

分子筛稳定的孤立 Mo 物种催化氧化脱硫研究

张梦婷 颜婷婷 戴卫理 关乃佳 李兰冬*

(南开大学 材料科学与工程学院 & 国家先进材料研究院 天津 300350)

摘要 本工作通过两步后合成方法,使用脱铝 Si-beta 分子筛和双(环戊二烯基)二氯化钼(Cp_2MoCl_2)制备了一系列 Mo 负载的 Mo/beta 分子筛材料。通过一系列谱学技术对 Mo/beta 进行表征分析,发现以 beta 分子筛为载体材料,可以将孤立的钼物种以 $(\text{Si-O})_2\text{Mo}(=\text{O})_2$ 的形式稳定限域于 BEA 分子筛结构中。将所制备的 Mo/beta 分子筛应用于模拟柴油催化氧化脱硫(ODS)反应中,考察了不同的载体、钼负载量、温度和反应底物随着反应时间的变化,并进行典型动力学分析。源于 BEA 分子筛结构限域以及结构明确的孤立双氧钼物种,实验所制备的 1% Mo/beta 催化剂对模拟柴油中二苯并噻吩等模型杂环硫化物表现出优异的氧化脱除效果,并成功解决了传统 Mo/SiO₂ 催化剂钼物种流失、循环稳定性差的缺点,具有工业应用前景。

关键词 钼物种; 分子筛; 氧化脱硫

Zeolite Stabilized Isolated Molybdenum Species for Catalytic Oxidative Desulfurization

Zhang, Mengting Yan, Tingting Dai, Weili Guan, Naijia Li, Landong*

(School of Materials Science and Engineering & National Institute for Advanced Materials, Nankai University, Tianjin 300350, China)

Abstract A series of Mo/beta zeolite samples with different Mo loadings were prepared via a two-step post-synthesis strategy using dealuminated Si-beta and bis(cyclopentadienyl) molybdenum dichloride (Cp_2MoCl_2) as precursors. The as-prepared samples were thoroughly characterized by a series of techniques including X-ray diffraction (XRD), the diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT), temperature-programmed reduction by hydrogen (H_2 -TPR), high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM), Mo the K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES), the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and Raman spectroscopy. Dioxo $(\text{Si-O})_2\text{Mo}(=\text{O})_2$ species were determined to be the dominant Mo species confined and stabilized in structure of beta zeolite. The as-prepared Mo/beta samples were applied as potential catalysts in the reaction of oxidative desulfurization (ODS) from model fuel. The effects of catalyst supports, molybdenum loadings, reaction temperature, and sulfur substrates on the ODS performance were investigated in detail, and typical kinetic analyses of dibenzothiophene (DBT) oxidation were conducted, giving an apparent activation energy value of 50.2 kJ/mol. Owing to the structure confinement, Mo species can be well stabilized within the pores and cages of beta zeolite, and the distribution of which can be regulated by controlling the anchoring sites in the zeolite support to derive well-defined isolated dioxo Mo species. 1% Mo/beta exhibited remarkable oxidative desulfurization efficiency in the removal of heterocyclic sulfur compounds like DBT from the model fuel among all the catalysts tested. Typically, 99.3% of DBT could be oxidized to the corresponding sulfone within 120 min at 333 K. Moreover, 1% Mo/beta showed good recyclability and no obvious activity loss could be observed in five recycles, in significant contrast to poor cyclic stability of traditional Mo/SiO₂ catalyst caused by the significant loss of Mo species during desulfurization reaction. Therefore, Mo/beta might be developed as efficient and stable ODS catalysts for future applications under mild reaction conditions.

Keywords molybdenum species; zeolite; oxidative desulfurization

1 引言

随着人们对环境问题的日益关注,近年来国家积极对新能源展开研究和探索,对传统能源的使用和“三废”的排放也实行了更加严格的标准。其中含硫氧化物的废气是造成空气污染和形成酸雨的主要原因,因此燃油的

脱硫受到了广泛关注。目前许多国家将燃油的含硫量都严格限制在 0.01% 以内^[1-3]。

在石油工业中,采取更加有效、方便低耗的脱硫方法具有重要意义。目前广泛使用的工业燃油脱硫方法为加氢脱硫(HDS)^[4-5],该方法对于低链和非环状硫化物具

* E-mail: lild@nankai.edu.cn

Received August 4, 2020; published September 17, 2020.

Project supported by the Municipal Natural Science Foundation of Tianjin (Nos. 18JCJC47400, 18JCZDJC37400) and Fundamental Research Funds for the Central Universities, Nankai University.

项目受天津市自然科学基金(Nos. 18JCJC47400, 18JCZDJC37400)和南开大学中央高校基本科研业务费专项资金资助。

有较高去除率,但对于一些杂环硫化物比如苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)及其衍生物的去除率较低,主要由于这些硫化物具有较高的空间位阻^[6-8]。此外,传统的加氢脱硫技术需要严苛的反应条件,比如高温高压^[9-11]。氧化脱硫(ODS)因反应条件温和(低温常压)、硫去除率高等特点受到了广泛的关注。据报道,高空间位阻的硫化物如二苯并噻吩更容易通过 ODS 去除^[12-16]。氧化脱硫反应中使用的催化剂种类繁多,比如杂多酸体系^[16]、金属有机体系^[17-18]以及负载型催化剂等^[19-20],其中负载型氧化钼催化剂表现出优异的催化性能^[13,21-24]。

负载型氧化钼催化剂,即将氧化钼负载在不同的载体上,在一系列重要反应中表现出显著的催化活性,在过去的几十年中得以深入研究。例如:烯烃复分解^[25-35],轻烷烃氧化脱氢^[36-42],含氧化合物选择性氧化^[43-47]和甲烷脱氢芳构化^[48-53]等。众所周知,负载型氧化钼催化剂在各种反应中的催化活性取决于钼氧物种的分子结构。通常情况下,氧化钼可能以孤立的钼-氧单元、依靠氧原子链接的钼-氧结构域和氧化钼晶体的形式存在于载体上^[54]。即使是孤立的钼-氧单元也可能存在不同的构型,如孤立单氧[Mo=O]和双氧[Mo(=O)₂]^[55],以及锚定位点,如来自载体的表面羟基。尽管在表征钼氧物种方面已经进行大量研究并取得了一定的研究成果^[56-60],但由于钼氧物种的结构复杂性,要了解负载型氧化钼催化剂在各种反应中的构效关系仍然具有挑战性。在此背景下,有必要构筑一种具有单一结构的钼氧物种模型催化剂,以便研究其催化构效关系与反应机理。

