

摘要

近年来，随着环保法规的日益严格及对能源效率的不断重视，油品（尤其是中间馏分）中的芳烃加氢研究受到极大关注。传统的加氢精制催化剂，由于其较低的加氢性能，难以满足芳烃深度加氢要求，因而两段加氢工艺被开发并视为柴油脱出芳烃的最佳路径。所谓两段法是指，第一段选用金属硫化物催化剂脱除大部分的硫、氮化合物及适度芳烃饱和，第二段使用高活性贵金属催化剂促使芳烃深度加氢。但贵金属对硫极为敏感，如何提高其抗硫性的问题，非常值得深入研究。本论文研究了硫存在下负载贵金属上的芳烃加氢性能，并深入讨论了催化剂的失活机理及金属电子状态对催化剂抗硫性的影响。

分析了油品中的典型有机物种，尤其芳烃化合物在加氢过程中的反应热力学平衡特征、同时考察了温度、压力及氢/烃比对产物平衡组成的影响。结果表明，在较低温度时，加氢脱杂原子的平衡常数明显高于对应的芳烃化合物，因而在第一段加氢过程中杂环化合物有可能脱除；对于芳烃而言，低温、高压及较高氢烃比有利于芳烃深度加氢，而较高温度对异构化和开环反应有利。

考察了一系列Beta沸石负载钯催化剂在噻吩存在下的四氢萘加氢性能及催化剂的失活行为。采用的表征手段有XRD、SEM、TEM、NH₃-TPD、TG-DTA、GC-MS等。结果表明，离子交换的Pd/Beta25活性优于对应的浸渍样品；对于所有离子交换型催化剂，高硅铝比的Pd/Beta80(IE)活性最好，反应8h四氢萘转化率及十氢萘收率分别为75 %和55 %，而Pd/Beta60(IE)和Pd/Beta25(IE)活性较低，尤其是Pd/Beta25(IE)样品，失活迅速，8 h后四氢萘转化率降低到10 %以下。Pd/Beta80(IE)的优良催化活性可以归结为催化剂上适量的中强及强酸性中心的存在，同时载体的较小晶粒为产物扩散提供了便利。另外，少量γ-Al₂O₃稀释剂的添加亦对Pd/Beta25(IE)催化剂性能有良好改善作用。用TG-DTA和GC-MS等考察了离子交换的Beta沸石负载钯催化剂的失活特性发现，用过的催化剂上存在一定量的焦碳成分，尤其是在Pd/Beta25(IE)催化剂上，这表明酸性位和金属中心的不匹配（尤其过量强酸中心的存在时）和金属的硫中毒均是导致催化剂失活的重要原因。

用离子交换法制得稀土Nd³⁺改性及未改性的USY负载Pd催化剂，对其进行了TG-DTA和NH₃-TPD表征，并考察了在苯并噻吩存在下的四氢萘加氢性能。同时用密度泛函方法研究了不同环境下钯簇的电子状态和硫中毒行为。实验结果表明，少量Nd³⁺的添加可以改善沸石酸性，增强金属物种和载体间相互作用，使负

载金属催化剂的催化性能得以改善。理论模拟表明, Nd^{3+} 或 H^+ 和金属簇的直接相互作用, 可以导致金属活性位上电子缺失, 而 O^- 的作用使金属中心电子过剩; 含 H^+ 的金属簇不易发生硫中毒, 而含 O^- 的金属簇易为硫毒化; 酸性中心与金属的相互促进加氢及抗硫性的本源在于金属缺电子状态的形成, 这与相关实验事实有很好的一致性。因而金属-载体间较强相互作用可以导致金属颗粒的电子缺失态的形成, 这对于沸石负载钯催化剂的抗硫性能的提高具有积极作用。

通过添加过渡金属(Ti、Cr 和 Mn)制得 USY 负载钯催化剂, 对比改性前后载体的物化性质及其负载钯催化剂在苯并噻吩存在下的四氢萘加氢反应发现, 过渡金属引入可以分别使载体酸量和酸强度不同程度的增多和增强; 反应 6 h 后过渡金属 Mn 改性催化剂较改性前样品的催化活性显著提高, 而 Ti 和 Cr 引入导致四氢萘转化率降低, Mn 改性催化剂的优良催化性能可以归因于催化剂表面适宜的酸量及酸强度, 对金属活性位的良好锚定作用。同时考察了载体效应对催化剂催化性能的影响, 选用的载体有 Al-MCM-41、Si-MCM-41、USY 和 ASA, 金属组分为钯。结果发现, 不同催化剂的四氢萘加氢活性顺序为: $\text{Pd/ASA} > \text{Pd/USY} > \text{Pd/Al-MCM-41} > \text{Pd/Si-MCM-41}$, USY 和 ASA 负载催化剂上较高的催化活性可以归结为金属和载体间的较强相互作用, 但是 USY 载体上过量的强酸位容易引发异构化和开环反应。MCM-41 催化剂上由于金属和载体间相互作用很弱, 其加氢活性较低, 但是这却有利于芳烃饱和产物的形成。

关键词: 芳烃加氢, 钯催化剂, 抗硫性, 四氢萘加氢, 催化剂失活, Beta沸石, USY沸石, Nd^{3+} 改性, 过渡金属改性

ABSTRACT

In recent years, a considerable attention has been focused on aromatics hydrogenation of middle distillates due to the increasingly stringent environmental legislation and the recognition of the importance of energy efficiency. Traditional hydrotreating catalysts are not active enough to meet the requirement of deep aromatics hydrogenation. Therefore, a two-stage hydrogenation technique has been developed and considered as the optimal approach to dearomatization for diesel. In the two stage process, a sulfide catalyst is employed in the first stage where sulfur and nitrogen containing species are mostly removed and meanwhile the aromatics are mildly saturated, followed by stripping to remove H₂S and NH₃. A highly active noble metal catalyst is used in the second stage for aromatics hydrogenation. However, noble metals are extremely sensitive to sulfur, it is paramount to improve the sulfur tolerance of the catalyst. In this work, fundamental research was conducted with tetralin hydrogenation utilizing supported noble metal catalysts in the presence of sulfur. The deactivation mechanism of the catalyst and the effect of the electronic state of metal on sulfur tolerance are further discussed.

The thermodynamic equilibrium characteristics of typical organic compounds in the fuel, especially aromatic compounds were analyzed. Meanwhile, the effect of temperature, pressure and hydrogen/hydrocarbon ratio on equilibrium compositions of product(s) was also investigated. The results showed that the heterocyclic compounds (containing sulfur and nitrogen) have much higher equilibrium constant for opening of the C-X bond than that for aromatics hydrogenation under lower temperature so it is possible for the former to be removed during the first stage hydrogenation. Lower reaction temperature, higher pressure and higher ratio of H₂ to hydrocarbon are beneficial to deep hydrogenation of aromatics, whereas higher reaction temperature favors isomerization and ring opening reaction of aromatics.

Both the catalytic performance of a series of Beta zeolite supported Pd catalyst and deactivation characteristics of ion exchanged Beta zeolite supported Pd catalyst for tetralin hydrogenation in the presence of thiophene were investigated. Many characterization techniques such as XRD, SEM, TEM, NH₃-TPD, TG-DTA and GC-MS were employed. The results indicated that the catalytic activity of Pd/Beta

zeolite catalyst prepared by ion exchange (IE) is superior to that of the one prepared by incipient wetness impregnation (IWI). For all the IE catalysts, Pd/Beta80 (IE) catalyst has the best catalytic activity. Its tetralin conversion and decalin yield are 75% and 55% respectively after 8 h reaction, while the activity of Pd/Beta60 (IE) and Pd/Beta25 (IE) is lower, especially for Pd/Beta25 (IE). It deactivated rapidly, with tetralin conversion lowered to 10 % after 8 h reaction. The good catalytic performance of Pd/Beta80 (IE) can be attributed to the presence of suitable amount of medium and strong acid sites and small zeolite crystal size. Besides, addition of a small amount of γ -Al₂O₃ to Pd/Beta25 (IE) promotes catalytic activity. It was found by TG-TDA and GC-MS, etc. that a considerable amount of coke composition existed on the used catalysts, in particular for used Pd/Beta25 (IE). It means that both mismatch of acid site and metal site especially in presence of excess strong acid sites and sulfur poisoning of metal are the important factors leading to catalyst deactivation.

Nd^{3+} promoted and non promoted USY supported Pd catalysts were characterized by TG-DTA and NH₃-TPD, and the catalytic behaviors of them were evaluated for tetralin hydrogenation with benzothiophene. The electronic state of Pd cluster under different environments and the sulfur poisoning of metal sites were simulated by a DFT method. It shows that the addition of small amount of Nd^{3+} ions change the acidity of zeolite and strengthen the interaction between metal and support, thus improving the catalytic activity of the Pd catalyst. The simulation result indicates that the metal active sites become electron deficient as Nd^{3+} or H⁺ directly contact with them, whereas if O⁻ anion is attached to a metal site, excess electron would present on the cluster. A H⁺ containing metal cluster is more difficult to be poisoned by sulfur. On the contrary, a O⁻ containing metal site is sensitive to sulfur. Improvement of catalytic activity of noble metal catalyst via acid sites interaction with metal is then attributed to the formation of electron deficiency of the metal site, which quite agrees with the experimental observation. In conclusion, the sulfur tolerance of zeolite supported noble metal catalysts can be enhanced by metal-support interaction causing metal particle electron deficient.

The USY support was modified by various transition metals, including Ti, Cr and Mn. The physicochemical properties of various supports are characterized and the catalytic performance of the Pd catalysts for tetralin hydrogenation with the presence of benzothiophene was investigated. The results show that the modification of USY with transition metal ions leads to more acid sites and higher strength of acidic sites

on the support. However, the catalytic activity is not always enhanced. Compared to the unmodified Pd/USY catalyst, only the Mn modified catalyst showed a higher hydrogenation activity, whereas addition of Ti and Cr decreased the activity after 6 h time on stream. The enhanced activity of Pd/MnUSY is attributed to a suitable acid amount and acid strength. Support effect during tetralin hydrogenation was also investigated by utilizing various carriers, i.e. Al-MCM-41, Si-MCM-41, USY and ASA, herein Pd was used as metal active component. It was found that the catalytic activity of these catalysts have a sequence as follows: Pd/ASA > Pd/USY > Pd/Al-MCM-41 > Pd/Si-MCM-41. The better catalytic activity of Pd/ASA and Pd/USY was ascribed to a strong metal-support interaction. It was also found that an excess amount of strong acid sites on USY induced isomerization and ring opening. Weak metal support interaction on Pd/Al-MCM-41 and Pd/Si-MCM-41 catalysts decreased their hydrogenation activity, but enhanced the selectivity of aromatics saturation.

Key words: aromatics hydrogenation, Pd catalysts, sulfur tolerance, tetralin hydrogenation, catalyst deactivation, Beta zeolites, USY zeolites, modification by Nd^{3+} , modification by transition metal.

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得天津大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名: 刘大鹏 签字日期: 2005 年 6 月 20 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名:

刘大鹏

导师签名:

李永刚

签字日期: 2005 年 6 月 20 日

签字日期: 2005 年 6 月 20 日

第一章 文献综述

摘要

近年来环境保护法规的日趋严格及产品改质等因素促使世界范围内的石油炼制和加工技术不断发展，油品中的芳烃加氢技术日益受到重视。本章简述了芳烃加氢的热力学及动力学行为。归纳总结了不同的抗硫性芳烃加氢催化剂类型及其加氢机理。鉴于硫中毒对过渡金属催化剂性质的复杂影响，对过渡金属催化剂的硫中毒做了较为详尽的阐明。

1.1 前言

随着环境保护意识的不断增强及对能源效率的逐渐重视，降低油品中的芳烃含量具有极其重要的现实意义^[1,2]。中间馏分油（主要包括航空燃油、煤油和柴油）中的过多芳烃的存在不但降低其十六烷值（柴油燃烧性能的重要指标），而且导致大气中有害颗粒物 PM 和汽车尾气中 NO_x 的增加^[3]，不同中间馏分油的十六烷值和芳烃含量与十六烷值和颗粒物的形成关系分别如图 1-1^[4]、1-2^[1]所示，可以看出，中间馏分油的十六烷值随着芳烃含量的增加而降低(见图 1-1)；提高柴油十六烷值可以明显减少颗粒物的排放 (见图 1-2)。虽然提高芳烃含量可以改善汽油的燃烧性能，但芳烃本身是致癌的，威胁人类健康；而航空燃料中过多的芳烃容易使其中的长链烷烃热解，形成固体沉积物^[5]，减少芳烃含量可以改善燃料的烟点。同时含硫油品在燃烧过程中形成的 SO_x 会导致大气中酸雨的形成，腐蚀建筑物及农作物等。由于燃料中芳烃和硫的有害性，当前发达国家已经对其含量作出严格法规限制^[2,6]；对于汽油而言，欧洲III类标准要求硫含量不大于 150 ppm，芳烃含量不大于 42%，其中苯含量小于 1%；美国新配方汽油第二阶段规定硫含量在 140-170 ppm 间，芳烃含量要小于 25%，同时苯含量小于 1%。对于柴油而言，欧洲III类标准规定硫含量不高于 350 ppm，多环芳烃量小于 11%，十六烷值不低于 51；美国要求柴油中硫含量不高于 500 ppm，芳烃含量低于 35%，十六烷值大于 40。《世界燃油规范》中对气、柴油质量的要求分别见表 1-1 和表 1-2。而目前我国燃油普遍存在硫和芳烃含量较高的特点，现行气、柴油质量仅能达到欧 I 类排放标准，部分地区（北京、上海和广州）正实施欧 II 排放要求，因而我国的燃油亟待改善产品质量，以达到与国际接轨并满足市场竞争的要求。由于油品中都含有一定量的硫化物，所以在加氢过程中不可避免的受到硫中毒的

影响。总之，抗硫性芳烃加氢催化剂的研发是当今催化领域普遍关注的热点问题之一。

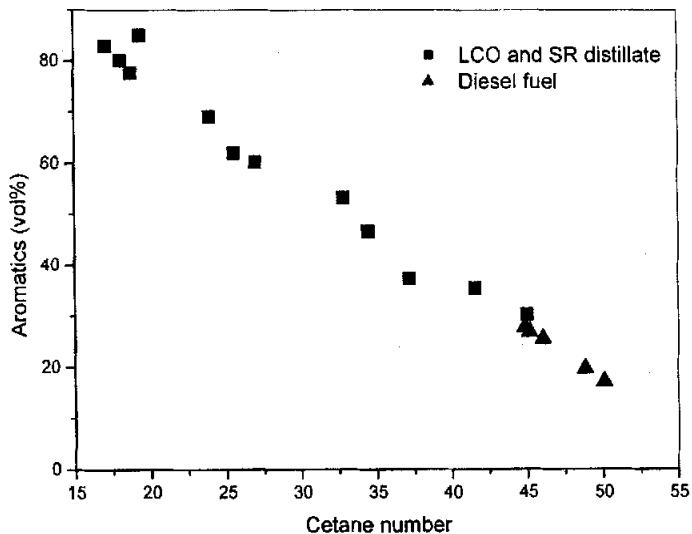


图 1-1 十六烷值和芳烃含量的关系^[4]
Fig. 1-1 Relation between cetane number and aromatic content

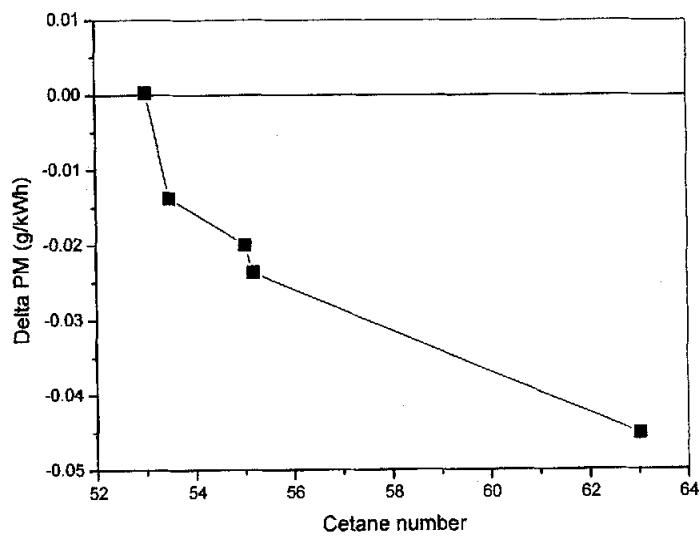


图 1-2 十六烷值和颗粒物排放的减少量关系^[1]
Fig. 1-2 Relation between cetane number and particulate reduction

表 1-1 世界燃油规范（汽油）^[2]

Table 1 The world specification of gasoline

Property	I	II	III	IV
Sulfur (wt. %, max)	0.20	0.02	0.003	0.001
Alkenes (vol. %,max)	—	20.0	10.0	10.0
Aromatics (vol. %,max)	50.0	40.0	35.0	35.0
Benzene (vol. %,max)	5.0	2.5	1.0	1.0
Oxygen (wt. %,max)	2.7	2.7	2.7	2.7
Density, Pb (g•L ⁻¹ ,max)	0.013	N/A	N/A	N/A

表 1-2 世界燃油规范（柴油）^[2]

Table 1 The world specification of diesel

Property	I	II	III	IV
Sulfur (wt. %, max)	0.5	0.03	0.003	0.001
Density (20°C,kg•m ⁻³)	820~860	820~850	820~840	820~840
Aromatics (vol. %,max)	—	25	15	15
Polycyclic aromatics (vol. %,max)	—	5.0	2.0	2.0
Cetane number (min)	48	53	55	55
<i>t₉₅</i> (°C, min)	375	355	340	340

1.2 石油馏分中芳烃化合物的类型

可以采用诸多方法检测油品中的芳烃化合物，常见的有：高压液相色谱（HPLC）^[7]、¹³C 核磁共振（¹³CNMR）^[8]、气-质联用（GC-MS）^[9]、超临界液相色谱（SFC）[ASTM D5186-91]、荧光指示剂（FIA）[ASTM D1319]、紫外（UV）和红外（IR）光谱等。世界各国采用的分析方法有所不同，如 FIA 方法是现行美国确定油品中芳烃含量的标准方法（加州除外，它根据 SFC 法确定），而瑞典则根据 HPLC 方法确认柴油规格。

对于中间馏分油而言，其沸点一般低于 400 °C，包含的芳烃主要是单环、双环和三环芳烃等。以科威特未经处理的常压瓦斯柴油为例，其分析结果如表 1-3 所示。

表 1-3 科威特常压瓦斯油中的芳烃化合物^[9]

Table 1-3 Aromatic compounds in Kuwait atmospheric gas oil

Aromatic type	Area % of total aromatics
1. Monoaromatics	
C ₃ - C ₆ alkyl benzenes	3.68
C ₁ - C ₅ benzothiophenes	14.24
2. Bicycloaromatics	
C ₀ - C ₄ naphthalenes	52.81
C ₀ - C ₄ dibenzothiophenes	14.38
C ₀ - C ₄ fluorenes	4.12
C ₁ -benzyls + dibenzofuran	4.07
3. Triaromatics	
C ₀ - C ₄ phenanthrenes	6.20
C ₀ - C ₄ pyrenes/fluoranthrenes	0.5
Total	100.0

由表 1-3 可以看到，中间馏分油中双环芳烃的含量最多，其中萘的同系物又占双环烃类的 70 % 之多。

中间馏分油中不同芳烃化合物的典型结构如图 1-3 所示。

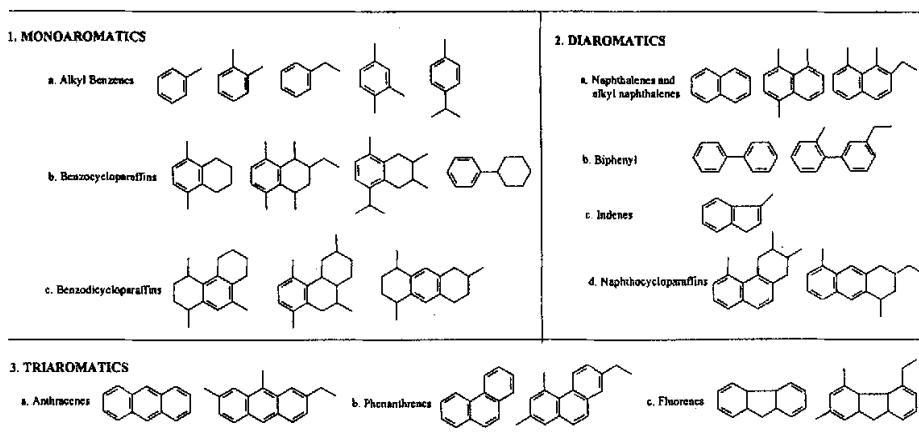
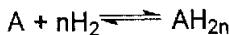
图 1-3 中间馏分油中芳烃化合物的典型结构^[10]

Fig 1-3. Typical structures of some aromatics in middle distillates

1.3 芳烃加氢反应的热力学和动力学

1.3.1 热力学方面

芳烃加氢反应是可逆的，受热力学平衡限制，在传统的加氢精制条件下，芳烃不可能达到完全转化。



以上式为例，A 代表芳烃物种，AH_{2n}为所得环烷烃物种。

当反应体系达平衡时，芳烃平衡浓度为^[11]：

$$\frac{Y_A}{Y_A + Y_{AH_{2n}}} = \frac{1}{1 + K_a \times (P_{H_2})^n}$$

其中 Y_A 和 Y_{AH_{2n}} 分别代表芳烃和环烷烃的摩尔分数，K_a 为反应平衡常数，P_{H₂} 为氢气分压，n 是反应所需氢的摩尔数（假定各组分逸度系数为 1）。

从上式可以看出，当温度一定时，较高的氢气分压有利于反应朝正向进行。另外，芳烃加氢为放热反应，反应热在 63~71 kJ/molH₂ 之间^[12]，因而较低的反应温度对加氢是有利的。

对于不同的芳烃加氢反应，其平衡常数随芳烃体系的不同而改变。对于给定的芳烃同系物而言，随侧链数和侧链碳原子数增加，平衡常数呈递减趋势^[13]。对于多环芳烃体系，加氢反应是一个逐环可逆进行的过程，通常多环芳烃的第一个环加氢的平衡常数较高，而后逐步降低。菲逐环加氢的平衡常数如图 1-4 所示，可以发现，首环加氢的平衡常数高于末环的，平衡常数随温度升高而降低。

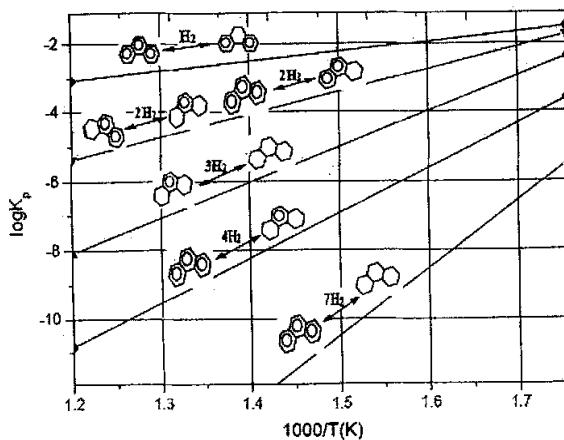


图 1-4 菲加氢的平衡常数

Fig. 1-4 Equilibrium constants for hydrogenation of phenanthrene

1.3 芳烃加氢反应的热力学和动力学

1.3.1 热力学方面

芳烃加氢反应是可逆的，受热力学平衡限制，在传统的加氢精制条件下，芳烃不可能达到完全转化。



以上式为例，A 代表芳烃物种， AH_{2n} 为所得环烷烃物种。

当反应体系达平衡时，芳烃平衡浓度为^[11]：

$$\frac{Y_A}{Y_A + Y_{AH_{2n}}} = \frac{1}{1 + K_a \times (P_{H_2})^n}$$

其中 Y_A 和 $Y_{AH_{2n}}$ 分别代表芳烃和环烷烃的摩尔分数， K_a 为反应平衡常数， P_{H_2} 为氢气分压，n 是反应所需氢的摩尔数（假定各组分逸度系数为 1）。

从上式可以看出，当温度一定时，较高的氢气分压有利于反应朝正向进行。另外，芳烃加氢为放热反应，反应热在 63~71 kJ/molH₂ 之间^[12]，因而较低的反应温度对加氢是有利的。

对于不同的芳烃加氢反应，其平衡常数随芳烃体系的不同而改变。对于给定的芳烃同系物而言，随侧链数和侧链碳原子数增加，平衡常数呈递减趋势^[13]。对于多环芳烃体系，加氢反应是一个逐环可逆进行的过程，通常多环芳烃的第一个环加氢的平衡常数较高，而后逐步降低。菲逐环加氢的平衡常数如图 1-4 所示，可以发现，首环加氢的平衡常数高于末环的，平衡常数随温度升高而降低。可以发现，首环加氢的平衡常数高于末环的，平衡常数随温度升高而降低。

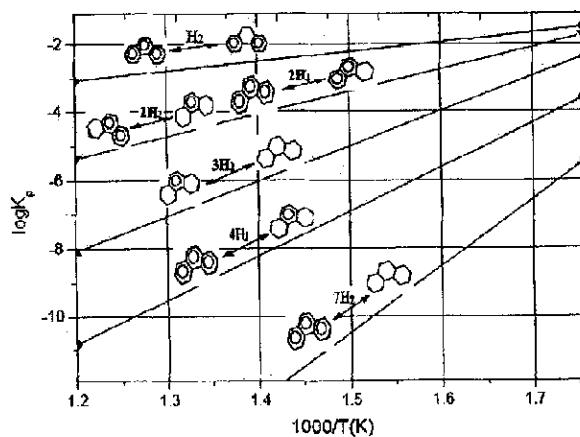


图 1-4 菲加氢的平衡常数

Fig. 1-4 Equilibrium constants for hydrogenation of phenanthrene

菲和萘首末环加氢的平衡浓度随温度和压力的变化趋势见图 1-5 所示。可以看出：随温度升高芳烃平衡浓度增加；在初始较低温度范围末环加氢的芳烃平衡浓度低于首环的；增加氢压对芳烃平衡浓度的降低有利^[10]。虽然多环芳烃首环加氢的平衡常数较大，但较多氢参与末环加氢（如菲的首、末环加氢分别需 2 和 3 摩尔氢），在典型加氢精制条件下，首环加氢时芳烃摩尔分数可能高于末环加氢。

芳烃加氢的热力学数据可以为催化剂筛选和反应条件优化提供很好的参考依据。Lin 等^[14]考察了 Pt/Al₂O₃、Pd/Al₂O₃、Pd/TiO₂ 和 NiMo/Al₂O₃ 催化剂在高压釜中萘的加氢反应，在 280 °C，7 MPa 条件下负载贵金属催化剂上萘转化率明显高于 NiMo/Al₂O₃ 催化剂，但是生成的产物主要是四氢萘，而十氢萘的产率很低，这可以归结为热力学平衡的限制，其中低活性的 NiMo/Al₂O₃ 催化剂受热力学的制约更显著，当继续降温进行反应时负载贵金属上十氢萘产率增高，因而选择负载贵金属催化剂在低温条件下有利于芳烃的深度加氢。Demirel 等^[15]考察了多环芳烃转化支链烷烃和环烷烃的可行性，热力学计算表明，在 498 K 下芳烃加氢的平衡常数非常高，在 598K 时大多数加氢反应的平衡常数很高，而在 698 K 时绝大多数反应平衡常数小于 1，而用 1-甲基萘作模型化合物进行催化加氢及裂解反应时发现在 598 K 时对目的产物的生成有利。

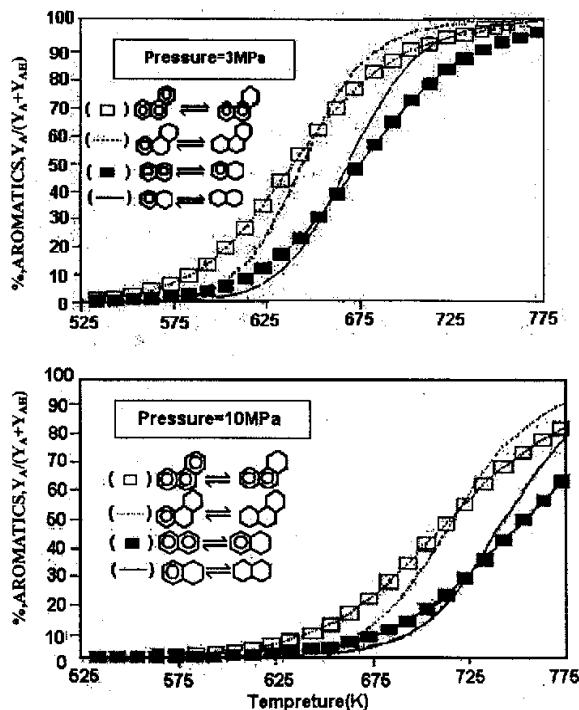


图 1-5 不同氢压下菲和萘的首末环加氢平衡常数^[13]
Fig 1-5. Equilibrium concentrations for first- and last-ring hydrogenation
of phenanthrene and naphthalene as a function of hydrogen pressure

1.3.2 动力学方面

对于金属硫化物和第VII族过渡金属催化剂上的芳烃加氢反应，已经进行了较为广泛的研究。

许多研究表明，在金属硫化物（CoMo, NiW, NiMo）催化剂上芳烃加氢中芳烃和氢反应级数都近似为一级^[13,16]。原料中过量的硫、氮化合物对芳烃加氢反应起抑制作用^[17]。Marshal 等^[18]考察了 H₂S 和 NH₃ 对甲苯加氢（623 K, 6 MPa）的影响，发现对于 NiMo 硫化物催化剂，当 H₂S 分压在 1~100 Pa 时，加氢速率基本保持恒定，而 H₂S 分压在 100Pa~100000 Pa 时，加氢速率呈现递减趋势；此外 NH₃ 对加氢起较大抑制作用，并且随 NH₃ 分压增大而增加。受 π 电子离域效应影响，在芳烃分子中给电子取代基的存在对加氢有利，所以金属硫化物上芳烃加氢的活性顺序为：苯<甲苯<二甲苯<乙苯^[13]。

在金属催化剂上，苯、甲苯、二甲苯和乙苯等能够强烈吸附在VII族金属催化剂表面，因而加氢反应的表观活化能较低（40~60 kJ/mol），芳烃反应级数接近零级^[19-21]。最近 Vannice 及其同事^[22]研究了在 SiO₂、Al₂O₃、TiO₂ 和 SiO₂-Al₂O₃ 等不同载体负载的 Pt 催化剂上的甲苯加氢反应，发现反应的平均反应活化能与载体无关，均在 50.4 kJ/mol 附近；氢的反应级数亦与载体无关，且随温度升高而变大，从 333 K 的 0.7 升到 373 K 时的 1.2 左右，而甲苯的反应级数基本维持在零附近。Neyestanaki 等^[23]考察了邻二甲苯在 Pd/Al₂O₃ 催化剂上气相加氢动力学，发现催化剂加氢活性存在一远低于热力学平衡限制的最大值，其原因可以归结为此温度下芳烃具有最大的表面覆盖率，此时整个反应速率随氢压增加而增加；氢的反应级数随温度升高而增加，从 440 K 下的 1.3 增大到 520 K 的 2.6，而邻二甲苯的反应级数维持在零级附近。与金属硫化物催化剂相反，在过渡金属催化剂上，主要受取代基的立体阻碍和电子效应影响，芳烃加氢的活性顺序为：苯>甲苯>二甲苯>三甲苯^[24-26]。

对于多环芳烃化合物的加氢反应，其动力学研究相对较少。Sapre 和 Gates 等人^[17,27]研究了联苯，萘和荧蒽在 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂上的加氢反应，发现芳烃的反应级数接近 1 级。对于萘系多环芳烃而言，反应是逐环进行的，优先加氢萘的其中一个环，反应路径如图 1-6 所示，其中紧邻箭头的数字为拟一级速率常数，其单位为 m³.s⁻¹.kg⁻¹ 催化剂。可以看出，多环芳烃中第一个环的加氢速度最快，随后逐渐降低，末环加氢比较困难。Kokayeff^[28] 和 Bouchy^[29,30] 分别研究了多环芳烃在金属硫化物催化剂上的加氢反应，证实多环芳烃（如萘）的第一个环的加氢速率比单环芳烃（包含联苯，四氢萘和环己基苯）的加氢速率大一个数量级。对于多环芳烃，由于不同环的芳香性（或局部共振能）的差异，其中具有较低芳香性的环优先加氢。

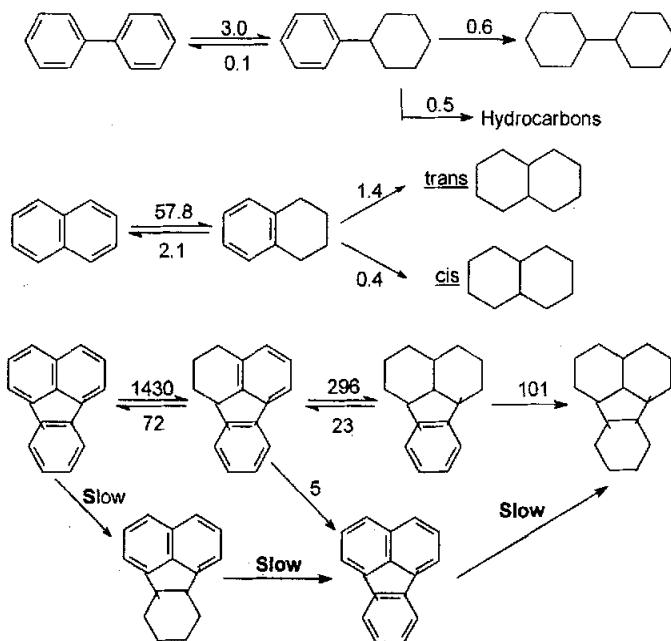
图 1-6. 联苯、萘和荧蒽加氢反应网络^[17]

Fig 1-6 Reaction networks for hydrogenation of biphenyl, naphthalene and fluoranthene
(the numbers next to the arrows are the pseudo-first-order rate constants
in cubic meters per kilogram of catalyst per second.)

Cooper 等^[1]研究了在第VII族金属催化剂上硫存在时的芳烃加氢动力学,认为纯芳烃的加氢动力学特征对硫存在条件下的芳烃加氢反应同样适用,此外硫、氮化合物对催化剂的中毒具有一定程度的可逆性。最近 Fujikawa 等^[31]研究了硅铝胶负载 Pt-Pd 双贵金属催化剂上柴油中芳烃加氢的动力学行为,在较高氢压下,发现芳烃的反应级数接近一级;由于硅铝胶的酸性较沸石弱,芳烃物种不会强吸附于载体酸性位,因而吸附在载体表面的芳烃对加氢反应的影响很小;而 H₂S 对芳烃加氢的抑制作用具有一定可逆性,硫的引入显著降低催化剂的加氢活性,但停止引入 H₂S 后,活性可以得到一定程度的恢复。

对工业原料的加氢饱和研究发现,随反应温度的升高,芳烃加氢存在一最佳温度,如图 1-7 所示。在较低的温度下,加氢反应受动力学控制,而在较高温度下,反应为热力学平衡限制。随氢压的增加,芳烃饱和的最佳温度逐渐向高温转移^[32]。

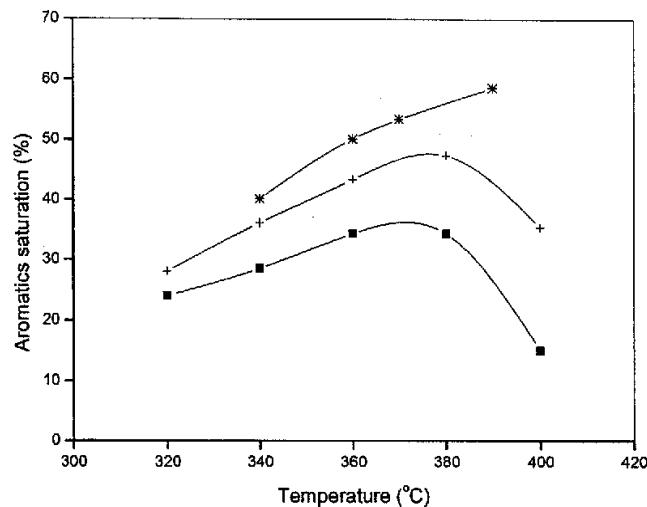


图 1-7 中东重柴油上芳烃饱和与反应温度及压力的关系

Fig 1-7 Aromatics saturation as a function of reaction temperature and pressure on a Middle East heavy gas oil. (■) 4.5MPa, (+) 6.5MPa, (*) 12.5MPa.

