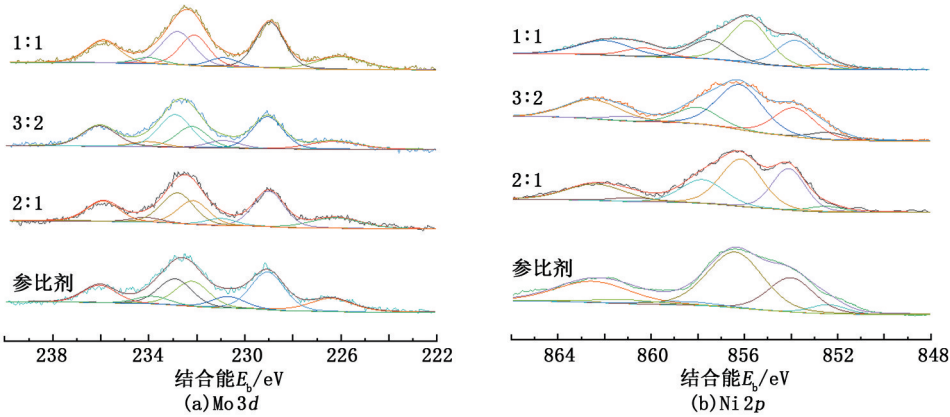


图 4 参比剂及不同 CyDTA 配比的 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XPS 谱图  
Fig. 4 XPS spectra of NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different Mo/CyDTA ratio

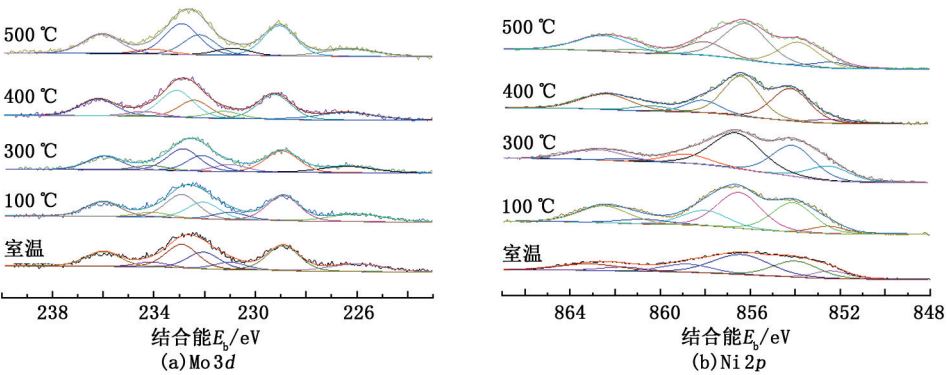


图 5 不同热处理条件的 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XPS 谱图  
Fig. 5 XPS spectra of NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared with different calcination temperature

表 3 不同制备条件所得 NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XPS 结果

Table 3 XPS results of NiMo-CyDTA/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared under different conditions

| 催化剂<br>制备条件 | (Ni/Mo) <sub>XPS</sub> | (S/Mo) <sub>XPS</sub> | R    | Mo/%             |                  |                  | Ni/%             |       |                  | $k_{\text{HDS}}/$<br>( $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) | $k'_{\text{HDS}}/$<br>( $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|-------------|------------------------|-----------------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
|             |                        |                       |      | Mo <sup>6+</sup> | Mo <sup>5+</sup> | Mo <sup>4+</sup> | Ni <sup>2+</sup> | NiMoS | NiS <sub>x</sub> |                                                                                        |                                                                                         |
| 2 : 1       | 0.38                   | 2.77                  | 0.28 | 43.2             | 9.4              | 47.4             | 56.9             | 35.2  | 7.9              | 2.11                                                                                   |                                                                                         |
| 3 : 2       | 0.39                   | 2.91                  | 0.31 | 39.6             | 10.8             | 49.6             | 54.7             | 39.2  | 6.1              | 2.17                                                                                   |                                                                                         |
| 1 : 1       | 0.36                   | 3.24                  | 0.24 | 40.7             | 9.8              | 49.5             | 58.5             | 33.2  | 8.3              | 1.75                                                                                   |                                                                                         |
| 室温          | 0.42                   | 4.04                  | 0.29 | 42.9             | 7.6              | 49.5             | 53.3             | 34.4  | 12.3             |                                                                                        | 1.97                                                                                    |
| 100 °C      | 0.41                   | 3.66                  | 0.29 | 42.3             | 9.2              | 48.5             | 56.6             | 34.8  | 8.6              |                                                                                        | 1.88                                                                                    |
| 300 °C      | 0.41                   | 3.19                  | 0.29 | 41.8             | 9.1              | 49.1             | 54.1             | 34.3  | 11.6             |                                                                                        | 1.80                                                                                    |
| 400 °C      | 0.40                   | 3.45                  | 0.27 | 42.6             | 8.1              | 49.3             | 57.2             | 33.3  | 9.5              |                                                                                        | 1.77                                                                                    |
| 500 °C      | 0.39                   | 2.91                  | 0.31 | 39.5             | 10.9             | 49.6             | 54.7             | 39.2  | 6.1              |                                                                                        | 2.01                                                                                    |
| 参比          | 0.27                   | 1.91                  | 0.17 | 35.2             | 14.7             | 50.1             | 62.1             | 31.4  | 6.5              | 1.01                                                                                   | 0.94                                                                                    |