负载型氧化钼催化剂中钼氧物种的组成受多种因素的影响,如载体的性质和特性、钼的负载量和表面覆盖率以及催化剂的制备和处理工艺。当沉积在单层覆盖的典型氧化物载体上时,分散的钼氧物种可能会从孤立的钼-氧单元演化为依靠氧原子链接的钼-氧结构域^[40,41,60]。由于钼氧物种与氧化物载体之间的锚固作用通常不够强,在苛刻的反应条件下容易发生钼氧物种的迁移和聚集。有研究人员将具有明确结构的沸石分子筛用作钼氧物种的载体,详细研究了所制备的含 Mo 分子筛在高温下甲烷脱氢芳构化的转化过程^[47-52]。例如,在最近的一项研究中,通过拉曼光谱法和密度泛函计算的结合,可以清楚地确定 H-ZSM-5 分子筛上的钼氧物种的结构和锚定位点^[51]。使用分子筛代替无定形二氧化硅或氧化铝作为载体材料,可以将钼氧物种更稳定地固定在分子筛孔道或笼内空间中,通过调控整分子筛载体中的锚定位点,更容易控制钼氧物种的分布。

在前期的工作中,我们通过两步法后合成金属化方法成功构建了具有骨架杂原子的分子筛,例如 Ti-分子筛^[61], Sn-分子筛^[62], Zr-分子筛^[63]和 Fe-分子筛^[64],主要步骤包括通过脱铝使分子筛产生空的 T 位点(硅羟基窝),然后用可分解的金属有机前驱体进行干法浸渍。受此方法的启发,我们提出使用从 beta 分子筛脱铝制得的硅羟

基窝作为钼氧物种的唯一锚定位点,并制备 Mo/beta 分子筛。正六价态的 Mo 离子不能像 Ti、Sn 或 Zr 等四价阳离子那样轻易地进入分子筛骨架中,但是,临近区域中丰富的硅羟基可以确保钼物种牢固的锚定作用。通过该方法制备的 Mo/beta 分子筛将作为一种高效稳定的催化剂应用于氧化脱硫反应中。

2 结果与讨论

2.1 Mo/beta 的制备过程分析

采用 XRD 对 H-beta 分子筛在后合成处理过程中的结构变化进行了研究,结果如图 1a 所示。所有样品都表现出对应 BEA 分子筛拓扑结构的衍射峰,且强度差别不大,说明骨架脱 Al 与金属物种引入并没有对 beta 分子筛的骨架结构造成明显的破坏。从 BEA 结构中除去骨架 Al 物种与引入 Mo 物种会伴随着骨架的收缩/扩张,导致(302)衍射峰位置的细微变化^[65]。通过脱铝处理,*d*₃₀₂ 间距从 0.3959 nm (H-beta, $2\theta=22.46^\circ$)减小到 0.3905 nm (Si-beta, $2\theta=22.75^\circ$),这表明了 BEA 晶胞的收缩。引入 Mo 物种后, beta 沸石样品的 *d*₃₀₂ 面间距逐渐增加,即从 0.3905 nm (Si-beta, $2\theta=22.75^\circ$)增加到 0.3927 nm (1% Mo/beta, $2\theta=22.68^\circ$)和 0.3939 nm (3% Mo/beta, $2\theta=22.57^\circ$),最后达到 0.3953 nm (5% Mo/beta, $2\theta=22.47^\circ$)。引入 Mo 后, BEA 晶胞的扩张明确证实了 Mo 物种已成功整合到 beta 分子筛结构,与分子筛骨架存在强相互作用。当 Mo 质量分数低于 5% 时, Mo/beta 样品中 Mo 分布较好,观测不到 MoO₃ 晶体的衍射峰;当 Mo 含量达到 8.7% 时(10% Mo/beta),可观测到 MoO₃ 尖锐的衍射峰($2\theta=12.85^\circ, 25.85^\circ$; JCPDF 47-1320),表明 Mo 物种在分子筛结构中的饱和以及 MoO₃ 晶体的析出。

图 1b 为 Si-beta 和 Mo/beta 样品的骨架振动区域 FTIR 谱图。与 H-beta 相比, Si-beta 在 950 cm⁻¹ 处出现一个谱峰,来源于骨架 Al 原子的脱除以及 Si-OH 缺陷位点的产生。在引入 Cp₂MoCl₂ 并焙烧后, 950 cm⁻¹ 带明显减弱直至基本消失,这表明了 Mo 原子与 Si-OH 缺陷位点相互作用从而引入分子筛结构^[66-69]。图 1c 为 Mo/beta 样品的 H₂-TPR 曲线。对于 Mo/beta 样品,可以观察到与 Mo 负载量无关的以 843 K 为中心的相同高温还原峰。这些峰来自于 SiO₂ 载体上高度分散的 Mo 物种的还原^[70],很可能是处于高度应变的构型中^[71]。H/Mo 比率计算在 3.7~4.1 之间,对应两个 M=O 双键的还原,因此初步推测 Mo/beta 中占优势的 Mo 物种为 (Si-O)₂Mo(=O)₂(精确结构将在下一节中讨论)。图 1d 为 5% Mo/beta 的 HR-TEM 图像和 STEM 元素分布图。HR-TEM 图像中可以清楚地观察到 BEA 沸石的晶格条纹,证明 Mo/beta 样品具有高的结晶度。同时,在此含量下并没有观测到 Mo 物种的明显聚集态,表明其高分散性。在 STEM 元素分布图中,可以清楚地观测到 Mo 物种的均匀分布,未发现含有 Mo 的大块团聚体。

H-beta、Si-beta 和 Mo/beta 样品的理化性质数据总结至表 1 中. Mo 物种引入会造成 beta 分子筛比表面积与微孔孔容一定程度的下降, 但其微孔结构得以保持.