1.4 芳烃加氢催化剂

1.4.1 金属硫化物催化剂

金属硫化物催化剂多用于含杂质较多时的芳烃加氢反应，目前工业上主要采用 γ -Al₂O₃ 负载 CoMo, NiW 和 NiMo 硫化物催化剂，催化剂的加氢活性顺序为：NiW>NiMo>CoMo>CoW，其中 Ni 基催化剂应用较广^[33]。载体除 γ -Al₂O₃ 外还可以采用 SiO₂^[34]，分子筛^[35]及复合氧化物^[36,37]，以起到有效改善活性相的分散度和催化剂稳定性能的作用。对于金属硫化物催化剂而言，硫活化是催化反应进行的必要条件，但并不是催化剂的硫化程度越高加氢活性越好，当以 H₂S 作硫源时，特定的 H₂S 分压范围加氢活性较佳。相比而言，氨的毒化作用较 H₂S 大^[18,38]。Hensen 等^[39]对 Ni(Co)Mo 硫化物加氢精制催化剂的抗硫性研究发现，随载体 Brønsted 酸的增强催化剂的抗硫性呈现增加趋势，如不同载体负载 NiMo 催化剂的抗硫性顺序为：活性炭<Al₂O₃<TiO₂<SiO₂-Al₂O₃。一般而言，金属硫化物催化剂上的加氢反应需要在高温高压的苛刻操作条件下进行，反应常受热力学平衡限制，因而其对芳烃加氢的深度受到很大限制。

1.4.2 贵金属催化剂

与金属硫化物催化剂相比，当原料中不含硫化合物时，贵金属催化剂可以在较低温下获得很高的转换频率（TOF）。Wang 等^[40]研究了苯、甲苯和二甲苯的加氢反应，发现加入固体酸稀释剂可以使 Pt/Al₂O₃ 的催化活性显著提高，如，与原 Pt/Al₂O₃ 相比，添加 USY (Ultrastable Y) 的催化剂可以使苯加氢转化率提高 30 % 以上。对于通常的 γ-Al₂O₃ 负载贵金属催化剂而言，几 ppm 的硫足以使催化剂中毒，可见贵金属对硫的敏感程度。

当采用沸石载体负载贵金属时，发现碱性沸石易发生硫中毒而酸性沸石具有较高的抗硫性^[41,42]。由于沸石具有酸碱性易调变，较高比表面积和适中的孔结构，是目前广泛应用的负载贵金属的载体之一。值得注意的是，对于沸石负载的贵金属催化剂的加氢和抗硫性，酸性并不是唯一决定因素^[43]，如与 NaY 负载的 Pt 催化剂相比，改性 L 沸石负载 Pt 催化剂，表现出较高的苯加氢活性；尽管由于 KL 的碱性使得 Pt 上电子过剩，但是仍比 Pt/NaY 具有较好的抗硫性。因而除金属的电子状态外，沸石本身的静电场效应、金属粒子的可接近程度以及分子的扩散作用对催化剂性能都有很大影响。除沸石载体外，其它非沸石载体，譬如活性炭^[44]、TiO₂^[45,46]、SiO₂-Al₂O₃^[47-49]、B₂O₃-Al₂O₃^[50]等亦可用于贵金属组分的负载。

对于双贵金属催化剂上的加氢/脱氢反应过程的研究发现，Pt-Re/Al₂O₃ 和 Pt-Sn/Al₂O₃ 的抗硫性比传统的 Pt / Al₂O₃ 重整催化剂还差^[51]，但是 Pt-Pd 双贵金属催化剂在硫存在下的加氢性能明显改善^[49,52,53]。Lin 等^[54]考察了添加不同过渡金属 (Co、Mo、Ni、Re、Ag 和 Pd) 对 Pt/Al₂O₃ 催化剂上四氢萘加氢反应的影响，发现双贵金属 Pt-Pd 的加氢性能最为优良，而且在实际柴油馏分加氢中表现出良好的抗硫性能。

1.4.3 非晶态合金

非晶态合金在热力学上属于非平衡的亚稳态，是一类短程有序、长程无序结构特点的新材料，具有独特的电磁性能、机械性能和耐磨性能^[55]。非晶态合金作为催化剂，可以明显改善合金的组成及其电子状态，有利于活性中心的均匀分布^[56,57]。非晶态合金替代传统的工业用加氢催化剂如 Raney-Ni 和 Pd/C 催化剂等不仅可以提高催化效率，而且可以大大降低环境污染。目前研究较多的非晶态合金主要是 TM-M 型 (TM 指过渡金属，如 Ni、Co、Fe、Pd 等；M 是类金属，象 B 和 P 等)。

张荣斌等^[58]研究了 NiB 非晶态合金催化剂上气相脉冲苯加氢反应及其抗 CS₂ 中毒性能，与 Ni/Al₂O₃ 相比，非晶态合金催化剂具有较高的加氢活性，而且负载型非晶态 NiB/Al₂O₃ 催化剂的极限耐硫量明显高于 NiB 和 Ni/Al₂O₃ 的。李凤仪等

^[59]考察了加入稀土元素对 NiB/Al₂O₃ 的苯加氢及抗硫性影响，稀土氧化物的加入显著改善催化剂的加氢活性和抗硫性，这主要源于稀土的加入可以促使反应条件下较多活性镍物种的形成及良好分散，各种稀土氧化物对催化活性的促进顺序依次为：中稀土>轻稀土>重稀土，其中钐的改性效果最好。此外，为改进合金的稳定性能和分散状况，还可以采用其它载体，如 SiO₂^[60,61]、海泡石^[62]和介孔分子筛^[63]等，同时还可以加入第二金属组分来调变合金的组成和表面结构^[64]。虽然对非晶态合金催化剂的一些改性措施有利于提高其加氢活性及抗硫性，但该催化剂应用于抗硫性加氢反应时存在快速或完全失活的问题，离工业化阶段尚有一定距离。

1.4.4 金属碳或氮化物

过渡金属碳或氮化物具有类似于贵金属的催化性质，在加氢精制反应中显示出优良的催化活性，而且对进料中的硫、氮、氧的杂原子化合物表现出较好的抗中毒性能。Mamede等^[65]研究了 β -Mo₂C 上噻吩存在下的甲苯加氢反应：当 50 ppm 噻吩硫存在时， β -Mo₂C 在最初 30 h 内具有较高的催化活性及良好的抗硫性，随后呈现线性失活趋势，五天后活性基本丧失，其原因主要与催化剂表面的硫化（生成相应的碳硫化物或硫化钼）有关。Da Costa 等^[66]研究了在 H₂S 存在时 Mo₂C/Al₂O₃ 和 WC/Al₂O₃ 上的四氢萘的加氢反应，发现在无 H₂S 时，WC/Al₂O₃ 的活性优于 MoS₂/Al₂O₃，低于 Pt/Al₂O₃，与 Pt/SiO₂ 相当。而在 H₂S 存在下 WC/Al₂O₃ 具有与 Pt/Al₂O₃ 相当的稳态活性。最近李伟等^[67]考察了 γ -Al₂O₃ 负载 NiMoNx 催化剂上溶剂油（其中含 10 % 重芳烃）的加氢反应，发现该催化剂可以使其中芳烃达到 100 % 转化。因而过渡金属的碳或氮化物作为一类新型加氢精制催化剂，在芳烃加氢和抗硫性方面亦具有一定的潜力。

1.5 芳烃加氢催化反应的相关机理

1.5.1 金属硫化物上的催化机理

金属硫化物催化剂上的硫空位或配位不饱和位一般被认为是催化反应的活性中心，芳烃物种可以以 π 键或 δ 键形式吸附在催化剂表面的活性中心^[68,69]。许多研究认为催化剂上存在加氢和氢解两类活性位^[70,71]。两类活性位的转化如图 1-8 所示，加氢反应主要在阴离子空位上进行，H₂S 可以促使加氢位（Site I）向氢解位（Site II）的转化^[72]。

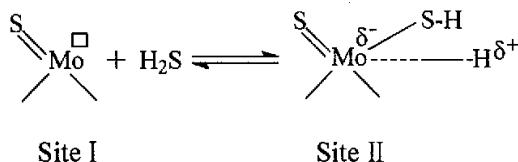


图1-8 金属硫化物催化剂上两种活性位的相互转化
Fig. 1-8 Interconversion of two active sites on metal sulfide

关于加氢精制催化活性中心的本质，已经提出相当多的机理模型。Delmon 基于钴钼硫化物的协同作用，提出了远程控制模型^[73,74]，Co₉S₈ 和 MoS₂ 分别作为溢流氢的给体和受体相，通过氢溢流效应可以控制 MoS₂ 的还原状态，在催化剂表面形成两类活性位，分别起加氢和氢解作用；催化剂的结构模型如图 1-9 所示，可以发现，在较低氢压（更准确地说，是 H₂/H₂S 比）和较低钼浓度下，优先形成加氢位，相反情况下则加氢脱硫位较多。

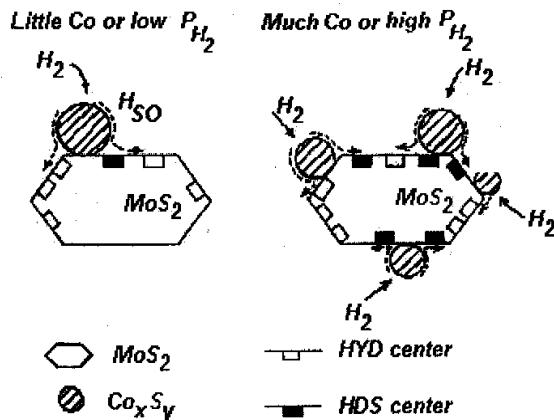


图1-9. 部分加氢和加氢脱硫活性位变化的示意图^[73]
Fig. 1-9.Schematic representation of the change of proportion of HYD and HDS

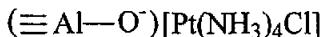
Topsøe 及其同事提出的 Co-Mo-S 相模型，认为较小 MoS₂ 或 MoS₂ 簇及其边缘位上 Co 或 Mo 促进剂的存在对催化反应的进行起着关键作用^[75,76]。此外还有插层模型^[77]和单层模型^[78]等。

1.5.2 贵金属上的催化机理

在第Ⅷ族金属上的芳烃加氢过程中芳烃分子主要以 π 键形式吸附活化^[79]。第Ⅷ族金属催化剂，尤其是贵金属，具有很高的加氢活性，但对硫毒物极为敏感。对于负载型贵金属催化剂，载体的酸碱性对抗硫性有显著影响。Yasuda 等^[42]考察了 USY 负载 Pd-Pt 双金属催化剂的酸性对加氢活性及抗硫性的影响，认为催化剂的加氢活性和抗硫性能的改善主要是通过 USY 上酸性位吸引金属位上电子，使之形成缺电子的 Pd-Pt 颗粒来实现的；酸性位作为金属锚定位可以稳定分散金属颗粒，抑制其聚集和烧结。扈林杰等^[80]考察了不同酸性载体，包括 Al_2O_3 、 $\text{F-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 HY 分子筛对甲苯加氢及抗硫性的影响，发现芳烃加氢活性和抗硫性主要随载体 Brønsted 酸酸量的增加而提高。

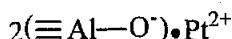
基于载体酸性对金属组分的影响及金属的电子缺失概念，以负载型铂催化剂为例，金属组分与载体的作用过程可以表述如下^[1]：

(1)首先在离子交换或浸渍阳离子型贵金属化合物过程中，铂物种与酸性位相连：

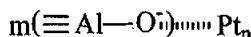


其中 \equiv Al-O-代表沸石或无定型硅铝胶中的酸性位。

(2) 氧气或空气中煅烧(制备的关键步骤)导致金属阳离子形成。

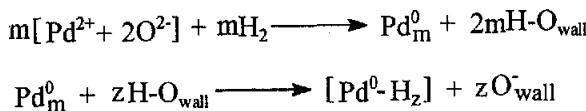


(3) 在还原过程中，形成较小的电子缺失的铂的簇合物。



强酸位 ($\equiv \text{Al}-\text{O}-\text{H} \longrightarrow \equiv \text{Al}-\text{O}^- + \text{H}^+$) 和贵金属簇间的密切接触能够促使贵金属上电荷向酸中心迁移，导致电子缺失的金属粒子的形成。这有利于减弱金属和硫（电子受体）之间的键强，从而改善催化剂的抗硫性能。

Sachtler 等^[81,82]对沸石负载贵金属催化剂的结构及相关催化性能进行了研究,认为贵金属钯颗粒能够与沸石笼壁的羟基中的氢形成加合物,致使质子上的部分正电荷向贵金属迁移。以 Pd/NaY 为例,带正电荷的金属一质子加合物形成过程可以表示如下:



该模型较好地解释了缺电子贵金属簇的稳定性、催化活性和双功能催化机理。

Song 等^[83,84]研究了苯并噻吩存在下酸性沸石负载贵金属催化剂上苯的加氢行为，基于沸石的择形效应、氢溢流和硫中毒的差异提出了一种新的催化剂设计思路，如图 1-10 所示。贵金属颗粒双模分布于沸石孔道，不同孔系相互联接或均匀密布；受沸石择形排斥，诸如噻吩类有机硫化物不能进入沸石小孔($<5\text{\AA}$)，而在大孔($>6\text{\AA}$)内芳烃和硫化物分子可以顺利扩散并进行反应，同时氢分子可以在两孔之间自由扩散；大孔内硫中毒的金属位可以由溢流氢的作用得以恢复，称为 I 类抗硫性金属，小孔内的金属物种，具有很好的耐无机硫(H_2S)的能力，称作 II 类抗硫性金属。该理想化设计模型尽管有一定实用性，但有待于进一步的实验验证和完善。

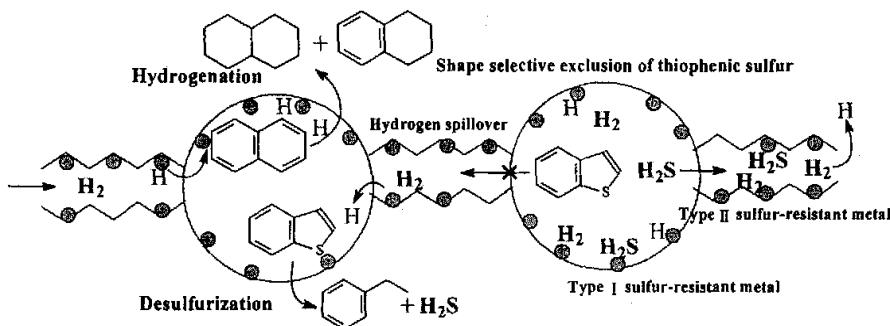


图 1-10. 沸石负载贵金属催化剂的设计新概念^[85]

Fig.1-10. New designing concept for zeolite supported metal catalysts

1.5.3 非晶态合金上的催化机理

对于非晶态合金，一般认为金属位是催化反应的活性中心，通过对反应物种的吸附活化，促使反应进行。Okamoto 等^[85,86]对苯乙烯加氢过程的研究发现，在无定形 NiB 合金催化剂中，B 可以增加 Ni3d 轨道的电子密度，减弱金属组分对苯乙烯的吸附强度，相应增强对氢的吸附活化，有利于加氢反应；而 P 起相反作用，导致 Ni 上苯乙烯的强吸附，对反应不利。邓景发等^[87,88]用 XPS 研究了负载镍基非晶态合金催化剂上不同元素的电子状态，发现在 Ni-B 合金中硼原子将部分电子转移给镍，使镍呈富电子态，而硼电子缺失，但在 Ni-P 合金中电子转移不明显；表现在加氢和抗硫性上，前者优于后者，其原因主要在于：B 优先吸附硫，避免 Ni 的毒化，而 Ni-P 合金中，Ni 处于电子缺失状态，易硫化。Ni-B 和

Ni-P 合金中电子转移简图如 1-11 所示。

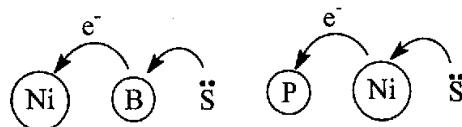


图 1-11 Ni-B 和 Ni-P 合金中电子转移示意图^[89]

Fig. 1-11 Schematic diagram of electron transfer in Ni-B and Ni-P alloys

1.5.4 金属碳或氮化物上的催化机理

高比表面积的钼和钨等过渡金属的氮化物、碳化物作为催化剂或催化剂载体最近引起人们的关注^[89-91], 其与金属硫化物的晶体结构如图 1-12 所示^[92]:

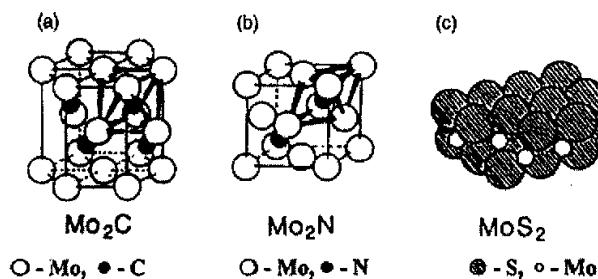


图 1-12. Mo_2C 、 Mo_2N 和 MoS_2 的晶体结构

Fig. 1-12. Crystallographic structure of Mo_2C 、 Mo_2N and MoS_2

与绝缘的层状 MoS_2 相比, 金属碳或氮化物属于填隙合金。 Mo_2C 和 Mo_2N 分别具有六方密堆积和体心立方晶体结构特点。较小的非金属原子 (碳、氮等) 引入金属晶格, 容易引起金属原子间距增大和母体晶格扩张, 使合金化合物具备类似贵金属的催化性能。在催化剂制备过程中晶体中的碳或氮空位可以被氧弥补, 生成金属的碳氧化物、氮氧化物和碳氮氧化物。Miga 提出 MoO_xN_y 的结构模型^[93], 如图 1-13 所示。

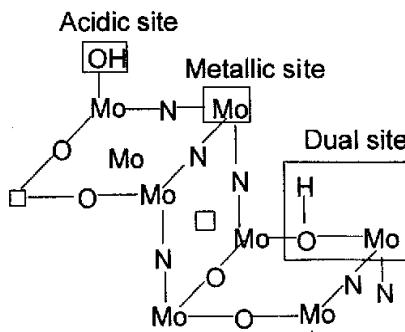


图 1-13 MoO_xN_y 的结构模型
Fig. 1-13 Structural model of MoO_xN_y

由此可以推断，芳烃分子能够吸附在酸性位、金属和双功能位上，而氢则在金属或双功能位吸附活化后与吸附的芳烃进行加氢反应。

1.6 金属催化剂的硫中毒

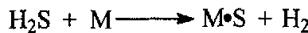
金属催化剂的硫中毒一直是催化领域中未解决的问题之一。催化剂的中毒不但造成其自身使用寿命的降低，同时降低产品质量。随社会工业化程度的不断发展，催化剂的硫中毒日益受到人们的重视。

对于金属一硫之间的成键，由于硫的电负性比氧低，所以与金属氧化物相比，金属硫化物更趋于生成共价化合物。过渡金属硫化物多是非化学计量化合物同时存在许多稳定的相，因此随原料硫化物浓度不同，可以形成表面硫化物或体相硫化物^[94]。对体相金属硫化物的热力学性质的研究发现，常见的具有催化活性的金属，如 Pt, Ni, Ru, Rh, Ag, Fe, Co 和 Ir，具有较低的金属体相化合物形成自由能，这意味着需要较高 H₂S 浓度来维持其金属体相硫化物的存在。在反应条件下绝大多数金属对硫毒物非常敏感，例如 McCarty 等^[95,96]发现，在镍催化剂上，在 100~600℃ 温度区间，极低的 H₂S 分压(1~10 ppb)范围内，硫即能达到对金属表面的半单层覆盖，充分表明克服硫中毒的难度之大。

Oudar 的研究发现^[97]，硫优先吸附在金属表面配位数低的位置，如晶面的边，角及台阶处。另外，硫在催化剂表面的吸附存在可逆性，在 773K 氢气氛下 H₂S 在纯 Al₂O₃ 上的吸附完全可逆，同样条件 Pt/Al₂O₃ 上 H₂S 的快速脱附量只占一小部分，这在其它金属及双金属上也有类似发现^[98,99]。

鉴于金属的电子性能对硫的吸附强度的重要影响，Barbier 等^[100]用金属和硫之间电子亲合势的差异解释了硫在贵金属上的吸附行为。较小亲合势差异使金属-硫之间倾向于形成共价键，比如 Pt-S(电子亲合势分别为 2.12 和 2.08eV)，较大差异导致极性键的形成，如 Ir-S(电子亲合势分别为 1.6eV 和 2.08eV)。所以较低电子亲合势的金属更易吸附作为电子受体的硫。通过增加金属的电子亲合势可以降低“不可逆”硫的覆盖率，从而改进催化剂的抗硫中毒性质，比如在酸性沸石上高度分散的铂由于其电子缺失性而具有较好的抗硫性^[101]。

在较高的温度和氢分压下，硫在金属表面的吸附为一动态过程。含硫的有机化合物先在金属表面发生氢解，继而解离吸附，使金属位中毒。金属活性位硫中毒的反应方程式可以表述如下：



其中 M 表示金属位，M·S 表示硫毒化的金属位。

由于硫在金属表面的吸附为强放热反应，较高的温度和氢压有利于硫的脱附。受金属硫化物稳定性限制，一般中毒金属位的硫很难完全除去。

硫在金属表面的化学吸附所导致的后果可以分为：①阻碍反应分子接近活性位（几何效应）②形成金属—硫键，改变金属位的电子特性（电子效应）两方面。关于硫中毒的机理研究，也可以归结于几何效应和电子效应两方面加以解释。Mcviker 等^[102]考察了噻吩对 Pt/KL 己烷芳构化催化剂的影响，硫浓度在 50~200 ppb 范围，硫加速 Pt 颗粒在沸石孔口的聚集长大，而金属位的电子特征未发生变化，认为催化剂的活性降低主要是位阻效应引起。Chang 等^[103]研究了四氢萘加氢过程中 γ -Al₂O₃ 负载铂催化剂的硫中毒情形，发现硫的吸附可以导致表面硫化物或体相硫化物的生成，吸附在金属—载体界面位上的硫能够降低金属和载体间相互作用致使金属颗粒聚集，而吸附在金属位上的硫容易形成强流动性且无催化活性的硫化铂，两方面原因造成催化剂失活。同时对硫中毒催化剂的 CO 吸附 FT-IR 光谱研究表明，催化剂硫化后，金属颗粒的电子密度降低，所以金属电子性质的改变也是催化剂中毒的重要原因之一^[104]。

1.7 工业上石油馏分的加氢

近年来世界上许多国家和地区均在致力于开发合适的催化剂和操作过程以实现柴油馏分清洁和燃烧高效的目的。当前工业界仍主要采用传统的加氢精制催化剂来达到芳烃饱和的要求，Akzo^[105]、IFP^[106]、Sinopec^[107]等石油公司对此已开发了相对成熟的技术。但是相对苛刻的操作条件（高氢压、高温、低空速）限制了该方法很难生产出高规格的柴油。因而高加氢活性的贵金属催化剂的使用是大势所趋，相应的工艺过程和催化剂体系应运而生。

与单纯使用金属硫化物催化剂的一段工艺过程比较，两段法，即，第一段先用金属硫化物催化剂脱除其中的硫、氮杂质到尽可能低的水平，再在第二段选用高活性的贵金属催化剂，显现出诱人的潜力。针对此工艺，世界各大石油公司，壳牌^[108]、IFP^[109]、Haldor-Topsøe^[110]、Criterion/ABB Lummus^[111,112]、Akzo^[113]和 UOP^[114]等均开发了各具特色的催化技术并相继应用于油品处理之中。

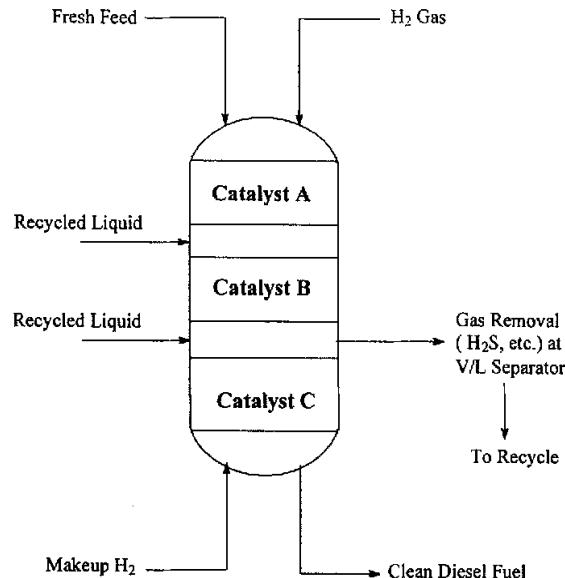


图 1-12. 采用 Criterion/Lummus 催化加氢精制反应器技术的 SynSat/Synshift 工艺过程
(中间除去副产气体, 如 H_2S 、 NH_3 等, 兼具逆流操作) [83]

Fig.1-12. SynSat/SynShift process with Criterion/Lummus catalytic hydrotreating reactor technology, with intermediate by-product gas removal and counter-current gas-flow.

图 1-12 为 SynSat 工艺过程的简化流程图, 该工艺被认为是综合催化和反应器工程的一项革新性技术^[111,112]。它在同一反应器中使用数种不同的催化剂床层, 附加中间阶段副产气体(如 H_2S 等)的去除和可供选择的逆流操作, 逆流操作的一个好处在于可以进一步降低 H_2S 的含量。图中的 A、B 为金属硫化物催化剂, 比如 Ni-Mo 硫化物, 而催化剂 C 为贵金属催化剂。除 SynSat 之外, Criterion/Lummus 公司还开发了生产高质柴油的 SynShift 工艺^[112], 该方法不仅可以除掉油品种的杂原子化合物, 而且可以选择性的开环, 从而生产出高级的轻质柴油。基于原料来源及产品性质的差异, SynSat/Synshift 过程的典型操作条件为: 反应器压力 30~61 atm, 温度 315~400 °C。尽管各个公司的两段操作的具体工艺有些差别, 但是, 中间的气提步骤(以除掉杂原子化合物)却是相同的, 这被视为实现深度芳烃饱和目标的最佳选择^[32]。

1.8 结语和展望

芳烃加氢反应作为放热反应, 较低的反应温度有利于加氢反应的进行, 相比

而言有机硫化物的氢解可在较高温度下进行，另外硫在金属活性位上的脱除在高温又是有利的。

欲获得较低硫含量和适度芳烃含量的馏分油，通过选取高活性的硫化物催化剂和苛刻的工艺条件，采用金属硫化物催化剂可以满足要求。为得到低硫低芳烃或更为洁净的中间馏分油，则必须采用先在金属硫化物上进行加氢精制，脱除硫氮杂质，再在抗硫性贵金属催化剂上进行芳烃深度加氢的两段工艺。非晶态合金加氢催化剂，虽具有优良的加氢性能但抗硫性有限，目前尚未有其工业化报道。金属碳或氮化物较为适用于加氢精制场合，加氢能力有限，现今仍处于研发阶段。

可以相信，随着人们对反应条件下催化剂表面活性位的本质、不同反应物种的吸附机制和反应机理等方面的透彻理解。研究和开发出适用于不同反应体系的芳烃加氢催化剂必将在不远的将来顺利实现。

1.9 本文的研究内容

Y型沸石负载双贵金属Pd-Pt催化剂在硫存在的情况下已表现出较好的芳烃加氢活性及稳定性，但其它载体，如Beta沸石、介孔MCM-41等未获得充分研究。硫存在下贵金属芳烃加氢催化剂的性质及反应机理等仍需较明确的认知。因而深入理解硫存在下芳烃加氢催化剂及相关载体的性质对于设计新的高效抗硫性芳烃加氢催化剂具有很大的现实意义。结合以上分析和相关的文献内容，我们确定了本文的以下研究方向：

- I. 从热力学角度分析加氢过程中不同烃类物种，尤其是不同芳烃的反应特征及其影响因素。
- II. 考察各种硅铝比的Beta沸石负载钯催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能，从催化剂性质和加氢反应角度阐述了不同催化活性的成因，并考察了催化剂的失活，对其失活机理给出合理的解释。
- III. 考察稀土改性对USY负载钯催化剂在硫存在下的芳烃加氢的影响，并基于密度泛函理论对催化剂的活性改善原因作出解释。
- IV. 考察第二金属(Ti、Cr及Mn)改性对USY负载钯催化剂的抗硫性能的影响；同时比较不同载体，USY、Si(Al)-MCM-41及ASA在硫存在下的芳烃加氢活性的差异。

第二章 芳烃加氢反应的热力学分析

摘要

本章考察了油品芳烃加氢饱和过程中涉及的主要反应的热力学行为，探讨了不同类型芳烃加氢反应的可行性。对典型的芳烃加氢反应进行了讨论，利用三维视图方法考虑了温度、氢/烃比等因素对芳烃加氢反应转化率的影响。

2.1 引言

所有化学反应都遵循热力学规律，受化学平衡的限制。通过反应热力学的研究可以预测化学反应进行的趋势、平衡含量及反应进行的较佳操作条件，还可以为动力学分析提供必要信息^[115]。对于催化反应而言，通过分析反应的热力学因素，能够找出现有催化体系与理想体系之间的差距，为催化剂的设计和改进提供参考依据，进而为研究工作的深入开展提供有益的理论指导，同时可以避免工作的盲目性及提高工作的效率。

对于不同的燃油，芳烃分子所起作用不同，如汽油中的芳烃可以显著提高辛烷值，有利于其充分燃烧；相反柴油中的芳烃降低十六烷值，导致其燃烧效率下降。从环保角度考虑，油品中的芳烃及其衍生物是有害的化学品，长期接触可导致人体癌变和血液功能紊乱等，当未完全燃烧的芳烃释放到大气中会促使空气中颗粒物的增加及环境质量的恶化。表 2-1 和表 2-2 分别是汽油和柴油中烃类的辛烷值和十六烷值。

表 2-1. 汽油中一些烃类的辛烷值^[116]

Table 2-1 Octane Number (RON) of some hydrocarbons in gasoline

Compound	n-pentane	2-Methybutane	Cyclopentane	n-Hexane
Formula	C_5H_{12}	C_5H_{12}	C_5H_{10}	C_6H_{14}
RON	62	90	85	26
Compound	2-Methylpentane	2,2-Dimethylbutane	Cyclohexane	Benzene
Formula	C_6H_{14}	C_6H_{14}	C_6H_{12}	C_6H_6
RON	73	93	77	> 100
Compound	n-Octane	2-Methylheptane	2,2,4-Trimethylpentane	Xylenes
Formula	C_8H_{18}	C_8H_{16}	C_8H_{16}	C_8H_{10}
RON	0	100	100	> 100

表 2-2. 柴油中一些烃类的十六烷值^{[1][2]}

Table 2-2 Cetane number (CN) of some hydrocarbons in diesel fuel

Compound	n-Decane	n-Pentadecane	n-Hexadecane
Formula	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₅ H ₃₂	C ₁₆ H ₃₄
CN ^a	76	95	100
Decalin	3-Cyclohexylhexane	2-Methyl-3-cyclohexylnonane	
Formula	C ₁₀ H ₁₈	C ₁₂ H ₂₄	C ₁₆ H ₃₂
CN	48	36	70
1-Methylnaphthalene	n-Pentylbenzene	1-Butylnaphthalene	
Formula	C ₁₁ H ₁₀	C ₁₁ H ₁₆	C ₁₄ H ₁₆
CN	0	8	6

由表 2-1 可以发现，正构烷烃的辛烷值最低，支链烷烃及环烷烃的辛烷值较高，而芳烃类化合物（苯、甲苯和二甲苯）辛烷值最高；汽油原料中芳烃的加氢虽然降低汽油辛烷值，但可以通过异构化反应或者添加少量甲基叔丁醚(MTBE)等含氧化合物使辛烷值得以维持。由表 2-2 可以看出，对于柴油馏分，其中的正构长链烷烃十六烷值最高；而芳烃的十六烷值较低，通过加氢或选择性开环可以使其十六烷值增高。对于芳烃加氢的动力学等方面的研究已有较多的文献报道，但对该过程中相关反应的热力学研究较少^[1,12-32]。本部分比较了芳烃加氢过程中典型反应的热力学性质并对反应进行的较佳操作空间进行了预测。

2.2 烃类加氢的热力学计算依据

本章涉及的化学平衡和热力学参数的计算均采用 Outokumpu HSC 4.0^{[1][8]}进行。所有反应组分均以气相处理，物质的量以 mol 为单位。HSC 热化学数据库包含 15000 种以上化合物的焓 (H)、熵(S) 和热容(C) 数据，为研究不同变量对平衡状态下特定化学体系的影响提供了很大便利。

对于某一化学反应而言



反应的焓、熵和吉布斯自由能变化及相应的平衡常数分别由下式计算：

$$\begin{aligned} \Delta H_r &\equiv \sum v_i H_i (\text{Products}) - \sum v_i H_i (\text{Reactants}) \\ &= (c \times H_C + d \times H_D + \dots) - (a \times H_A + b \times H_B + \dots) \end{aligned} \quad (2-1)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r &\equiv \sum v_i S_i (\text{Products}) - \sum v_i S_i (\text{Reactants}) \\ &= (c \times S_C + d \times S_D + \dots) - (a \times S_A + b \times S_B + \dots) \end{aligned} \quad (2-2)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_r &\equiv \sum v_i G_i (\text{Products}) - \sum v_i G_i (\text{Reactants}) \\ &= (c \times G_C + d \times G_D + \dots) - (a \times G_A + b \times G_B + \dots) \end{aligned} \quad (2-3)$$

$$K = \frac{[C]^c \times [D]^d \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots} \quad \ln K \equiv \Delta G_r / (-RT) \quad (2-4)$$

其中 a、b、c、... 为反应中组分 A、B、C、... 的计量系数， ν 为反应中某组分的计量系数 (a, b, c, ...), [A]、[B]、[C]、... 为组分 A、B、C、... 的活度或分压, R 是气体常数 (1.987 cal/(K·mol) 或 8.314 J/(K·mol)), T 是反应的温度, K.

