

W_xC-MCM-48 催化剂的合成、表征及加氢脱硫催化性能

聂平英 季生福* 胡林华 吴平易 马 娜

(北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 仲钨酸铵为钨源, 采用水热晶化法一步合成了不同钨含量(以 Si、W 物质的量比 $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}$ 表示)的 WO₃-MCM-48, 然后经甲烷/氢气($V/V=1/4$)混和气体程序升温还原碳化(TPC), 制备出了 W_xC-MCM-48($x=1, 2$)催化剂, 采用 XRD、N₂ 吸附-脱附和 NH₃-TPD 对样品的结构进行了表征, 用噻吩作为模型化合物, 对 W_xC-MCM-48 催化剂的加氢脱硫催化活性进行了评价。结果表明, 在一定钨含量的条件下, WO₃-MCM-48 和 W_xC-MCM-48 样品仍然保持 MCM-48 的三维立方有序介孔结构, $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30\sim 15$ 时, 碳化钨的物相为 W₂C; $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=7.5$ 时, 碳化钨为 W₂C 和 WC 物相, W_xC-MCM-48 催化剂表现出了良好的加氢脱硫催化性能。

关键词: 碳化钨; MCM-48; 合成; XRD

中图分类号: O614.61+3; O613.71; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)06-0987-07

Synthesis, Characterization and Hydrodesulphurization Catalytic Performance of W_xC-MCM-48 Catalysts

NIE Ping-Ying JI Sheng-Fu* HU Lin-Hua WU Ping-Yi MA Na

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract: A series of WO₃-MCM-48 samples with different tungsten contents (silica to tungsten molar ratio) had been synthesized under hydrothermal conditions using cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) as structure-directing agent, tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source and ammonium paratungstate as tungsten source. After the temperature-programmed carbonization (TPC) using CH₄/H₂ mixture gases ($V/V=1/4$), the WO₃-MCM-48 was converted into corresponding W_xC-MCM-48 ($x=1, 2$) catalysts. The structure of the samples was characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption and NH₃-TPD. The catalytic performance of W_xC-MCM-48 catalysts for the hydrodesulphurization (HDS) of thiophene was evaluated in a continuous-flow fixed-bed quartz reactor. The results indicated that both WO₃-MCM-48 and W_xC-MCM-48 samples were still maintained cubic ordered structure of MCM-48. In the W_xC-MCM-48 catalysts, the tungsten carbide was the W₂C phase when $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}$ was from 30 to 15. However, the tungsten carbides were the W₂C and WC phases when $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}$ was 7.5. The W_xC-MCM-48 catalysts exhibited a good catalytic activity for the hydrodesulphurization of thiophene.

Key words: tungsten carbides; MCM-48; synthesis; XRD

MCM-48 介孔分子筛具有三维螺旋面孔道和良好的长程有序性等特点^[1], 作为催化剂载体备受人们的关注。但由于纯硅 MCM-48 分子筛存在制备周期长和离子交换能力小等不足, 近年来人们在改

善 MCM-48 分子筛的制备方法^[2-5]和提高其水热稳定性^[6,7]方面做了大量的工作, 并且将过渡金属掺入 MCM-48 分子筛的报道也越来越多。如 Li 等^[8]利用浸渍法将 Co 负载在介孔分子筛 MCM-48 上, 在费

收稿日期: 2006-12-28。收修改稿日期: 2007-03-27。

国家自然科学基金资助项目(No.20473009)。

*通讯联系人。E-mail: jisf@mail.buct.edu.cn

第一作者: 聂平英, 女, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 催化新材料的合成与应用。

托反应中表现出良好的催化活性。Sakthivel 等^[9]将含 Cu 的配合物嫁接在 MCM-48 上后可用于环辛烯环氧化反应。Bandyopadhyay 等^[10]将金纳米颗粒组装在 Ti-MCM-48 的孔道内,从而使得 CO 在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到 50% 的转化率。金忠秀等^[11]以混合模版剂合成的介孔分子筛 Ce-MCM-48 保持立方介孔的有序结构,该分子筛对环己烷的液相氧化反应有较高的催化活性和选择性。Yang 等^[12]在水热条件下通过调整溶液的 pH 值合成出具有规整结构的介孔分子筛 W-MCM-48,结果表明 W 物种已经进入 MCM-48 介孔分子筛的骨架内,且该催化剂在环戊烯选择性氧化生成戊二醛的催化反应中表现出较好的催化活性。