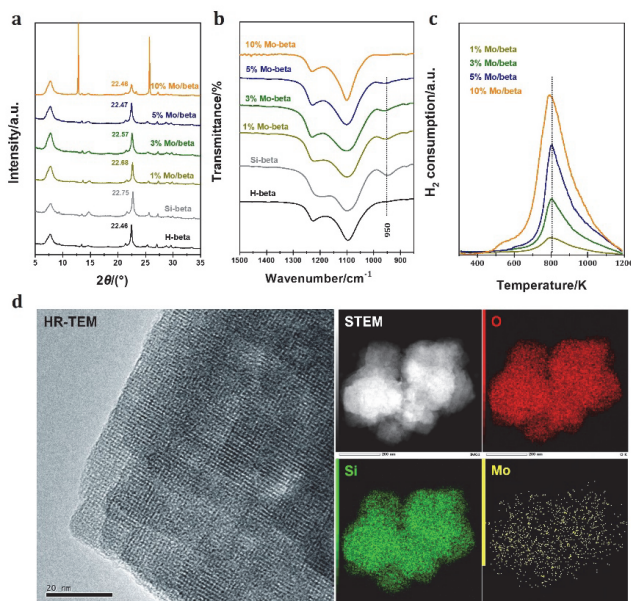


图 1 在分子筛骨架结构中引入 Mo 物种: (a) H-beta, Si-beta 和 Mo/beta 样品的 XRD 图谱; (b) H-beta, Si-beta 和 Mo/beta 样品的骨架振动 FTIR 光谱; (c) Mo/beta 样品的 H_2 -TPR 曲线; (d) 5% Mo/beta 样品的 HR-TEM 图像和 STEM 元素分布图

Figure 1 Incorporation of Mo species into zeolite framework: (a) XRD patterns of H-beta, Si-beta and Mo/beta samples; (b) FTIR spectra of H-beta, Si-beta and Mo/beta samples in the framework vibration region; (c) H_2 -TPR profiles of Mo/beta samples; (d) HR-TEM image and STEM element mapping of 5% Mo/beta sample

表 1 H-beta, Si-beta 和 Mo/beta 样品的理化性质分析

Table 1 Physicochemical properties of H-beta, Si-beta and Mo/beta samples

Sample	Si/Al ratio ^a	Mo loading ^a (wt%)	Si/Mo ratio ^a	Surface area ^b ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume ^c ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
H-beta	13.5	—	—	590	0.204
Si-beta	>1800	—	—	620	0.210
1% Mo/beta	>1800	0.9	175	602	0.199
3% Mo/beta	>1800	2.7	58	572	0.191
5% Mo/beta	>1800	4.5	35	545	0.188
10% Mo/beta	>1800	8.7	18	417	0.160

^a Determined by inductively coupled plasma (ICP); ^b Specific surface area obtained by BET method; ^c Calculated from t-plot.

2.2 Mo/beta 精细结构表征及模型

采用多种谱学技术确定 Mo/beta 的精细结构并在此基础上建立其结构模型. 图 2a 为脱水的 Mo/beta 样品的拉曼光谱, 可以在 1025、980 和 360 cm^{-1} 处观察到与 Mo 物种相关的三个谱带. 1025 和 980 cm^{-1} 处的谱带分别归属于单氧 $\text{Mo}=\text{O}$ 和双氧 $\text{Mo}(\text{=O})_2$ 物种的对称拉伸, 与 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ 的情况类似, 并且与密度泛函计算一致^[54,58,72]. Mo 物种 360 cm^{-1} 处的能带归因于 Mo-O 物种的弯曲振动模式^[54], 与 Si-beta 沸石的本征拉曼振动有

所重叠. 当 Mo 含量低于 5% 时, Mo/beta 中主要存在双氧 $\text{Mo}(\text{=O})_2$ 物种; 当 Mo 含量达到 8.7% 时 (10% Mo/beta), 在 630 cm^{-1} 处出现 MoO_3 的特征谱带, 与 XRD 结果一致 (图 1a). 此外, 与 Si-beta 相比, Mo/beta 中位于 605 cm^{-1} 处的谱带明显增强. 605 cm^{-1} 处的谱带是由于二氧化硅环的振动^[73-75], 这表明 Mo 引入后形成了 $(\text{Si-O})_n$ 类似结构. 根据拉曼光谱分析, 脱水后 Mo/beta 样品中存在的 Mo 物种以 $(\text{Si-O})_2\text{Mo}(\text{=O})_2$ 物种为主, 同时存在痕量的 $(\text{Si-O})_4\text{Mo}=\text{O}$.

图 2b 为 Mo/beta 样品与参考化合物 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (四配位钼酸盐)、 MoO_3 (六配位钼酸盐) 的归一化 Mo K 边 XANES 谱. 由于 Mo^{6+} 离子的 1s-4d 跃迁, 1% Mo/beta 与 5% Mo/beta 样品在 20.006 keV 处出现一个强烈的前边缘峰^[76], 与参考化合物 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 相似. 即 Mo/beta 中的 Mo 物种主要为四面体配位 Mo^{6+} . 图 2c 为样品的傅里叶变换 EXAFS 谱. 可以观察到 Mo/beta 在约 0.12 nm 和 0.15 nm 处的两个信号, 这归因于 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}$ 键中的氧原子的反向散射. Mo/beta 中 $\text{Mo}-\text{O}$ 键的径向距离略小于参照物 MoO_3 和 $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ (约 0.16 nm^[77]), 这是由于 Mo 物种与 BEA 分子筛骨架之间存在强相互作用导致键的收缩. Mo/beta 在约 0.31 nm 处未观察到 $\text{Mo}-\text{Mo}$ 键形成的特征信号 (MoO_3 中明确存在此信号), 说明 Mo 物种以孤立方式存在. 根据 EXAFS 谱观察到的具体径向距离及其相对强度, 脱水 1% Mo/beta 与 5% Mo/beta 样品存在的主要 Mo 物种为孤立的双氧 $(\text{Si-O})_2\text{Mo}(\text{=O})_2$, 这与拉曼分析结果一致 (图 2a). 根据拉曼与 X 射线吸收谱分析结果, Mo 物种主要以双氧 $(\text{Si-O})_2\text{Mo}(\text{=O})_2$ 的形式被 BEA 分子筛稳定, Mo/beta 样品的结构模型如图 2d 所示.