对于上述反应, 当 $\Delta G_r < 0$, $K > 1$ 时, 反应有自发向右进行的趋势。反应过程中所有物种按气相处理。

2.3 加氢精制与芳烃饱和的比较

在加氢处理过程中, 存在的主要反应组分有含硫有机物、含氮有机物和芳烃等。不同化合物的反应趋势不同, 相关的热力学数据可以对此作出合理的判断。

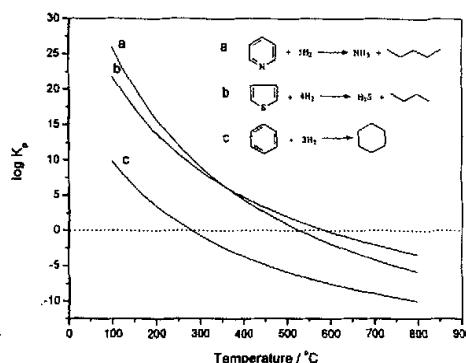


图 2-1 不同烃类加氢过程中的 $\log K_p$ 随温度的变化

Fig. 2-1 Dependence of $\log K_p$ on temperature for hydrogenation of various hydrocarbons

表 2-3 不同烃类加氢处理的反应热和 Gibbs 自由能

Table 2-3 Reaction heat and Gibbs free energy of various hydrocarbons hydrogenation

Reaction system	Reaction heat / kJ·mol⁻¹			Reaction Gibbs free energy change / kJ·mol⁻¹		
	200 °C	300 °C	400 °C	200 °C	300 °C	400 °C
<chem>c1ccncc1</chem> + 3H ₂ → NH ₃ + cyclohexene	-343.3	-348.0	-351.8	-143.2	-100.4	-56.9
<chem>C=C=S</chem> + 4H ₂ → H ₂ S + cyclohexene	-271.6	-276.0	-279.7	-125.2	-93.8	-61.7
<chem>c1ccccc1</chem> + 3H ₂ → cyclohexane	-215.4	-218.7	-220.6	-31.7	7.5	47.1

以吡啶加氢脱氮 (氢/吡啶比 5: 1) 为正戊烷和氨、噻吩加氢脱硫 (氢/噻吩比 4: 1) 为正丁烷和硫化氢及苯加氢 (氢/苯比 3: 1) 为环己烷为例, 来说明加氢处理过程中不同化合物的加氢趋势差异。三种化合物加氢反应中 $\log K_p$ 随温度

的变化关系如图 2-1 所示，表 2-1 为不同温度时的反应热和自由能变化。

由图 2-1 可以发现，在 100~800 °C 整个区间内，吡啶加氢脱氮和噻吩脱硫的平衡常数较苯加氢饱和大的多。这表明杂环芳烃化合物的氢解较芳烃加氢容易进行，也反映出在加氢精制条件下芳烃加氢的程度是有限的。由图还可以发现，随着反应温度的升高，平衡常数呈递减的趋势，说明这些反应在较低的温度下更容易进行。

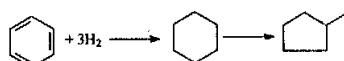
由反应热数据可以发现，在 200~400 °C 范围，三个反应均属放热反应，因而低温有利于反应的进行；从反应 Gibbs 自由能变化数据可知，吡啶和噻吩氢解反应在该温度区间均小于零，而对苯而言 300 °C 以上自由能变化大于零，反应将不能自发进行。上述三个反应的变化趋势预示了在芳烃加氢反应过程中，欲想达到深度的芳烃加氢，可将其中的有机硫、氮化合物降低到尽可能低的程度，从而有利于芳烃加氢反应的顺利进行，而且低温对于反应的进行是有利的。同时也说明采用两段加氢工艺是芳烃深度加氢的合理选择。

2.4 不同芳烃加氢反应的计算结果和讨论

2.4.1 苯加氢

2.4.1.1 苯加氢和环己烷异构化的比较

对于苯加氢而言，主要目的是获得环己烷和甲基环戊烷而不是开环及裂化的次级产物，故此需要控制合适的反应条件。苯加氢过程中发生的主要反应如下：



苯加氢为环己烷（氢/烃比为 3: 1）、环己烷开环为正己烷（氢/烃比为 1: 1）及环己烷异构化为甲基环戊烷的 $\log K_p$ 与反应温度的关系及相应的反应热和 Gibbs 自由能变化分别如图 2-2 和表 2-4 所示。

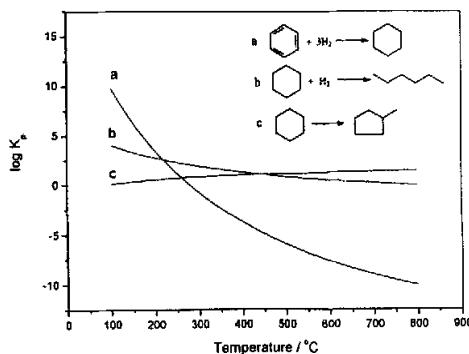


图 2-2 苯加氢过程中的 $\log K_p$ 随温度的变化Fig. 2-2 Dependence of $\log K_p$ on temperature for benzene hydrogenation

表 2-4 苯加氢过程中的反应热和 Gibbs 自由能差

Table 2-4 Reaction heat and Gibbs free energy change for benzene hydrogenation

Reaction system	Reaction heat / kJ•mol ⁻¹			Reaction Gibbs free energy change / kJ•mol ⁻¹		
	200 °C	300 °C	400 °C	200 °C	300 °C	400 °C
<chem>c1ccccc1.[H] >> c1ccccc1</chem>	-215.4	-218.7	-220.6	-31.7	7.5	47.1
<chem>c1ccccc1.[H] >> CC=CC=C</chem>	-43.4	-43.9	-45.0	-25.3	-21.4	-17.4
<chem>c1ccccc1 >> C1CCCC1</chem>	14.8	14.6	14.6	-5.3	-9.5	-13.7

由图 2-2 可以发现, 对于苯加氢生成环己烷而言, 反应平衡常数随着温度的升高而逐渐下降, 而温度对环己烷异构化及其开环的影响很小(其中, 异构化平衡常数随温度升高轻微上升, 而开环则降低), 这表明温度升高对苯加氢反应不利但对环己烷异构化及开环稍微有利。从表 2-4 看出, 加氢和开环是放热的, 而异构化属吸热反应, 苯加氢的 Gibbs 自由能变化随温度的升高逐渐由负变正, 开环反应的自由能变化亦降低, 但始终为负, 但环己烷异构化则逐渐变负, 说明较高的温度对开环和异构化反应是有利的, 而开环稍稍占优。当然, 开环及异构化反应还受催化剂的影响, 如酸性载体负载金属催化剂上异构化的程度较为明显, 而非酸性的金属负载催化剂上开环的趋势较大。

2.4.1.2 温度和氢/烃比对苯平衡转化率的影响

下面以苯加氢生成环己烷为例说明不同压力下温度和氢/烃比对苯转化率的影响。在 1 bar 和 40 bar 下苯加氢过程中苯平衡转化率随温度和氢/烃比的变化关系如图 2-3 和图 2-4 所示(图中等温线上标注数字为对应芳烃组分的平衡转化率值, 下同)。

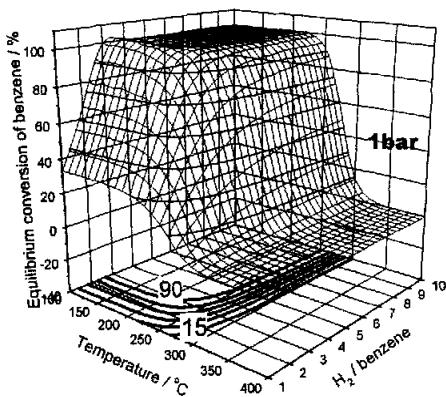


图 2-3 温度和氢烃摩尔比对苯加氢平衡转化率的影响(1 bar)

Fig. 2-3 Dependence of equilibrium conversion of benzene on temperature and molar H_2/HC for benzene hydrogenation under 1 bar

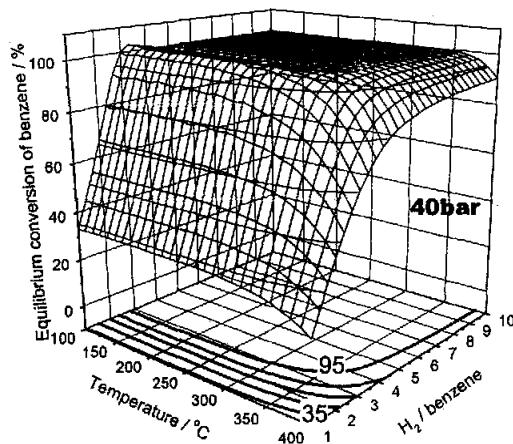


图 2-4 温度和摩尔氢/烃比对苯加氢平衡转化率的影响(40 bar)

Fig. 2-4 Dependence of equilibrium conversion of benzene on temperature and molar H_2/HC for benzene hydrogenation under 40 bar

由图 2-3 的响应面及其在 x-y 平面的等高图可以发现，在温度小于 200 °C、氢烃摩尔比大于 3 的区间范围，苯平衡转化率在 90 %以上，而后随温度的逐渐增高苯的转化率呈递减趋势。当氢/烃比小于 3 时，由于氢量的不足，苯的转化率有较大程度的降低。总体而言，较低的反应温度和较高的氢/烃比有利于苯加氢反应的进行。

图 2-4 为压力 40 bar 时苯平衡转化率随反应温度和氢烃摩尔比的变化趋势。此时有利于苯加氢的操作空间更宽，在温度小于 300 °C、氢/烃比大于 3 的操作范围苯平衡转化率大于 95 %。对比图 2-3 和图 2-4，可以看出，温度、压力和氢/烃比对加氢反应均有很大影响，相对而言，增压对苯加氢反应的进行更为有利，其次是温度的影响，而氢烃摩尔比维持在 3 及以上水平即可满足要求。

2.4.2 四氢萘加氢

2.4.2.1 四氢萘加氢和开环的比较

四氢萘加氢反应的主要产物为十氢萘（包括反式和顺式两种异构体），当使用强酸性载体负载金属催化剂时还会有较多的异构化及开环产物，如甲基茚满、丁基环己烷和丁苯等的生成。该过程中几个典型反应，四氢萘加氢成反顺十氢萘、顺式十氢萘加氢开环成丁基环己烷和四氢萘加氢开环成丁苯（其对应氢/烃比分

别为 3: 1、3: 1、1: 1、3: 1), 其反应趋势及相关的反应热和 Gibbs 自由能变化如图 2-5 和表 2-5 所示。

由图 2-5 可以明显地发现, 生成反、顺十氢萘的平衡常数有类似的变化行为, 而且前者的平衡常数较大, 这与反式产物具有较大的热力学稳定性有关。相比而言, 四氢萘及顺式十氢萘的开环反应受温度的影响较小, 随温度增加, 平衡常数的降低程度很小, 而且后者的平衡常数较大, 说明十氢萘的开环容易进行, 这与实际反应中的情况是一致的^[119]。从表 2-5 数据看出, 加氢相对于开环有较大的放热, 随温度升高加氢反应的 Gibbs 自由能变化迅速由负变正, 开环亦由负变正但变化幅度较小。因而在较高的温度下开环反应的发生几率增大, 且两环均饱和的芳烃较单环饱和芳烃更易开环。

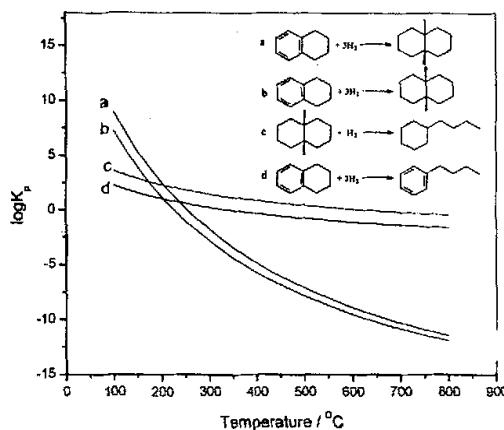


图 2-5 四氢萘加氢过程中的 $\log K_p$ 随温度的变化
Fig. 2-5 Dependence of $\log K_p$ on temperature for tetralin hydrogenation

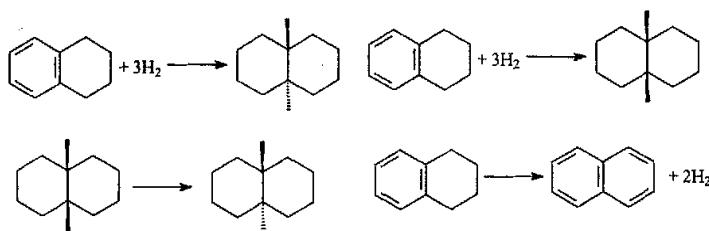
表 2-5 四氢萘加氢过程中的反应热和 Gibbs 自由能变化

Table 2-5 Reaction heat and Gibbs free energy for tetralin hydrogenation

Reaction system	Reaction heat / kJ•mol ⁻¹			Reaction Gibbs free energy change / kJ•mol ⁻¹		
	200 °C	300 °C	400 °C	200 °C	300 °C	400 °C
<chem>c1ccccc1 + H2 --> c1ccccc1</chem>	-219.9	-224.1	-226.8	-22.7	19.4	62.2
<chem>c1ccccc1 + H2 --> c1ccccc1</chem>	-206.5	-210.7	-213.4	-10.8	31.0	73.3
<chem>c1ccccc1 + H2 --> c1ccc(cc1)CC</chem>	-40.6	-41.7	-42.7	-9.5	-2.8	4.0
<chem>c1ccccc1 + H2 --> c1ccc(cc1)CC</chem>	-30.0	-30.0	-30.4	-9.0	-4.6	-0.1

2.4.2.2 温度和氢/烃比对四氢萘加氢的影响

四氢萘与苯类似，属于单环芳烃，因而较难加氢。它是萘加氢的中间产物，属于氢给体化合物^[120]（如广泛用于煤的液化），因而在其加氢过程中既能形成十氢萘，也会脱氢成萘。这里就反应温度、压力及氢/烃比对四氢萘加氢的影响作出探讨，其中反应起始组分为四氢萘和氢，反应平衡体系中的烃类组分包括萘、四氢萘和十氢萘顺反异构体四种。四氢萘加氢过程中主要的反应方程式如下所示：



系统压力为 1 bar 和 40 bar 时四氢萘平衡转化率随温度及氢/烃比的变化情况分别见图 2-6 和图 2-7。

由图 2-6 可以看到响应面近似余弦曲线，在 250 °C附近有一明显波谷形成；而相应等高线随温度升高逐渐平直。具体而言，温度小于 200 °C、氢/烃比大于 3 的操作范围，四氢萘有较好的加氢趋势，四氢萘的转化率在 95 %以上，生成的产物主要是反式的十氢萘。温度小于 200 °C，但氢/烃比小于 3 时，随氢/烃比降低四氢萘的转化率降低。在 250 °C附近，四氢萘的转化率最低，约在 60 %左右，这时加氢反应趋势明显降低，而脱氢倾向趋于显著。当温度超过 250 °C时，随温度的增大，四氢萘转化率亦呈增加趋势，这归因于四氢萘脱氢成萘反应的进行，该反应不受氢/烃比的影响，在 325 °C以上温度，四氢萘的脱氢转化率在 95 %以上。

图 2-6 温度和摩尔氢/烃比对四氢萘加氢平衡转化率的影响(1 bar)

Fig. 2-6 Dependence of equilibrium conversion of tetralin on temperature and molar H₂/HC for tetralin hydrogenation under 1 bar

当反应体系的压力增加至 40 bar 时(图 2-7 所示), 在 100~400 °C 范围内, 响应面曲线上不再有波谷产生。四氢萘 95% 以上转化率的操作区间变宽到 300 °C 以下、氢/烃比大于 3 的范围。当温度大于 350 °C 以上时, 四氢萘的转化率明显降低, 同时氢/烃比的影响逐渐变缓。与 1 bar 时四氢萘的转化类似, 氢/烃比小于 3 不利于反应进行。

总体而言, 较低的温度和较高的氢/烃比有利于四氢萘的加氢, 而高温和低氢/烃比对于四氢萘加氢是不利的。同时, 增加体系的压力是促进四氢萘加氢的有效手段。

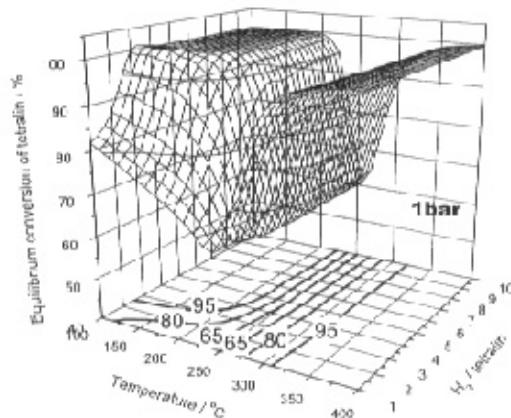
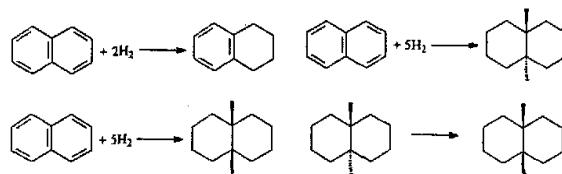


图 2-7 温度和摩尔氢/烃比对四氢萘加氢平衡转化率的影响(40 bar)

Fig. 2-7 Dependence of equilibrium conversion of tetralin on temperature and molar H₂/HC for tetralin hydrogenation under 40 bar

2.4.3 萘加氢

萘作为双环化合物, 是最简单的多环芳烃, 具有较单环芳烃更大的芳香性, 但平均每环共振能较低, 所以易于加氢^[121], 其主要的加氢产物为四氢萘及十氢萘等。本部分考察温度、压力及氢/烃比对萘加氢过程中萘转化率及产物平衡含量的影响。反应的起始组分为萘和氢, 而平衡体系中的烃类组分包括萘、四氢萘及十氢萘的两个顺反异构体。萘加氢反应所涉及的主要反应方程式如下所示:



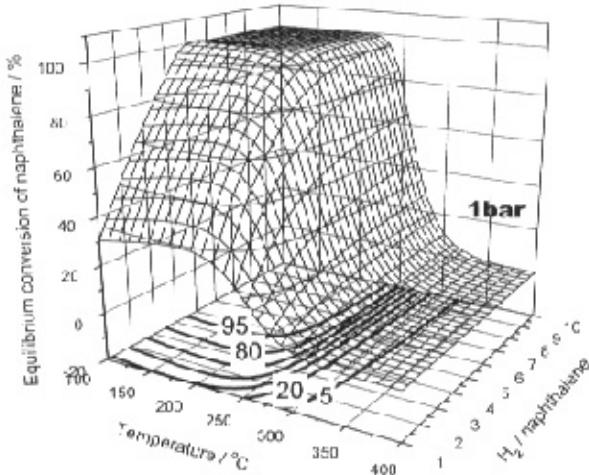


图 2-8 温度和摩尔氢/烃比对萘加氢平衡转化率的影响(1 bar)
 Fig. 2-8 Dependence of equilibrium conversion of naphthalene on temperature and molar H_2/HC for naphthalene hydrogenation under 1 bar

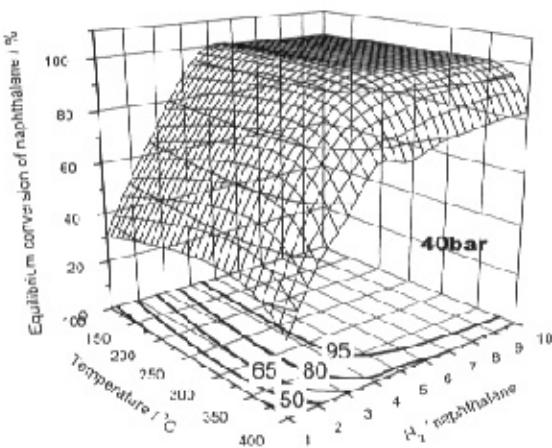
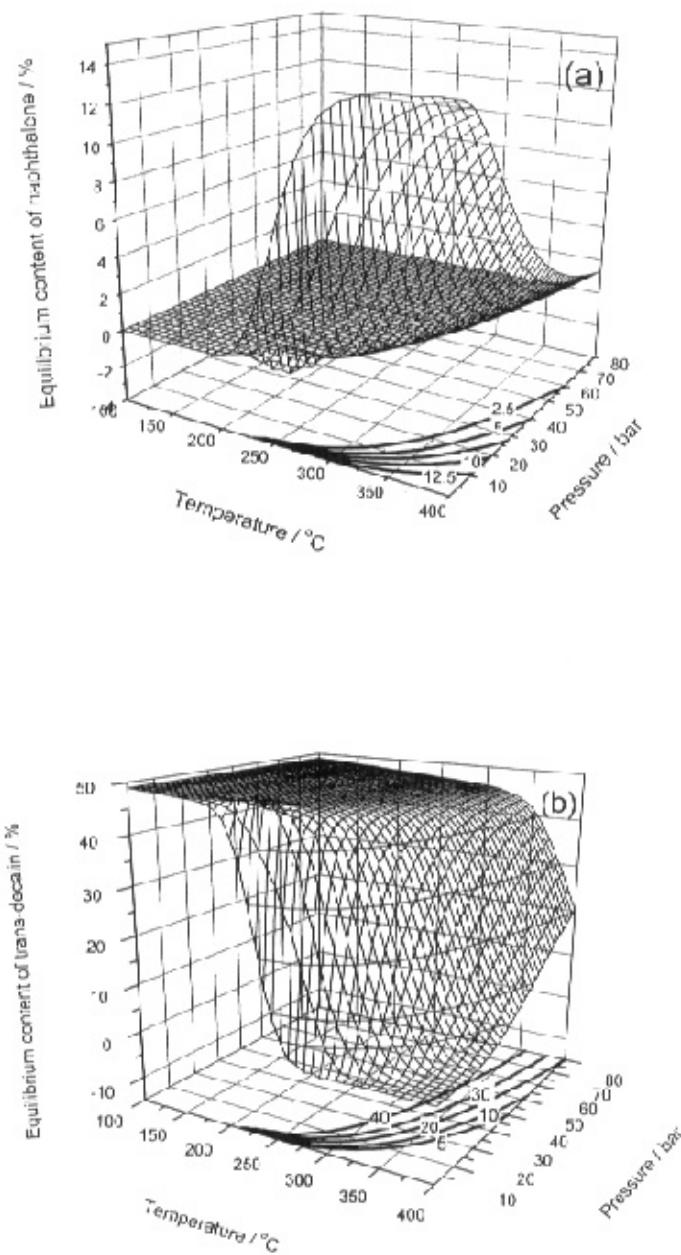


图 2-9 温度和摩尔氢/烃比对萘加氢平衡转化率的影响(40 bar)
 Fig. 2-9 Dependence of equilibrium conversion of naphthalene on temperature and molar H_2/HC for naphthalene hydrogenation under 40 bar



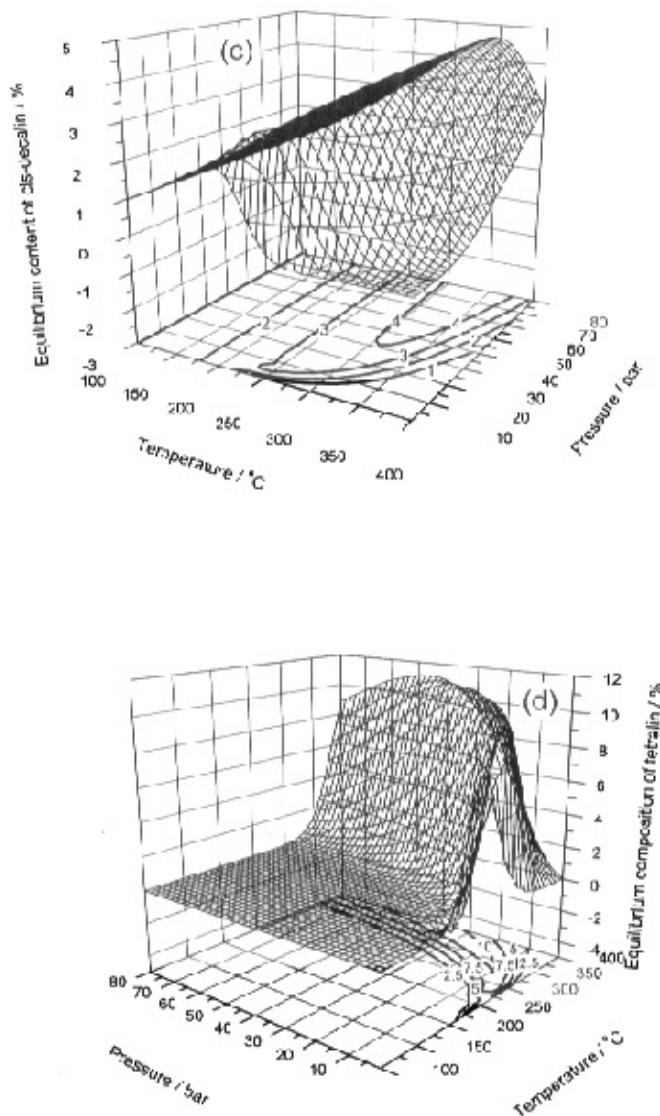


图 2-10 氢/烃比 6:1 时温度及压力变化对萘加氢过程中不同烃类平衡含量的影响
 (a) 萘; (b) 反式十氢萘; (c) 顺式十氢萘; (d) 四氢萘.

Fig. 2-10 Dependence of equilibrium content of various hydrocarbons on temperature and pressure for naphthalene hydrogenation at H₂/HC 6:1.
 (a) naphthalene; (b) trans-decalin; (c) cis-decalin; (d) tetralin.

图 2-8 和图 2-9 分别为系统压力 1 bar 和 40 bar 时萘加氢过程中萘平衡转化率随温度及氢/烃比的变化情况。而氢/萘比为 6:1 时不同烃类萘、反式十氢萘、顺式十氢萘和四氢萘的平衡含量随温度及压力的变化情况如图 2-10(a)、(b)、(c)、(d) 所示。

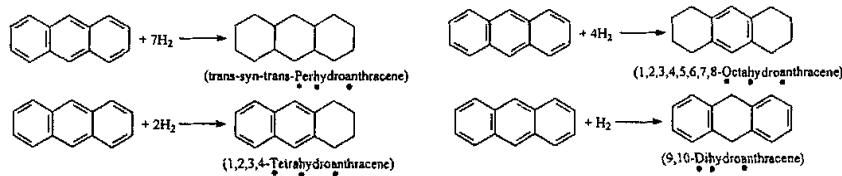
从图 2-8 可以发现，压力 1 bar、温度 200 °C 以下、氢/烃比大于 5 时，萘具有较高的转化率（在 95 % 以上）。而后随体系温度的上升，转化率快速降低，温度 300 °C 以上萘的转化率低于 15 %。由图 2-9 可以看出，压力 40 bar 时，维持氢/烃比不变，95 % 萘转化率的操作温度在 350 °C 以下范围，较 1 bar 时的操作温度提高 150 °C；在 40 bar, 400 °C 以下操作区间，氢/烃比的不足成为制约萘加氢转化的主要因素。

在图 2-10 中可以明显看出，低温及高压条件下萘的平衡含量较低，同时反式十氢萘所占比例很大；而顺式十氢萘及四氢萘的平衡含量变化较为特殊。顺式十氢萘随温度升高出现波峰，而且压力变大时波峰呈增高趋势，这最可能与反式十氢萘向其顺式异构体的转化有关，但温度继续升高时十氢萘会发生脱氢反应所以其平衡含量又降低；四氢萘的平衡含量图上亦有波峰产生，而且在较高温度和低压下波峰值较大，说明萘生成四氢萘的反应无须维持很低温和很高压力的苛刻条件。总起来说，在 250 °C 以下，20 bar 以上压力范围，反式十氢萘所占比重较大；当温度从 250 °C 继续升高，反式十氢萘所占比例迅速降低，而顺式十氢萘及四氢萘表现出随温度先升后降的复杂变化。不管怎样，提高系统压力是改善高温加氢的有效途径，同时可以适当降压增温来实现部分芳烃加氢的目的。

2.4.4 萘加氢

多环芳烃较多地存在于柴油馏分中，相比于单环芳烃有较强致癌性，从改善油品质量和环保角度考虑都应该对其进行处理。其加氢反应较为复杂，既可以部分或完全加氢，也可能发生不同程度的异构化和开环，这里主要考虑不同程度加氢反应的情况。

对于萘加氢反应，其加氢过程中所涉及的主要加氢反应的方程式表示如下：



PHA: trans-syn-trans-Perhydroanthracene, OHA: 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydroanthracene, THA: 1,2,3,4-Tetrahydroanthracene, DHA: 9,10-Dihydroanthracene

其中 PHA、OHA、THA 和 DHA 分别代表全氢萘、八氢萘、四氢萘和二氢萘。

萘加氢分别生成 PHA、OHA、THA 和 DHA（其起始氢/烃比分别是 7: 1、4:

1、2: 1 和 1: 1) 过程中加氢程度不同的 $\log K_p$ 随温度的变化以及不同温度下反应热和反应 Gibbs 自由能的变化情况分别如图 2-11 和表 2-6 所示。由图 2-11 可以看到，在 200 °C 以下低温对于蒽的深度加氢有利，因为完全加氢反应有较大的平衡常数；而在 280 °C 以上，反应趋势发生逆转，单个芳环的加氢平衡常数大于完全加氢平衡常数，表明部分加氢更容易进行。从表 2-6 可以看出，完全加氢较部分加氢放热量大，而 Gibbs 自由能随温度升高下降明显，表明高温下对完全加氢是不利的。总之，蒽加氢反应在高温条件下受热力学平衡限制极为明显。

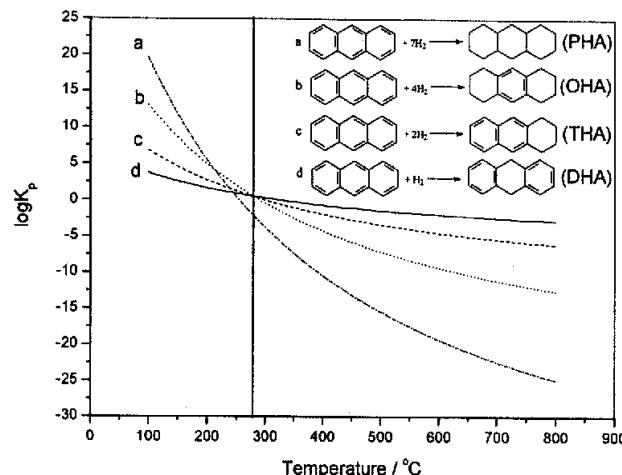


图 2-11 蒽加氢过程中的 $\log K_p$ 随温度的变化
Fig. 2-11 Dependence of $\log K_p$ on temperature for anthracene hydrogenation

表 2-6 蒽加氢过程中的反应热和 Gibbs 自由能变化

Table 2-6 Reaction heat and Gibbs free energy change for anthracene hydrogenation

Reaction system	Reaction heat / kJ•mol ⁻¹			Reaction Gibbs free energy change / kJ•mol ⁻¹		
	200 °C	300 °C	400 °C	200 °C	300 °C	400 °C
$\text{Phenanthrene} + n\text{H}_2 \rightarrow \text{Octahydronaphthalene}$	-479.9	-488.7	-495.0	-50.4	41.3	134.3
$\text{Phenanthrene} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{Octahydronaphthalene}$	-277.1	-281.9	-285.3	-45.1	4.4	54.6
$\text{Phenanthrene} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Tetrahydronaphthalene}$	-140.8	-143.2	-145.0	-25.2	-0.6	24.5
$\text{Phenanthrene} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Dihydronaphthalene}$	-70.9	-72.0	-72.9	-15.5	-3.7	8.3

下面分析起始反应物为蒽和氢，平衡烃类组成为全氢蒽、八氢蒽、四氢蒽和二氢蒽和蒽时温度、压力及氢/烃比对蒽转化率及产物平衡含量的影响，其中压

力分别为 1 bar 和 40 bar 时温度及氢/烃比对蒽平衡转化率影响如图 2-12 和 2-14 所示, 而压力及氢/烃比固定时的蒽平衡转化率及相应产物的百分组成如图 2-13, 2-15 和 2-16 所示。

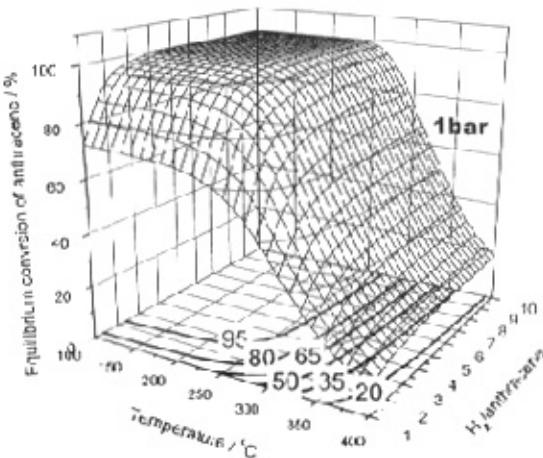


图 2-12 温度和氢/烃比对蒽加氢平衡转化率的影响(1 bar)

Fig. 2-12 Dependence of equilibrium conversion of anthracene on temperature and molar H_2/HC for anthracene hydrogenation under 1 bar

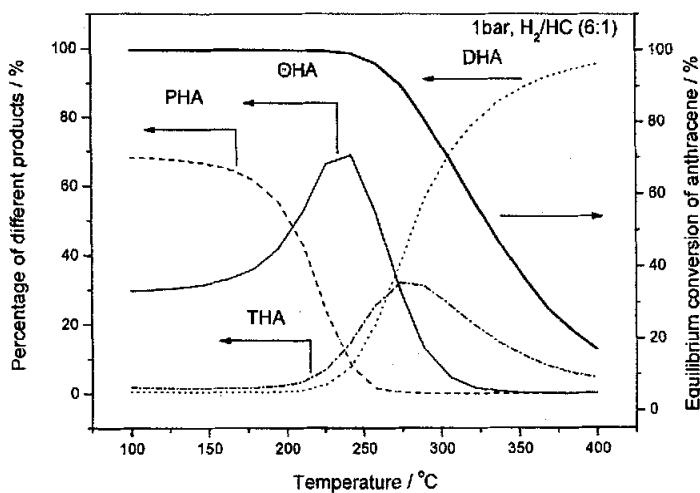


图 2-13 1bar 及氢/烃比 6:1 时温度对蒽平衡转化率及不同产物百分组成的影响
Fig. 2-13. Dependence of equilibrium conversion of anthracene and percent composition of different products on temperature for anthracene hydrogenation at 1 bar and H_2/HC 6:1.

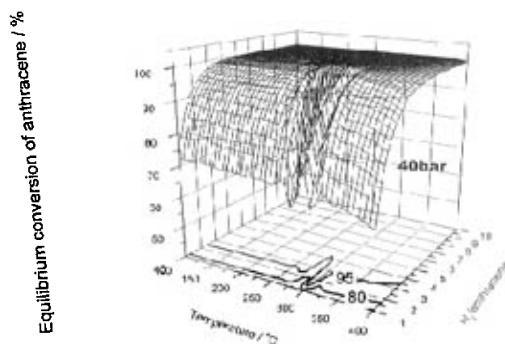


图 2-14 温度和摩尔氢/烃比对蒽加氢平衡转化率的影响(40 bar)

Fig. 2-14 Dependence of equilibrium conversion of anthracene on temperature and molar H_2/HC for anthracene hydrogenation under 40 bar

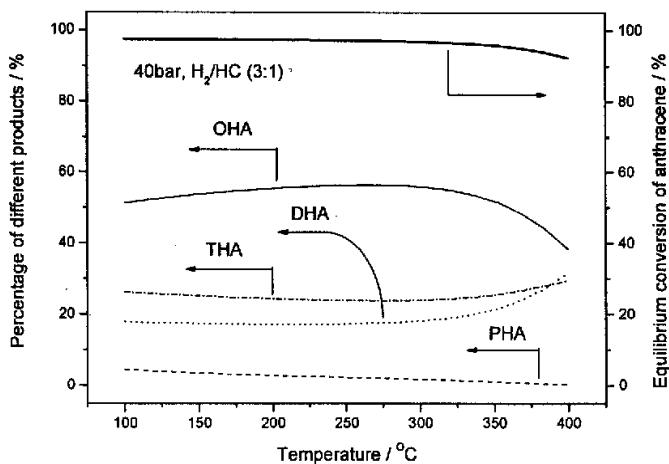


图 2-15 40 bar 及氢/烃比 3:1 时温度对蒽平衡转化率及不同产物百分组成的影响
Fig. 2-15 Dependence of equilibrium conversion of anthracene and percent composition of different products on temperature for anthracene hydrogenation at 40 bar and $H_2/HC = 3:1$.

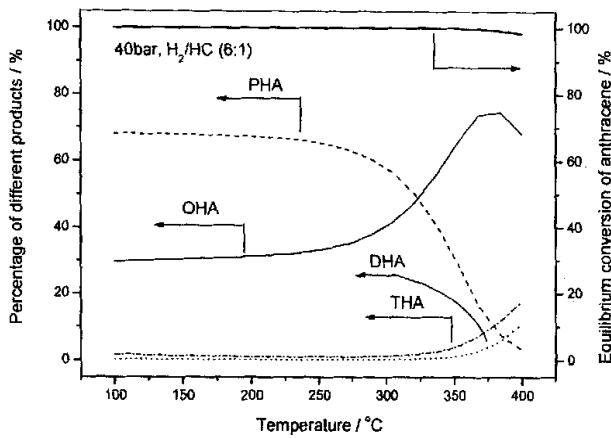


图 2-16 40 bar 及氢/烃比 6:1 时温度对蒽平衡转化率及不同产物百分组成的影响
Fig. 2-16 Dependence of equilibrium conversion of anthracene and percent composition of different products on temperature for anthracene hydrogenation at 40 bar and H_2/HC 6:1.