过渡金属碳化物是一类具有贵金属催化性能的催化新材料,已经在炔类异构化、脱硫、脱氮等方面表现出了很好的催化性能^[13,14]。已有以 Al_2O_3 ^[14]、MCM-41^[15]等为载体的负载型碳化物催化剂的文献报道,并且利用多孔性分子筛作为载体制备的碳化物活性组分不易团聚,是提高碳化物催化剂性能的有效方法,而以 MCM-48 为载体的碳化物催化剂尚未见相关的报道。基于上述情况,本文以介孔分子筛 MCM-48 为载体,首先利用水热晶化法一步合成出 WO_3 -MCM-48 样品,然后经甲烷/氢气混和气体程序升温还原碳化,制备了 W_xC -MCM-48 催化剂,并对催化剂的噻吩加氢脱硫模型反应的催化性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

纯硅 MCM-48 的制备方法见文献^[1]。

WO_3 -MCM-48 的制备:将 1.12 g 的氢氧化钾(KOH,分析纯,北京北化精细化学品有限责任公司)和 9.48 g 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯,天津市大茂化学试剂厂)加入 45 mL 不同浓度的仲钨酸铵溶液中(分析纯,天津巨能化学有限公司),在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1 h 后,再加入正硅酸乙酯(TEOS,分析纯,天津市大茂化学试剂厂)后搅拌 20 min,即可得到乳白色溶胶,其中原料配比为: SiO_2 :CTAB:KOH: H_2O : WO_3 =1:0.65:0.50:62: x ($x=1/30\sim 1/7.5$);然后将该溶胶移入聚四氟乙烯瓶中,封紧后放置于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温烘箱中,晶化 3 d 后,用浓盐酸调节 pH 值约为 2,然后继续晶化 1 d。晶化后的溶液经过滤、洗涤、干燥后,在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 6 h 除去模板剂,即得到 WO_3 -

MCM-48($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=n$)样品, n 为不同 Si、W 物质的量比。

W_xC -MCM-48 的制备:称取 0.5 g 所制备的 WO_3 -MCM-48 样品,放在内径为 6 mm 的微型固定床反应器中,通入 CH_4/H_2 ($V_{\text{CH}_4}/V_{\text{H}_2}=1/4$)混合气进行程序升温碳化。具体升温步骤如下:从室温以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$,再以 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 维持 2 h,然后关闭 CH_4 气体,继续在 $5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 H_2 气氛中降至室温,即制得的新鲜 W_xC -MCM-48 催化剂(W_xC 为 W_2C 或 $\text{WC}+\text{W}_2\text{C}$)。新鲜 W_xC -MCM-48 催化剂经 $V_{\text{O}_2}/V_{\text{Ar}}=1/99$ 混合气体钝化后进行结构表征。

1.2 催化剂的表征

XRD 测试采用 Rigaku D/MAX2500 型 X 射线衍射仪,Cu $K\alpha$ 辐射源, $\lambda=0.15406\text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 50 mA。样品化学成分的 XRF 测试采用荷兰 PANalytical Magix PW2403 型 X 射线荧光仪,Rh 靶,在标准荧光制样铝杯中加入约 3 g 甲基纤维素,再将样品均匀覆盖在其表面,用半自动压样机,在 25 t 压力下,维持 20 s,压成直径 30 mm,厚度约 3~5 mm 的片。样品的比表面积和孔径分布在美国 Sorptomatic 1990(Thermo Corp.)上测得,样品在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下脱气 4 h,孔径分布统计采用 BJH 模式。高分辨电镜(HRTEM)在 JEOL JEM 3010 型电镜下观测获得,加速电压为 300 kV。程序升温脱附(NH_3 -TPD)测试在 THERMO ELECTRON CORPORATION TPD/R/O 1100 Series Catalytic Surfaces Analyzer 仪器上进行样品预处理:先用 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 He 气室温下吹扫 5 min,然后在高纯 H_2 气流(流速 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)下以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程序升温至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒温活化 240 min,接着用 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 He 气吹扫 30 min 降温到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,再以 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 NH_3 吹扫至氨饱和, $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ He 在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下吹扫 30 min。样品的分析:以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率程序从 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温至 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行脱附试验,采集 NH_3 -TPD 脱附数据,最后在 He 气氛中降至室温。