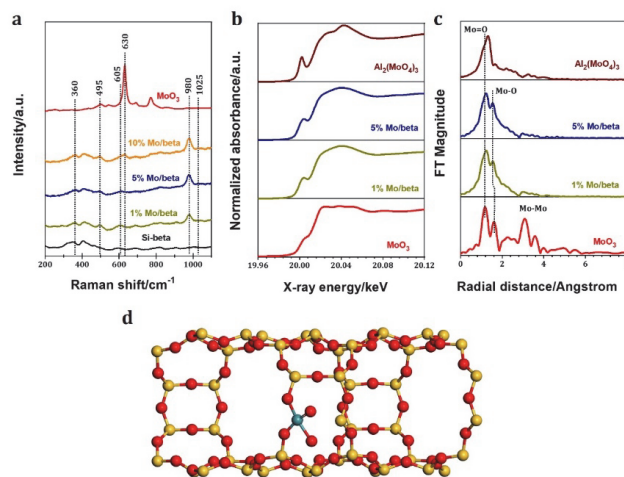


图 2 脱水 Mo/beta 样品中 Mo 物种的谱学表征: (a) Mo/beta 样品的拉曼光谱; (b) Mo/beta 样品的 Mo K-edge XANES 谱; (c) Mo/beta 样品的傅里叶变换 EXAFS 谱; (d) Mo/beta 中优势 Mo 物种模型

Figure 2 Spectroscopic characterization of Mo species in dehydrated Mo/beta samples: (a) Raman spectra of Mo/beta samples; (b) Mo K-edge XANES spectra of Mo/beta samples; (c) Fourier transform of the EXAFS spectra of Mo/beta samples; (d) Scheme of dominant Mo species in Mo/beta

2.3 Mo/beta 催化氧化脱硫性能评价

2.3.1 载体、Mo 含量与反应底物对 ODS 反应活性影响

图 3a 为不同载体 Mo 基催化剂上 ODS 反应活性对比分析图. 在不同的载体上 Mo 催化剂对 DBT 底物都表现出了一定的氧化去除效果, 对比 Al_2O_3 上的催化效果较差, 主要原因为 Al_2O_3 与 Mo 物种之间的强相互作用, 改变 Mo 的电子状态, 不利于 ODS 反应进行. 相比之下, SiO_2 基材料与 Mo 物种相互作用较弱, Mo 电子状态更有利于 ODS 反应. 因此, Mo/beta 与 Mo/ SiO_2 均表现出很高的 ODS 反应活性. 而其差别主要体现在稳定性上, 将在后面章节中讨论.

为了考察 Mo 含量对氧化脱硫反应效果的影响, 我们使用模型油在 333 K、120 min 的条件下, 对所制备的具有不同含量 Mo/beta 催化剂性能进行了测定, 其结果如图 3c 所示. 随着 Mo 含量的增加, Mo/beta 对 DBT 氧化脱硫效果也在增加, 当含量从 0.5% 增加到 1% 时, 30 min 内底物转化率从 89% 提高到 92%, 随着 Mo 含量的继续增加, 底物的转化率下降. 当含量为 10% 时, 转化率降低至 62%. 简而言之, 当 Mo 含量较低时, Mo/beta 对 DBT 的氧化脱硫效果优异. 根据 XRD 和 STEM 表征分析结果, 当 Mo 理论含量为 10% 时, Mo 物种在分子筛结构中过饱部分以 MoO_3 晶体的析出(图 1a), 而 MoO_3 晶体 ODS 效果较差, 从而催化效果明显降低.

对于不同的反应底物, 催化剂显现出了不同的氧化效果, 结果如图 3b~3d 所示. 当苯并噻吩(BT)为反应底物时, 60 min 内转化率为 68% 左右; 当底物为二苯并噻吩(DBT)时, 在 30 min 内就可转化 92%; 底物为 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)时, 120 min 转化率为 84%. Mo/beta 对于不同含硫化合物的氧化脱硫反应活性降低的顺序为 $\text{DBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT}$. 这一结果主要归因于反应底物中 S 的电子云密度和空间位阻^[78]. BT、DBT 和 4,6-DMDBT 中 S 原子的电子密度分别为 5.739、5.758 和 5.760^[79]. BT 上的电子密度低, 反应活性低, 4,6-DMDBT 和 DBT 的电子云密度相对较高, 但是由于 4,6-DMDBT 含有两个甲基, 主要受空间位阻的影响, 氧化脱硫反应效果下降. 总的来说, Mo/beta 对不同的含硫化合物都表现出了良好的氧化脱硫效果. 因此在实际应用时, Mo/beta 可以对燃油中的大部分的杂环含硫物质起到氧化去除的目的.

对于不同底物 ODS 反应, Mo/beta 催化剂的最优 Mo 含量是不一样的. BT 底物, Mo/beta 最优 Mo 含量为 3%(图 3b); DBT 底物, Mo/beta 最优 Mo 含量为 1%(图 3c); 4,6-DMDBT 底物, Mo/beta 最优 Mo 含量为 3%(图 3d). 对此问题进行思考, 当 Mo 含量为 1%~5% 时, beta 分子筛上 Mo 物种都是分子筛稳定的孤立双氧 $(\text{Si-O})_2\text{Mo}(=\text{O})_2$ (图 2), 且均匀分散(图 1d). 一般认为活性 Mo 物种浓度越高越有利于 ODS 反应进行. 然而, Mo 的引入会导致分子筛比表面积以及微孔孔容的下降(表

1), 从而影响孔道内的传质. ODS 底物尺寸较大, 受传质的影响明显. 当反应进行很快的时候(DBT 为底物), ODS 更倾向于发生在分子筛晶体的边缘, 所需的 Mo 含量较低(1%); 当反应进行的较慢时(BT 与 4,6-DMDBT), 底物分子会扩散进入分子筛内部空间区域, 因此所需 Mo 含量稍高一些(3%). 而处于分子筛深度空间的 Mo 物种, 基本上在反应中是无法利用的. 分子筛根据以上分析, 对于 Mo/beta 催化的 ODS 反应, Mo 含量并不需要太高, 反应主要发生在催化剂晶体边缘.