由图 2-13 看到，在 1 bar 时，当温度低于 250 °C 以下，氢/烃比大于 4 操作范围，蒽转化率可以维持在 95 % 以上水平，与萘加氢比较，蒽加氢相对容易（对比图 2-8 和图 2-13）。从图 2-14 发现，随温度升高，产物所占的比例由高到低依次是：全氢蒽>八氢蒽>四氢蒽>二氢蒽，这与较低温度下更有利芳烃深度加氢的结论是一致的。从图 2-15 可以看到，在 40 bar 的较高压力下，制约蒽转化的主要因素是原料中的氢/烃比，较低的氢/烃比意味着氢量不足，不能实现完全加氢，而温度的影响很小；图中等高线上 250~300 °C 范围波折线主要与部分加氢产物选择性的变化相关。由图 2-16 看出，氢/烃比为 3 时，萘主要以部分加氢为主，主要产物为八氢蒽，其次是四氢蒽和二氢蒽。由图 2-17 不难发现，在 40 bar、氢/烃比 6 时蒽可以维持 95 % 以上转化率，生成的主要产物是十氢蒽和八氢蒽。

2.5 小结

通过加氢精制中相关烃类的加氢比较和各种芳烃加氢反应的热力学分析，可以得出以下几点结论：

- (1) 相比于杂环的硫、氮化合物而言，芳烃化合物的反应性较低，因此在芳烃加氢前尽可能地脱除这些杂质是极为必要的。

(2) 对于苯加氢而言, 异构化受化学平衡影响很小且随温度升高其平衡常数轻微增大, 因而可以通过适当提高温度改善异构化产物选择性。同时提高体系压力可以大大改善苯加氢的高温转化率。

(3) 四氢萘的低温加氢产物主要为反式十氢萘, 较高反应温度对开环反应有利, 且环烷烃较芳烃易于开环。高温时四氢萘的较高转化率源于脱氢反应的进行。

(4) 相比于四氢萘而言, 萘加氢反应易于进行, 高压时氢/烃比不足显著降低萘转化率。

(5) 对蒽加氢反应而言, 低温对完全加氢有利, 但随温度升高, 部分加氢变得明显, 不同产物选择性随温度升高而变大的顺序依次为全氢蒽、八氢蒽、四氢蒽和二氢蒽。

总体而言, 硫、氮杂环化合物对芳烃加氢是有害的。较低的反应温度和较高氢压有利于芳烃加氢的完全进行。氢量的不足对芳烃的加氢是不利的。适当提高反应温度将有利于异构化或开环反应的进行。

第三章 硫存在下 Beta 沸石负载钯催化剂的 芳烃加氢性能及其失活研究

摘要

采用等体积浸渍和离子交换方法，制备了系列H-Beta沸石负载钯催化剂，并用X-射线衍射，N₂物理吸附和氨程序升温脱附进行了表征。同时在固定床反应器上考察了不同催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能。实验结果表明，钯催化剂的催化性能与催化剂制备方法及沸石硅铝比有较大关联。对Pd/Beta25而言，离子交换(简称IE)催化剂的加氢活性高于相应等体积浸渍(简称IWI)样品。对于所有离子交换催化剂，Pd/Beta80(IE)在整个反应期间催化活性及抗硫性最好。尽管Pd/Beta25(IE)的初始转化率很高，但失活最快，8 h降到10 %水平；Pd/Beta60(IE)上初始转化率为60 %，8 h后为16 %；而Beta80负载催化剂最为稳定，初始和8 h后转化率分别为75 %和55 %。Pd/Beta80(IE)催化剂的优良催化活性可以归结为催化剂中适宜酸量和较高比例中强及强酸性中心的存在，尤其中强酸比例较高，同时该催化剂上较多介孔的存在也是影响催化性质的因素之一。此外，少量γ-Al₂O₃的添加可以改善催化剂的催化活性。同时采用TG-DTA和GC-MS等考察了离子交换的Beta沸石负载钯催化剂的失活特性，并对四氢萘加氢过程中的失活机理进行了探讨。

3.1 引言

随着环保法规的日趋严格以及对油品改质任务的不断重视，燃油脱芳的工作面临新的机遇和挑战^[1,2]。传统的金属硫化物催化剂，主要应用于加氢精制，脱除油品中的硫、氮化合物，不能实现芳烃的深度饱和；在两段加氢工艺中，第二段采用高活性的贵金属催化剂，在柴油深度脱芳方面显示出良好的发展前景^[122,123]。为改善贵金属催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能，目前采取的主要解决方案有两种：一是使用酸性的沸石作载体，二是利用双贵金属，比如Pd-Pt体系。多数研究者认为，酸性沸石载体对抗硫性的改善源于载体对金属活性中心的电子效应，使金属颗粒或原子处于电子缺失状态，这可以减弱金属—硫之间的成键，从而提高催化剂的抗硫能力；同时与金属位毗邻的酸性中心上由于能够接受溢流氢，对加氢亦有促进作用^[124-126]。对于双金属Pt-Pd催化剂，许多研究者认为二者

能够形成表面富钯的合金粒子^[127,128], 由于两种贵金属均具有较高加氢活性, 二者形成的合金存在某种协同效应, 能够改善催化性能, 但大量贵金属的采用将导致催化剂的费用提高, 不利于其广泛使用。

Beta沸石早在1967年由Mobil公司的Wadlinger等人首先合成^[129], 但由于对其结构认识极为不足以及随后ZSM-5沸石的合成及成功应用, 长期未能引起研究者的足够重视。直到1988年研究者才发现Beta沸石是A型、B型和C型三种原型结构堆积的具有堆垛层错结构的共生体^[130-132], 其特有的三维结构的成功揭示, 重新引起人们的广泛兴趣。Beta沸石具有三维十二元环交叉孔系, 示意图见3-1所示^[133], a-、b-轴方向具有相互垂直的直孔道, 横截面积均为 $0.76 \times 0.64 \text{ nm}^2$, 平行于c-轴的正弦孔道的横截面积为 $0.55 \times 0.55 \text{ nm}^2$, 其良好的热和水热稳定性、可调变的酸性及疏水性使其在催化中具有良好的应用前景。Beta沸石在加氢异构化、烷基化方面已显示出优良的催化性能, 而在芳烃加氢方面的应用研究鲜有报导^[48,134-138]。本文表征了Beta沸石负载钯催化剂的各种相关性质并考察了其在硫存在下的芳烃加氢反应活性, 对制约该催化剂体系活性的各种因素进行了分析讨论。同时考察了催化剂失活特性, 提出了四氢萘加氢过程中可能的失活机理。

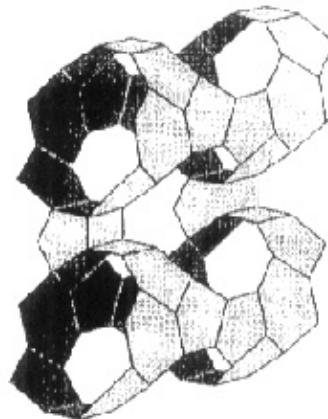


图3-1. Beta沸石孔道体系示意图^[133]

Fig. 3-1 Schematic presentation of the channel system of Beta zeolite

3.2 实验部分

3.2.1 催化剂制备

催化剂制备用到的原料来源和规格如表 3-1 所示。

表 3-1. 催化剂制备所用试剂规格及来源

Table 3-1 Purity and source of chemical reagents for catalyst preparation

名称	化学式	规格	来源
Beta 分子筛	—	工业品	南开催化剂公司
γ -三氧化二铝	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	工业品	北京石油化工科学研究院
二氯四氨钯	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	分析纯	琼海坤元贵金属有限公司
氨水	NH_3	分析纯	天津市化学试剂三厂
硝酸银	AgNO_3	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
硝酸	HNO_3	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
氧气	O_2	普通	天津市六方气体公司

Beta 系列沸石粉末（氢型）由南开大学催化剂厂提供，使用前于 550 °C 马弗炉中静态空气气氛下煅烧 12 h 以除去模板剂及吸附杂质；沸石负载贵金属催化剂采用离子交换和等体积浸渍法制备。离子交换的制备过程为：先将沸石浆液（其固液比为：1 g/100ml）于 80~90 °C 加热 4 h，降至室温，用稀氨水调其 pH 到 7~8 范围，然后缓慢滴加适量的 0.01 mol/l $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 溶液，加完后继续在室温下搅拌 24 h，洗涤、过滤并除掉氯离子（用稀硝酸银检测），110 °C 干燥，350 °C 高速氧气流下煅烧 2 h（其中，氧气流速 300 ml/(min·g 催化剂)，升温速率 0.8 °C/min），储于干燥器中备用。等体积浸渍法制备过程为：将适量的金属钯氨盐溶液缓慢滴加到沸石上，适当搅拌，于室温放置 4 h，110 °C 干燥，煅烧条件同上。下文中分别用 IE 和 IM 表示催化剂由离子交换和浸渍法制成。负载催化剂经王水溶解，用原子吸收光谱分析检测，发现催化剂中钯负载量约为 0.7 wt % 左右。稀释剂的添加：将等质量的沸石负载催化剂和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末混合均匀，加入适量水中并添加少许稀硝酸，60 °C 下搅拌 6~7 h，经水份蒸发、110 °C 干燥、氧气氛下煅烧（条件同前），储于干燥器中备用。

3.2.2 催化剂的活性评价

3.2.2.1 模型反应中所用原料规格及来源

表 3-2 四氢萘加氢过程中的原料规格及来源

Fig.3-2. Purity and source of raw materials for tetralin hydrogenation

名称	化学式	规格	来源
四氢萘	C ₁₀ H ₁₂	分析纯	天津市元立化学有限公司
正十三烷	n-C ₁₃ H ₂₈	化学纯	抚顺双星化学试剂厂
氢气	H ₂	普通	天津市六方气体有限公司
噻吩	C ₄ H ₄ S	分析纯	天津市光复精细化工研究所

3.2.2.2 活性评价条件

加氢反应在连续流动固定床反应器上进行，反应装置流程图见图3-2所示。其中不锈钢反应管内径为8 mm，长度300 mm，外衬铜套保温；催化剂用量200 mg(煅烧的催化剂粉末经压片、粉碎、筛取40~60目颗粒)。反应物料为含30 wt % 四氢萘的十三烷溶液，其中噻吩含量为263 ppm。反应前，催化剂在60 ml/min氢气流中350 °C还原2 h，然后降温至270 °C进行反应。分别用微量柱塞泵和质量流量计控制物料和氢气流量。反应时，维持氢气/烃摩尔比为5.5，WHSV=16 h⁻¹。流出产物经冰盐浴冷阱冷凝收集。产物用Agilent 4890 D气相色谱仪进行离线分析(氢火焰检测器，HP-5毛细管柱)。

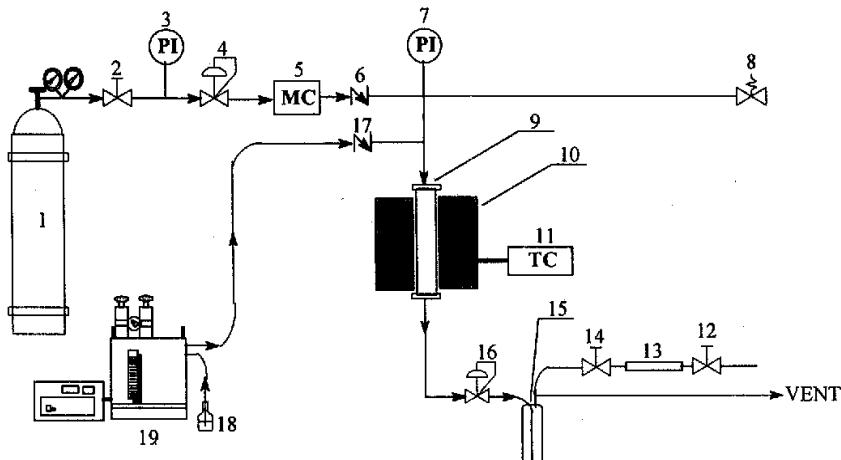


图 3-2 连续流动反应装置流程示意图

Fig. 3-2 Flow diagram of continuous-flow reaction unit

1. 氢气钢瓶；2, 12, 14. 两通阀；3, 7. 压力表；4. 前稳压阀；5. 质量流量控制仪；6, 17. 截止阀；8. 卸压阀；9. 不锈钢反应器；10. 加热炉；11. 程序升温控制仪；13. 取样管；15. 液体冷凝系统；16. 后稳压阀；18. 反应原料器；19. 双柱塞微量计

3.2.3 催化剂的分析表征

X 射线衍射(XRD)分析 采用日本理学公司 D/max-2500 型粉末 X 射线衍射仪测定催化剂的物相结构, CuK_α射线($\lambda=0.1542\text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 $5^\circ\sim40^\circ$ 。煅烧样品的结晶度以 7.8° 和 21.2° 衍射峰峰强度之和与对应标准峰强度之和的比值算出, 其中用未煅烧的 Beta25 原粉作标样。

电镜分析 煅烧后沸石样品的晶体形貌和颗粒尺寸在 PHILIPS XL30 扫描电镜上进行。负载催化剂上金属颗粒形貌及尺寸在 JEOL 100CX II 透射电镜上进行。

比表面积测定 采用 ThermoFinnigan 1990 低温氮吸附仪测催化剂的表面积, 在 77K 下用 BET 方法测定。

TG-DTA 热分析 沸石样品的热分析在 Pyris Diamond TG/DTA6300 仪器上进行。取干燥的沸石样品 8~10 mg 置于样品池中, 于 120 ml/min 的空气气氛下进行程序升温热反应, 相应的升温范围及速率分别为 $30\sim800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $12\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。负载钯催化剂的热分析在氧气气氛下进行, 其余条件一致。失活催化剂及吸附烃类催化剂的热分析条件与沸石样品分析条件相同。

氨程序升温脱附(NH₃-TPD) 催化剂的酸性表征在自建的程序升温反应装置上进行, 实验装置图见图 3-3 所示。样品装填量 150 mg, 以纯氮($\geq99.9\text{ %}$)作载气, 用 XMT-300 智能程序升温仪控制系统温度, 热导池(TCD)检测释出气体。首先沸石样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥的氮气气氛下处理 1 h, 然后降至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 吸附氨气至饱和; 再用氮气吹扫物理吸附的氨气, 待基线平稳后进行氨的程序升温脱附。程序升温条件为: 程升速率: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 载气流速: $40\text{ ml}/\text{min}$, 升温范围: $100\sim700\text{ }^\circ\text{C}$ 。脱出尾气用稀盐酸吸收再用碱液反滴, 以推算表面酸位含量及酸分布。

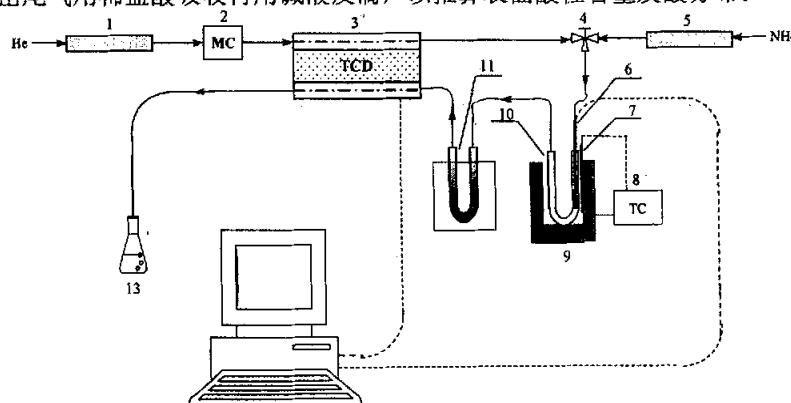


图 3-3 氨程序升温脱附(NH₃-TPD)流程示意图

Fig. 3-3 Flow diagram of NH₃-TPD

1. 干燥管(硅胶+5A 分子筛); 2. 质量流量控制器; 3. 热导检测器; 4. 三通阀; 5, 11. 干燥管(碱性干燥剂); 6. 控温热电偶; 7. 测温热电偶; 8. 程序升温控制仪; 9. 加热炉; 10. 石英反应管; 12. 数据采集系统; 13. 尾气吸收器

物料吸附 用氮气将不同反应物料（四氢萘、十三烷）载入装有催化剂的反应器中，于 270 °C 下吸附 1 h，其中采用的催化剂为 Pd/Beta60 (IE)，吸附前催化剂在 350 °C 原位还原 2 h。

GC-MS 分析 反应后将残留在催化剂样品上的烃类成分用环己烷溶解，并于 70~80 °C 下超声振荡 4 h，蒸发浓缩、收集液体成分。在 Agilent GC-MS 6890 上进行气-质分析。毛细管柱为 HP-5 型。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 催化剂的相关物性分析

催化剂的一些物性参数及煅烧后 Beta 沸石的 XRD 图分别如表 3-3 和图 3-4 所示。

表 3-3 Beta 沸石的一些物理性质
Table 3-3 Some physical properties of Beta zeolites

Sample	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol•mol ⁻¹)	Crystallinity ^a (%)	Specific surface area ^b (m ² •g ⁻¹)
Beta25	25	69.7	517.35
Beta60	60	93.0	524.33
Beta80	80	96.7	488.79

^a Crystallinity was determined by XRD peak intensity at 2θ values of 7.8° and 21.2° compared with that of standard reference.

^b Specific area was measured at 77K nitrogen adsorption using BET method.

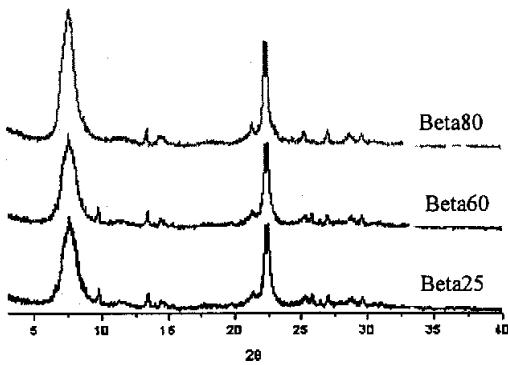


图 3-4 不同 Beta 沸石的 XRD 图
Fig 3-4 XRD profiles of different Beta zeolites

由表 3-3 及图 3-4 可以发现, 不同硅铝比的 Beta 沸石煅烧后结晶度明显不同, 与其余两样品比较, Beta25 变化尤为显著, 这是因为: Beta25 沸石原粉在静态空气气氛下煅烧时, 由于孔内包裹的有机胺模板剂及处于阳离子位的 TEA^+ 的热解, 容易引起沸石骨架部分脱铝, 导致沸石局部结构坍塌, 结晶度降低^[139]; 而经稀酸脱铝的样品, 由于去除了沸石原粉内所含模板剂, 同时洗掉了原沸石表面无定形的硅铝成分, 其结晶度明显改善。此外在沸石脱铝过程中多伴随孔结构的变化, 有利于介孔的形成^[140,141]。从表 3-3 可以看到, Beta25 和 Beta60 表面积相当, 前者的较低比表面积主要由煅烧时较多无定形成分对孔道的阻塞引起; 而 Beta80 在三者中比表面积最低, 这可能与沸石在较深度的脱铝情况下形成较多介孔同时微孔所占比例降低相关。

不同沸石的颗粒形貌如图 3-5 所示, 由图中明显发现随沸石脱铝程度的加深, 沸石的颗粒尺寸逐渐变小而且较为均匀。Beta25 的颗粒大小不一, 主要分布在 200~600 nm 之间; Beta60 上晶粒集中于 100~400 nm 范围; Beta80 上沸石的晶粒尺寸最小, 绝大多数在 100 nm 以下, 集中于 50~90 nm 之间。

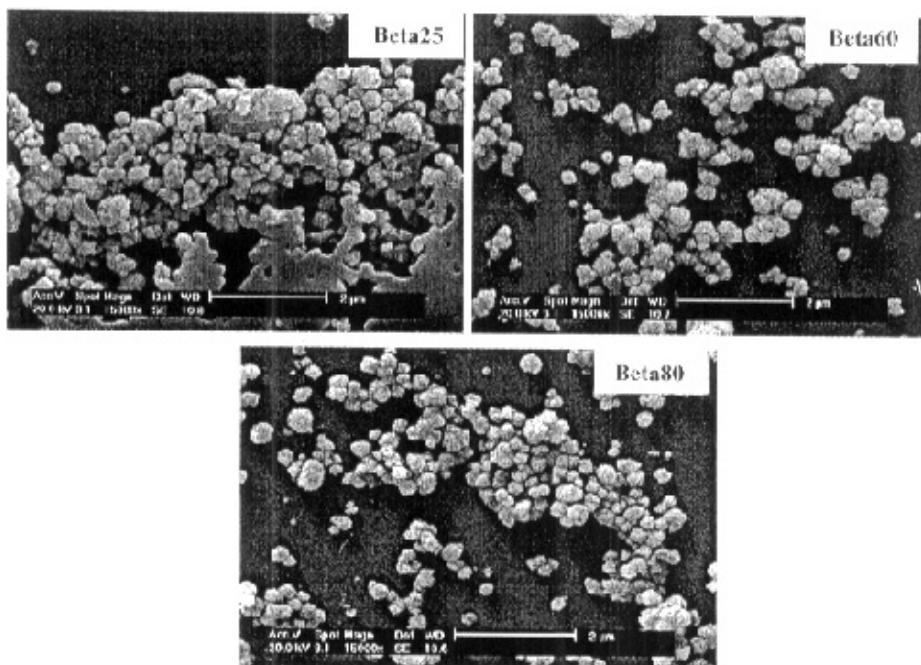


图 3-5 不同沸石的 SEM 图
Fig 3-5 SEM pictures of different Beta zeolites

由热分析我们可以了解沸石在受热过程中发生脱附或分解等反应时的重量及热效应的变化。不同沸石载体的 TG-DTA 曲线如图 3-6 所示。由图中可以看出，Beta25 在加热过程中失重最大，而 Beta60 和 Beta80 失重基本相当，同时从 DTA 曲线看出，三个样品 150 °C 以下的吸热峰均为水的释放引起。随温度升高，Beta25 在 200 °C 以上出现多个放热峰，而其余二者吸放热情况较类似。究其原因，在 Beta25 样品中保留了一定量的模板剂成分，其存在于沸石中的不同位置，分别归属于沸石外表面的 TEAOH(四乙基氢氧化铵)物种、沸石孔内包容的模板剂及作为骨架平衡阳离子的 TEA⁺(四乙基铵)离子^[139]。由于含有一定量的模板剂从而导致煅烧后 Beta25 沸石结晶度降低显著和晶粒尺寸的不均匀性。

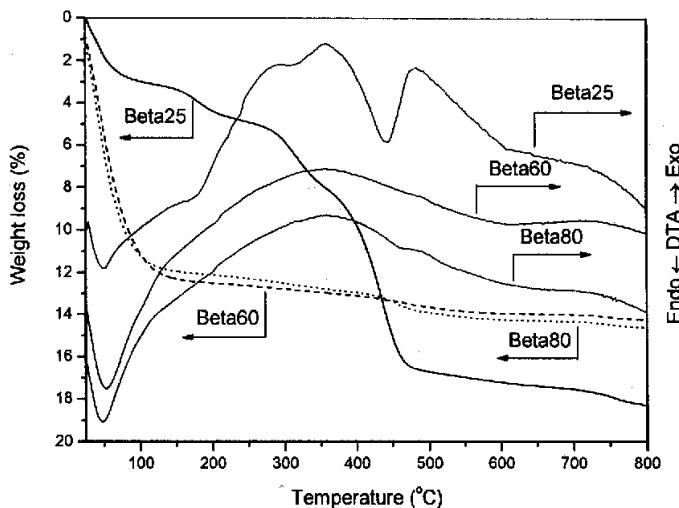
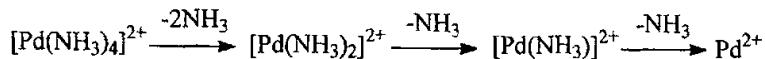


图 3-6 干燥沸石样品在空气气氛下的 TG-DTA 曲线
Fig 3-6 TG-DTA curves of dried Beta zeolites under air

3.3.2 负载催化剂煅烧温度的选择

对于上述沸石负载贵金属催化剂，尤其是离子交换法制备的样品，其煅烧条件的选择尤为重要，较低的煅烧温度下金属氨络离子的分解不完全，将导致还原过程中金属颗粒的聚集长大，使金属颗粒的分散效果变差。较高的煅烧温度将使金属离子迁移到沸石孔内的隐蔽位，难于还原，且反应物种对金属活性中心的接触困难。图 3-7 为离子交换的钯催化剂在氧气气氛下的微分热重曲线。可以看到，对于三种离子交换的样品，在 100 °C 附近有较强的失重信号，这可以归结为物理吸附水的脱附；随温度升高，在 250~350 °C 范围有较弱的失重信号，峰温接近

300 °C，较小的响应信号一方面与金属母体盐的量少有关，还与金属母体盐在沸石孔内的位置有关，较小孔内的金属母体盐与沸石孔壁的作用较强，因而其分解较难。这在 Homeyer 等^[142]的研究中已得到证实，在氧气气下，NaY 沸石中 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的分解逐步完成，其分解顺序为：



与 Y 沸石负载贵金属催化剂煅烧类似^[142]，在 Beta 沸石负载贵金属催化剂的处理过程中也应将氨配体和水分尽可能除去，期间还要避免贵金属氨盐自还原的发生。考虑到实际煅烧过程中采用较大氧气流速（300 ml/(min·g 催化剂)）和较低的升温速率（0.8 °C/min），故负载金属催化剂的煅烧温度选择为 350 °C 同时保温 2 h。其它催化剂的煅烧条件与此相同。

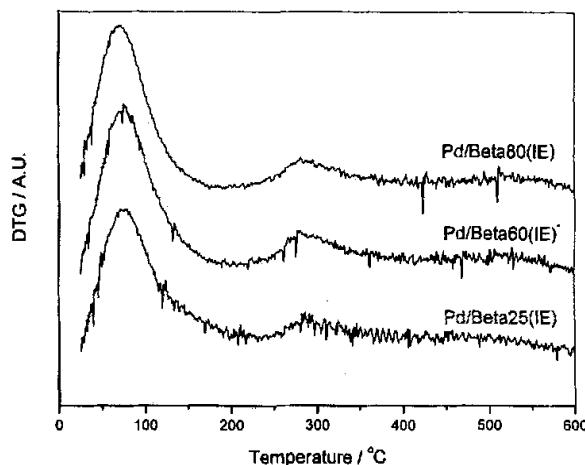


图 3-7. 干燥的 Beta 沸石负载钯催化剂在空气气氛中的热重结果
Fig.3-7. TGA results of dried Beta zeolite supported Pd catalysts under air

3.3.3 催化剂制备方法对硫存在下芳烃加氢性能的影响

金属母体盐的不同负载方法对催化剂的性质存在一定影响，对于沸石载体尤甚。用钯氨络合物母体采用离子交换和浸渍方法所制催化剂上四氢萘的转化率如图 3-8 所示。

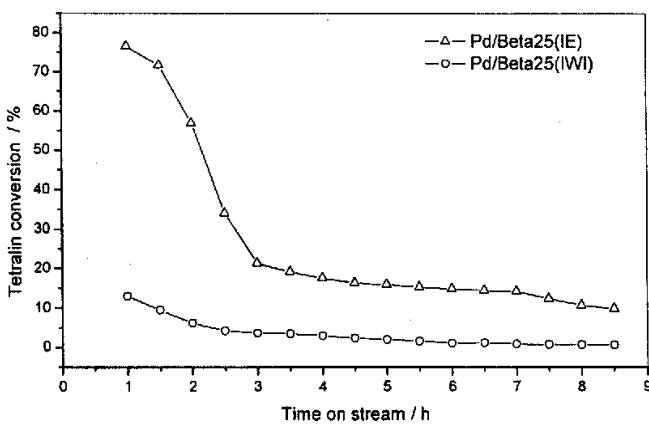


图 3-8 催化剂制备方法对四氢萘加氢的影响
Fig. 3-8 Effect of preparation methods of catalysts on tetralin hydrogenation

可以看出，离子交换和浸渍制备催化剂的初始转化率分别在 77 % 和 13 % 附近。尽管前者转化率在反应初期降低迅速，但 3 h 后转化率则相对平稳。反应 7 h 前者转化率仍在 10 % 以上，而后者转化率在 1 % 以下。离子交换催化剂具有较高的催化活性，此实验结果与 Rabo 等人的实验观察是一致的^[143]。金属物种在沸石载体上的分布情况与催化剂的制备方式有密切联系：对于离子交换样品，金属氨络离子先是取代沸石孔内平衡阳离子，占据其位置，煅烧时生成相对稳定的金属阳离子，这有利于还原后金属颗粒的高度分散；而在浸渍样品中，金属母体盐较弱地附着在沸石表面且由表及里浓度递减，煅烧时能够形成金属氧化物、金属阳离子和金属氯化物多种物种，造成金属组分与沸石孔壁的作用较弱，从而容易引发还原后金属颗粒的聚集长大。

3.3.4 不同硅铝比 Beta 沸石负载贵金属钯催化剂的加氢活性

对不同程度脱铝样品，离子交换法制备的负载贵金属催化剂的催化活性随时间的变化如图 3-9 所示(为表述方便起见，图中以 L1、L2 和 L3 表示 Pd/Beta25(IE)、Pd/Beta60(IE) 和 Pd/Beta80(IE))。

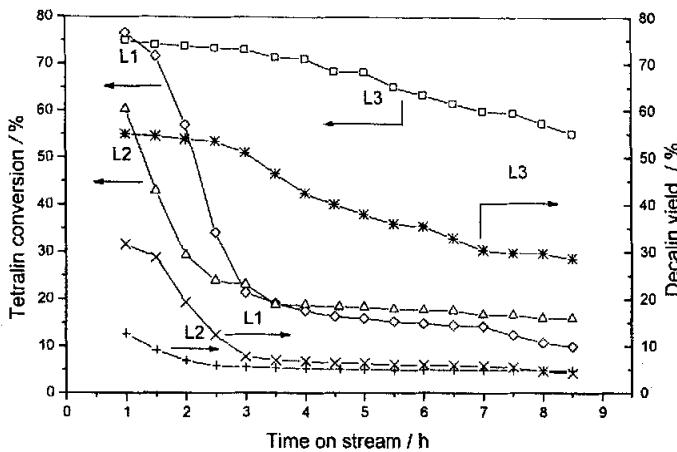


图 3-9 系列 Beta 沸石负载钯催化剂的四氢萘加氢活性
Fig. 3-9 Catalytic activity of a series of Pd/Beta zeolites catalysts for tetralin hydrogenation (L1, L2 and L3 represent Pd/Beta25 (IE), Pd/Beta60 (IE) and Pd/Beta80 (IE) respectively.)

可以发现，Pd/Beta80(IE)催化剂的转化率较高，反应 8 h 四氢萘转化率仍在 50 %以上。而其余两者转化率变化趋势比较类似，尽管有很高的初始转化率，但是活性迅速降低；反应 8 h 后，Pd/Beta25(IE)和 Pd/Beta60(IE)上四氢萘的转化率分别降至 10.7 % 和 16 %。该系列催化剂的十氢萘收率变化趋势与四氢萘转化率情况相仿，Pd/Beta80(IE)仍然是三者中最好的，反应 8 h 收率为 30 %，而后两者的收率反应 3 h 后就已经低于 10 %。

不同 Beta 沸石负载催化剂上的产物十氢萘的反/顺比随反应时间的变化如图 3-10 所示。

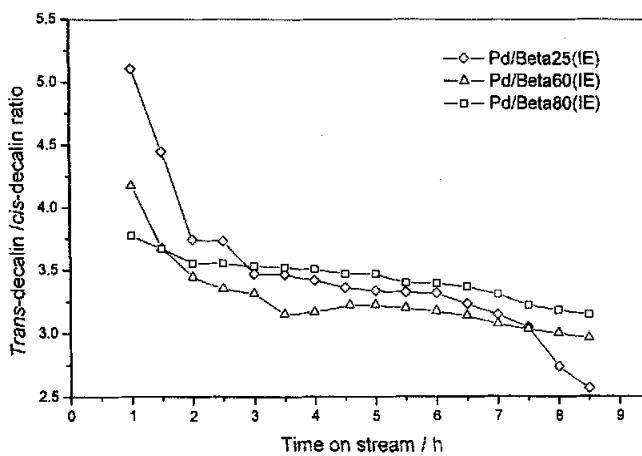


图 3-10. Beta 沸石负载钯催化剂上十氢萘反/顺异构体比例随时间的变化趋势
 Fig.3-10. Dependence of trans-/cis- ratio of decalin upon time on stream
 over a series of Pd/Beta zeolites catalysts

由图可见，反/顺十氢萘两种构象异构体的比例以 Pd/Beta25(IE)变化幅度最大，Pd/Beta80 (IE) 变化在三者中变化趋势最为平缓，而 Pd/Beta60 (IE) 介于两者之间。这与载体酸性的变化有很大关系。

3.3.5 不同 Beta 沸石的酸性和催化性能的关联

由于氨分子的较小分子尺寸 ($0.37 \text{ nm} \times 0.40 \text{ nm} \times 0.31 \text{ nm}$) 和较强碱性 ($\text{pK}_b: 4.75$)，非常适于沸石孔道表面酸性位的测定^[144]。氨分子主要通过其氮原子上的孤对电子与沸石表面的酸性位（包括 Brönsted 和 Lewis 两种酸中心）相互作用，图 3-7 为氨分子及其相应的静电势图，可以看出，氨具有三角锥形结构，H-N 键长 1.110 Å，H-N-H 键角 109.471°，N 原子为典型的 sp^3 杂化；从静电势图（图 3-11 右侧）可以发现，氮原子及其附近颜色越深，说明该原子及其周围具有较大电荷密度，这与氮原子的较强电负性是一致的。

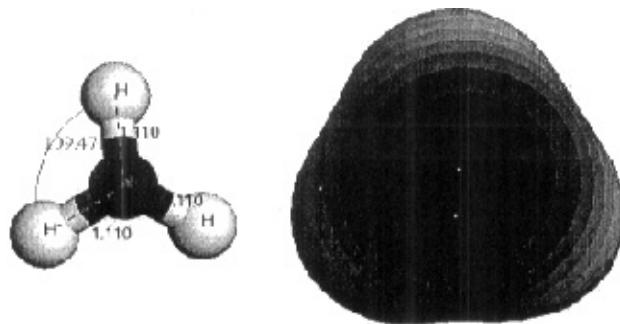


图 3-11. DFT/BLYP 水平下优化的氨分子结构及其静电势图
 Fig 3-11 The DFT/BLYP optimized structure of ammonia molecule and
 its electrostatic potential map

通过 NH₃-TPD 实验可以获得沸石表面酸强度、酸量以及酸分布等信息。图 3-12 为不同硅铝比 Beta 沸石的氨程脱曲线。

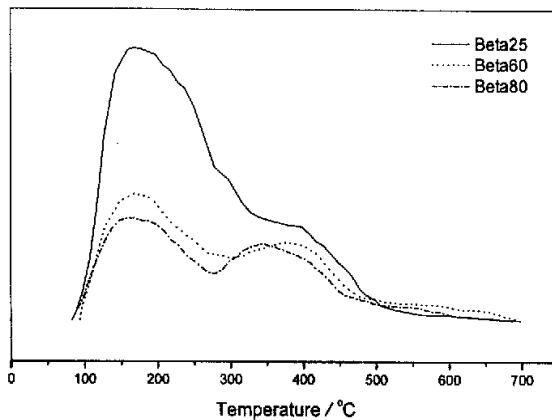


图 3-12. 不同 Beta 沸石的 NH_3 -TPD 曲线
Fig 3-12. NH_3 -TPD profiles of different Beta zeolites

对于化学吸附在沸石表面酸性位上氨的脱附，在程升条件下遵循从弱酸位到强酸位的逐步脱附顺序，其中峰位置表示酸强度，峰强度表示酸量。一般而言，脱附氨的温度越高，表明脱氨反应所需活化能越大，则对应酸强度越大。从图 3-7 可见，沸石的总酸量依次为：Beta25>Beta60>Beta80。将强度和酸量对照，可以将沸石酸位大致划分成弱酸、中强酸和强酸三个区间，分别对应 100~250 °C、250~350 °C 及 350~700 °C 三个脱附温区，数据如表 3-4 所示。

表 3-4 沸石的酸强度分布和酸量
Table 3-4 Acid strength distributions and the amount of acid sites in zeolites

Sample	Weak $/ \text{mmol.g}^{-1}$	Medium strong $/ \text{mmol.g}^{-1}$	Strong $/ \text{mmol.g}^{-1}$	Total $/ \text{mmol.g}^{-1}$
Beta25	1.346	0.233	0.393	1.972
Beta60	0.533	0.112	0.342	0.987
Beta80	0.428	0.108	0.291	0.827

由表 3-4 可知，在三个沸石样品中，Beta25 上三种酸位量均最大，又以弱酸所占比例最多；而 Beta60 的酸量比 Beta80 稍大；Beta80 和 Beta60 上中强、强酸位所占比例较大；Beta25 上弱酸比例最大，而 Beta80 上弱酸所占比例最小。

将载体酸性特征与负载催化剂催化活性进行关联，可以发现，由于沸石 Beta25 总酸量和不同强度酸量的分布都是最大的，导致其负载催化剂具有较高的初转化率，但是较多强酸量的存在也使加氢过程的副反应，如加氢异构化、加氢裂解、开环等，发生的几率增大，而加氢饱和芳烃的能力下降，因此产物十氢萘

的收率较低。Beta60 载体的总酸量及不同温区对应酸量介于 Beta25 和 Beta80 之间，这使得其负载催化剂的加氢转化率降低较快，仅次于 Beta25 负载催化剂，因而不利于饱和芳烃性能的改善。相比而言，Beta80 上存在较多的中强和强酸位，尤其中强酸所占份额最大，这使金属活性位和酸性活性位具有较佳的协同作用，较大程度地避免了副反应的发生，因而该催化剂表现出优良的加氢及抗硫中毒的性能。另一方面 Beta80 载体上较多介孔的存在对于加氢反应的进行也是有利的。

结合图 3-10 不同催化剂上生成反/顺十氢萘产物比值变化情况，可以发现，Beta25 和 Beta60 上较高的反/顺比与载体的较大酸量和较强酸性是一致的，因为最先生成的顺式十氢萘产物在强酸性位上具有较长的驻留时间，促使其进一步向反式异构体转化^[145]。此外过多强酸位的存在将导致副反应的发生，形成异构化和开环产物及大分子的结焦前驱物，故在 Beta25 和 Beta60 负载催化剂上反应初期反/顺比降低较快，而在 Beta80 负载催化剂上由于酸量适中，中强及强酸所占的比例较大，使反/顺异构体的比值能够得以较好的维持。总体而言，三种催化剂表面均具有较多的强酸中心，使反应物种在沸石表面有较强吸附，又由于十氢萘中顺式异构体的较强反应性，使得反应产物中反式十氢萘的生成量始终大于相应的顺式异构体。

3.3.6 稀释剂的添加对催化性能的改进

由于 Beta25 负载催化剂的较大强酸量对加氢反应是有害的，加入部分弱酸性稀释剂调变总体的酸性对催化活性肯定会产生一定影响。基于上述考虑，考察了添加 γ -Al₂O₃ 对 Pd/Beta25(IE) 的影响。

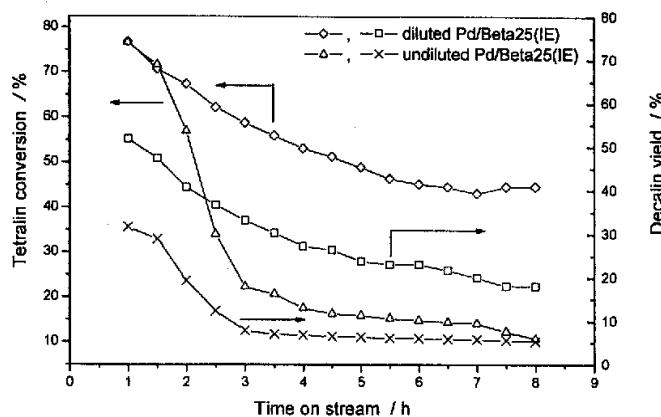


图 3-13. 添加稀释剂对 Pd/Beta25(IE) 催化活性的影响
Fig 3-13. Effect of addition of diluent on catalytic activity of Pd/Beta25(IE) catalyst