1.3 催化剂的活性评价

噻吩加氢脱硫模型反应是在自制微型固定床石英反应器中常压下进行,反应器的内径为 6 mm,催化剂的装填量为 0.2 g。反应中催化剂是已经制备好的 W_xC -MCM-48 样品,需在温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,氢气流量为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下预处理 4 h,以除去催化剂表面的氧化层,然后以氢气为载气,采用鼓泡法使体积分数为 0.1%噻吩的气体在常压下通过催化

剂床层进行反应,尾气在 Varian3800 型气相色谱仪上进行在线分析,检测器为 PFPD,各反应温度下的噻吩转化率由气流稳定 30 min 后采样、分析、计算而得,以噻吩的转化率作为催化剂活性的参数。

2 结果与讨论

2.1 XRD和XRF表征

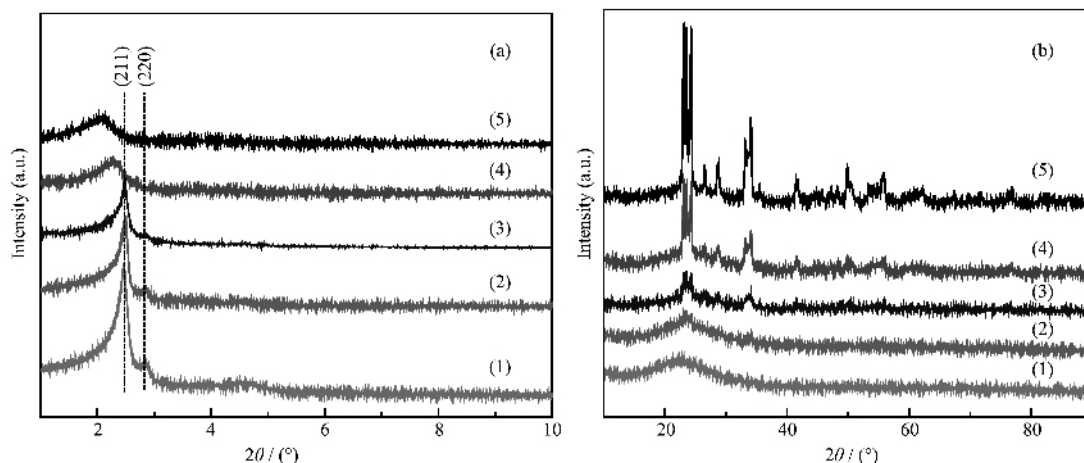
图 1 是纯 MCM-48 和一系列不同 W 含量的 $WO_3-MCM-48$ 样品低角度(a)和广角度(b)的 XRD 图。从图 1(a)中可以看出,纯 MCM-48 的立方相结构特征明显,(211)晶面特征衍射峰强。当 MCM-48 掺入 W 后, $WO_3-MCM-48$ 的有序结构特征依然存在。随着 W 含量的增大,(211)特征峰强度逐渐下降。这可能是由于掺入 W 含量的增加,对具有规整排布的介孔分子筛 MCM-48 的 $Ia\bar{3}d$ 三维立方介孔结构有一定的影响所致。同时, $WO_3-MCM-48$ 样品的 XRD 衍射峰逐渐向低角度偏移,所测 $d_{(211)}$ 值也随着 W 含量的增加而逐渐增大,晶胞参数也随之增大。表明有部分半径较大的 W 取代离子半径较小的 Si 进入分子筛骨架。

图 1(b)中 $2\theta=23.08^\circ, 23.58^\circ, 24.26^\circ, 26.54^\circ, 28.76^\circ, 33.28^\circ, 33.74^\circ, 34.12^\circ, 41.66^\circ$ 处的衍射峰经检索是 WO_3 (PDF#72-0677) 的特征峰。随着 n_{Si}/n_W 比的减小, WO_3 衍射峰逐渐加强,半峰宽基本不变,表明 WO_3 晶粒尺寸大小变化不大,这可能是由于大部分的 WO_3 是在 MCM-48 孔中。