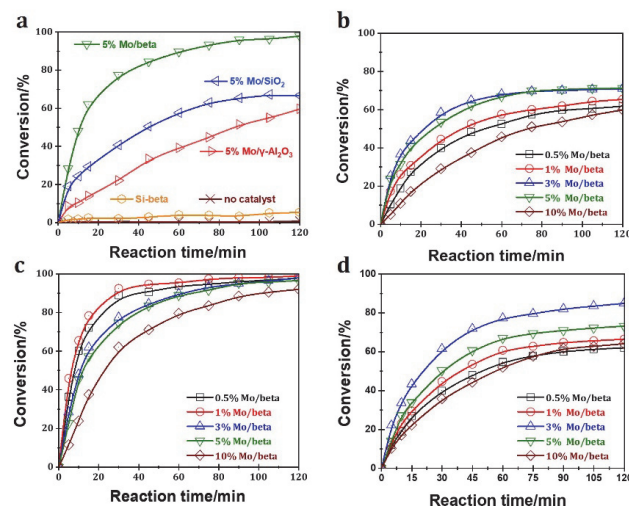


图 3 Mo 基催化剂氧化脱硫性能: (a) 载体对 Mo 基催化剂二苯并噻吩氧化脱硫性能影响; (b) Mo 含量对 Mo/beta 催化苯并噻吩氧化脱硫性能影响; (c) Mo 含量对 Mo/beta 催化二苯并噻吩氧化脱硫性能影响; (d) Mo 含量对 Mo/beta 催化 4,6-二甲基二苯并噻吩氧化脱硫性能影响. 反应条件: 10 g 模型油; $n(\text{O})/n(\text{S})=3.0$; 催化剂: 50 mg; 333 K

Figure 3 Oxidative desulfurization over Mo-based catalysts: (a) Effect of supports on the ODS of DBT; (b) Effect of Mo loadings in Mo/beta on the ODS of BT; (c) Effect of Mo loadings in Mo/beta on the ODS of DBT; (d) Effect of Mo loadings in Mo/beta on the ODS of 4,6-DMDBT. Reaction conditions: 10 g model oil; $n(\text{O})/n(\text{S})=3.0$; Catalyst: 50 mg; 333 K

2.3.2 反应温度影响和 ODS 的动力学

我们选取 1% Mo/beta 催化剂探究反应温度对 ODS 的反应影响, 分别在不同温度(313~343 K)下进行了一系列的实验, 其实验结果如图 4a 所示. 温度升高, 对 ODS 反应有利. 从图中可以看出当温度为 313 K 和 323 K 时, 30 min 内转化率为 60% 和 68%. 当温度升高到 333 K 和 343 K 时, 30 min 内转化率为 92% 和 98%. 温度越高, 氧化生成二苯并噻吩酮的速度更快, DBT 的转化率更高. 然而, 需要指出的是, 当温度升高时, 氧化剂叔丁基过氧化氢(TBHP)自身的分解速率也会变快, 降低了氧化剂的浓度, 从而降低了 ODS 过程的效率. 除此之外, 液体燃料是非常复杂的混合物, 其中含有大量烯烃和芳烃. 在较高的温度下进行反应可能会增加这些化合物的氧化反应, 从而降低原油的采收率^[78]. 考虑到工业应用中能耗物耗等经济问题, 333 K 可作为合适的反应温度.

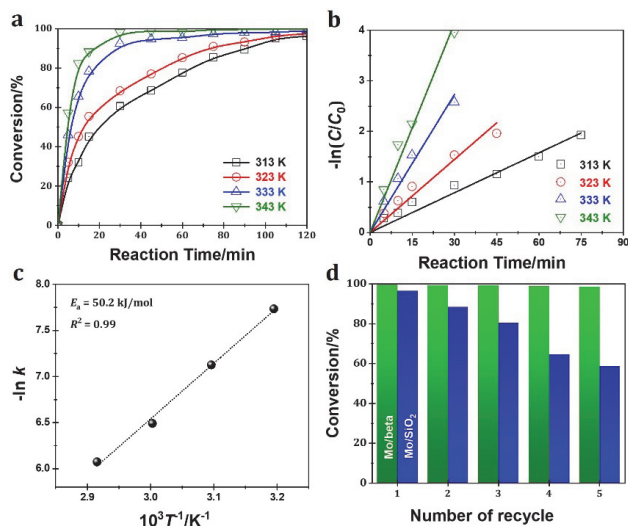


图4 1% Mo/beta 上二苯并噻吩氧化脱硫性能与再生: (a) 不同温度下二苯并噻吩氧化脱硫活性; (b) 不同温度下的准一阶反应动力学; (c) 二苯并噻吩氧化脱硫活化能计算; (d) 1% Mo/beta 与 1% Mo/SiO₂ 在二苯并噻吩氧化脱硫反应中的循环再生比较. 反应条件: 10 g 模型油; $n(\text{O})/n(\text{S})=3.0$; 催化剂: 50 mg; 313~343 K.

Figure 4 Performance and recyclability of 1% Mo/beta in the ODS of DBT: (a) ODS of DBT at different reaction temperatures; (b) Quasi-first-order reaction kinetics of 1% Mo/beta at different temperatures; (c) The Arrhenius plots of apparent activation energy in the ODS of DBT; (d) Recycling of 1% Mo/beta and 1% Mo/SiO₂ in the ODS of DBT. Reaction condition: 10 g model oil; $n(\text{O})/n(\text{S})=3.0$; Catalyst: 50 mg; 313~343 K.

我们进一步考察了 1% Mo/beta 催化剂上 DBT 底物 ODS 反应动力学. 将不同温度下反应动力学数据拟合到动力学模型中, 如图 4b 所示. 根据实验数据, ODS 反应符合拟一阶动力学方程:

$$\ln C_0/C_t = kt$$

其中 C_0 和 C_t 为模型油中 0 min 和 t min 时硫化物的浓度, t 为反应时间, k 为反应速率常数. 313 K 到 343 K 的反应速率常数 k (min^{-1}) 的值分别为 0.02676、0.04066、0.09106 和 0.13801. 根据阿伦尼乌斯方程 $\ln k = -E_a/RT + \ln A$. 其中 E_a 为表观活化能, k 为反应速率常数, R 是摩尔气体常数, A 是指前因子, T 是热力学温度. 计算得到实验表观活化能为 50.2 kJ/mol (图 4c), 此数值与 Ghubayra 等^[80] 报道的 Mo 基杂多酸接近 (49 kJ/mol), 明显低于 Hou 等^[24] 报道的以 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 为载体的 Mo 基催化剂 (61.1 kJ/mol). 活化能的差异也说明不同 Mo 活性物种电子结构将显著影响其 ODS 性能.