由图 3-13 可以看到，添加适量的固体载体稀释剂对催化活性具有较好的改善作用。尽管二者具有同样的初始转化率，但添加稀释剂样品的催化活性降低较为缓慢，反应 7 h 四氢萘转化率仍在 40 % 以上，十氢萘收率约 22 %，而纯 Beta25 负载催化剂上对应的转化率和收率分别为 14.2 % 和 5.7 %。究其原因，一方面， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于弱酸，其表面配位不饱和的铝离子起 Lewis 酸中心作用，但其酸量及酸强度远低于 Beta25，通过其稀释作用，可以减少沸石过多强酸位上因碳正离子生成所引发的裂解、异构化甚至结焦等副反应^[42,146,147]；另一方面，利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上存在较多的介孔可以改善反应物种的扩散，提高催化活性位的利用率。此外，许多分子筛载体存在粘结性差和机械强度较低的缺点，适量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的添加可以有效改善这些不利情形。

3.3.7 离子交换的 Beta 沸石负载钯催化剂的失活

前文已述及对于离子交换的 Beta 沸石负载钯催化剂，反应 8 h 后四氢萘的转化率由高到低次序为 Pd/Beta80(IE)>Pd/Beta60(IE)>Pd/Beta25(IE)，而且 Pd/Beta80(IE) 上十氢萘的收率也是最高的。这反映出在一定沸石硅铝比范围，沸石负载金属催化剂的活性随其硅铝比增加呈现增高的趋势。沸石表面过量酸位及酸强度的存在是不利于加氢反应主反应进行的，将有利于开环、裂化或者结焦等副反应的发生。此外由于三种沸石表面均具有较强酸性，因而十氢萘中反式异构体有较大比例。下面探讨该系列催化剂上可能的失活机理。

3.3.7.1 失活催化剂的 TG-DTA 分析

通过对吸附烃类后催化剂的热分析，可以获得在反应过程中催化剂上所发生变化的信息。

吸附不同原料的催化剂的热分析结果如图 3-14 所示。

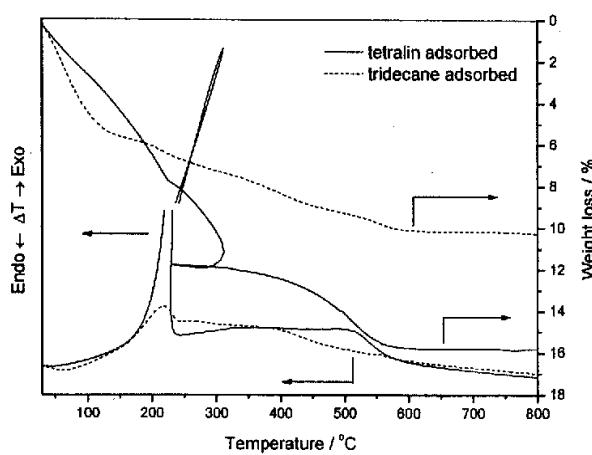


图 3-14 空气气氛下吸附不同原料的 Pd/Beta60(IE) 催化剂的 TG-DTA 曲线
Fig. 3-14 TG-DTA curves of Pd/Beta60 with different reactants adsorbed in air

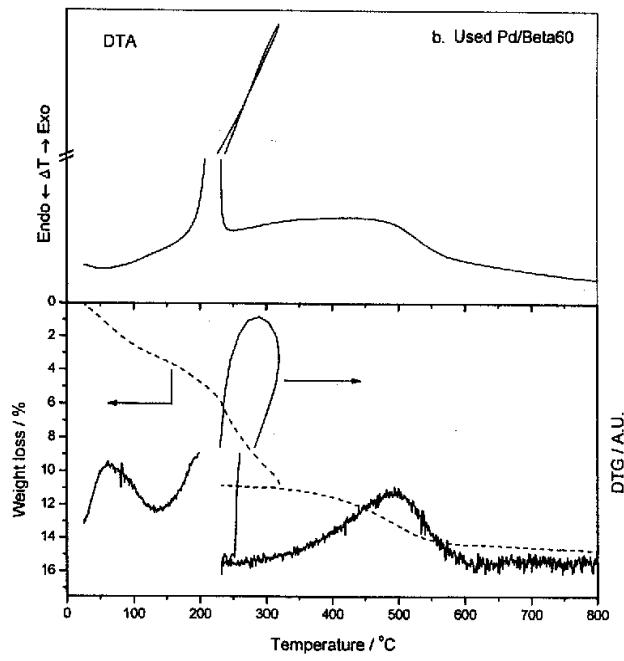
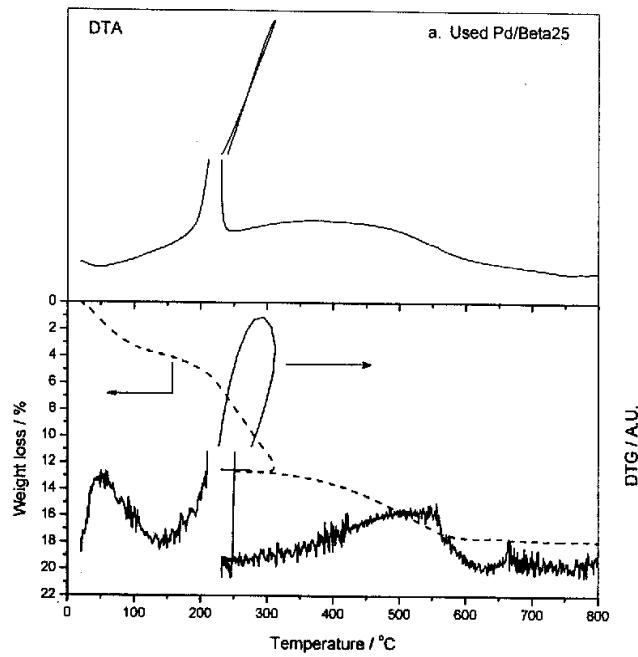
由图 3-14 可以看到，单纯吸附四氢萘的催化剂有很大失重量，同时在 200℃ 左右有很强的放热信号，而吸附十三烷的催化剂失重量较小，其放热量也小。这表明碱性较强的芳烃分子容易强吸附于酸性沸石负载的金属催化剂上，而非极性的直链烷烃，由于碱性很弱，其吸附程度较差且吸附量少。

空气气氛下失活催化剂 Pd/Beta25(IE)、Pd/Beta60(IE) 和 Pd/Beta80(IE) 的 TG-DTA 曲线分别如图 3-15a、b 和 c 所示。

总体来看，图中 150℃ 以下失重主要由催化剂放置过程中吸附环境水分引起，此时在 DTA 曲线上有吸热峰出现。TG 曲线上 150~250℃ 之间的脱附峰主要由吸附的反应物种的释放或氧化造成。考虑到芳烃化合物在酸性沸石上的较强吸附和较大放热特性，可以断言，在 200~250℃ 范围的较大失重及强放热主要与四氢萘的脱附和氧化有关。四氢萘分子在氧化气氛下的较强活泼性主要与其分子上存在的较多 α 氢原子相关^[148]。已经发现，对于芳烃氧化而言，负载贵金属催化剂具有相当高的催化活性，比如，Tsou 等^[149]发现在 0.3 wt.%Pt/HBeta 催化剂上 200℃ 附近温度范围可以使邻二甲苯完全转化。图 3-15 中 DTA 曲线上强放热峰的出现，说明四氢萘氧化反应具有自由基反应的典型特征。这也从一定侧面反映出，由于四氢萘等烃类分子的易氧化特性，在柴油燃料储存过程中加入适量的抗氧剂的必要性，同时还要维持可能的低温，以避免其品质变坏。

随着脱附温度的继续升高，300℃ 以上的失重主要由较大的焦炭前驱物的脱附或氧化引起，因为含有多个芳环的较大焦炭分子具有较大芳香性，其在催化剂表面的附着力很强，因而难于脱附或发生氧化反应。在 Pd/Beta25 催化剂上在 650℃ 附近仍有少量的失重，表明该催化剂上存有一定量的大分子的焦炭化合物。从失重曲线上看，催化剂 Pd/Beta25(IE) 具有最大失重量，这与其在加氢反应中的较快的失活速率是一致的。而 Pd/Beta60(IE) 和 Pd/Beta80(IE) 在整个温度范围的失重量比较类似，说明两催化剂上保留了等量的烃类物质，但是 Pd/Beta60(IE) 在 300℃ 之后的失重量高于后者，即在 Pd/Beta60(IE) 催化剂上具有较多的焦炭前驱物。

将催化剂的结焦失活与沸石的酸性进行关联，可以发现，载体的较大酸量及较强酸性导致负载金属催化剂上结焦严重；降低催化剂表面酸量，尤其是强酸的存在量，对于降低负载贵金属催化剂的结焦失活是有利的。当然由于金属活性位表面硫中毒而导致金属颗粒的聚集长大对于催化剂表面的结焦起着很大的辅助作用（参见 3.3.7.3 节）。



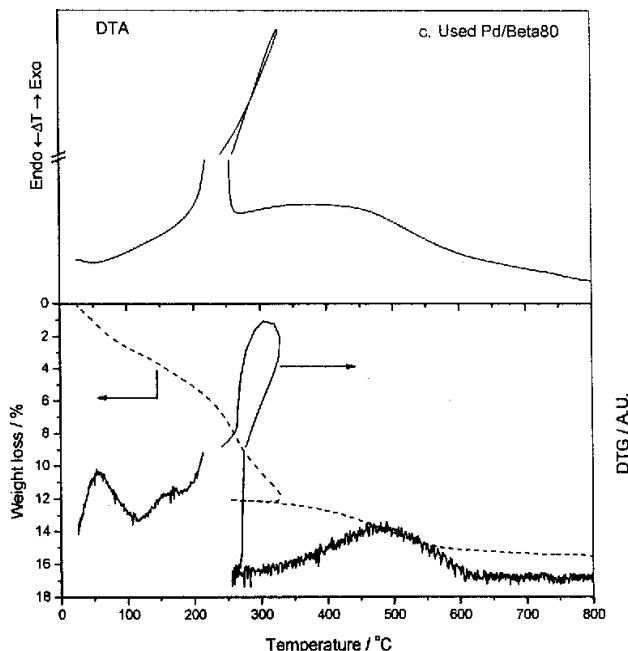


图 3-15 空气气氛下用过的 Beta 沸石负载钯催化剂的 TG-DTA 图。

(a) 用过的 Pd/Beta25(IE); (b) 用过的 Pd/Beta60(IE); (c) 用过的 Pd/Beta80(IE).

Fig.3-15. TG-DTA patterns of used Beta zeolite supported Pd catalysts under air.

(a) spent Pd/Beta25(IE), (b) spent Pd/Beta60(IE) and (c) spent Pd/Beta80(IE).

3.3.7.2 GC-MS 分析催化剂失活

对失活催化剂上沉积的有机物进行 GC-MS 分析表明，催化剂上除了吸附的未反应的原料及加氢产物之外，还存在相当数量的碳质化合物（主要为两环、三环和四环的芳香族化合物），其中主要化合物类型见表 3-5 所示（表中数字为 C/H 原子比）。图 3-16 为主要焦炭成分的停留时间。

表 3-5 Beta 沸石负载 Pd 催化剂上的碳质沉积物的主要成分

Table 3-5. Main composition of carbonaceous deposits on Pd/Beta zeolite catalysts

formula	Coke molecules	Atomic H/C ratio	formula	Coke molecules	Atomic H/C ratio
$C_{10}H_{10}$		1	$C_{14}H_{10}$		0.7
$C_{14}H_{18}$		1.3	$C_{21}H_{16}$		0.8
$C_{20}H_{22}$		1.1	$C_{20}H_{22}$		1.1

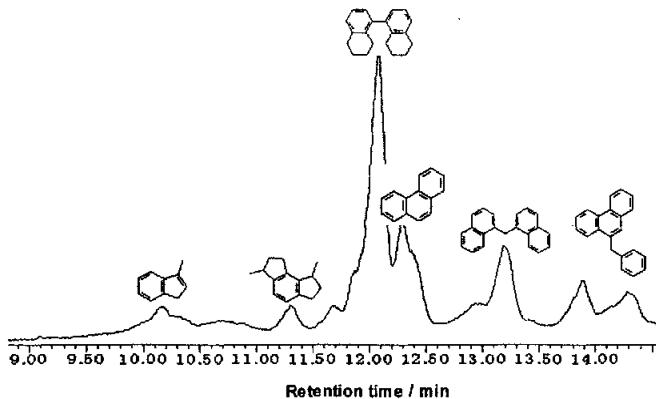
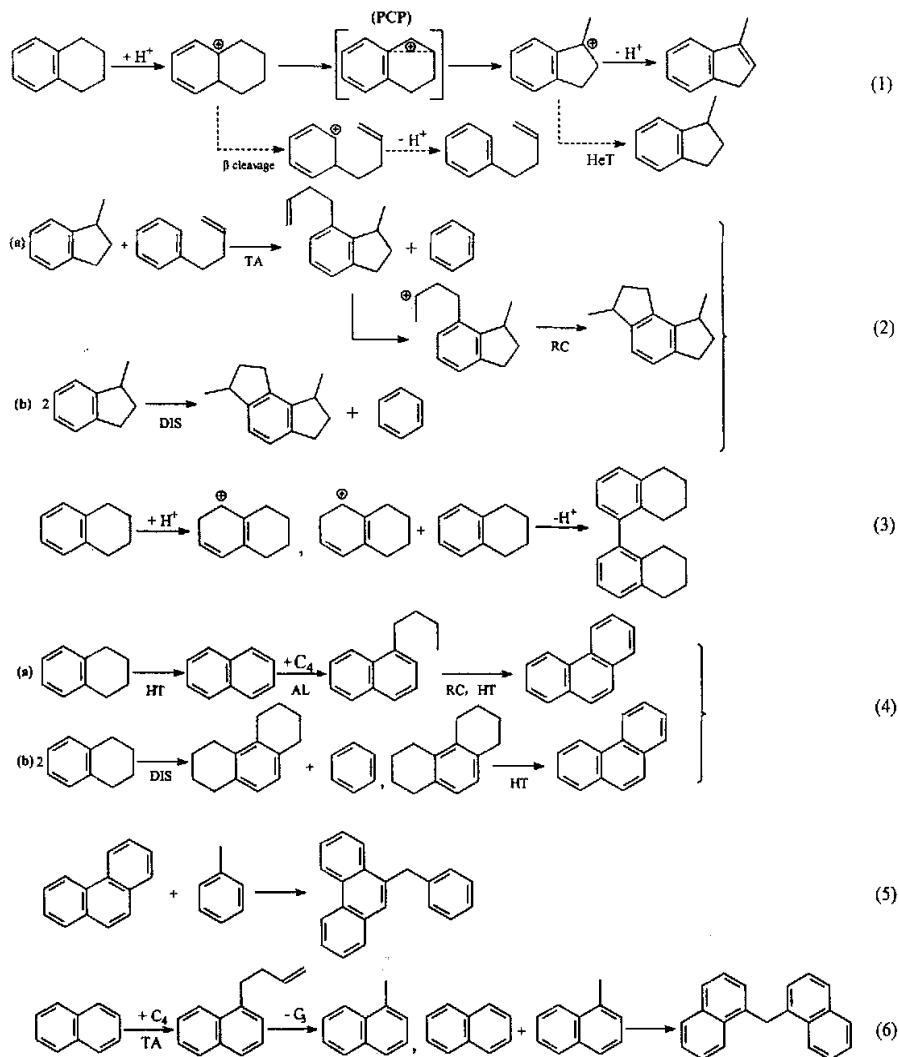


图 3-16 用过的 Pd/Beta25(IE)催化剂上提取沉积物的 GC-MS 分析结果

Fig.3-16 GC-MS analysis result of the extracted deposits on
spent Pd/Beta25(IE) zeolite catalyst.

尽管酸性载体可以促使金属活性位的良好分散并使之呈电子缺失状态，进而有利于催化活性的改善，但是酸性位的存在不可避免的引发其它副反应，而且四氢萘作为一种芳烃化合物，潜在的成焦可能性很大。由于反应时间较短（仅 8 h），三种催化剂上发现的焦炭分子的主要类型差别不是很大，只是在成焦量上存在不同，三种催化剂上生成的焦炭总量分别为：① Pd/Beta25, 5.1 %; ② Pd/Beta60, 3.7 %; ③ Pd/Beta80, 3.3 %（空气气氛下 300~800 °C 范围热失重测定结果）。四氢萘加氢过程中容易形成开环或异构化产物，继续反应可以生成烷基苯和烷基环烷烃及丁烷等二次产物，这增加了副反应发生的几率。同时四氢萘作为一种氢给体化合物，可引发氢转移反应，生成萘和十氢萘。形成的碳质沉积物具有较大芳香性，能够较强地吸附在沸石的酸性位表面；且随反应时间的延长，焦炭分子尺寸会逐渐变大，焦炭分子对催化活性位的强附着性质及较大分子尺寸造成反应物种与活性位的接触困难。可以推断，除了原料中的微量硫化物在加氢反应中因其发生加氢脱硫引发金属颗粒的硫中毒之外，受沸石载体表面较大酸量，尤其是较强酸位存在的影响，反应物种容易在催化剂表面结焦，这也是造成催化剂失活的极其重要的原因。

对于传统的双功能催化剂而言，金属活性位主要提供加/脱氢作用，而载体上酸性中心可以使反应物种形成碳正离子中间体，进而发生异构化、裂化和烷基化等反应。Beta 沸石负载钯催化剂也应该符合上述双功能催化剂的特点，但是考虑到已有的相关文献报导^[150-155]并结合本实验的实际情况，Beta 沸石负载钯催化剂上成焦可以同时通过酸催化和双功能催化进行。根据实际反应状况，推测的负载钯催化剂上可能的成焦机理如图 3-17 所示。



PCP = Protonated cyclopropane, TA = Trans-alkylation, RC = Ring closure

HeT = Hydride transfer, HT = Hydrogen transfer, AL = Alkylation

图 3-17 四氢萘在 Beta 沸石负载钯催化剂上可能的结焦机理

Fig.3-17. Possible coking mechanism in tetralin hydrogenation
on Pd/Beta zeolite catalysts

在焦炭形成的初期，由于催化剂表面暴露较多的金属位，结焦主要通过酸性位和金属位间协同作用完成。初始的碳质化合物—甲基茚的形成可通过反应(1)完成，四氢萘的芳环首先在酸性位上质子化并通过质子化环丙烷中间体（PCP）异构化为甲基茚满叔碳正离子，继续脱掉质子生成甲基茚，该过程中伴随正丁烯苯和甲基茚满的产生。二甲基双环五基并苯可以由一下两条路径生成：其一是：甲

基茚满通过与正丁烯基苯的烷基交换反应而得到丁烯基甲基茚，其中的丁烯基官能团质子化再闭环即得二甲基二环戊烷并苯（反应(2)(a)）；另外也可以通过甲基茚满的歧化获得（反应(2)(b)），该反应与四氢萘在酸性催化剂的歧化反应类似^[156]。质子化的四氢萘进攻四氢萘的苯环可以生成四氢萘的二聚体（反应(3)），有关四氢萘二聚体的形成在 Yasuda 等人的研究中也有报导^[42]。随着结焦反应的进一步进行，金属位所起作用逐渐降低，而酸性位作用增强，这将有利于四氢萘生成萘的氢转移反应的发生，萘可以发生烷基化而生成丁基萘，其进一步发生闭环和氢转移等反应形成三环芳烃—菲（反应(4)(a)）；同时四氢萘歧化可以生成八氢菲^[156]，其逐步氢转移即形成菲（反应(4)(b)）。由于菲化合物的 9, 10 位上具有较高的反应活性，可以与甲苯发生反应，形成 9-卞基菲（反应(5)）。焦炭分子—1, 1-亚甲基二萘可以通过反应 (6) 形成，首先是萘经烷基交换再裂解形成甲基萘，其与萘反应则导致目标产物。

值得注意的是，反应式(1)和反应式(3)中四氢萘芳环碳正离子是不同的，(1)式中形成叔碳正离子，这在许多研究中已得到认可^[151,152]；而在(3)式中为仲碳正离子，相对前者难于形成。虽然苯基碳正离子一般多存在于低温和液态超酸的环境下^[157]，但其在固体酸催化剂上也可以产生，如 Beck 等^[158]通过 NMR 观测到苯环上氢原子可以在酸性沸石表面发生 H/D 交换反应，这表明其中有苯基碳正离子的形成。近来 Clark 等^[159]从理论计算方面首次证实在沸石催化剂中苯基碳正离子存在的合理性。结合相关实验事实和理论分析可以判断，四氢萘苯环上仲碳正离子的形成假设是合理的，其可以作为反应的中间体存在。总之，在四氢萘加氢的过程中会伴随异构化、烷基交换、烷基化、氢转移和缩合等副反应，这使催化剂表面易于结焦。

3.3.7.3 TEM 观察失活催化剂上金属颗粒形貌的变化

失活前后催化剂 Pd/Beta25(IE) 催化剂上金属颗粒的大小及其分布情况如图 3-18 所示。由图可见，新鲜还原的催化剂上金属颗粒分布相当均匀，绝大多数包藏于沸石的体相以及孔内，金属颗粒尺寸主要集中于 7 nm 之下。经过 8 h 加氢反应后金属颗粒逐渐聚集长大，有相当部分的金属粒子超过 10 nm，介于 10~20 nm 范围，其主要分布于沸石的外表面。在金属颗粒尺寸的增大过程中肯定伴随着。这充分表明，在芳烃加氢过程中，由于金属位对反应物种的吸附活化容易引发金属颗粒的烧结和迁移，而且伴随沸石晶格的局部破坏，从而使金属颗粒进一步聚集长大^[160]。尤其硫在金属活性中心的强吸附更易加剧了这一情形的发生^[42,103]。

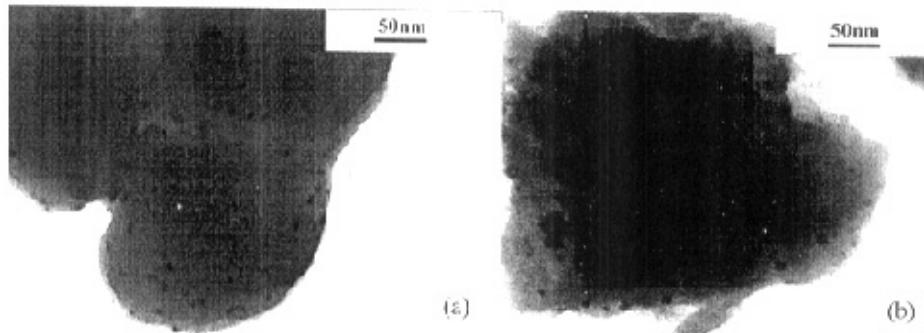


图 3-18 (a) 新鲜和 (b) 用过的 Pd/Beta25(IE) 催化剂的 TEM 图
Fig. 3-18 TEM pictures of (a) fresh Pd/Beta25(IE) and (b) used Pd/Beta25(IE)

总之，硫中毒能够诱导金属颗粒的聚集长大，进而降低金属活性位的催化作用；而载体表面过多的强酸中心的存又导致催化剂表面形成焦炭成分，不利于反应物种对催化活性位的接触，两方面的因素致使 Pd/Beta25(IE) 催化剂快速失活。因此，适当降低载体的酸强度及增加金属活性位的稳定分散，对于改善芳烃加氢催化剂的催化活性是有益的。

3.4 小结

对于沸石负载钯催化剂，离子交换所制样品的加氢活性优于对应的浸渍样品。对于离子交换法制备的不同硅铝比的沸石负载催化剂，虽然 Pd/Beta25(IE) 上四氢萘初始转化率高达 77%，但失活最快，反应 8 h 后转化率降为 11%；Pd/Beta60(IE) 上初始转化率为 60%，8 h 后转化率降为 15%；而 Pd/Beta80(IE) 的活性最优，初始转化率 75%，8 h 后四氢萘转化率仍高达 55% 且十氢萘收率接近 30%，而 Pd/Beta25(IE) 和 Pd/Beta60(IE) 催化剂上十氢萘收率均低于 10%；同时三种催化剂上产物十氢萘异构体的反/顺比均大于 1。Pd/Beta80(IE) 的加氢活性最好，其原因可以归结为金属位和酸性中心之间的较佳协同作用及较多介孔的存在，适量中强酸位的存在有利于维持较高的催化活性。添加适量的弱酸性稀释剂也可以起到改善催化剂的加氢活性的作用。对于四氢萘加氢失活的研究发现，金属的硫中毒及过量强酸酸性位的存在是导致金属加氢催化剂失活的主要原因，因此，为改善负载金属催化剂的催化性能应该从适当降低载体的酸强度及提高金属活性位的比例两方面来入手。

第四章 稀土钕改性对 USY 负载钯催化剂在硫存在下的 芳烃加氢性能影响

摘要

用离子交换法制得 Nd^{3+} 改性及未改性的USY负载钯催化剂，对其进行了TG-DTA和 NH_3 -TPD表征，并考察了不同催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能。同时用密度泛函方法研究了不同环境下钯簇的电子状态和硫中毒行为。实验结果表明，少量 Nd^{3+} 的添加可以改善沸石酸性，增强金属物种和载体间相互作用，使负载金属催化剂的催化性能得以改善。理论模拟表明， Nd^{3+} 或 H^+ 和金属簇的直接相互作用，可以导致金属活性位上电子缺失，而 O^- 的作用使金属中心电子过剩；含 H^+ 的金属簇不易发生硫中毒，而含 O^- 的金属簇易为硫毒化，表明酸性中心促进加氢及抗硫性的本源在于金属缺电子状态的形成，这与相关实验事实有很好的一致性。可见载体的较强酸性、金属-载体间较强相互作用及金属的电子缺失态的形成对沸石负载钯催化剂的抗硫性起着非常重要的作用。

4.1 引言

随着环保法规的日趋严格以及对油品质量的重视，降低或脱出油品（尤其是柴油馏分）中的芳烃成分的任务变得越来越艰巨^[1,2]。与传统的贵金属重整催化剂比较，沸石负载贵金属，尤其是Pd-Pt双贵金属催化剂，具有较高的芳烃加氢活性及抗硫性能^[14,48,52]，然而鉴于双贵金属的价格昂贵，不利于实际应用，因而寻找合适的添加组分，减少贵金属用量，仍是目前研究者关注的焦点。Sachtler等^[161,162]的研究表明，通过第二金属，如 Fe^{2+} ， Cr^{3+} 的锚定作用，可改善贵金属颗粒分散及催化性质；近来Ryoo等发现高价金属阳离子对Ru颗粒的聚集具有抑制作用^[163]。

Y型分子筛以其规整的结构、可调变的酸碱性及较高比表面积，是一类重要的催化材料。从结构方面而言，其属于立方晶系，具有FAU（八面沸石）构型，NaY分子筛的构型已有极为翔实的表征，NaY的水合晶胞分子简式为： $Na_{56}[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136}] \cdot 250H_2O$ ^[164]。NaY分子筛的结构简图如图4-1所示。NaY的每个晶胞所含三类笼的个数分别为：超笼8个、方钠石笼8个和六方柱笼16个。每个晶胞含有192个 $(Si, Al)O_4$ 四面体。方钠石笼的内径为6.6 Å，其六元环孔径约为2.6 Å。超笼的十二元环孔径为7.4 Å，其内部空腔直径约12 Å。晶胞中金属阳离子

的占位如下：位于六方柱笼中心的 16 个 S I 位；位于方钠石笼中的 32 个 S I' 和 32 个 S II' 位（分别朝向六方柱笼和超笼）；位于超笼中的 32 个 S II 和 32 个 S III 位（分别位于方钠石的六元环和六方柱笼的四元环上）。阳离子的多种位置分布为金属组分的分散提供了极大便利。稀土改性分子筛，如 ReY，以其较高的水热稳定性和催化稳定性而成功用于流化催化裂化（FCC）等反应。最近的研究发现，重稀土 Yb 改性的 Pd-Pt/USY 催化剂在芳烃加氢过程中显示了良好的抗硫性，但作者未对催化活性改善的原因作出解释^[165]。基于上述原因，本文采用轻稀土元素 Nd 对 USY 进行改性处理，对沸石催化剂的物化性质进行表征并考察了硫存在时的芳烃加氢性能，同时用密度泛函（DFT）方法对催化剂的抗硫性本质进行了初步的理论探讨。

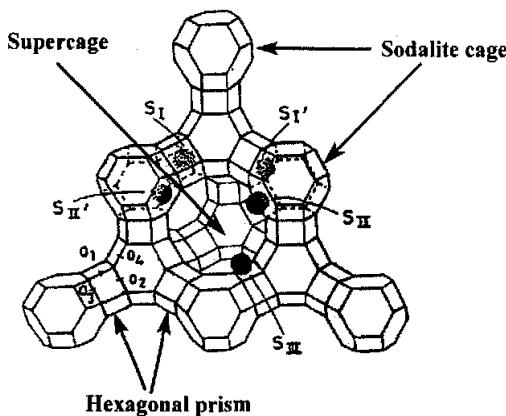


图 4-1 NaY 分子筛示意图
Fig 4-1 Schematic representation of NaY zeolite

4.2 实验部分

4.2.1 催化剂的制备

USY 沸石原粉由北京石油化工科学研究院提供，经 XRD 分析其晶体结构与标样基本吻合。化学分析发现，其摩尔硅铝比为 4.1。使用前，沸石经 550 °C 马弗炉煅烧过夜。USY 浆液（50 ml 去离子水/g 沸石）在 80~90 °C 搅拌 2 h，以除去沸石孔内残留气体。然后降至室温滴加 0.005 mol/l 的硝酸钕溶液，加毕室温下继续搅拌 24 h，洗涤、过滤、110 °C 干燥，550 °C 煅烧制得 NdUSY 样品，其中 Nd 含量约为 2 wt.%。

贵金属的引入均采用离子交换的方法：沸石浆液（液固比同上）先于 80 °C 加热 2 h，然后降至室温并用稀氨水调其 pH=8，再缓慢滴加适量的 0.01 mol/l 的 Pd(NH₃)Cl₂ 溶液，加完在室温下继续搅拌 24 h，充分洗涤、过滤除氯（用 0.1 mol/l 的 AgNO₃ 检测），110 °C 干燥 4 h；催化剂在氧气氛下煅烧（参见第三章催化剂制备部分）。钯的理论负载量 0.8 wt%，经原子吸收光谱检测 Pd/USY 和 Pd/NdUSY 上金

属负载量分别为 0.72 wt.% 和 0.73 wt.%, 离子交换效率大于 90 %。

4.2.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在连续流动固定床反应装置上进行。不锈钢管反应器内径 8 mm, 长 300 mm, 且外衬铜套保温。反应物料为含 30 wt% 四氢萘的十三烷溶液, 其中苯并噻吩含量 1000 ppm。催化剂用量 200 mg (催化剂粉末经压片, 研磨, 筛取 40~60 目颗粒用于反应), 并用 400mg 石英砂稀释以减小温度梯度, 催化剂两端各添加 500 mg 石英砂起预热物料及防沟流作用。反应前于 350℃ 常压下原位还原 2 h, 然后降温至 270℃, 在总压 4 MPa、270 ℃、氢烃比 5.5 (mol/mol) 和 WHSV16 h⁻¹ 条件下进行反应。反应产物经冰盐浴冷却收集, 取样间隔 30 min。反应产物用 Agilent 6890GC 分析, 基本操作条件为: 程序升温范围及速率分别为 90~200 ℃ 和 10 ℃/min。色谱柱型号及检测器类型分别为 HP-5 30 m×0.25 mm (相组成: 95% 甲基-5% 二苯基聚硅氧烷) 和 FID 型。产物组成用 Agilent 6890 GC-MS 分析 (色谱柱及检测器类型同上)。

4.2.3 催化剂的表征

干燥后催化剂母体的热分析在 Pyris Diamond TG/DTA 6300 仪器上进行, 催化剂样品量 8~10mg, 程序升温范围及其速率为 40~1000 ℃ 和 12 ℃/min, 氧气流速 120 ml/min。煅烧沸石样品的酸性测定在自建 NH₃-TPD 装置上进行, 样品量 150 mg, 催化剂先在 40 ml/min 的 He 气流中 450 ℃ 预处理 1h, 然后降温至 100 ℃ 吸氨至饱和, 继以 He 气氛下吹扫至基线平稳, 再在 8 ℃/min 加热速率、40 ml/min 的 He 流速和 100~700 ℃ 升温范围进行氨的程序升温脱附, 脱附尾气用稀盐酸吸收并用稀碱液反滴定以确定沸石表面酸量。

4.2.4 金属电子状态及硫中毒的理论模拟

沸石的高比表面积和微孔特性为贵金属组分的良好分散和金属簇的形成提供了有利条件, 较小的贵金属簇, 如 Pd₄^[166]、Ir₄^[167] 和 Pt₄^[168] 等四面体簇可成功地用于沸石中金属簇的相关性质的模拟研究, 故此本文以四面体 Pd₄ 簇 (简称为 Pd₄ 簇) 模拟金属活性位, 其三重空位上的 O⁻、Nd³⁺ 和 H⁺ 分别模拟沸石的负电场环境、稀土阳离子和沸石表面酸性位对金属活性位的影响。用线性吸附 CO 的振动波段表征金属的电子状态。金属簇的硫中毒模型与吸附 CO 的金属簇模型类似, 仅用硫取代原 CO 位置, 以期获得不同沸石环境下金属电子状态和金属硫中毒之间的关系。所有 DFT 计算都在 MSI 软件上的 DMol³ 模块上运行^[169,170], 计算过程中采用 GGA-PW91 交换关联函数、DNP 基组和全电子相对论进行处理, 实空间截止半径为 4.0 Å, 收敛标准依次是: 自洽场 (SCF) 循环设置为 0.00001; 能量变化、最大力和最大置换

的收敛阈值分别为 0.00002 Ha、0.004 Ha/Å 和 0.005 Å。同时使用迭代子空间直接倒置(DIIS)(取值 6)及热拖尾效应(取值 0.005 Ha)的方法以加速体系收敛。

4.3 结果与讨论

4.3.1 催化剂的热分解

沸石作为结晶硅铝酸盐，在负载金属组分的过程中，水分和金属母体盐会均停留在沸石表面。通过 TG-DTA 分析可以揭示催化剂上不同成分的脱附或分解行为，为催化剂的预处理和使用提供参考。催化剂的 TG-DTA 图和不同温度区间的失重量分别如图 4-2 和表 4-1 所示。

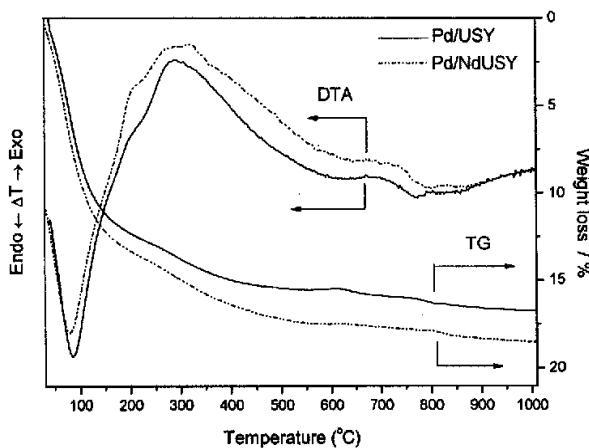


图 4-2 氧气氛下催化剂 Pd/USY 和 Pd/NdUSY 的 TG-DTA 图
Fig. 4-2 TG-DTA profiles for Pd/USY and Pd/NdUSY in oxygen.