图 2 是纯 MCM-48 和一系列不同 W 含量的 $W_xC-MCM-48$ 样品低角度(a)和广角度(b)的 XRD 图。

由图 2(a)中可以看出,碳化后的样品中仍然存在着介孔分子筛 MCM-48 的(211)晶面特征衍射峰,这说明碳化反应后样品仍具有 $Ia\bar{3}d$ 三维立方相的结构特征。与图 1(a)相似,随着 W 含量的增加,样品的(211)晶面特征衍射峰强度逐渐减弱。与 $WO_3-MCM-48$ 相似, $W_xC-MCM-48$ 样品的 XRD 衍射峰也逐渐向低角度偏移, $d_{(211)}$ 值随着 W 含量的增加而逐渐增大,晶胞参数也随之增大。图 2(b)中当 W 含量较低时($n_{Si}/n_W=30\sim 15$),在 $2\theta=34.34^\circ, 37.84^\circ, 39.36^\circ, 52.20^\circ, 61.60^\circ, 74.70^\circ, 75.26^\circ$ 的衍射峰经检索是 W_2C (PDF#35-0776) 的特征峰。随着 W 含量逐渐增加, W_2C 特征峰的强度逐渐增大(见图中线 2~4)。并且当 W 含量较高时($n_{Si}/n_W=7.5$)时,还在 $2\theta=31.32^\circ, 35.62^\circ, 48.20^\circ$ 处出现了 WC (PDF#51-0939) 的特征峰(见线 5),表明在 $W_xC-MCM-48$ 中, W 含量的不同 MCM-48 孔中的碳化钨的物相有一定的差别。

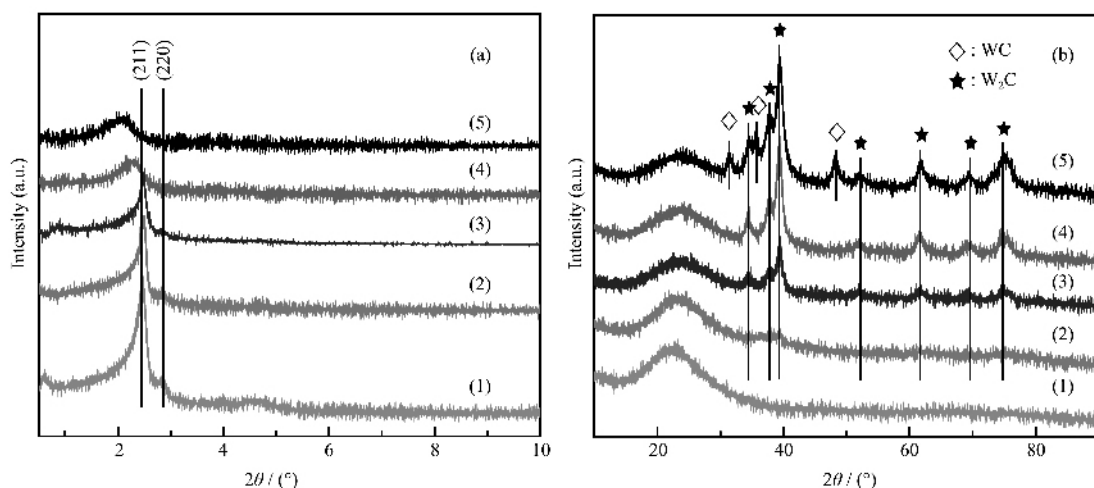
对于样品的化学组分的分析结果见表 1。当 $n_{Si}/n_W=30$ 时, W 的理论质量分数是 9.24%, 而 W 的实测质量分数则是 6.59%, 差值为 2.65%, 实测 $n_{Si}/n_W=43.3$ 。W 的损失是由于水热合成中洗涤所造成的。当 $n_{Si}/n_W=15$ 和 7.5 时, W 的理论质量分数是 16.87% 和 28.64%, 而 W 实测质量分数则是 14.14% 和 23.19%, 差值分别是 2.73% 和 5.45%, 实测 $n_{Si}/n_W=18.5$ 和 $n_{Si}/n_W=9.9$ 。随着 W 含量的增大, W 损失的量也在逐渐增大。特别是 $n_{Si}/n_W=7.5$ 时, W 损失明显增大。这是由于水热合成中溶液中的 W 含量也最多, 所以损失的 W 也最多。而 $n_{Si}/n_W=30, 15, 7.5$ 时, C% 的实测质量分数都较理论值都有所下降, 而