2.3.3 催化剂循环再生

除了对催化剂氧化脱硫去除效率的需求, 催化剂的可循环性在应用中也具有重要意义. 因此, 对 1% Mo/beta 催化剂在 0.5% 模型油下的回收循环性能进行了评价. 用离心法将其从混合溶液中分离出来, 经过溶剂洗涤后进行简单的高温焙烧, 除去催化剂表面及孔道中吸附的物质, 进行下一轮的循环性能评价, 结果如图 4d 所示. 随着循环次数的增加, DBT 的氧化脱硫效率

从 99.3% 降低至 98.4%, 这微小的下降归因于循环洗涤过程中导致的催化剂少量损失, 催化剂整体表现出了优异的稳定性. 而 SiO₂ 为载体时, 氧化脱硫效果在 5 次循环后降低为 58.7%, 这与 Mokhtari^[81] 和 Wang^[23] 等报道的数据相符合. MoO₃ 与 SiO₂ 之间相互作用较弱, 在反应时 Mo 物种会大量流失到溶液中 (2 次循环后 Mo 含量由 1.0% 大幅下降至 0.6%), 因此伴随着循环再生过程中活性的大幅下降. 通过对比也证明了 Mo/beta 中的 Mo 与 beta 分子筛之间存在着强的锚定作用, Mo 物种能够稳定地被限域于 beta 分子筛结构中, 克服了传统 Mo/SiO₂ 材料的缺陷. Mo/beta 分子筛可以作为一种高效稳定的催化剂应用于氧化脱硫反应中.

3 结论

本工作利用两步法后合成路线制备了含孤立钼物种的 Mo/beta 分子筛, 然后通过一系列表征手段对所制备 Mo/beta 分子筛物理化学性质进行分析, 证明可以将钼物种以 $(\text{Si-O})_2\text{Mo(=O)}_2$ 形式稳定限域于 BEA 分子筛结构中. 将 Mo/beta 分子筛应用于模型油氧化脱硫反应, 考察了载体类型、钼负载量、反应温度、反应底物和反应时间等主要工艺参数对反应的影响, 采用拟一阶宏观动力学方法对脱硫效果进行分析. 1% Mo/beta 催化剂在温和的反应条件下, 能有效地将硫化化合物氧化为稳定的砷, 对 DBT 的去除率达到 99.3%. 对催化剂进行循环再生性能评价, 经过洗涤简单焙烧后即可除去孔道及表面残留的物质, 在经过 5 次循环后, 催化性能几乎没有下降, 解决了传统 Mo/SiO₂ 催化剂循环稳定性差的问题. Mo/beta 有望成为一类工业氧化脱硫催化材料, 并为分子筛催化剂应用于燃油氧化脱硫提供了新的思路.

4 实验部分

4.1 Mo/beta 分子筛的制备

含 Mo 的 beta 分子筛, 即 Mo/beta, 是通过两步后合成方法制备的, 包括将 H-beta 沸石脱铝来获得 Si-beta 材料, 然后将 Mo 引入 Si-beta 框架中, 方法类似于前期文献报道^[37-41]. 为了获得不含铝的 Si-beta 材料 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} > 1800$), 将商用 H-beta 分子筛 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 13.5$, 中国石化催化剂公司) 用 $13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO₃ 溶液 ($20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 分子筛) 在 368 K 恒温油浴中处理 20 h, 然后用去离子水洗涤直至滤液的 pH 值为中性. 在 353 K 下干燥过夜后, 将 Si-Beta 粉末与适量的双(环戊二烯基)二氯化钼 (即 Cp₂MoCl₂) 一起快速研磨, 以获得这两种固体的紧密混合物. 然后将混合物在流动的空气中于 823 K 焙烧 12 h, 得到 Mo/beta 沸石. 获得的样品标记为 $n\%$ Mo/beta, 其中 n 表示 Mo 元素的设计负载含量.

4.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 图谱在 Bruker D8 衍射仪

上记录, 使用 CuK α 辐射($\lambda=0.154184$ nm); 在 Bruker Tensor 27 光谱仪上进行漫反射红外傅里叶变换(DRIFT)光谱分析, 以 KBr 为背景记录谱图; 氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验是在化学吸附分析仪(Quantachrome ChemBET 3000)上进行测量; 在 FEI Tecnai G² F20 电子显微镜上拍摄样品的高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)和暗场透射电子显微镜(STEM)图像, 通过能谱仪(EDS)完成微区元素分析; 样品的拉曼光谱在高分辨率色散拉曼光谱仪系统(Horiba-Jobin Yvon LabRam HR)上记录, 使用 He-Cd 激光器(Kimmon Electric, 型号 IK57511-G)激发; X 射线吸收谱在布鲁克海文国家实验室的国家同步辐射光源的光束线 X18B 上测定. 以透射模式执行 Mo K 边 X 射线近边缘结构(XANES)吸收光谱, 参考 Mo 箔的光谱中的第一个拐点(19.999 eV)校准能量. 通过使用三次样条提取扩展的 X 射线吸收精细结构(EXAFS), 得到平滑的原子背景. 使用 Athena 和 Artemis 软件分析 X 射线吸收数据^[64].

4.3 催化活性评价

模拟模型油(MD 500)的制备方法如下: 将 0.0505 g 二苯并噻吩(DBT)溶于 100 g 十氢化萘中获得质量浓度为 0.5‰ 的 DBT 溶液. 然后溶液中加入 O/S 物质的量比为 3.0 的叔丁基过氧化氢(TBHP). 在氧化脱硫反应中, 取 10 g 模型油到 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 50 mg 催化剂与溶液混合, 剧烈搅拌下在反应温度下加热反应. 氧化产物的定量通过使用配备有氢火焰离子化检测器(FID), 使用 HP-5MS 的色谱柱和氮气作为载气的 GC2010 气相色谱仪进行检测.