表 4-1. 氧气氛下 Pd/USY 和 Pd/NdUSY 的失重结果^a
Table 4-1. Weight loss of Pd/USY and Pd/NdUSY in oxygen

Sample	Weight loss (%)			Total
	I 40~150 °C	II 150~500 °C	III 500~1000 °C	
Pd/USY	11.2	4.3	1.3	16.8
Pd/NdUSY	12.2	5.0	1.4	18.6

^a All weight losses are given in wt.%

从图 4-2 的 TG-DTA 曲线可以发现，在 40~150 °C 范围的失重因物理吸附水的脱附而伴有强吸热峰出现，在表 4-1 中可以看到 Pd/NdUSY 的脱水量较大，这主要与稀土交换过程中水合稀土离子的引入有关。随着温度的升高，反应由吸热逐渐转为放热，这主要是由于氨络合物热解氧化造成，在氧气氛下，释放的氨可以在金属

活性位上吸附活化，发生氧化反应，形成氮气及氮氧化物，同时伴随热量的释放。对于 Pd/Y 体系，在氧气氛下煅烧时，氨配体在 500 °C 以下即可分解完毕^[142,171,172]，由图 5-2 的 DTA 曲线可以看到，在 150~500 °C 温段具有相当弥散的放热峰，这意味着负载在沸石表面的金属氨盐的分解氧化是一个逐步完成的过程，这与相关报导是一致的^[142,173]；而且 Pd/NdUSY 具有较大的能量释放，这主要与改性沸石上较多强酸位的存在有关，从而导致该催化剂上金属物种和载体间存在较强的相互作用，此外，随着氨配体的脱除，金属物种将向小笼迁移，也会导致金属与载体的较强相互作用。Sauvage 等^[172]研究了 FAU 类型沸石的酸性对钯氨络离子分解的影响，发现随载体酸性增加氨络合物的分解温度增高，这与本文中的发现是一致的。两样品中 500 °C 以上失重主要由沸石表面的脱羟引起，由表 5-1 可知，期间两催化剂的失重量均低于 1.5 %。总之，两种催化剂均具有较高的热稳定性，稀土改性催化剂上金属和载体之间存在较强的相互作用。

4.3.2 沸石改性对其酸性的影响

沸石的表面酸性是沸石作为催化剂或催化剂载体的重要性质之一，NH₃-TPD 可以较全面地描述沸石表面酸位的密度、强度及其分布情况^[174]。沸石载体的 NH₃-TPD 曲线及酸分布情况分别如图 4-3 和表 4-2 所示。

由图 4-3 可见，与 USY 比较，NdUSY 酸量明显增大。我们可以将沸石酸性大致划分成弱酸、中强酸和强酸三个区间，大致对应 100~250 °C、250~350 °C 及 350~600 °C 三个温度范围（图 4-2 中虚线为 Gaussian 解叠处理结果）。观察表 4-2 数据，可以看出，稀土改性沸石的弱酸及中强酸量增加明显，其中中强酸量增加 2.4 倍，而强酸量略增；但从脱附峰温可以看到，NdUSY 上强酸位的脱附峰温较改性前提高 30 °C，表明改性沸石的强酸中心具有较高的酸强度。

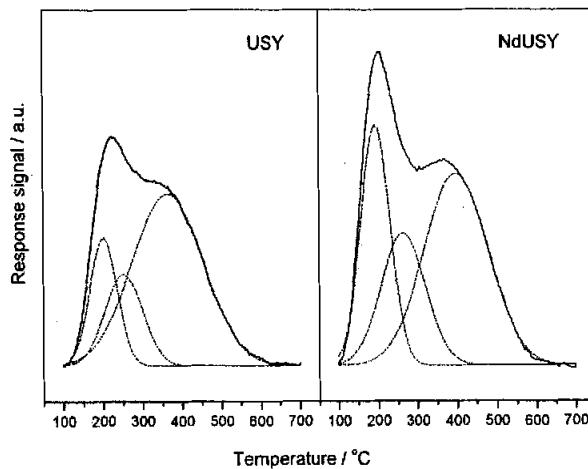


图 4-3 不同沸石的 NH₃-TPD 曲线
Fig.4-3. NH₃-TPD profiles of different zeolites

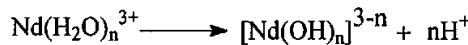
表 4-2 沸石样品的酸强度及对应酸量

Table 4-2. Acid strength distributions and the amount of acid sites in zeolites^a

Sample	Weak (mmol.g ⁻¹)	Medium strong (mmol.g ⁻¹)	Strong (mmol.g ⁻¹)	Total (mmol.g ⁻¹)
USY	0.153 (204)	0.094 (264)	0.427 (366)	0.674
NdUSY	0.271 (194)	0.227 (264)	0.475 (398)	0.974

^aThe temperature maxima of different acid sites are given in parenthesis, unit in °C.

许多研究认为，沸石通过脱铝能够增加孤立铝原子数目从而有利于其酸强度的增加^[175-177]；同时与骨架铝相邻的适量非骨架铝的诱导作用可以引发沸石表面超强酸性位的生成^[178]。结合图 4-3 和表 4-2，可以发现，两样品均具有较多强酸位；如果将沸石的酸性与不同环境下铝的状态进行关联，可以推断，沸石表面铝位的分布具有多样性^[175,176]。与 La³⁺、Ce³⁺稀土离子交换的 Y 沸石类似^[179-182]，在煅烧过程中水合 Nd³⁺离子将会发生水解，反应可以表述如下：



在此过程中伴随着稀土离子向小笼的迁移，解离的氢质子与晶格氧缔合，最终 Nd³⁺将主要位于方钠石的 SI' 位。Nd³⁺改性沸石的所有酸位量都增大且中强酸和强酸中心的强度明显增强，可能的原因为：①多价离子的水解使得沸石表面酸性位形成，②含氧的稀土物种对骨架羟基的拉电子效应导致酸性增强。总之，孤立铝及多价阳离子的存在对 USY 酸性增强起着决定性作用。

4.3.3 Nd³⁺的添加对催化剂在硫存在下的加氢活性影响

四氢萘加氢反应活性随反应时间的变化关系如图 4-4 所示。可以发现，Pd/NdUSY 上四氢萘初始转化率在 50 % 以上，而 Pd/USY 初始转化率只有 23 %，反应 6h，转化率分别降到 8 % 和 0.9 %。改性前后催化剂上十氢萘的初始收率分别为 10 % 和 20 %，反应 6 h 后收率分别降至 0.8 % 和 6 % 的水平，这与改性催化剂的较大酸强及酸量有关，并且在反应 4 h 之后改性催化剂的转化率和收率的变化趋势趋于一致，说明其催化性能较为稳定。可见 Pd/NdUSY 具有较好的加氢活性。

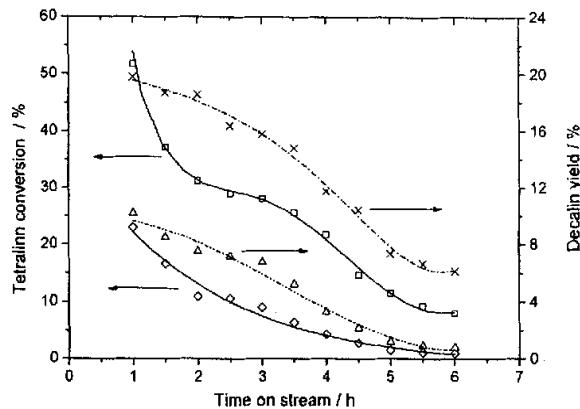


图 4-4. 硫存在下负载催化剂上的四氢萘加氢

Fig 4-4. Tetralin hydrogenation over supported catalysts in the presence of sulfur
 Tetralin conversion on Pd/NdUSY (\square) and Pd/USY (\diamond);
 Decalin yield on Pd/NdUSY (\times) and Pd/USY (\triangle).

图 4-5 反映的是加氢产物中十氢萘反/顺异构体比例（简称反/顺比，下同）随反应时间的变化情况。可以看到，加入 Nd 元素使十氢萘产物中反式异构体增加，反应开始时 Pd/NdUSY 上的反/顺比降低较快，说明改性沸石表面较强酸位的存在容易引发异构化、开环或聚合等副反应。在整个反应过程中 Pd/USY 上的反/顺比都低于改性样品，这与其载体表面存在相对较多的弱酸位是一致的。催化剂上的强酸位更容易对反应物种或中间体进行强吸附，对顺式十氢萘存在较强吸附作用，将促使其向反式构象产物转化^[45]。

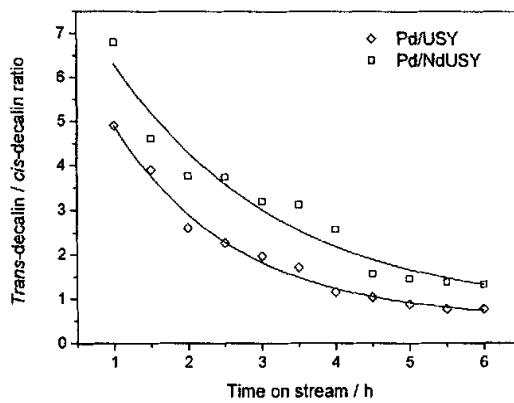


图 4-5. 四氢萘加氢过程中十氢萘反/顺异构体比例随反应时间的变化

Fig 4-5. Dependence of trans-decalin / cis-decalin ratio on reaction time during tetralin hydrogenation

四氢萘加氢反应产物的分布情况如表 4-3 所示。由于酸性沸石负载贵金属催化剂的双功能催化特性，反应可以同时在金属位和酸性位上进行。当沸石表面存在较多酸量并具有较高酸强度时，双功能催化剂的非加氢途径变得愈加明显，而这也是催化剂结焦或中毒失活的主要原因。在本实验条件下，四氢萘加氢的主要产物是十氢萘，该反应的活性中心主要是催化剂表面金属位；吸附在酸性位上的正碳离子中间体与活性氢物种作用可以发生加氢异构化，而其自身断键将导致开环裂解，这些副反应不利于加氢反应的稳定进行。由表可知，添加 Nd³⁺ 的催化剂的转化率较高，失活程度较低。从不同产物的选择性可以看出，稀土元素的加入导致产物中其它多环产物和裂解产物的增多，这与 NdUSY 上较强酸位的存在有关。离子交换的稀土母体盐在沸石中以水合离子的形式存在，高温煅烧时水合离子解离产生质子同时稀土阳离子逐渐向小笼迁移，这有利于沸石酸性增强及较强的沸石场效应的形成。对于催化反应而言，这将促进反应物种的活化，增加主反应发生的几率，但是副反应的发生几率亦呈增加趋势。不管怎样，沸石表面的较强酸性位与金属位的密切接触将导致金属颗粒的缺电子状态的形成^[81,101]，这对于沸石负载钯催化剂的加氢和抗硫是有利的。

表 4-3. 硫存在下四氢萘的转化率和产物分布

Table 4-3. Tetralin conversion and products' distribution in the presence of sulfur

Catalyst	Conversion ^a (%)	Selectivity of products (%)		
		Decalins ^b	Other cyclic products ^c	cracked products ^d
Pd/USY	0.9	84.6	12.4	3
Pd/NdUSY	8.0	76.5	17.7	5.8

^a Tetralin conversion was determined after 6 h on stream.

^b Decalins included trans-decalin and cis-decalin.

^c Other cyclic products indicated products with formula C₁₀H₁₈ except decalins, including methylindanes and methylbicycl[3.3.1] nonanes, etc.

^d Cracked products included alkylbenzenes and alkylcyclohexane, etc.

4.3.4 不同沸石上金属电子状态及硫中毒的理论模拟

考察负载钯催化剂上金属的电子特征可以获得关于催化剂抗硫性本质的认识。许多研究认为，当负载贵金属催化剂上金属活性位呈电子缺失态时，可以减弱金属和硫原子之间的成键，因而降低金属的硫中毒^[1,124,125]，相反金属活性位呈富电子状态时不利于改善金属的硫中毒^[1,183,184]。由线性吸附 CO 振动频率变化情况，可以很好地反映金属簇及相关体系的电子状态。CO 线性吸附在 X-Pd₄ 体系（其中 X=O⁻、Nd³⁺、H⁺）的优化构型如图 4-6 所示。

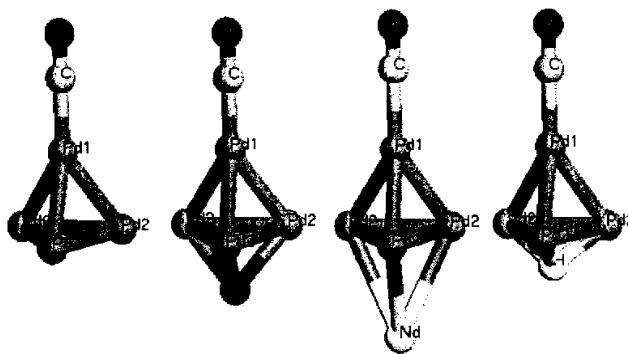


图 4-6 吸附 CO 的不同钯簇的优化构型

Fig 4-6. Optimized geometry of various Pd clusters with adsorbed carbon monoxide.

簇模型的构型优化逐步进行：首先优化自由 Pd_4 簇，优化簇合物的原子间距（ 2.623 \AA ）较相应的金属体相中原子间距（ 2.751 \AA ）收缩 0.128 \AA ，这与较小簇合物的低配位数是一致的，这在 Pt、Au 等簇合物的计算中也有类似情形发生^[168,185]；然后将 X 离子（其中 X 为 O^- 、 Nd^{3+} 和 H^+ ）固定于簇合物的三重空位，相邻 Pd-X 间距分别为： $R(\text{Pd-O})=2.140 \text{ \AA}$ ， $R(\text{Pd-Nd}^{3+})=3.110 \text{ \AA}$ ， $R(\text{Pd-H}^+)=1.770 \text{ \AA}$ 。CO 探针吸附于 X 离子的对位，亦是 Pd_1 原子的顶位。 $\text{X-Pd}_4\text{-CO}$ 体系优化时约束 X-Pd_4 局部结构对剩余部分进行计算。CO 吸附能的计算公式为：① 对于 $\text{Pd}_4\text{-CO}$ 体系， $\Delta E_{\text{ads}} = E(\text{Pd}_4\text{-CO}) - E(\text{Pd}_4) - E(\text{CO})$ ；②对于 $\text{X-Pd}_4\text{-CO}$ 体系， $\Delta E_{\text{ads}} = E(\text{X-Pd}_4\text{-CO}) - E(\text{X-Pd}_4) - E(\text{CO})$ 。CO 分子及吸附 CO 金属簇的计算结果如表 3 所示。

表 4-4 CO 和吸附 CO 的不同钯簇的 DFT 计算结果

Table 4-4 DFT results for carbon monoxide and various Pd clusters with CO adsorbed.

System	$R(\text{C-O})$ (\AA)	$R(\text{Pd}_1\text{-C})$ (\AA)	$\omega(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\Delta\omega^a$ (cm^{-1})	ΔE_{ads} (kJ/mol)
CO	1.141	-	2122	0	-
$\text{Pd}_4\text{-CO}$	1.159	1.918	1964	-158	-149.2
$\text{O}^-\text{-Pd}_4\text{-CO}$	1.180	1.852	1907	-215	-252.1
$\text{Nd}^{3+}\text{-Pd}_4\text{-CO}$	1.127	2.095	2186	64	-131.8
$\text{H}^+\text{-Pd}_4\text{-CO}$	1.142	1.991	2094	-28	-129.1

^a All frequency shifts $\Delta\omega(\text{CO})$ are relative to free CO (2122 cm^{-1}).

由表可见，计算的 C-O 间距为 1.141 \AA 和实验测定值 1.128 \AA 相当接近^[186]，游离 CO 的振动频率为 2122 cm^{-1} ，与实验值 2143 cm^{-1} 较为接近^[187]，负的吸附能表示 CO 在簇合物上的吸附是放热的。阳离子(H^+ 、 Nd^{3+})的存在使 C-O 间距缩短同时 Pd-C 间距增长，阳离子上电荷越大趋势越明显；而阴离子 O^- 存在时变化刚好相反。C-O 间距的缩短意味着 CO 键强的增大，那么 CO 伸缩频率应逐渐蓝移，这从表 4 中相关数据可以得出较好体现。对比不同钯簇体系上 CO 振动频率，可以发现，含阳离子钯簇上 CO 伸缩频率大于对应的中性簇上频率 (1964 cm^{-1})，与之相反，含 O^-

离子金属簇的 CO 伸缩频率小于对应的中性簇，这充分表明含阳离子的金属簇上金属颗粒呈缺电子状态，而含阴离子的钯簇上金属电子过剩。由 CO 的吸附能数据可以看到，含阳离子的金属簇上 CO 吸附能低于对应的中性簇，而带负离子的金属簇上 CO 吸附能大于中性簇的，这与不同簇上 CO 的振动频率有很好的关联。含 Nd^{3+} 的簇体系中 CO 振动波段相对于自由 CO 的正偏差($\Delta\omega_e > 0$)意味着在金属簇与 Nd^{3+} 的直接相互作用的可能性不大，因为在负载金属催化剂中线性吸附 CO 的振动频率一般低于游离 CO 的振动频率。总之，理论计算表明，金属簇与 Nd^{3+} 及 H^+ 的接触可使金属颗粒呈电子缺失状态而与 O^- 离子的接近则会导致金属颗粒上电子富集。

硫中毒化金属簇的优化构型和理论计算结果分别如图 4-7 和表 4-5 所示。硫吸附能的计算公式为：① 对于 $\text{Pd}_4\text{-S}$ 体系， $\Delta E_{\text{ads}} = E(\text{Pd}_4\text{-S}) - E(\text{Pd}_4) - E(\text{S})$ ；② 对于 $\text{X-Pd}_4\text{-S}$ 体系， $\Delta E_{\text{ads}} = E(\text{X-Pd}_4\text{-S}) - E(\text{X-Pd}_4) - E(\text{S})$ ，其中 X 可以是 O^- 、 Nd^{3+} 和 H^+ 。

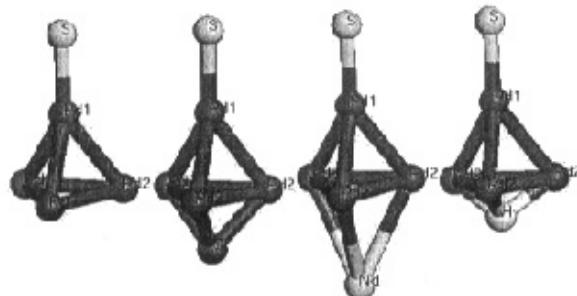


图 4-7. 硫中毒化金属簇的优化构型

Fig 4-7. Optimized geometry of various Pd clusters after sulfur poisoning

表 4-5 硫在不同钯簇上的 DFT 计算结果

Table 4-5. DFT results for Sulfur adsorption on various Pd clusters.

System	R (Pd1-S) (Å)	ΔE_{ads} (kJ/mol)
$\text{Pd}_4\text{-S}$	2.153	-332.9
O^- - $\text{Pd}_4\text{-S}$	2.190	-453.8
Nd^{3+} - $\text{Pd}_4\text{-S}$	2.165	-331.7
H^+ - $\text{Pd}_4\text{-S}$	2.126	-291.2

由表 4-5 可以发现，计算的 Pd1-S 间距小于对应的体相 Pd-S 键长(2.34 Å)^[188]，而接近于 LEED 光谱测定的 R30° -S/Pd(111)表层结构上的 Pd-S 距离(2.22-2.25 Å)^[189]。硫在钯簇上的吸附能依次为 O^- - $\text{Pd}_4\text{-S} > \text{Nd}^{3+}$ - $\text{Pd}_4\text{-S} > \text{Pd}_4\text{-S} > \text{H}^+$ - $\text{Pd}_4\text{-S}$ ，表明在含 O^- 的钯簇中金属最容易发生硫中毒，含 H^+ 的钯簇中金属最难被硫中毒化，而含 Nd^{3+} 的簇体系与单独钯簇被硫中毒化程度相近。与不同钯簇体系的电子特性关联，不难看出，

富电子的钯簇对硫有较高敏感性，而缺电子的含 H^+ 的钯簇具有较高抗硫性（由于 Nd^{3+} 与钯簇直接相互作用的可能性不大，这里不作讨论）。对于含稀土离子的钯簇虽然金属呈缺电子态但抗硫性不明显，这意味着稀土改性沸石负载贵金属催化剂的抗硫性源于稀土对载体酸性的调变进而导致金属缺电子状态的产生。

4.4 小结

关联催化剂的物化性质、催化活性、金属电子特征及硫中毒的理论计算可以得出以下结论：

- (1) 与未改性金属催化剂比较， Nd^{3+} 改性催化剂上金属物种与沸石表面有强相互作用，且两催化剂具有较高热稳定性。
- (2) 稀土改性沸石具有较大酸量和较多中强酸位，这最可能由沸石中孤立铝的存在和羟基钕物种的诱导作用引发。
- (3) 稀土改性催化剂具有在硫存在下芳烃加氢性能优良，同时由于较高酸强度，异构化、开环和裂解等反应亦增加。此外，两催化剂上较多强酸位致使十氢萘反/顺异构体比例大于 1。
- (4) DFT 计算表明，金属的电子缺失状态的形成是导致金属催化剂抗硫性改善的根本原因，其形成有利于减弱金属物种和硫原子间的键合。

因而催化剂在硫存在下的加氢性能与金属-载体间相互作用、沸石酸性及催化剂中金属的电子性质有很大关系。

第五章 过渡金属引入及载体效应对硫存在下贵金属

催化剂加氢性能的影响

摘要

本章先考察了添加过渡金属(Ti、Cr 和 Mn)对 USY 载体相关性质及其负载钯催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能的影响。实验结果发现，过渡金属改性不破坏原沸石晶相结构，而对载体酸性影响较大，主要体现在酸量增多和酸强度增大方面。6 h 后负载催化剂的四氢萘加氢活性顺序为：Pd/MnUSY > Pd/CrUSY > Pd/USY > Pd/TiUSY，由此可见并非载体酸性越强其负载催化剂的加氢及抗硫性能越好。同时也考察了不同载体(MCM-41、USY 和 ASA)的相关性质及其负载催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能。结果发现，负载催化剂上四氢萘加氢活性顺序为：Pd/ASA > Pd/USY > Pd/Al-MCM-41 > Pd/Si-MCM-41，同时 ASA 及 MCM-41 负载催化剂上有较多的芳烃饱和产物形成，而 Pd/USY 催化剂上异构化和开环产物较多，Pd/ASA 催化剂的较优加氢活性可以归结为载体的适宜酸性和较多介孔的存在。

5.1 引言

沸石负载贵金属催化剂在石油加工领域有广泛应用，如催化重整，加氢裂化和加氢异构化等^[190-192]。贵金属催化剂虽然具有较高的催化活性，但是对硫物种极为敏感，因而反应只能在硫含量很低的水平下进行^[1,52,143]。对于金属催化剂的硫中毒，一般有以下两种毒化途径：① 金属中心直接被硫化，导致金属活性位功能丧失^[94,193]；② 硫化物在金属活性位的吸附导致金属与载体间相互作用减弱，进一步引发金属颗粒聚集及烧结^[102,184]。如何有效抑止金属催化剂硫中毒、改善催化剂加氢性能对于油品中的芳烃脱除显得尤为重要。

对于催化重整而言，Re、Ir 和 Sn 的加入可以显著改善 Pt/Al₂O₃ 催化剂的重整活性、提高重整油辛烷值、降低金属表面焦体形成和延长催化剂寿命^[194]。对于芳烃加氢来说，双贵金属 Pd-Pt 催化剂较单一的 Pd 或 Pt 加氢及抗硫性能都好，但是双贵金属的价格相当昂贵，使其使用受到极大限制^[52,54]。近来的研究发现，沸石孔内过渡金属的存在能够对贵金属颗粒起到锚定的作用，譬如多价的金属离子 Fe²⁺ 和 Cr³⁺ 可以将 Pt^[161] 和 Rh^[195] 固着在八面沸石的笼内，这样有利于贵金属

的稳定分散同时抑止贵金属颗粒的聚集。但是，对于硫存在下的不同模型反应，第二金属改性对沸石负载贵金属催化剂的催化性能差异显著，如 Larsen 等^[196]发现 L 沸石中 Ni 的存在对 Pt 颗粒具有稳定作用并且对硫存在下的正己烷芳构化反应具有改善作用，而 Jao 等^[197]观察到 Ni 改性的丝光沸石负载 Pt 催化剂用于石脑油异构化反应时容易发生硫中毒，Simon 等^[198]也发现 Co、Ni 改性对丝光沸石负载铂催化剂的苯加氢及抗硫性能不利的情形。总之，由于反应不同、操作条件差异、催化剂制备方法的不同，第二金属改性对贵金属催化剂的性能有很大影响。

将贵金属负载于高比表面积载体是提高其利用率的有效途径。但多数情况下，载体不仅仅起分散金属颗粒的作用，而且会与金属发生一定相互作用，如 Tauster 等^[199]将 TiO₂ 负载贵金属催化剂对 H₂ 和 CO 吸附能力的降低归结为金属-载体间强相互作用的形成。许多研究发现，对于沸石负载贵金属催化剂，酸性沸石能够导致金属处于电子缺失状态而碱性载体则使之电子过剩^[81,200]。尽管许多研究将酸性沸石负载贵金属催化剂对芳烃加氢反应活性的改善归因于金属位的电子缺失^[41,52,84,126]；但也有许多报道认为酸性载体负载贵金属催化剂中酸性位上吸附的芳烃能够接受溢流氢而被加氢，因而对整个加氢反应也有贡献^[22,201]。不管怎样，载体效应对催化活性的影响是极其重要的。

本文考察了过渡金属(Ti、Cr 和 Mn)改性对 USY 负载钯催化剂和不同载体(MCM-41、USY 和 ASA)负载钯催化剂在硫存在下的四氢萘加氢性能，并对相关载体的性质进行了分析。

5.2 实验部分

5.2.1 催化剂的制备

催化剂制备过程中用到的主要化学试剂如表 5-1 所示。

表 5-1. 催化剂制备所用试剂规格及来源

Table 5-1 Purity and source of chemical reagents for catalyst preparation

名称	化学式	规格	来源
三氯化钛	TiCl ₃	分析纯	天津市化学试剂三厂
硝酸铬	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	分析纯	天津市天泰精细化学品公司
硝酸锰	Mn(NO ₃) ₂	分析纯	天津市化学试剂二厂
二氯四氨钯	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O	专用	琼海坤元贵金属有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₃ NBr	分析纯	天津市元立化工有限公司
浓硫酸	H ₂ SO ₄	分析纯	天津市化学试剂五厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津森昌工贸有限公司
硅溶胶	SiO ₂	工业级	天津市时代化工超市

硝酸铵	NH ₄ NO ₃	分析纯	天津市苏庄化学试剂厂
偏铝酸钠	NaAlO ₂	自制	—
异丙醇铝	(C ₃ H ₇ O) ₃ Al	分析纯	天津市光复精细化工研究所
正硅酸乙酯	Si(OC ₂ H ₅) ₄	分析纯	天津市元立化工有限公司
乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	天津大学科威公司
四丁基氢氧化铵	(C ₄ H ₉) ₄ NOH	分析纯	天津市元立化工有限公司
盐酸	HCl	分析纯	天津市化学试剂二厂
氨水	NH ₃ •H ₂ O	分析纯	天津市化学试剂三厂

5.2.1.1 过渡金属改性 USY 负载钯催化剂的制备

USY 沸石由北京石油化工科学研究院提供，经化学分析表明，其摩尔硅铝比为 4.1，比表面积 699.75 m²/g（液氮温度下 BET 法测定）。引入金属组分前，母体沸石经 110 °C 干燥 6 h，在 550 °C 马弗炉中静态空气气氛下煅烧过夜，干燥器储存备用。

改性 USY 负载钯催化剂中金属组分的引入采用顺序离子交换方法：第一步先分别将一定量的 0.05 mol/l TiCl₃、0.01 mol/l Cr(NO₃)₃•9H₂O 和 0.01 mol/l Mn(NO₃)₂ 缓缓加入适量的 USY 浆液(液固比 100 ml/g)中，加完盐溶液后用稀氨水调 pH 7~8 范围，然后在室温下离子交换 24 h，再进行洗涤、过滤、110 °C 干燥 4 h、500 °C 马弗炉中煅烧过夜；第二步，将适量的过渡金属改性 USY 与 0.01 mol/l 的 Pd(NH₃)Cl₂ 室温离子交换 24 h，然后洗涤、过滤、110 °C 干燥 4 h、煅烧在氧气氛下进行（具体条件参见第三章催化剂制备部分）。

催化剂样品的编号和组成如表 5-2 所示，金属含量经原子吸收光谱测定。

表 5-2. 催化剂的编号、金属含量

Table 5-2 Label and metal content of various catalysts

样品	金属含量 (wt.%)
Pd/USY	Pd, 0.72
Pd/TiUSY	Pd, 0.74; Ti, 4.0
Pd/CrUSY	Pd, 0.75; Cr, 1.8
Pd/MnUSY	Pd, 0.72; Mn, 2.1

5.2.1.2 MCM-41 及 ASA 载体及其负载钯催化剂的制备

介孔 MCM-41 采用水热晶化法在反应釜中静态合成。对于纯硅 MCM-41 分子筛的合成，模板剂、硅源和碱源分别为十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、工业硅溶胶 (SiO₂ 含量 25 %) 和氢氧化钠，用 4M 硫酸调节体系 pH 值。基本操作过程为：在搅拌条件下依次将硅源及碱液加入含 25 % 模板剂的溶液，用硫酸调 pH 值到 9.5-10 范围，配成凝胶，将之转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜晶化。晶化结束后，经热水洗涤、过滤，在 110 °C 干燥过夜，然后 540 °C 空气气氛下煅烧

8 h, 制得 Si-MCM-41 介孔分子筛。含铝的 MCM-41 合成与前者合成类似, 只是在制备过程中预先将适量偏铝酸钠(铝源)加入模板剂溶液中, 然后加入硅源和碱液, 晶化、煅烧条件与前者一致, 所得分子筛为 NaAl-MCM-41; 在室温下用 1 M 硝酸铵对上述 Na 型分子筛进行离子交换 8 h (其中沸石浆液的液固比为 100 ml/g), 然后洗涤、过滤, 110 °C 干燥, 540 °C 煅烧过夜, 获得 HAl-MCM-41 分子筛, 放置干燥器备用。本文选用的 HAl-MCM-41 的分子筛在 Si/Al=20 条件下合成, 下文简称为 Al-MCM-41。

ASA(无定型硅铝胶, 其中 Al_2O_3 含量 14.2 wt.%)载体用溶胶—凝胶方法制备, 分别以异丙醇铝和正硅酸乙酯(TEOS)作铝源和硅源。基本操作过程为: 配制 37 % 的 TEOS 的乙醇溶液, 用稀盐酸调 pH 到 0.8~1.2 范围; 将一定量的异丙醇铝溶于四丁基氢氧化铵溶液中, 60~70 °C 范围加热溶解, 配成 10 % 的异丙醇铝的四丁基氢氧化铵溶液; 于室温下将后一溶液缓慢加至 TEOS 溶液中, 加毕用稀氨水调 pH 到 8 附近, 此时逐渐有凝胶形成, 继续在室温下老化 10 h, 室温放置 3 天, 100 °C 干燥 6 h, 550 °C 煅烧过夜, 储存于干燥器中备用。

负载钯催化剂的制备以等体积浸渍法制备, 以钯氨络合物为金属母体盐, 制备时将适量的金属母体溶液缓慢滴到干燥的载体样品中, 加完后在室温下放置 1 天, 然后 110 °C 干燥, 350 °C 氧气氛下煅烧, 储存于干燥器中备用。经原子吸收光谱测定, Pd/ASA、Pd/Si-MCM-41 和 Pd/Al-MCM-41 催化剂上钯含量分别为 0.79 wt.%、0.77 wt.% 和 0.78 wt.%

5.2.2 催化剂表征

载体的晶相结构在 Philips X’Pert XRD 仪器上进行分析, CoK α 射线($\lambda = 0.1789 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。不同载体的酸性测定在自制程序升温装置上进行, 载体比表面积用氮吸附法测定, 具体实验条件参见第三章催化剂的相关表征部分。

5.2.3 催化剂活性评价

催化剂的活性评价条件参见第三章实验部分。选用 200 ppm 苯并噻吩作硫毒物。样品分析在 Agilent 6890GC 进行, 色谱柱型号 HP-5 (30 m × 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm), 程序升温范围: 90~200 °C, 升温速率: 10 °C/min。

5.3 结果和讨论

5.3.1 过渡金属改性对沸石相关性质和催化性能的影响

5.3.1.1 X 射线衍射分析沸石晶相结构

金属改性前后不同沸石的 XRD 谱图见图 5-1 所示。将衍射数据与文献上典型 USY 的 XRD 数据及衍射花样对照，发现改性前后的 USY 与文献结果^[202]有较高吻合程度，表明改性后样品仍为具有八面沸石结构的 USY 分子筛。

以 USY 作参照物，根据 533 和 642 衍射峰峰强度的加和值可算出不同样品的相对结晶度。沸石的晶胞参数 a 的计算公式为： $a = \{(d_{hkl})^2(h^2 + k^2 + l^2)\}^{1/2}$ ，其中晶面间距 d_{hkl} 由 $d_{hkl} = \lambda / (2 \sin \theta)$ 计算，其中 λ 为 X 射线波长(单位 Å)， θ 为 X 射线衍射角(2θ)的二分之一， $h^2+k^2+l^2$ 为晶面指数的平方加和值^[203,204]。

骨架硅铝比是评价沸石分子筛性质的重要参数之一，因其直接影响沸石的酸性及其稳定性。本文用 XRD 晶胞常数方法对其进行了计算，考虑到本文中选用的 USY 样品的硅铝比较低，故沸石的骨架硅铝比可以用下式进行计算： $n(Si/Al) = (192 - N_{Al}) / N_{Al}$ ，其中 $N_{Al} = 115.2(a - 24.191)$ ^[205,206]。不同沸石样品的 XRD 分析结果如表 5-3 所示。

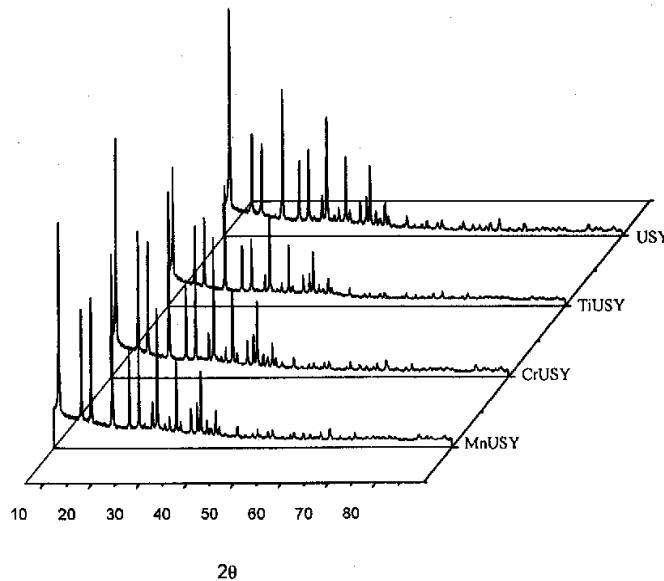


图 5-1 不同沸石样品的 XRD 谱图
Fig 5-1 XRD patterns of different zeolite samples

表 5-3 不同沸石样品的 XRD 分析结果

Table 5-3 XRD analysis results of different zeolite samples

样品	结晶度 (%)	晶胞常数 (Å)	骨架硅铝比 (mol/mol)
USY	100	24.460	5.20
TiUSY	66.3	24.457	5.25
CrUSY	84.2	24.422	6.21
MnUSY	87.4	24.443	5.61

由图 5-1 和表 5-3 可以发现，改性 USY 的结晶度和晶胞常数均有不同程度的减小，同时随晶胞常数的降低，沸石的骨架硅铝比呈增高趋势。对于不同改性样品而言，结晶度由高到低依次为 MnUSY>CrUSY>TiUSY，改性 USY 的较低结晶度与离子交换过程中无定型硅铝成分的形成有关，还可能牵涉沸石表面金属物种的表面分散，尤其对于 TiUSY 而言，载体表面很可能覆盖少量的 TiO_x 物种。沸石晶胞尺寸随骨架硅铝比增加而降低的原因可以归结于 Al-O 键长(约 1.73Å)和 Si-O 键长(约 1.61Å)及 T-O-T 键角的不同，因而较高的骨架硅铝比会导致沸石晶胞常数的降低^[205]。从表 5-3 可以看出，金属改性的 USY 沸石有不同程度的脱铝发生，这反映出在与金属盐溶液的离子交换过程伴随骨架脱铝，可能与处理时的局部酸性环境有关^[207]。

5.3.1.2 过渡金属引入对沸石酸性的影响

通过添加过渡金属组分，可以对沸石的酸性进行调变，从而对催化剂的催化性能产生影响。不同的金属添加对沸石酸性的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 结果如图 5-2 所示（虚线部分为高斯解叠分峰结果）。

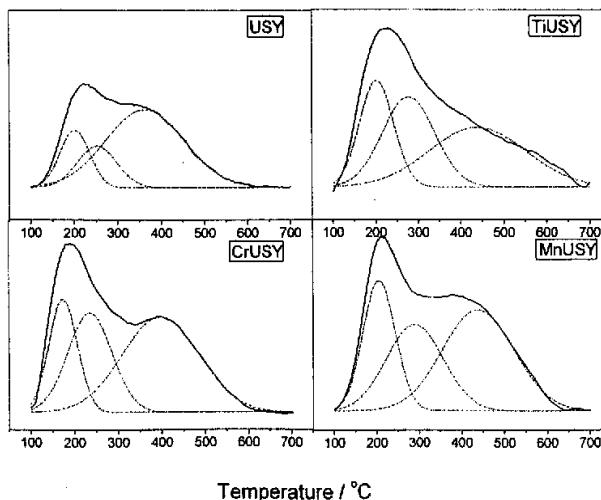


图 5-2 金属离子改性对 USY 沸石酸性影响

Fig.5-2. Effect of metal ions modification on USY acidity

由图 5-2 和表 5-4 可知, 与未改性沸石比较, Mn、Ti 和 Cr 改性 USY 的酸性发生了明显变化, 不同酸位中心的酸量均有不同程度的增加。Ti 改性样品弱酸量增加最多, 是改性前的 1.9 倍左右。改性样品的中强酸中心的增量约是改性前的 2~3 倍, 其中以 TiUSY 增量最多, Cr 改性增量最少。而过渡金属改性后强酸中心酸量增加幅度较小, 增加量在 4~20 % 之间。与 Mn 和 Ti 改性 USY 比较, Cr 改性样品的不同酸中心的峰温向低温偏移, 表明其对应的酸强度较弱。将 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 测定结果与表 5-3 沸石晶胞尺寸对照, 可以发现, 沸石酸性并未随晶胞尺寸的减少而增强, 尽管改性后酸强度有不同程度的增加, 这表明影响沸石酸性的因素是多方面的, 除沸石晶胞大小外, 还与骨架外金属阳离子物种和无定型铝物种等的影响有关。

表 5-4 沸石样品的酸强度及对应酸量

Table 5-4. Acid strength distributions and the amount of acid sites in zeolites^a

Sample	Weak (mmol.g ⁻¹)	Medium strong (mmol.g ⁻¹)	Strong (mmol.g ⁻¹)	Total (mmol.g ⁻¹)
USY	0.153 (204)	0.094 (264)	0.427 (366)	0.674
MnUSY	0.261 (206)	0.306 (290)	0.447 (438)	1.016
TiUSY	0.285(202)	0.371(278)	0.453(439)	1.109
CrUSY	0.228(174)	0.312 (235)	0.531(397)	1.071

^a The peak temperature of different acid sites are given in parenthesis, unit in °C.