注:催化剂制备条件中的比值为 Mo 与 CyDTA 的物质的量比。

3 结 论

(1)CyDTA 配体可以大幅度提高 NiMo 催化剂的氢解脱硫选择性,最终显著提高了催化剂的 HDS 活性。其中配体配比对 NiMo 催化剂活性影响较大,Mo 和 CyDTA 物质的量比为 3:2 的催化剂催化

效果最好( $k_{\text{HDS}}$ 增加了约 1.15 倍)。变热处理温度对 NiMo-CyDTA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 HDS 活性影响不大。

(2)CyDTA 配体的使用使得 MoS<sub>2</sub> 活性相的平均堆垛层数略有增加,对 MoS<sub>2</sub> 活性相的分散度影响较小甚至略有降低,但是其 TOF 值远优于参比

剂,表明CyDTA的使用对NiMoS活性相的本征活性产生了积极影响,使用CyDTA之后,催化剂Ni、Mo金属组分之间的协同作用有显著提高,NiMoS活性相比比例增加,从而大幅提高催化剂的HDS活性。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 黄婷婷,柴永明,商红岩,等.络合剂对加氢精制催化剂影响的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(4):914-920.  
HUANG Tingting, CHAI Yongming, SHANG Hongyan, et al. Applications of chelating ligands for preparing hydrorefining catalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(4):914-920.
- [3] 张国辉,于海斌,张景成,等.氨基三乙酸对Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化裂化柴油加氢脱硫脱氮活性的影响[J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47(5):57-61.  
ZHANG Guohui, YU Haibin, ZHANG Jingcheng, et al. Effect of nitrilotriacetic acid on HDS and HDN activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for FCC diesel[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2016, 47(5):57-61.
- [4] 于光林,周亚松,魏强. EDTA对NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂表面金属分散性、形貌及HDN性能的影响[J]. *应用化工*, 2011, 40(12):2063-2066.  
YU Guanglin, ZHOU Yasong, WEI Qiang. Effect of EDTA on the dispersion and surface morphology of NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodenitrogenation catalysts[J]. *Applied Chemical Industry*, 2011, 40(12):2063-2066.
- [5] KISHAN G, COULIER L, DE BEER V H J, et al. Preparation of highly active NiW hydrotreating model catalysts with 1,2-cyclohexanediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid (CyDTA) as a chelating agent[J]. *Chemical Communications*, 2000(13):1103-1104.
- [6] 杨义,杨成敏,周勇,等.柠檬酸对NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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.  
YANG Yi, YANG Chengmin, ZHOU Yong, et al. Effect of citric acid on the performance of NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalyst[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2012, 28(2):207-212.
- [7] 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 hydrodesulphurization of thiophene[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1987(22):1684-1686.
- [8] LELIAS M A, LE GULUDEC E, MARIEY 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.
- [9] SHIMIZU T, HIROSHIMA K, HONMA T, et al. Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents[J]. *Catalysis Today*, 1998, 45(1/2/3/4):271-276.
- [10] HIROSHIMA K, MOCHIZUKI T, HONMA T, et al. High HDS activity of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by some chelates and their surface fine structures[J]. *Applied Surface Science*, 1997, 121/122:433-436.
- [11] 李彦鹏,刘大鹏,柴永明,等.器外预硫化型MoNiP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的催化裂化柴油加氢性能研究[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2007, 31(3):124-127.  
LI Yanpeng, LIU Dapeng, CHAI Yongming, et al. HDS and HDN performance of FCC diesel oil for ex-situ presulfided MoNiP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2007, 31(3):124-127.
- [12] 刘大鹏,杨涛,赵瑞玉.不同分子筛前驱体对 $\gamma$ -氧化铝改性的影响[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2013, 37(1):154-158.  
LIU Dapeng, YANG Tao, ZHAO Ruiyu. Effect of different zeolite precursors on modification of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2013, 37(1):154-158.
- [13] LI Y, LI A, LI F, et al. Application of HF etching in a HRTEM study of supported MoS<sub>2</sub> catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 317:240-252.
- [14] NIKULSHIN P A, SALNIKOV V A, MOZHAEV A V, et al. Relationship between active phase morphology and catalytic properties of the carbon—alumina-supported Co(Ni)Mo catalysts in HDS and HYD reactions[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309:386-396.
- [15] HENSEN E J M, KOOYMAN P J, VAN DER MEER Y, et al. The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS<sub>2</sub> particles[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(2):224-235.
- [16] NAOTO K, YUKA M, NAOKO S, et al. Effects of trans-1,2-cyclohexanediamine-N,N,N',N'-tetraacetic acid addition on 1-octene hydrogenation activity and surface structure of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 2005, 48(6):344-350.
- [17] VALENCIA D, KLIMOVA T. Citric acid loading for

MoS<sub>2</sub>-based catalysts supported on SBA-15. New catalytic materials with high hydrogenolysis ability in hydrodesulfurization[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013,129:137-145.

[18] GUICHARD B, ROY-AUBERGER M, DEVERS E, et al. Aging of Co (Ni) MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in working state[J]. Catalysis Today, 2008,130(1):97-108.

[19] KISHAN G, COULIER L, DE BEER V H J, et al. Sulfidation and thiophene hydrodesulfurization activity of nickel tungsten sulfide model catalysts, prepared without and with chelating agents [J]. Journal of Catalysis, 2000,196(1):180-189.

[20] COULIER L, DE BEER V H J, VAN VEEN J A R, et al. Correlation between hydrodesulfurization activity and order of Ni and Mo sulfidation in planar silica-supported NiMo catalysts: the influence of chelating agents [J]. Journal of Catalysis, 2001,197(1):26-33.

(编辑 刘为清)