References

- [1] Eber, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A. *Green Chem.* **2004**, 6, 316.
- [2] Ismagilov, Z.; Yashnik, S.; Kerzhentsev, M.; Parmon, V.; Bourane, A.; Al-Shahrani, F. M.; Hajji, A. A.; Koseoglu, O. R. *Catal. Rev.* **2011**, 53, 199.
- [3] Yang, X.-D.; Wang, X.-M.; Gao, S.-B. *Acta Chim. Sinica* **2017**, 75, 479 (in Chinese). (杨晓东, 王新苗, 高善彬, 化学学报, **2017**, 75, 479.)
- [4] Li, X.-F.; Chen, L.; Xu, S.-C.; Zhao, W.-B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, 77, 1287 (in Chinese). (李雪霏, 陈玲, 许胜超, 赵文波, 化学学报, **2019**, 77, 1287.)
- [5] Zhang, T.; Guo, C.; Wei, S.-X. *Acta Chim. Sinica* **2018**, 76, 62 (in Chinese). (张田, 郭琛, 魏淑贤, 化学学报, **2018**, 76, 62.)
- [6] Safa, M. A.; Bouresli, R.; Al-Majren, R.; Al-Shamary, T.; Ma, X. L. *Fuel* **2019**, 239, 24.
- [7] Srivastava, V. C. *RSC Adv.* **2012**, 2, 759.
- [8] Yang, G.-X.; Zhang, X.-Y.; Yang, H.-L.; Ma, J.-T. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 532, 92.
- [9] Zhang, D.-W.; Tao, H.-Z.; Yao, C.-Y.; Sun, Z.-S. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, 174, 203.
- [10] Xiao, X.; Zhong, H.; Zheng, C.-X.; Lu, M.-L.; Zuo, X.-X.; Nan, J.-M. *Chem. Eng. J.* **2016**, 304, 908.
- [11] Prins, R.; Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 6, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 2695-2718.
- [12] Chen, K.; Liu, N.; Zhang, M.-H.; Wang, D.-H. *Appl. Catal. B* **2017**, 212, 32.
- [13] Chen, K.; Zhang, X.-M.; Yang, X.-F.; Jiao, M.-G.; Zhen, Z.; Zhang, M.-H.; Wang, D.-H.; Bu, X.-H. *Appl. Catal. B* **2018**, 238, 263.
- [14] Ghubayra, R.; Nuttall, C.; Hodgkiss, S.; Craven, M.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Appl. Catal. B* **2019**, 253, 309.
- [15] Zhang, Y.; Wang, R. *Appl. Catal. B* **2018**, 234, 247.
- [16] Bryzhina, A. A.; Gantmanb, M. G.; Buryak, A. K.; Tarkhanova, I. G. *Appl. Catal. B* **2019**, 257, 117938.
- [17] Zhang, X.-M.; Zhang, Z.-H.; Zhang, B.-H.; Yang, X.-F.; Chang, X.; Zhou, Z.; Zhang, D.-H.; Zhang, M.-H.; Bu, X.-H. *Appl. Catal. B* **2019**, 256, 117804.
- [18] Kulikov, L. A.; Akopyan, A. V.; Polikarpova, P. D.; Zolotukhina, A. V.; Maximov, A. L.; Anisimov, A. V.; Karakhanov, E. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 20562.
- [19] Wu, L.; Miao, G.; Dai, X.; Dong, L.; Li, Z.; Xiao, J. *Energy Fuel* **2019**, 33, 7287.
- [20] Gonzalez, J.; Wang, J. A.; Chen, L.; Manriquez, M. E.; Dominguez, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 23988.
- [21] Mokhtari, B.; Akbari, A.; Omidkhah, M. *Energy Fuel* **2019**, 33, 7276.
- [22] Yao, X.-Y.; Wang, C.; Liu, H.; Li, H.-P.; Wu, P.-W.; Fan, L.; Li, H.-M.; Zhu, W.-S. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, 58, 863.
- [23] Wang, J.-S.; Wu, W.-P.; Ye, H.-Y.; Zhao, Y.-H.; Wang, W.-H.; Bao, M. *RSC Adv.* **2017**, 7, 44827.
- [24] Hou, L.-P.; Zhao, R.-X.; Li, X.-P.; Gao, X.-H. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 434, 1200.
- [25] Grünert, W.; Stakheev, A. Y.; Morke, W.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E. S.; Minachev, K. M. *J. Catal.* **1992**, 135, 269.
- [26] Grünert, W.; Stakheev, A. Y.; Morke, W.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E. S.; Minachev, K. M. *J. Catal.* **1992**, 135, 287.
- [27] Ookoshi, T.; Onaka, M. *Chem. Commun.* **1998**, 21, 2399.
- [28] Handzlik, J.; Ogonowski, J. *Catal. Lett.* **2003**, 88, 119.
- [29] Li, X.; Zhang, W.; Liu, S.; Han, X.; Xu, L.; Bao, X. *J. Mol. Catal. A* **2006**, 250, 94.
- [30] Li, X.; Zhang, W.; Liu, S.; Xu, L.; Han, X.; Bao, X. *J. Catal.* **2007**, 250, 55.
- [31] Li, X.; Zhang, W.; Liu, S.; Xu, L.; Han, X.; Bao, X. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 5955.
- [32] Handzlik, J.; Sautet, P. *J. Catal.* **2008**, 256, 1.
- [33] Debecker, D. P.; Bouchmella, K.; Poleunis, C.; Eloy, P.; Bertrand, P.; Gaigneaux, E. M.; Mutin, P. M. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 2817.
- [34] Debecker, D. P.; Schimmöeller, B.; Stoyanova, M.; Poleunis, C.; Bertrand, P.; Rodemerck, U.; Gaigneaux, E. M. *J. Catal.* **2011**, 277, 154.
- [35] Debecker, D. P.; Stoyanova, M.; Colbeau-Justin, F.; Rodemerck, U.; Boissière, C.; Gaigneaux, E. M.; Sanchez, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2129.
- [36] Lin, C.; Tao, K.; Yu, H.; Hua, D. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 4010.
- [37] Chen, K.; Xie, S.; Iglesia, E.; Bell, A. T. *J. Catal.* **2000**, 189, 421.
- [38] Abello, M. C.; Gomez, M. F.; Casella, M.; Ferretti, O. A.; Bañares, M. A.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A* **2003**, 251, 435.
- [39] Heracleous, E.; Lee, A. F.; Vasalos, I. A.; Lemonidou, A. A. *Catal. Lett.* **2003**, 88, 47.
- [40] Heracleous, E.; Vakros, J.; Lemonidou, A. A.; Kordulis, C. *Catal. Today* **2004**, 91-92, 289.
- [41] Christodoulakis, A.; Heracleous, E.; Lemonidou, A. A.; Boghosian, S. J. *Catal.* **2006**, 242, 16.
- [42] Christodoulakis, A.; Boghosian, S. J. *Catal.* **2008**, 260, 178.
- [43] Chung, J. S.; Miranda, R.; Bennett, C. O. *J. Catal.* **1988**, 114, 398.
- [44] Banares, M.; Hu, H.; Wachs, I. E. *J. Catal.* **1994**, 150, 407.
- [45] Jehng, J. M.; Hu, H. C.; Gao, X. T.; Wachs, I. E. *Catal. Today* **1996**, 28, 335.
- [46] Liu, H.; Cheung, P.; Iglesia, E. *J. Catal.* **2003**, 217, 222.
- [47] Liu, H.; Cheung, P.; Iglesia, E. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 4118.
- [48] Xu, Y.; Lin, L. *Appl. Catal. A* **1999**, 188, 53.
- [49] Ma, D.; Shu, Y.; Bao, X.; Xu, Y. *J. Catal.* **2000**, 189, 314.
- [50] Liu, H.; Shen, W.; Bao, X.; Xu, Y. *J. Mol. Catal. A* **2006**, 244, 229.
- [51] Tessonier, J. P.; Louis, B.; Rigolet, S.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. *Appl. Catal. A* **2008**, 336, 79.
- [52] Gao, J.; Zheng, Y.; Jehng, J.-M.; Tang, Y.; Wachs, I. E.; Podkolzin, S. G. *Science* **2015**, 348, 686.
- [53] Martinez, A.; Peris, E. *Appl. Catal. A* **2016**, 515, 32.
- [54] Mestl, G.; Srinivasan, T. K. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1998**, 40, 451.
- [55] Chempath, S.; Zhang, Y.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1291.
- [56] Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, F. D.; Turek, A. M.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8781.
- [57] Radhakrishnan, R.; Reed, C.; Oyama, S. T.; Seman, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Ohminami, Y.; Asakura, K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8519.
- [58] Tian, H.; Roberts, C. A.; Wachs, I. E. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114,