5.3.1.3 添加过渡金属对催化剂在硫存在下加氢活性的影响

图 5-3(a)和(b)分别是为 USY 及改性 USY 负载钯催化剂的四氢萘转化率和十氢萘收率随反应时间的变化情况。由 5-3(a)可以发现, 在反应起始阶段, 除 Ti 改性样品外, Cr、Mn 改性催化剂的加氢活性均高于对应的未改性催化剂, 其中又以 Pd/CrUSY 初始活性最高。但随着反应继续进行, 当反应 6 h 时, 反应趋势发生显著变化, 不同催化剂上四氢萘转化率有以下顺序: Pd/MnUSY > Pd/CrUSY > Pd/USY > Pd/TiUSY, 此时 Mn 改性催化剂较未改性样品转化率提高 43 %, 而 Cr、Ti 改性催化剂较改性前均有不同程度降低, 且 Pd/TiUSY 的活性始终很差, 反应 6 h 时该催化剂上四氢萘转化率仅为未改性样品的 1/3。从 5-3(b)的十氢萘收率曲线不难看出, Cr 和 Mn 改性催化剂初始收率近似, 但前者降低迅速, Pd/MnUSY 与 Pd/USY 催化剂上十氢萘收率在前 2 h 接近, 但反应后期 Pd/MnUSY 收率较高, 而 Pd/TiUSY 上十氢萘收率最低, 总体而言, 不同催化剂上十氢萘收率变化与其四氢萘转化趋势类似。

图 5-4 是四氢萘加氢 6 h 后的不同产物的选择性情况, 其中裂解产物(图中以

Crack 表示)主要是单环的芳烃及单环的环烷烃化合物, 异构化产物(图中以 Isomerization 表示)包括甲基茚满及甲基茚等, 而饱和产物(图中以 Saturation 表示)指顺反十氢萘两种异构体。由图 5-4 不难发现, 就裂解产物选择性而言, Pd/TiUSY 上裂解产物选择性最大(约 17.3 %), 而 Pd/USY 上裂解选择性最小(约 2.3 %); 对于异构化产物选择性来说, Pd/USY 上异构化程度最大(约 20.2%), 然后是 Pd/CrUSY(17.5 %)、Pd/TiUSY(14.8 %)和 Pd/MnUSY(13.9 %); 从饱和产物的生成而言, 不同催化剂的选择性顺序依次是: Pd/MnUSY(78.2 %) > Pd/USY(77.5 %) > Pd/CrUSY(69.6 %) > Pd/TiUSY (67.8 %)。

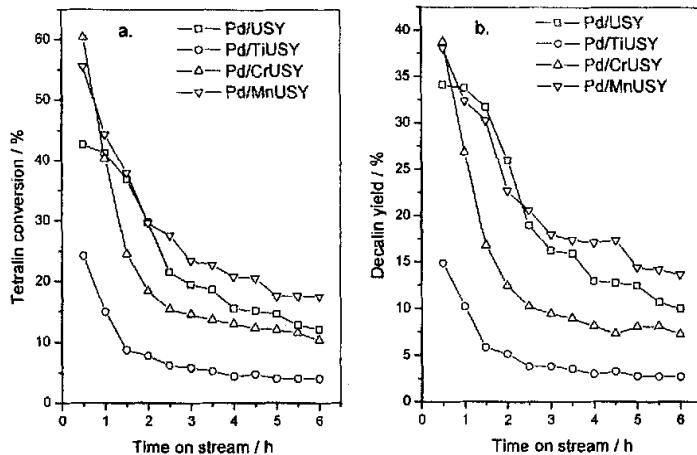


图 5-3 硫存在下过渡金属改性对四氢萘转化率和十氢萘收率的影响

Fig 5-3 Effect of second metal modification on tetralin conversion and decalin yield for tetralin hydrogenation in the presence of sulfur

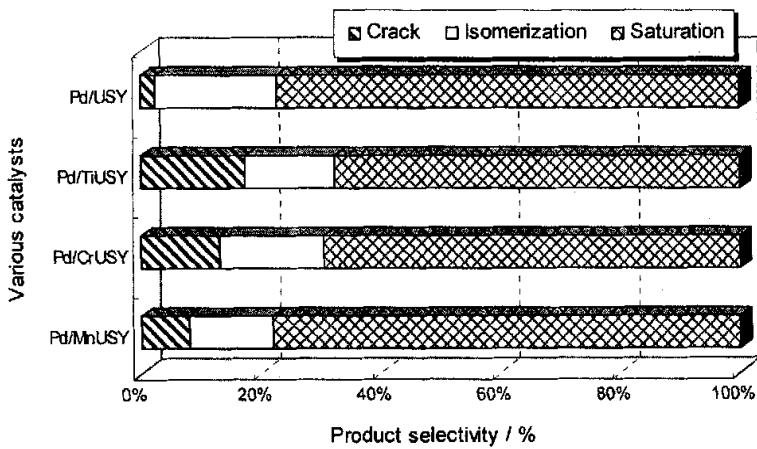


图 5-4 硫存在下过渡金属改性对四氢萘加氢过程中产物选择性影响(6 h 反应结果)

Fig 5-4 Effect of second metal modification on products selectivity for tetralin hydrogenation in the presence of sulfur (results after 6 h reaction)

不同过渡金属添加对加氢活性的影响不同，这与第二金属的本性，载体酸性等有很大关系。许多文献报导在 TiO_2 负载金属催化剂还原时，容易引发 Ti^{2+} 或 Ti^{3+} 向金属表面的迁移，从而形成所谓的强金属载体相互作用(SMSI)^[199,208-211]。对于 Pd/TiUSY 催化剂来说，在氢气氛下也有上述情况发生，导致钯与 Ti 物种形成局部合金，这降低了金属活性位的数目，因而导致该催化剂的较低四氢萘转化率，但是载体的较高酸强度和最大酸量能够充分促使活化的芳烃物种向开环及裂解的方向进行，因而该催化剂具有最大裂解产物选择性。对于 Cr、Mn 改性催化剂，二者的阳离子物种较难还原，可以对贵金属发挥较好的锚定作用^[161,212,213]，因而其负载贵金属催化剂的加氢活性较高。但是对于 Pd/CrUSY 催化剂而言，载体表面仍具有较多的酸量，虽然不同酸中心的峰温有向低温偏移倾向，而仍具有较高比例中强酸和强酸中心，因而催化剂上异构化及裂解比例也较大。对于 Pd/MnUSY 催化剂而言，由于改性载体的酸量和酸强度较为适中，可以充分维持金属活性位的稳定分散，因而，该催化剂上四氢萘的转化率最高，而且产物十氢萘的选择性最高，相应的异构化和裂解产物的选择性最低。未改性的 Pd/USY 催化剂具有较 Pd/TiUSY 和 Pd/CrUSY 高的四氢萘转化率可以归结为载体上较低酸量的存在，从而可以减小裂解反应的发生几率，同时获得较多的饱和及异构化产物。

不同催化剂上产物十氢萘反/顺异构体比例随反应运行时间的变化关系见图 5-5 所示。可以发现，十氢萘初始反/顺比，以 Pd/CrUSY 最高，与催化剂表面的较多强酸中心一致，但随催化剂的迅速失活，十氢萘反顺比降低很快，这主要由载体上过量强酸中心的存在导致酸性位上较多焦炭物种形成引起。Pd/USY 催化剂上十氢萘反/顺比变化趋势与 Pd/CrUSY 类似，这主要与载体上高比例的强酸中心有关。Pd/MnUSY 催化剂上十氢萘反/顺比较高且降低趋势较为缓和，说明金属在载体表面的良好分散，同时酸量和酸分布较为适量。Pd/TiUSY 催化剂上相当低的十氢萘反/顺比主要与金属钯和部分钛物种之间形成强相互作用的形成有关，这引发了开环和裂解副反应，形成的焦碳前驱物覆盖在载体酸性位，从而降低产物十氢萘的反/顺比例。

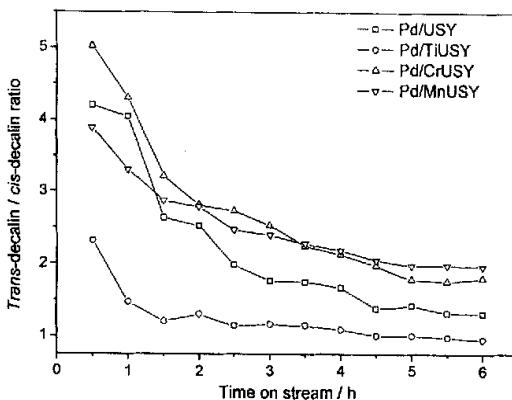


图 5-5 不同催化剂上反/顺十氢萘异构体的比例随反应时间的变化
Fig 5-5 Trans-/cis- ratio of decalin over various catalysts v.s. time on stream

5.3.2 载体差异对硫存在下四氢萘加氢活性的影响

载体性质，如比表面积、孔结构及酸性特征对沸石负载催化剂的催化性能存在不同影响，因而考察不同性质载体负载钯催化剂在硫存在下的四氢萘加氢性能对于抗硫性催化剂的选择是有益的。本部分先是用 N_2 吸附和 XRD 测定了不同载体(介孔 MCM-41、ASA)的比表面积和晶相结构，然后用 NH_3 -TPD 测定不同载体的酸性，最后考察不同载体负载钯催化剂在苯并噻吩存在下的四氢萘加氢反应性能。

表 5-5 为 BET 法测定的不同载体的比表面积结果。不同载体比表面积依次为：Si-MCM-41 > USY > Al-MCM-41 > ASA。从载体的织构性质而言，介孔的 MCM-41 及 ASA 具有较大的孔径，而 USY 载体上则存在相当多的微孔^[214]。

表 5-5 不同载体的比表面积

Table 5-5 The specific area of various carriers

载体类型	USY	ASA	Si-MCM-41	Al-MCM-41
比表面积 ($m^2 \cdot g^{-1}$)	699.7	485.6	1002.6	630

图 5-6 为不同载体的 XRD 谱图。静态合成的 MCM-41 的 XRD 谱图与文献报道基本一致，表明其具有六方有序排列的孔道结构^[215]。由于 MCM-41 沸石属于六方晶系，其晶胞参数 a 可以按下式计算： $a = 2d_{100} / \sqrt{3}$ ，其中 d_{100} 为晶面间距^[216]。不同 MCM-41 样品的 XRD 分析结果如表 5-6 所示，可以看到，含铝 MCM-41 具有较大 d 间距和晶胞尺寸，表明绝大多数铝原子已插入沸石骨架；但其结晶度较差，意味着沸石表面存在一定量的无定型成分。合成的 ASA 的衍射峰峰形弥散，具有典型的无定型硅铝酸盐特征^[217]。

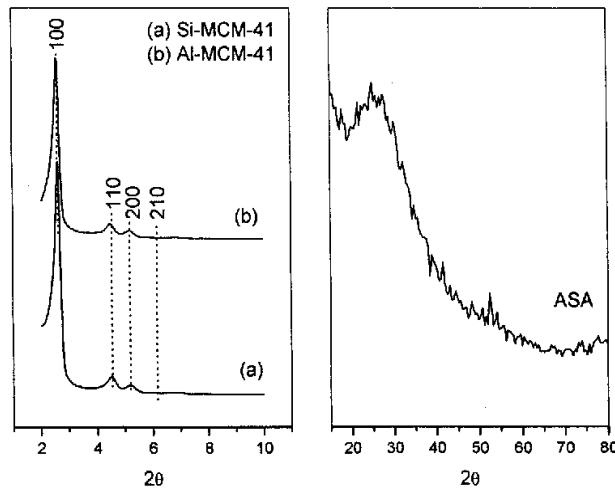


图 5-6 不同载体的 XRD 谱图
Fig 5-6 XRD patterns of different carriers

表 5-6 不同 MCM-41 样品的 XRD 分析结果

Table 5-6 XRD analysis results of different MCM-41 samples

样品	2θ (°)	d_{100} (Å)	a (Å)	结晶度 (%) ^a
Si-MCM-41	2.63	33.565	38.758	100
Al-MCM-41	2.61	33.760	38.919	78.8

^a 以 Si-MCM-41 为标样, Al-MCM-41 结晶度以样品(100)晶面衍射峰峰强度与标样对应衍射峰峰强度之比算出。

图 5-7 及表 5-7 分别是不同载体的 NH₃-TPD 图示(图中虚线为高斯解叠图形)和酸量分布情况。

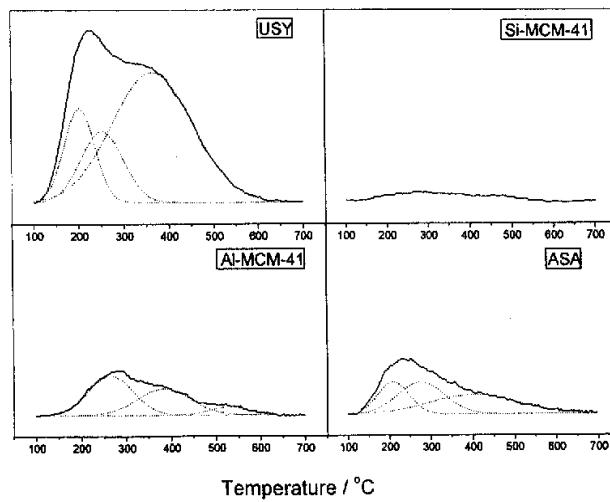


图 5-7 不同类型的载体的酸性
Fig. 5-7 Acidity of different carriers

由 NH₃-TPD 结果可以看出, 与 USY 泡石比较, ASA 及 MCM-41 载体酸性较差。ASA 总酸量不及 USY 的 1/3, 同时具有一定量的中强酸和强酸中心; Al-MCM-41 总酸量约为 USY 的 1/5, 主要以弱酸中心为主, 而中强酸和强酸中心所占比例很低; 而 Si-MCM-41 上仅有微量的弱酸中心。

表 5-7 不同载体的酸强度及对应酸量

Table 5-7. Acid strength distributions and the amount of different carriers^a

Sample	Weak (mmol.g ⁻¹)	Medium strong (mmol.g ⁻¹)	Strong (mmol.g ⁻¹)	Total (mmol.g ⁻¹)
Al-MCM-41	0.079 (268)	0.027 (370)	0.032 (437)	0.139
Si-MCM-41	—	—	—	0.039
USY	0.153 (204)	0.094 (264)	0.427 (366)	0.674
ASA	0.045(209)	0.068(276)	0.076(403)	0.189

^a The temperature maxima of different acid sites are given in parenthesis, unit in °C.

不同载体负载钯催化剂上四氢萘加氢反应过程中的四氢萘转化率及十氢萘收率、产物选择性及十氢萘反/顺异构体比例的变化分别如图 5-8、图 5-9 和图 5-10 所示。

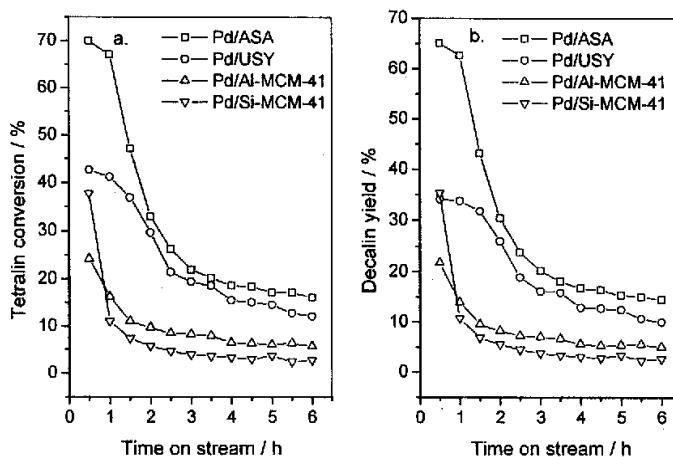


图 5-8 硫存在下不同载体对负载钯催化剂上四氢萘转化率和十氢萘收率的影响

Fig. 5-8. Effect of various carriers on supported Pd catalysts on tetralin conversion and decalin yield in the presence of sulfur

由图 5-8(a)和(b)可以发现, 对于不同载体负载的钯催化剂, 四氢萘转化率及十氢萘收率的总体变化趋势一致, 由高到低依次均为: Pd/ASA > Pd/USY >

Pd/Al-MCM-41 > Pd/Si-MCM-41。尽管 USY 的载体的酸量最大且强酸中心最多, 但负载催化剂上四氢萘加氢活性并不理想。介孔沸石 MCM-41 材料虽然有很大比表面积, 同时存在较多介孔, 使得芳烃分子容易接近活性中心, 但负载催化剂的四氢萘转化率很低, 这可能是由于载体的酸量较少且酸强度较弱, 因而导致金属和载体间的相互作用较弱。与此相反, 虽然 USY 的强酸性能够导致金属中心缺电子状态的形成^[52,218], 但过量强酸性极易引发异构化、裂解副反应而降低加氢活性。相比而言, ASA 酸量及酸强度较为适中, 也会导致金属和载体之间的较强的相互作用^[219,220], 另一方面载体上存在较多介孔, 因而负载金属催化剂的催化性能较为优良。

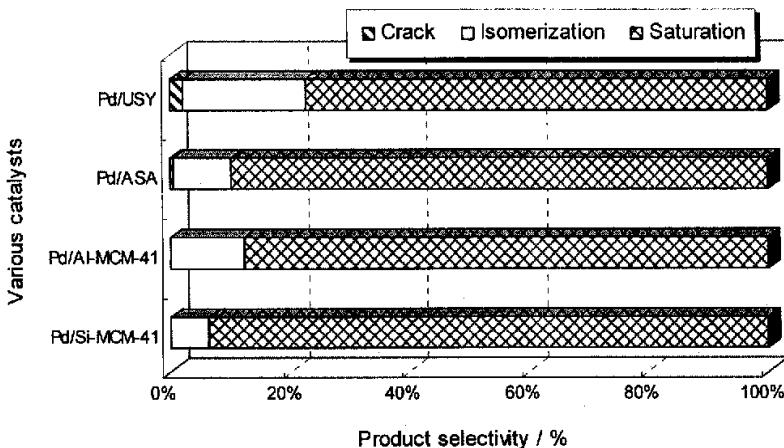


图 5-9 硫存在下不同载体对负载钯催化剂上加氢产物选择性的影响(6 h 反应结果)
Fig 5-9 Effect of supported Pd catalysts with different carriers on products selectivity
for tetralin hydrogenation in the presence of sulfur (results after 6 h reaction)

由图 5-9 可知, 不同催化剂上十氢萘的选择性由高到低依次为: Pd/Si-MCM-41 > Pd/ASA > Pd/Al-MCM-41> Pd/USY, 异构化产物的选择性顺序为: Pd/USY > Pd/Al-MCM-41>Pd/ASA > Pd/Si-MCM-41, 而裂化产物的选择性顺序为: Pd/USY > Pd/ASA > Pd/Al-MCM-41~ Pd/Si-MCM-41。关联载体酸性, 可以发现, 弱酸性载体负载催化剂上芳烃的饱和程度较高, 尤其是在 Pd/Si-MCM-41 上芳烃饱和选择性高达 94 %, 而强酸性载体 USY 负载催化剂上具有最高的异构化和裂解选择性(分别为: 20.2 %和 2.3 %)。Si-MCM-41 载体负载催化剂上亦有少量异构化产物形成, 这可能与金属位上的氢解有关^[221], 还有微量弱酸位的参与。与 Pd/ASA 催化剂比较, Pd/Al-MCM-41 上具有较大的异构化产物选择性, 说明对于异构化反应而言, 只需较弱的酸性中心参与反应^[222]。总之, 具有较多介孔的弱酸性载体负载催化剂具有较高的饱和芳烃的能力, 而强酸性载体负载催化剂上形成较多

的异构化和开环产物。

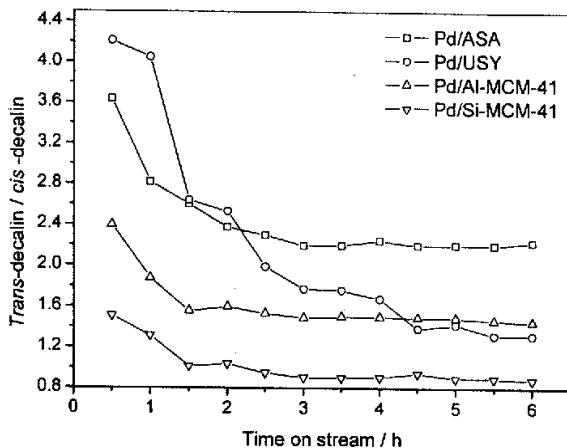


图 5-10 不同催化剂上反/顺十氢萘异构体的比例随反应时间的变化

Fig 5-10 *Trans-/cis-* ratio of decalin over various catalysts

由图 5-10 可以看到，除 Pd/USY 催化剂上十氢萘反/顺比降低相当迅速外，其余载体负载催化剂十氢萘反/顺比变化较为缓和，初始十氢萘反/顺比由高到低的次序为：Pd/USY > Pd/ASA > Pd/Al-MCM-41 > Pd/Si-MCM-41，经 6 h 反应后仅 Pd/USY 上十氢萘反/顺比降低到略低于 Pd/Al-MCM-41 催化剂的水平，其他催化剂上十氢萘反/顺比例顺序与反应起始时一致。ASA、Al-MCM-41 和 Si-MCM-41 负载钯催化剂上反/顺异构体比例与载体的酸强度顺序较为符合，而 Pd/USY 上的反常行为主要由催化剂活性位表面强吸附一定的焦炭物质引起。

由上可知，Pd/ASA 催化剂不但具有较大的四氢萘转化率，而且对饱和产物十氢萘的选择性较高，且负载催化剂上产物十氢萘反/顺比较高，说明该类催化剂在芳烃加氢中催化性能优良。当前的许多研究也证实了 ASA 负载贵金属催化剂在芳烃加氢中的优越性^[47,223,224]。另外最近的研究表明，ASA 负载的贵金属催化剂在油品的深度加氢脱硫过程中也显示出优越的脱除性能^[225-228]。总之，ASA 负载贵金属催化剂在油品的芳烃加氢反应中有很好的应用价值。

5.4 小结

通过对金属改性前后 USY 载体、介孔 MCM-41(包括纯硅和含铝的两种)、ASA 载体性质和不同负载钯催化剂在硫存在下四氢萘的加氢性能的考察，可以得出如

下几点结论：

- (1) 过渡金属 Ti、Cr 和 Mn 改性后原 USY 载体晶相结构仍能基本维持，同时改性使原沸石的硅铝比略有增高。沸石酸性的测定表明，改性沸石的酸量和酸强度较原 USY 载体有不同程度提高。引入不同过渡金属对 USY 负载钯催化剂的四氢萘加氢性能的影响显著不同，反应初始阶段 Mn、Cr 改性催化剂具有良好的加氢活性，但是随反应进行，Pd/CrUSY 催化剂活性降低迅速，而 Pd/MnUSY 降低缓慢，Pd/TiUSY 活性在整个反应期间活性最差，反应 6 h 时不同催化剂上四氢萘加氢活性顺序为：Pd/MnUSY > Pd/USY > Pd/CrUSY > Pd/TiUSY。Pd/MnUSY 的优良催化性能可以归结为 Mn^{2+} 对金属颗粒的锚定作用和载体表面适宜的酸量及酸强度分布。
- (2) 对于 USY、ASA、Al-MCM-41 和 Si-MCM-41 载体而言，以 USY 酸量和酸强度最大，其次为 ASA，介孔 MCM-41 材料酸量少且酸强度较弱，尤其 Si-MCM-41 仅有微弱酸性。不同载体负载催化剂在硫存在下四氢萘加氢活性的大体顺序为：Pd/ASA > Pd/USY > Pd/Al-MCM-41 > Pd/Si-MCM-41。从反应产物的选择性而言，弱酸性载体 ASA 和 MCM-41 负载钯催化剂具有较优的芳烃饱和性能，而强酸性 USY 负载钯催化剂上异构化和裂解产物选择性较高。
- (3) 强酸性 USY 及其 Mn、Cr 改性的负载催化剂适合于芳烃加氢同时异构化的场合，而弱酸性 ASA 或 MCM-41 催化剂在芳烃加氢过程中能够维持较高的芳烃饱和选择性。总之，通过引入第二过渡金属到 USY 载体或改变载体类型可以改善负载催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能。

第六章 结 论

本文以硫存在下的四氢萘加氢作为模型反应，其中选用的硫毒物有噻吩和苯并噻吩，研究了负载钯催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能，选用的载体有 Beta沸石、USY沸石、MCM-41及ASA等。同时用密度泛函(DFT)方法分析了钯簇的不同电子状态及其与硫作用的关系。基于上述实验和理论计算工作，获得的主要结论如下：

1. 热力学分析表明，含氮或含硫的杂环类有机化合物较芳烃反应性强，因而在实际油品的芳烃加氢中预先除掉该杂环类化合物是必要的也是可行的。低温、高压及高氢/烃比有利于芳烃的深度加氢。但是对于开环及异构化来说，适当提高温度对其更有利。
2. 对 Beta沸石负载钯催化剂上四氢萘加氢性能及催化剂的失活分析表明，与浸渍法相比，离子交换法制备催化剂具有较高的芳烃加氢活性。对于离子交换法制备的不同硅铝比的负载钯催化剂而言，反应8 h后，四氢萘加氢活性顺序为：Pd/Beta80(IE) > Pd/Beta60(IE) > Pd/Beta25(IE)。Pd/Beta80(IE)催化剂的优良催化性能可以归因于催化剂表面适中的酸量及较高比例的中强、强酸中心的存在。为调变催化剂表面酸性，考察了少量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 稀释剂添加对Pd/Beta25(IE)加氢性能的影响，结果发现，弱酸性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对催化剂的加氢抗硫性能具有明显改善作用。对失活催化剂的研究发现，反应后的催化剂表面含有相当量的焦炭成分，同时失活催化剂上金属颗粒明显长大，这可能由金属的硫化引起。可以推断，催化剂表面较大分子尺寸的焦炭化合物对活性位的覆盖及催化剂的硫中毒是造成催化剂失活的重要原因。
3. 对稀土 Nd^{3+} 改性及未改性的USY负载钯催化剂的加氢抗硫性能的研究表明，添加适量的稀土能够促进金属-载体间的较强相互作用，从而改善催化剂的加氢活性。通过密度泛函方法对金属簇的电子特征及金属硫中毒的理论模拟发现，催化剂金属活性中心电子缺失状态的形成是导致金属催化剂抗硫性提高的根本原因；对于缺电子贵金属颗粒形成的本源，主要在于贵金属颗粒和氢正离子的直接接触，而贵金属与稀土离子直接相互作用的可能性很小。
4. 对于不同过渡金属改性的USY的物化性质及其负载钯催化剂的加氢性能的研究发现，Ti、Cr和Mn引入会导致USY沸石酸量增加及酸强度增高。反应6 h，不同负载钯催化剂在硫存在下的四氢萘加氢活性顺序为：Pd/MnUSY > Pd/USY > Pd/CrUSY > Pd/TiUSY，仅Mn改性的贵金属催化剂加氢活性优良，

而 Cr 和 Ti 改性对 USY 负载 Pd 催化剂的加氢活性较差, Pd/MnUSY 催化剂的优良催化性能可以归因于载体的适中酸量和酸强度、金属活性位的良好分散, 而 Ti 和 Cr 改性催化剂的较低催化活性与催化剂表面存在过量酸性位, 尤其是强酸中心有关。

5. 对不同载体负载钯催化剂在硫存在下的芳烃加氢性能的评价发现, 催化剂的加氢活性顺序为: Pd/ASA > Pd/USY > Pd/Al-MCM-41 > Pd/Si-MCM-41。弱酸性介孔材料 MCM-41 负载催化剂虽然比表面积大且主要以介孔为主, 但由于载体与金属间的相互作用较弱, 不利于负载金属催化剂的加氢活性改善。酸量及酸强度适中的 ASA 负载 Pd 催化剂上具有较高芳烃加氢活性, 且主要反应产物为饱和烃类, 这反映出该催化剂中金属和载体间仍存在较强的相互作用, 且金属和酸性位的比例较为匹配。强酸性 USY 负载贵金属催化剂上具有较高的芳烃加氢活性, 这可以归结为金属和载体间较强的相互作用, 但是由于载体的较强酸性, 该催化剂上异构化和裂解产物所占比例较大。
6. 影响芳烃加氢性能的因素是多方面的, 本文的研究表明: 通过 ① 使用高硅铝比沸石负载催化剂, 如 Pd/Beta80 催化剂; ② 引入少量的稀释剂, 如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Pd/Beta25 进行混合; ③ 采用稀土或过渡金属元素改性 USY 负载催化剂, 如 Pd/NdUSY 或 Pd/MnUSY 催化剂; ④ 选择合适的载体组分用于贵金属的负载, 如 Pd/ASA 催化剂 等方案均可以使催化剂的芳烃加氢性能得以改善。对于催化剂的合理设计来说, 以下几方面是值得关注的: ① 催化剂酸性的合理调变; ② 金属母体盐的引入方法; ③ 金属颗粒的电子性质及其良好分散; ④ 载体组分的类型及其孔道结构等。

参考文献

1. Cooper B H, Donnis B B L. Aromatic saturation of distillates: An overview. *Appl. Catal. A* 1996, 137(2): 203-223
2. 李大东, 蒋富康. 清洁燃料生产技术的新进展. *中国工程科学*, 2003, 5(3): 6-14
3. Ullman T L. Investigation of the effects of fuel composition on heavy-duty diesel engine emissions. *SAE Paper No. 892072*, 1989
4. Unzelman G H. AM-87-33, *NPRA Annual Meeting*, 1987.
5. Song C, Lai W C, Schobert H H. Hydrogen-transferring pyrolysis of long chain alkanes and thermal stability improvement of jet fuels by hydrogen donors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33(3): 548-557
6. 张德义. 21世纪初叶炼油工业展望. *炼油技术与工程*, 2003, 33(1): 1-6
7. Kent L, Chasey T A. Polycyclic aromatic structure distributions by high resolution mass spectrometry *Energy & Fuel* 1991, 5(3): 386-394
8. Wilson M F, Fisher I P, Kriz J F. Hydrogenation of aromatic compounds in synthetic crude distillates catalyzed by sulfided Ni-W/gamma-Al₂O₃. *J. Catal.* 1985, 95(1): 155-166
9. Ijam M J, Al-Qatami S Y, Arif S F. Bicyclic aromatic hydrocarbons of Kuwait gas oil. *ACS Div. Petrol. Chem. Preprints*, 1990, 35(4): 821-826
10. Cooper B H, Stanislaus A. Aromatic hydrogenation catalysis : A review. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1994, 36(1): 75-123
11. Gully A, Ballard W P. *Advances in Petroleum Chemistry and Refinery*. Interscience, London, 1963, 7: 241-282
12. Jaffe S B. Kinetics of Heat Release in Petroleum Hydrogenation. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1974, 13(1) : 34-39
13. Le Page J F. *Applied Heterogeneous Catalysis*. Technip. Paris, 1987
14. Lin S D, Song C S. Noble metal catalysts for low-temperature naphthalene hydrogenation in the presence of benzothiophene. *Catal. Today* 1996, 31 (1-2): 93-104
15. Demirel B, Wiser W H. Thermodynamic probability of the conversion of multiring aromatics to isoparaffins and cycloparaffins. *Fuel Process. Technol.*, 1998, 55 (1): 83-91
16. Dufresne P, Bigeard P H, Billon A. New developments in hydrocracking: Low pressure high-conversion hydrocracking. *Catal. Today* 1987, 1(4): 367-384

17. Girgis M J, Gates B C. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30(9): 2021-2058
18. Marchal N, Mignard S, Kasztelan S. Aromatics saturation by sulfided Nickel-Molybdenum hydrotreating catalysts *Catal. Today* 1996, 29(1-4): 203-207
19. Lindfors L P, Salmi T. Kinetics of toluene hydrogenation on a supported nickel catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32 (1): 34-42
20. Rahaman M V, Vannice M A. The hydrogenation of toluene and o-, m-, and p-xylene over palladium: I. Kinetic behavior and o-xylene isomerization. *J. Catal.*, 1991, 127(1): 251-266
21. Smeds S, Murzin D, Salmi T. Kinetics of ethylbenzene hydrogenation on Ni/Al₂O₃. *Appl. Catal. A* 1995, 125(2): 271-291
22. Lin S D, Vannice M A. Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons over Supported Pt Catalysts .II. Toluene Hydrogenation. *J. Catal.*, 1993, 143(2): 554-562
23. Neyestanaki A K, Backman H, Mäki-Arvela P, et al. Kinetics and stereoselectivity of o-xylene hydrogenation over Pd/Al₂O₃. *J. Mol. Catal. A* 2003, 193(1-2): 237-250
24. Toppinen S, Rantakyla T K, Salmi T, et al. Kinetics of the Liquid Phase Hydrogenation of Di- and Trisubstituted Alkylbenzenes over a Nickel Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35(12): 4424-4433
25. Keane M A, Patterson P M. The Role of Hydrogen Partial Pressure in the Gas-Phase Hydrogenation of Aromatics over Supported Nickel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(4): 1295-1305
26. Kiperman S L. Some problems of chemical kinetics in heterogeneous hydrogenation catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1986, 27: 1-52
27. Sapre A V, Gates B C . Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/-Al₂O₃. Reactivities and reaction networks. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1981, 20(1): 68-73
28. Kokayeff P. Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates, Marcel Dekker, New York, 1994: 253-278
29. Bouchy M, Dufresne P, Kasztelan S. Hydrogenation and hydrocracking of a model light cycle oil feed. 1. Properties of a sulfided nickel-molybdenum hydrotreating catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31(12): 2661-2669
30. Bouchy M, Peureux-Denys S, Dufresne P, et al. Hydrogenation and hydrocracking of a model light cycle oil feed. 2. Properties of a sulfided nickel-molybdenum hydrocracking catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32 (8): 1592-1602
31. Fujikawa T, Idei K, Ohki K, et al. Kinetic behavior of hydrogenation of aromatics in diesel fuel over silica-alumina-supported bimetallic Pt-Pd catalyst.