- 14110.
- [59] Thielemann, J. P.; Ressler, T.; Walter, A.; Tzolova-Müller, A.; Hess, C. *Appl. Catal. A* **2011**, *399*, 28.
- [60] Tsilomelekis, G.; Boghosian, S. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1869.
- [61] Tang, B.; Dai, W.-L.; Sun, X.-M.; Guan, N.-J.; Li, L.-D.; Hunger, M. *Green Chem.* **2014**, *14*, 2281.
- [62] Tang, B.; Dai, W.-L.; Wu, G.-J.; Guan, N.-J.; Li, L.-D.; Hunger, M. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2801.
- [63] Tang, B.; Dai, W.-L.; Sun, X.-M.; Wu, G.-J.; Guan, N.; Hunger, M.; Li, L.-D. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1744.
- [64] Song, S.; Wu, G.-J.; Dai, W.-L.; Guan, N.-J.; Li, L.-D. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8325.
- [65] Ravel, B.; Newville, M. J. *Synchrotron Rad.* **2005**, *12*, 537.
- [66] Srebowata, A.; Baran, R.; Lomot, D.; Lisovyt'skiy, D.; Onfroy, T.; Dzwigaj, S. *Appl. Catal. B* **2014**, *147*, 208.
- [67] Li, P.; Liu, G.; Wu, H.; Liu, Y.; Jiang, J.; Wu, P. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3663.
- [68] Dijkmans, J.; Gabriëls, D.; Dusselier, M.; Clippel, F.; Vanelderen, P.; Houthoofd, K.; Malfliet, A.; Pontikes, Y.; Sels, B. F. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2777.
- [69] Hammond, C.; Conrad, S.; Hermans, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11736.
- [70] Higashimoto, S.; Hu, Y.; Tsumura, R.; Iino, K.; Matsuoka, M.; Yamashita, H.; Shul, Y. G.; Che, M.; Anpo, M. *J. Catal.* **2005**, *235*, 272.
- [71] Verbruggen, N. F. D.; Knözinger, H. *Langmuir* **1994**, *10*, 3148.
- [72] Amakawa, K.; Sun, L.; Guo, C.; Hävecker, M.; Kube, P.; Wachs, I. E.; Lwin, S.; Frenkel, A. I.; Patlolla, A.; Hermann, K.; Schlögl, R.; Trunschke, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13553.
- [73] Dzwigaj, S.; Millot, Y.; Krafft, J. M.; Popovych, N.; Kyriienko, P. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12552.
- [74] Fournier, M.; Louis, C.; Che, M.; Chaquin, P.; Masure, D. *J. Catal.* **1989**, *119*, 400.
- [75] Seyedmonir, S. R.; Howe, R. F. *J. Catal.* **1988**, *110*, 216.
- [76] Irurzun, V. M.; Tan, Y.; Resasco, D. E. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2238.
- [77] Tauc, J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum, London, **1974**.
- [78] Bazyari, A.; Khodadadi, A. A.; Mamaghani, A. H.; Beheshtian, J.; Thompson, L.; Mortazavi, Y. *Appl. Catal. B* **2016**, *180*, 65.
- [79] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N.; Qian, W.-H.; Ishihara, A.; Imai, T.; Kabe, T. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 1232.
- [80] Ghubayra, R.; Nuttall, C.; Hodgkiss, S.; Craven, M.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V. *Appl. Catal. B* **2019**, *253*, 309.
- [81] Mokhtari, B.; Akbari, A.; Omidkhah, M. *Energy Fuels* **2019**, *33*, 7276.

(Cheng, B.)