- Appl. Catal. A* 2001, 205(1-2): 71-77
32. Cooper B H, Stanislaus A, Hannerup P N. Diesel aromatics saturation: A comparative study of four catalyst systems. *ACS Div. Fuel Chem. Preprints*, 1992, 37(1): 41-49
 33. Frank J P, Le Page J F. Catalysts for the hydrogenation of heavy gas oils into middle distillates. Proc. 7th. Int. Congr. Catal. Amsterdam: Elsevier Press, 1981: 792-803
 34. Vradman L, Landau M V, Herskowitz M. Hydrodearomatization of petroleum fuel fractions on silica supported Ni-W sulphide with increased stacking number of the WS₂ phase. *Fuel* 2003, 82(6): 633-639
 35. Leyrit P, Cseri T, Machal N, et al. Aromatic reduction properties of molybdenum sulfide clusters in HY zeolite. *Catal. Today* 2001, 65(2-4): 249-256
 36. Lecrenay E, Sakanishi K, Mochida I, et al. Hydrodesulfurization activity of CoMo and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides. *Appl. Catal. A* 1998, 175(1-2): 237-243
 37. Ramirez J, Ruiz-Ramirez L, Cedeno L, et al. Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. *Appl. Catal. A* 1993, 93(2): 163-180
 38. Mignard S, Marchal N, Kasztelan S. Effect of H₂S and NH₃ on aromatics hydrogenation over sulfided Pt and NiMo based hydrotreating catalysts. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1995, 104(4-5): 259-263
 39. Hensen E J M, de Beer V H J, van Veen J A R, et al. On the sulfur tolerance of supported Ni (Co) Mo sulfide hydrotreating catalysts. *J. Catal.*, 2003, 215(2): 353-357
 40. Wang J, Huang L M, Li Q Z. Influence of different diluents in Pt/Al₂O₃ catalyst on the hydrogenation of benzene, toluene and o-xylene. *Appl. Catal. A* 1998, 175(1-2): 191-199
 41. De Mallmann A, Barthomeuf D. Correlation between benzene hydrogenation activity and zeolite basicity in Pt-Faujasites. *J. Chim. Phys.*, 1990, 87(4): 535-538
 42. Yasuda H, Sato T, Yoshimura Y. Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation. *Catal. Today* 1999, 50(1): 63-71
 43. Besoukhanova C, Breysse M, Bernard J R, et al. Sulfur poisoning of Pt alkaline L zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1980, 6: 201-211
 44. Sakanishi K, Ohira M, Mochida I, et al. The reactivities of polycyclic aromatic hydrocarbons in catalytic hydrogenation over supported noble metals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, 62: 3994-4001
 45. Koussathana M, Vamvouka N, Tsapatsis M, et al. Hydrogenation of aromatic

- compounds over noble metals dispersed on doped titania carriers. *Appl. Catal. A* 1992, 80(1): 99-113
46. Ito K, Kogassaka Y, Kurokawa H, et al. Preliminary study on mechanism of naphthalene hydrogenation to form decalins via tetralin over Pt/TiO₂. *Fuel Process. Technol.*, 2002, 79(1): 77-80
47. Vaarkamp M, Reesink B H, Berben P H. WO98/35754, PCT/NL98/00090, 1998
48. Pawelec B, Mariscal R, Navarro R M, et al. Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts. *Appl. Catal. A* 2002, 225(1-2): 223-237
49. Barrio V L, Arias P L, Cambra J F, et al. Aromatics hydrogenation on silica-alumina supported palladium-nickel catalysts. *Appl. Catal. A* 2003, 242(1): 17-30
50. Fujikawa T, Idei K, Usui K. Aromatic hydrogenation of distillate over B₂O₃-Al₂O₃ supported Pt-Pd catalysts. *Sekiyu Gakkaish* 1999, 42 (4): 271-274
51. Borgna A, Garetto F, Monzón A, et al. Deactivation model with residual activity to study thioresistance and thiotolerance of naphtha reforming catalysts. *J. Catal.*, 1994, 146(1): 69-81
52. Yasuda H, Yoshimura Y. Hydrogenation of tetralin over zeolite-supported Pd-Pt catalysts in the presence of dibenzothiophene. *Catal. Lett.*, 1997, 46 (1-2): 43-48
53. Thomas K, Binet C, Chevreau D, et al. Hydrogenation of Toluene over Supported Pt and Pd Catalysts: Influence of Structural Factors on the Sulfur Tolerance. *J. Catal.*, 2002, 212(1): 63-75
54. Lin T B, Jan C A, Chang J R. Aromatics reduction over supported platinum catalysts. 2. Improvement in sulfur resistance by addition of palladium to supported platinum catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34(12): 4284-4289
55. 闵恩泽, 李成岳. 绿色石化技术的科学与工程基础, 中国石化出版社, 北京, 2002: 250-274
56. Chen Yi. Chemical preparation and characterization of metal-metalloid ultrafine amorphous alloy particles. *Catal. Today* 1998, 44(1-4): 3-16
57. Molnar A, Smith G V, Bartok M. New catalytic materials from amorphous metal alloys. *Adv. Catal.*, 1989, 36: 329-283
58. 张荣斌, 李凤仪, 石秋杰. NiB/Al₂O₃ 非晶态合金催化剂抗硫性能研究. 江西科学, 2002, 20(2): 71-74
59. 李凤仪, 张荣斌, 石秋杰等. 稀土在负载型非晶态 NiB/Al₂O₃ 合金上作用研究. 稀土, 2000, 21(4): 38-42
60. Wang W J, Qiao M H, Yang Y, et al. Selective hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene over an amorphous NiB/SiO₂ catalyst. *Appl. Catal. A* 1997, 163(1-2): 101-109
61. Liu B, Qiao M H, Wang J Q, et al. Amorphous Ni-B/SiO₂ catalyst prepared by

- microwave heating and its catalytic activity in acrylonitrile hydrogenation. *J. Chem. Technol. Biotech.*, 2003, 78(5): 512-517
62. 石秋杰, 陈昭萍, 罗来涛等. 海泡石对非晶态 NiB 合金催化剂的改性研究. *物理化学学报*, 2000, 16(6): 501-506
63. Wang S T, Lee J F, Chen J M, et al. Preparation and characterization of MCM-41 and silica supported nickel boride catalysts. *J. Mol. Catal. A* 2001, 165(1-2): 159-167
64. Qiao M H, Xie S H, Dai W L, et al. Ultrafine Ni-Co-W-B amorphous alloys and their activities in benzene hydrogenation to cyclohexane. *Catal. Lett.*, 2001, 71(3-4): 187-192
65. Mamede A S, Giraudon J M, Lofberg A, et al. Hydrogenation of toluene over beta-Mo₂C in the presence of thiophene. *Appl. Catal. A* 2002, 227(1-2): 73-82
66. Da Costa P, Lemberton J L, Potvin C, et al. Tetralin hydrogenation catalyzed by Mo₂C/Al₂O₃ and WC/Al₂O₃ in the presence of H₂S. *Catal. Today* 2001, 65(2-4): 195-200
67. 李伟, 张明慧, 陈志飞等. NiMoN_x/γ-Al₂O₃ 催化剂用于油品重芳烃饱和加氢. *石油化工*, 2002, 31(7): 505-509
68. Kwart H, Schuit G C A, Gates B C. Hydrodesulfurization of thiophenic compounds- reaction mechanism. *J. Catal.*, 1980, 61(1): 128-134
69. Völter J, Hermann M, Heise K. Comparative hydrogenation and adsorption of benzene and methylbenzenes on cobalt and rhodium catalysts. *J. Catal.*, 1968, 12(3): 307-313
70. Moreau C, Aubert C, Durand R, et al. Structure-activity relationships in hydroprocessing of aromatic and heteroaromatic model compounds over sulphided NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ and NiO-WO₃/γ-Al₂O₃ catalysts : Chemical evidence for the existence of two types of catalytic sites. *Catal. Today* 1988, 4(1): 117-131
71. Kwart H, Katzer J, Horgan J. Hydroprocessing of phenothiazine catalyzed by cobalt-molybdenum/γ-aluminum oxide. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86(14): 2641-2646
72. Petrot G. The reactions involved in hydrodenitrogenation. *Catal. Today* 1991, 10(4): 447-472
73. Delmon B, Froment G F. Remote control of catalytic sites by spillover species: A chemical reaction engineering approach. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, 38(1): 69-100
74. Pajonk G M. Contribution of spillover effects to heterogeneous catalysis. *Appl. Catal. A* 2000, 202(2): 157-169
75. Topsøe H, Clausen B S. Importance of Co-Mo-S type structures in hydro-

- desulfurization. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1984, 26(3-4): 395-420
76. Topsøe N Y, Topsøe H. Characterizationn of the structures and active sites in sulfides cobalt-molybdenum/alumina and nickel-molybdenum/alumina catalysts by nitric oxide chemisorption. *J. Catal.*, 1983, 84(2): 386-401
77. Voorhoeve R J H, Stuiver J C M. The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. *J. Catal.*, 1971, 23 (2): 243-252
78. Schuit G C A, Gates B C. Chemistry and engineering of catalytic hydro-desulfurization. *AIChE J.*, 1973, 19(3): 417-438
79. Moyes R B, Wells P B. Chemisorption of benzene. *Adv. Catal.*, 1973, 23: 121-156
80. 庞林杰, 李大东. 负载贵金属芳烃饱和催化剂抗硫性能研究 I.载体酸性的影响. *石油学报(石油加工)*, 1999, 15(3): 41-45
81. Sachtler W M H, Zhang Z. Zeolite supported transition-metal catalysts. *Adv. Catal.*, 1993, 39 : 129-220
82. Sachtler W M H, Stakheev A Y. Electron-deficient palladium clusters and bifunctional sites in zeolites. *Catal. Today* 1992, 12(2-3): 283-395
83. Song C, Ma X L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization. *Appl. Catal. B* 2003, 41(1-2): 207-238
84. Song C S. Designing sulfur-resistant, noble-metal hydrotreating catalysts. *Chemtech.*, 1999, 29(3): 26-30
85. Okamoto Y, Nitta Y, Imanaka T, et al. Surface state, catalytic activity and selectivity of nickel catalysts in hydrogenation reactions. 2. Surface characterization of Raney-nickel and Urushibara nickel catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1980, 76: 998-1007
86. Okamoto Y, Nitta Y, Imanaka T, et al. Surface characterization of nickel boride and nickel phosphide catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1979, 75: 2027-2039
87. Deng J F, Li H X, Wang W J. Progress in design of new amorphous alloy catalysts. *Catal. Today* 1999, 51(1): 113-125
88. Li H, Li H X, Dai W L, Wang W, et al. XPS studies on surface electronic characteristics of Ni-B and Ni-P amorphous alloy and its correlation to their catalytic properties. *Appl. Surf. Sci.*, 1999, 152(1-2): 25-34
89. Ranhotra G S, Bell A T, Reimer J A. Catalysis over molybdenum carbides and nitrides. 2. studies of CO hydrogenation and C_2H_6 hydrogenolysis. *J. Catal.*, 1987, 108(1): 40-49
90. Lee J S, Yeom M H, Park K Y, et al. Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybenum carbide catalysts. *J. Catal.*, 1991, 128(1):

126-136

91. Djega Mariadassou G, Boudart M, Bugli G, et al. Modification of the surface composition of molybdenum oxynitride during hydrocarbon catalysis. *Catal. Lett.*, 1995, 31(4): 411-420
92. Sajkowski D J, Oyama S T. Catalytic hydrotreating by molybdenum carbide and nitride: Unsupported Mo₂N and Mo₂C/Al₂O₃. *Appl. Catal. A* 1996, 134 (2): 339-349
93. Miga K, Stanczyk K, Sayaga, et al. Bifunctional behavior of bulk MoO_xNy and nitrated supported NiMo catalyst in hydrodenitrogenation of indole. *J. Catal.*, 1999, 183(1): 63-68
94. Bartholomew C H, Agrawal P K, Katzer J R. Sulfur poisoning of metals. *Adv. Catal.*, 1982, 31: 135-242
95. McCarty J G, Wise H. Thermodynamics of sulfur chemisorption of metals. 5. Alumina supported Iridium. *J. Catal.*, 1985, 94(2): 543-546
96. McCarty J G, Wise H. Thermodynamics of sulfur chemisorption of metals. 1. Alumina supported Nickel. *J. Chem. Phys.*, 1980, 72(12): 6332-6337
97. Oudar J. Sulfur adsorption and poisoning of metallic catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1980, 22(2): 171-195
98. Apesteguia C R, Barbier J, Plaza De Los Reyes J F, et al. Sulfurization of Pt-Al₂O₃-Cl catalysts. 2. Accessible metal fraction. *Appl. Catal.* 1981, 1(3-4): 159-163
99. Apesteguia C R, Barbier J. Effect of sulfuration of Pt-Al₂O₃ and Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Ir/Al₂O₃ catalysts. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1982, 19(3-4): 351-354
100. Barbier J, Marecot P, Tifouti L. Thioresistance of supported metal catalysts: structure sensitivity of hydrogen sulphide adsorption on Pt/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ and Pt-Ir/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal.*, 1985, 19(2): 375-385
101. Gallezot P. State and catalytic properties of Platinum and Palladium in faujasite-type zeolites. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1979, 20(1): 121-154
102. McVicker G B, Kao J L, Ziemiak J J, et al. Effect of sulfur on the performance and on the particle-size and location of Platinum in Pt/KL hexane aromatization catalysts. *J. Catal.*, 1993, 139(1): 48-61
103. Chang J R, Chang S L, Lin T B. Gamma-alumina-supported Pt catalysts for aromatics reduction: A structural investigation of sulfur poisoning catalyst deactivation. *J. Catal.*, 1997, 169(1): 338-346
104. Chang J R, Chang S L. Catalytic properties of gamma-alumina-supported Pt catalysts for tetralin hydrogenation - Effects of sulfur-poisoning and hydrogen reactivation. *J. Catal.*, 1998, 176(1): 42-51
105. Asim M Y, Keyworth D A, Zoller J R, et al. AM-90-19 NPRA Annual Meeting,

- 1990
- 106.Peries J P, Billion A, Hennico A, et al. AM-91-38, NPRA Annual Meeting, 1991.
 - 107.Li D D, Zhang X W, Li K, et al. AM-92-49, NPRA Annual Meeting, 1992.
 - 108.Stork W H J. Performance testing of hydroconversion catalysts, Am. Chem. Soc. Sym. Ser. 1996, 634: 379-400
 - 109.Marchal N, Kasztelan S, Mignard S. A comparative study of catalysts for the deep aromatic reduction in hydrotreated gas oil, in: Oballa M C, Shih S S (Eds.), Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates, New York: Marcel Dekker Press, 1994, 315-327.
 - 110.Cooper B H, Sogaard-Anderson P, Nielsen-Hannerup P. Production of Swedish class I diesel using dual-stage process, in: Oballa M C, Shih S S (Eds.), Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillates, New York: Marcel Dekker Press, 1994: 279-290.
 - 111.Maxwell I E. Innovation in applied catalysis. *Cattech*, 1997, 1: 5-13.
 - 112.Suchanek A. How to make low-sulfur, low aromatics, high cetane diesel fuel. *ACS Div. Petrol. Chem. Preprints*, 1996, 41: 583-584
 - 113.Desai P H, Johnson C, Lee S L, et al. AM-93-57, NPRA Annual Meeting, 1993.
 - 114.Haun E C, Thompson G J, Gorawara J K, et al. Two-stage hydrodesulfurization and hydrogenation process for distillate hydrocarbons. US Patent 5114562, 1992-05-19
 - 115.Atkins P W. Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press, 4th Edition, 1990: 209-242
 - 116.Kieboom A P G, Moulijn J A, Sheldon R A, et al. Catalytic process in industry. in: van Santen R A, van Leeuwen P W N M, Moulijn J A. (Eds.), Catalysis: an integrated approach. Amsterdam, New York: Elsevier Press, 2nd Edition.1999: 29-80
 - 117.<http://www.chevron.com/prodserv/fuels/bulletin/diesel>
 - 118.Roine A. Outokumpu HSC chemistry 4.0, Pori, Finland, 1999
 - 119.Santikunaporn M, Herrera J E, Jongpatiwut S, et al. Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts. *J. Catal.*, 2004, 228(1): 100-113
 - 120.Ishihara A, Sutrisna I P, Ifuku M, et al. Elucidation of Hydrogen Mobility in Coal Using a Fixed Bed Flow Reactor -Hydrogen Transfer Reaction between Tritiated Hydrogen, Coal, and Tetralin. *Energy & Fuels* 2002, 16(6): 1483-1489.
 - 121.Moreau A, Geneste P. Factors affecting the reactivity of organic model compounds in hydrotreating reactions. in: Moffat J B. (Eds.), Theoretical aspects of heterogeneous catalysis. New York: Van Nostrand Reinhold Press, 1990. 256-310

- 122.van den Berg J P, Lucien J P, Germaine G, et al. Deep desulphurization and aromatics saturation for automotive gasoil manufacturing. *Fuel Process. Technol.* 1993, 35(1-2): 119-136
- 123.Lee L S, De Wind M. Cetane improvement of diesel fuels with single and dual stage hydrotreating. *ACS Div. Petrol. Chem. Preprints*, 1992, 37(3): 718-728
- 124.Dalla Betta R A, Boudart M. Well dispersed platinum on Y zeolite: Preparation and catalytic activity. in: Proc. 5th Int. Cong. Catal., Amsterdam: North-Holland, 1973: 1329-1341
- 125.Gallezot P, Bergeret G. Metal catalysts supported in molecular sieves: Sintering and poising. in: Catalyst deactivation, New York: Marcel Dekker, 1987: 263-296
- 126.Arcoya A, Seoane X L, Figoli N S, et al. Relationship between sulphur resistance and electronic state of the metal on supported palladium catalysts. *Appl. Catal.* 1990, 62(1): 35-45
- 127.Hansen P L, Molenbroek A M, Ruban A V. Alloy formation and surface segregation in zeolite supported Pt-Pd bimetallic catalysts. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101(10): 1861-1868
- 128.Fiermans L, De Gryse R, De Doncker G, et al. Pd segregation to the surface of bimetallic Pt-Pd particles supported on H-Beta zeolite evidenced with X-ray photoelectron spectroscopy and argon cation bombardment. *J. Catal.*, 2000, 193(1): 108-114
- 129.Wadlinger R L, Kerr G T, Rosinski E J. Catalytic composition of a crystalline zeolite. US Patent 3308069, 1967-03-07.
- 130.Newsam J M, Treacy M M J, Koetsier W T, et al. Structural characterization of zeolite Beta. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1988, 420: 375-405
- 131.Treacy M M J, Newsam J M. Two new three-dimensional twelve-ring zeolite frameworks of which zeolite Beta is a disordered intergrowth. *Nature*, 1988, 332(6161): 249-251.
- 132.Higgins J B, LaPierre R B, Schlenker J L, et al. The framework topology of zeolite Beta. *Zeolites*, 1988, 8(6): 446-452
- 133.Jansen J C, Creyghton E J, Njo S W, et al. On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis. *Catal. Today* 1997, 38(2): 205-212.
- 134.Jimenez C, Romero F J, Roldan R, et al. Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts. *Appl. Catal. A* 2003, 249(1): 175-185
- 135.Han M, Xu C, Lin J, et al. Alkylation of benzene with long-chain olefins

- catalyzed by fluorinated β zeolite. *Catal. Lett.*, 2003, 86(1-3): 81-86
- 136.傅吉全. 不同模板剂制成的 β 沸石对苯与丙烯烷基化反应的影响. *燃料化学学报*, 2003, 31(3): 254-258.
- 137.Arribas M A, Martinez A. Simultaneous isomerization of n-heptane and saturation of benzene over Pt/Beta catalysts: The influence of zeolite crystal size on product selectivity and sulfur resistance. *Catal. Today* 2001, 65(2-4): 117 - 122
- 138.Bian J, Liu J, Wang X, et al. Characterization of the deposit on zeolite β catalyzed benzene propylation. *Mater. Chem. Phys.*, 2002, 77(2): 406-410
- 139.祁晓岚. 十二元环沸石合成、表征及催化性能研究. [博士学位论文], 北京: 石油化工科学研究院, 2001.
- 140.Bernasconi S, van Bokhoven J A, Krumeich F, et al. Formation of mesopores in zeolite beta by steaming: A secondary pore channel system in the (001) plane. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 66(1): 21-26
- 141.Stach H, Lohse U, Thamm H, et al. Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites. *Zeolite*, 1986, 6(2): 74-90
- 142.Homeyer S T, Sachtler W M H. Elementary steps in the formation of highly dispersed palladium in NaY. I. Pd ion coordination and migration. *J. Catal.* 1989, 117(1): 91-101.
- 143.Rabo J A, Schomaker V, Pickert P E. Sulfur resistant isomerization catalyst: study of atomic platinum dispersions on a zeolite support. Proc. 3th Int. Congr. Catal., Amsterdam: North-Holland Press, 1964: 1264-1275
- 144.Trunschke A, Hunger B. Characterization of Acidic OH Groups in Y-Type Zeolites by Means of Different Methods of Temperature-Programmed Desorption (TPD) of ammonia. *Topics. Catal.*, 2002, 19(3-4): 215-223
- 145.Lai W C, Song C S. Conformational isomerization of cis- decahydro- naphthalene over zeolite catalysts. *Catal. Today* 1996, 31(1-2): 171-181
- 146.Chupin J, Gnepp N S, Lacombe S, et al. Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation. *Appl. Catal. A* 2001, 206(1): 43-56
- 147.Fouche V, Magnoux P, Guisnet M. Coking, ageing and regeneration of zeolites. XI. Coke formation and deactivation of Pt-ultrastable zeolite HY and PtH-mordenite catalysts during hydrogenation of benzene. *Appl. Catal.*, 1990, 58(2): 189-198
- 148.Tian G, Xia D, Zhan F. The Oxidation of Tetralin and Its Effect on the Stability of

- Fluidized Catalytic Cracked Diesel. *Energy & Fuels* 2004, 18(1): 49-53.
- 149.Tsou J, Pinard L, Magnoux P, et al. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs): Oxidation of o-xylene over Pt/HBEA catalysts. *Appl. Catal. B* 2003, 46(2): 371-379.
- 150.Sato K, Iwata Y, Miki Y, et al. Hydrocracking of tetralin over NiW/USY zeolite catalysts: for the improvement of heavy-oil upgrading catalysts. *J. Catal.* 1999, 186(1): 45-56
- 151.Corma A, González-Alfaro V, Orchillés A V. Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil. *J. Catal.* 2001, 200(1): 34-44
- 152.Mostad H B, Riis T U, Ellestad O H. Catalytic cracking of naphthenes and naphtheno-aromatics in fixed bed micro reactors. *Appl. Catal.* 1990, 63(1): 345-364
- 153.Guisnet M, Magnoux P. Organic chemistry of coke formation. *Appl. Catal. A* 2001, 212(1-2): 83-96
- 154.Gopal S, Smirniotis P G. Deactivation behavior of bifunctional Pt/H-zeolite catalysts during cyclopentane hydroconversion. *J. Catal.* 2002, 205(2): 231-243
- 155.Arribas M A, Martinez A. The influence of zeolite acidity for the coupled hydrogenation and ring opening of 1-methylnaphthalene on Pt/USY catalysts. *Appl. Catal. A* 2002, 230(1-2): 203-217
- 156.Bushick R D. Influence of reaction parameters of disproportionation of tetralin catalyzed by hydrogen fluoride-boron trifluoride. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1967, 6(3): 172-176
- 157.恽魁红, 高宏斌, 仁贵忠. 高等有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- 158.Beck L W, Xu T, Nicholas J B, et al. Kinetic NMR and density functional study of benzene H/D exchange in zeolites, the most simple aromatic substitution. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117(46): 11594-11595.
- 159.Clark L A, Sierka M, Sauer J. Stable mechanistically-relevant aromatic-based carbenium ions in zeolite catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(8): 2136-2141
- 160.Gallezot P. Preparation of metal clusters in zeolite. *Molecular Sieves*, 2002, 3: 258-305
- 161.Tzou M S, Jiang H J, Sachtler W M H. Chemical anchoring of platinum in zeolites. *Appl. Catal.*, 1986, 20(1-2): 231
- 162.Sachtler W M H. Zeolite-supported transition metal catalysts by design. *Catal.*

- Today 1992, 15(3-4): 419-429
- 163.Cho S J, Yie J E, Ryoo R. Effect of multivalent cations on agglomeration of Ru clusters supported on Y zeolite. *Catal. Lett.* 2001, 71(3-4): 163-167.
- 164.Breck D W. in Flanigen E M, Sand L. (Eds.), *Zeolite Molecular sieves I. Adv. Chem. Ser.* 101, ACS, Washington. D.C., 1971: 95
- 165.Yoshimura Y, Yasuda H, Sato T, et al. Sulfur-tolerant Pd-Pt/Yb-USY zeolite catalysts used to reformulate diesel oils. *Appl. Catal. A* 2001, 207(1-2): 303-307
- 166.Zhidomirov G M, Yakovlev A L, Milov M A, et al. Molecular models of catalytically active sites in zeolites. Quantum chemical approach. *Catal. Today* 1999, 51(3-4): 397-410
- 167.Jansen A P, van Santen R A. Hartree-Fock-Slater calculations on cation-induced changes in the adsorption of carbon monoxide on iridium tetrameric clusters. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94(17): 6764-6772
- 168.Ferrari A M, Neyman K M, Mayer M, et al. Faujasite-Supported Ir₄ Clusters: A Density Functional Model Study of Metal-Zeolite Interactions. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103(25): 5311-5319
- 169.Delley B. From molecules to solids with the DMol³ approach. *J. Chem. Phys.*, 2000, 113(18): 7756-7764
- 170.Delley B. All all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92(1): 508-517
- 171.Bergeret G, Gallezot P, Imelik B. X-ray study of the activation, reduction and reoxidation of palladium in Y type zeolites. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85(4): 411-416
- 172.Sauvage A, Massiani P, Briand M, et al. Comparison of Pd(NH₃)₄²⁺ decomposition and Pd²⁺ reduction in zeolites NaY, NaX and CsX. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, 91(18): 3291-3297
- 173.Reagan W J, Chester A W, Kerr G T. Studies of the thermal decomposition and catalytic properties of some platinum and palladium ammine zeolites. *J. Catal.*, 1981, 69(1): 89-100
- 174.Niwa M, Katada N. Measurements of acidic property of zeolites by temperature programmed desorption of ammonia. *Catal. Surv. Jpn.*, 1997, 1(2): 215-226
- 175.Dempsey E. Tentative model of Y zeolites to explain their acid behavior. *J. Catal.*, 1975, 39(1): 155-157
- 176.Zhidomirov G M, Kazansky V B. Quantum chemical cluster models of acid-base sites of oxide catalysts. *Adv. Catal.*, 1986, 34: 131-202

- 177.Wang Q L, Giannetto G, Torrealba M, et al. Dealumination of zeolites. 2. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH₄NaY zeolite. *J. Catal.*, 1991, 130(2): 459-470
- 178.Mirodatos C, Barthomeuf D. Superacid sites in zeolites. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1981, 2 (2): 39-40.
- 179.Nery J G, Mascarenhas Y P, Bonagamba T J, et al. Location of cerium and lanthanum cations in CeNaY and LaNaY after calcinations. *Zeolites* 1997, 18(1): 44-49
- 180.Carvajal R, Chee P, Lunsford J H. The role of polyvalent cations in developing strong acidity: A study of lanthanum-exchanged zeolites. *J. Catal.* 1990, 125(1): 123-131
- 181.Lemos F, Ribeiro F R, Kern M, et al. Influence of lanthanum content of LaHY catalysts on their physico-chemical and catalytic properties: Comparison with CeHY catalysts. *Appl. Catal.* 1988, 39(1-2): 227-237
- 182.Lemos F, Ribeiro F R, Kern M, et al. Influence of the cerium content of CeHY catalysts on their physicochemical and catalytic properties. *Appl. Catal.* 1987, 29(1): 43-54
- 183.Hughes T R, Buss W C, Tamm P W, et al. Aromatization fo hydrocarbons over platinum alkaline earth zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 28: 725-732
- 184.Vaarkamp M, Miller J T, Modica F S, et al. Sulfur poisoning of a Pt/BaK-LTL catalyst: A catalytic and structural study using hydrogen chemisorption and X-ray adsorption spectroscopy. *J. Catal.* 1992, 138(2): 675-685.
- 185.Haberlen O D, Chung S C, Stener M, et al. From clusters to bulk: A relativistic density functional investigation on a series of gold clusters Au_n, n=6, ... , 147. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106(12): 5189-5201
- 186.David R L. Handbook of Chemistry and Physics, Boca Raton: CRC Press, 83rd Edition, 2002: 9-19
- 187.Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. New York: Wiley-Interscience Press, 5th Edition, 1988: 58
- 188.Brese N E, Squattrito P J, Ibers J A. Reinvestigation of the structure of PdS. *Acta Crystallogr. C*. 1985, 41: 1829-1830.
- 189.Grillo M E, Stampfl C, Berndt W. Low energy electron diffraction analysis of the ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1° -S adsorbate structure on the Pd(111) surface. *Surf. Sci.*, 1994, 317(1-2): 84-98.

- 190.Smirniotis P G, Ruckenstein E. Increased aromatization in the reforming of mixtures of n-hexane , methylcyclopentane and methylcyclohexane over composites of Pt/BaKL zeolite with Pt/Beta or Pt/USY zeolites. *Appl. Catal. A* 1995, 123(1): 59-88.
- 191.Weitkamp J, Jacobs P A, Martens J A. Isomerization and hydrocracking of C₉ through C₁₆ n-alkanes on Pt/HZM-5 zeolite. *Appl. Catal.* 1983, 8(1): 123-141.
- 192.Martens J A, Uytterhoeven L, Jacobs P A, et al. Isomerization of long-chain n-alkanes on Pt/H-ZSM-22 and Pt/H-Y zeolite catalysts and their intimate mixtures. *Stud. Surf. Sci. Catal. Part C*, 1993, 75: 2829-2832.
- 193.Oudar J. Sulphur-metal interactions. *Mater. Sci. Eng.* 1979, 42: 101-109.
- 194.Satterfield C N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. New York: McGraw-Hill Press, 2nd Edition, 1991: 358-370
- 195.Tzou M S, Teo B K, Sachtleber W M H. EXAFS studies of Rh/NaY and RhCr/NaY zeolite catalysts: Evidence for direct bonding between metal particles and anchoring ions. *Langmuir*. 1986, 2(6): 773-776.
- 196.Larsen G, Resasco D E, Durante V A, et al. Platinum-Nickel L-zeolite bimetallic catalysts- effect of sulfur exposure on metal-particle size and n-hexane aromatization activity and selectivity. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994, 83: 321-329.
- 197.Jao R M, Lin T B, Chang J R. Light naphtha isomerization over mordenite supported Ni-Pt catalysts: Effects of Ni on the catalytic performance for pure feed and sulfur containing feed. *J. Catal.* 1996, 161(1): 222-229.
- 198.Simon L J, Kooyman P J, Van Ornum J G, et al. Effect of Co and Ni on benzene hydrogenation and sulfur tolerance of Pt/H-MOR. *Appl. Catal. A* 2003, 252(2): 283-293
- 199.Tauster S J, Fung S C, Garten R L. Strong metal support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100(1): 170-175
- 200.Barthomeuf D. Basic zeolites: characterization and uses in adsorption and catalysis. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1996, 38 (4): 521-612.
- 201.Lin S D, Vannice M A. Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. 1. Benzene hydrogenation. *J. Catal.* 1993, 143(2): 539-553.
- 202.Treacy M M J, Higgins J B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Amsterdam: Elsevier Press, 4th Edition, 2001: 133-144.
- 203.ASTM committee D-32, D3942-97, Standard test method for determination of unit cell dimension of a faujasite type zeolite, ASTM standard, Gaithersburg:

- National institute of standards and technology. 14.02
- 204.Broussard L, Shoemaker D P. The structures of synthetic molecular sieves. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82 (5): 1041-1051.
- 205.Karge H G, Hunger M, Beyer H K. Characterization of zeolites - infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-Ray diffraction. In: Weitkamp J, Puppe L. (Eds.), *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*. Berlin: Springer Press, 1999: 310-314
- 206.高滋. 沸石催化与分离技术. 北京: 中国石化出版社, 1999: 310-314.
- 207.Humphries A, Yanik S, Gerritsen L, et al. Meet reformulation challenge. *Hydrocarbon Processing*. 1991, 70(4): 69-72
- 208.Sadeghi H R, Henrich V E. SMSI in Rh/TiO₂ model catalysts: Evidence for oxide migration. *J. Catal.* 1984, 87(1): 279-282
- 209.Takatani S, Chung Y W. Strong metal-support interaction in Ni/TiO₂: Auger and vibrational spectroscopy evidence for the segregation of TiO_x ($x \approx 1$) on Ni and its effects on CO chemisorption. *J. Catal.* 1984, 90(1): 75-83
- 210.Chien S H, Shelimov B N, Resasco D E, et al. Characterization of the interaction between rhodium and titanium oxide by XPS. *J. Catal.* 1982, 77(1): 301-303
- 211.Santos J, Phillips J, Dumesic J A. Metal-support interactions between iron and titania for catalysts prepared by thermal decomposition of iron pentacarbonyl and by impregnation. *J. Catal.* 1983, 81(1): 147-167
- 212.Tzou M S, Jiang H J, Sachtler W M H. Genesis and catalysis of metal particles in zeolites. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987, 35(1-2): 207-217
- 213.Sachtler W M H, Tzou M S, Jiang H J. Genesis and characterization of transition metal clusters in Y zeolites. *Solid State Ionics*, 1988, 26(2): 71-76
- 214.Corma A, Martínez A, Martínez-Soria V. Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts. *J. Catal.* 1997, 169(2): 480-489
- 215.Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 1992, 359: 710-712
- 216.Kresge C T, Beck J S. Synthetic porous crystalline material its synthesis and use. WO9111390, 1991-08-08.
- 217.La Parola V, Deganello G, Scire S, et al. Effect of the Al/Si ratio on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates. *J. Solid State Chem.* 2003, 174(2): 482-488

- 218.Koningsberger D C, Ramaker D E, Miller J T, et al. The direct influence of the support on the electronic structure of the active sites in supported metal catalysts: evidence from Pt-H anti-bonding shape resonance and Pt-CO FTIR data. *Topics. Catal.* 2001, 15(1): 35-42.
- 219.Mojet B L, Kappers M J, Miller J T, et al. Metal-support interactions in supported platinum catalysts: zeolites and amorphous supports. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1996, 101: 1165-1174.
- 220.Koningsberger D C, Oudenhuizen M K, Ramaker D E, et al. An atomic XAFS study of metal-support interaction in Pt/SiO₂-Al₂O₃ and Pt/MgO-Al₂O₃ catalyst: An increase in ionization potential of platinum with increasing electronegativity of the support oxygen ions. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2000, 130: 317-322.
- 221.Gault F G. Mechanisms of skeletal isomerization of hydrocarbons on metals. *Adv. Catal.* 1981, 30: 1-96.
- 222.Park K C, Ihm S K. Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization. *Appl. Catal. A* 2000, 203(2): 201-209
- 223.Fujikawa T, Idei K, Ebihara T, et al. Aromatic hydrogenation of distillates over SiO₂-Al₂O₃ supported noble metal catalysts. *Appl. Catal. A* 2000, 192(2): 253-261
- 224.Navarro R M, Pawelec B, Trejo J M, et al. Hydrogenation of Aromatics on Sulfur-Resistant PtPd Bimetallic Catalysts. *Appl. Catal. A* 2000, 189(1): 184-194
- 225.Babich I V, Moulijn J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel* 2003, 82(6): 607-631
- 226.Reinhoudt H R, Troost R, van Schalkwijk S, et al. Testing and characterisation of Pt/ASA for deep HDS reactions. *Fuel Process. Technol.* 1999, 61(1-2): 117-131
- 227.Reinhoudt HR, Troost R, van Langeveld A D, et al. Catalysts for second-stage deep hydrodesulfurisation of gas oils. *Fuel Process. Technol.* 1999, 61(1-2): 133-147
- 228.Robinson W R A M, van Veen J A R, de Beer V H J, et al. Development of deep hydrodesulfurization catalysts: II. NiW, Pt and Pd catalysts tested with (substituted) dibenzothiophene. *Fuel Process. Technol.* 1999, 61(1-2): 103-116

论文发表情况

博士期间发表论文：

- 刘大鹏，李永丹. 抗硫性芳烃加氢催化剂研究进展. 化学进展. 2004.16(6): 891-899. (SCI 收录)
- 刘大鹏，卞俊杰，李永丹. 硫存在下 Beta 沸石负载钯催化剂上芳烃加氢性能的研究. 燃料化学学报. 2004. 32(5): 611-616. (EI 收录)
- 孔令江，卞俊杰，刘大鹏等. 介孔分子筛 MCM-41 负载贵金属催化剂用于萘加氢反应的研究. 石油化工 (增刊). 2004. 33. 1529-1531.
- 宋盘龙，卞俊杰，刘大鹏等. 改性 MCM-41 沸石负载的 Pd-Pt 催化剂上萘的加氢活性及耐硫性研究. 石油学报 (石油加工). 2004. 20(6): 40-45
- 刘大鹏，卞俊杰，李永丹. 钷改性对 USY 负载钯催化剂的芳烃加氢及抗硫性能的影响. 物理化学学报. (已投稿)
- 刘大鹏，李永丹. 加氢脱氮研究的新进展. 化学进展. (已投稿)

致 谢

本论文是在导师李永丹教授的悉心指导和严格要求下完成的。先生渊博的学识、求实创新的科研态度以及对科学前沿的敏锐洞察力深深地启发并鼓励着自己。攻读博士的过程中，从论文选题、研究内容的确定到每一次研究所取得的进展，无不凝聚着先生的汗水和心血。先生的言传身教，让自己学到了许多科学的研究和为人处世的道理，将使我终身受益。藉此机会，谨向恩师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

在实验实施和论文写作过程中得到了催化系卞俊杰、陈久岭和孟明等老师的悉心指导和热情帮助，在实验设计方面河北工业大学陈霄荣老师提出了一些很好的建议，在此一并表示诚挚的谢意。同时还要谢谢朱淳礼老师、丁跃东和邢义坤两位师傅在实验设备维护方面的热心帮助。

在具体实验方面，本科生周文娟、李斗星两位同学给予了很大帮助，还有师兄孔令江、师妹刘会茹也作出了许多无私的奉献，这里表示深深的感谢。另外还要感谢本组的翟艳青、张润虎、孟祥春、刘少文、刘玉敏、柳泉润、杨贺琴、张海娟、章睿等研生成员，在生活和学习上的关怀。

尤其感谢室友唐天地在生活和学习方面的照顾和关心。

特别感谢我的父母和家人，他们无私的奉献、特别的关爱和鼎力支持，是无以伦比的。

刘大鹏

2005年4月12日于天津大学