(1) MCM-48, (2) $WO_3-MCM-48$ ($n_{Si}/n_W=30$), (3) $WO_3-MCM-48$ ($n_{Si}/n_W=20$), (4) $WO_3-MCM-48$ ($n_{Si}/n_W=15$), (5) $WO_3-MCM-48$ ($n_{Si}/n_W=7.5$)

图 1 不同 n_{Si}/n_W 的 $WO_3-MCM-48$ 样品的低角(a)和广角(b)XRD 图

Fig.1 Low-angle (a) and wide-angle (b) XRD patterns of $WO_3-MCM-48$ samples with different n_{Si}/n_W molar ratios



(1) MCM-48, (2) $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30$, (3) $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=20$, (4) $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=15$, (5) $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=7.5$

图 2 不同 $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}$ 的 W_xC -MCM-48 样品的小角(a)和大角(b)XRD 图

Fig.2 Low-angle (a) and wide-angle (b) XRD patterns of W_xC -MCM-48 samples with different $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}$ molar ratios

表 1 W_xC -MCM-48 样品的化学组成

Table 1 Chemical composition of W_xC -MCM-48 sample

Samples	Nominal value				Measured value				Difference value of W
	$w_{\text{Si}} / \%$	$w_{\text{O}} / \%$	$w_{\text{W}} / \%$	$w_{\text{C}} / \%$	$w_{\text{Si}} / \%$	$w_{\text{O}} / \%$	$w_{\text{W}} / \%$	$w_{\text{C}} / \%$	
W_xC -MCM-48 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30$)	42.21	48.24	9.24	0.30	43.3	43.49	49.71	6.59	0.21
W_xC -MCM-48 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=15$)	38.54	44.04	16.87	0.55	18.5	39.85	45.55	14.14	0.46
W_xC -MCM-48 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=7.5$)	32.72	37.39	28.64	1.25	9.9	35.37	40.43	23.19	1.01

W 和 C 含量的比例也基本符合 W_2C ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30,15$) 和 W_xC ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=7.5$) ($x=1.5$, $\text{WC}+\text{W}_2\text{C}$), 表明了样品并不存在积炭。

2.2 N_2 吸附-脱附特性

图 3 和图 4 分别是 WO_3 -MCM-48、 W_xC -MCM-48 和纯 MCM-48 样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图。从图中可以看到, 各个样品的吸附脱附等温曲线形状相似, 为典型的 IV 型等温线^[6]。所有等温线在相对压力 P/P_0 约为 0.2~0.4 有一个明显的突跃, 这是介孔物质的典型特征, 这是由于氮气在介孔中发生毛细管凝聚现象而产生的。图中的等温线显示各样品与滞后环相应的相对压力范围都很窄, 从而表明这些样品的孔径分布范围比较集中, 显示分子筛主要由大量均一孔径的介孔组成; 且当过量的钨物种插入介孔分子筛中后, 其结构的有序性变差, 孔径分布宽化(见图 3(b)和图 4(b))。这些结果与 XRD 给出的结果是相一致的。

各样品的孔结构参数见表 2。MCM-48 的 BET 比表面积为 $1429.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容 $0.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径 2.61 nm 。晶胞参数 a_0 为 87.66 nm 。对于 WO_3 -MCM-48 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30$), 比表面积、孔容和孔径都较 MCM-48

有所减少, 这是由于 WO_3 -MCM-48 的合成条件在调 pH=2 酸性条件下晶化完成的, 而纯 MCM-48 合成条件则是在弱碱条件下完成的, 所以 MCM-48 和 WO_3 -MCM-48 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30$) 差距较大。随着 W 含量的增加, 比表面积逐渐下降, 孔容和孔径则是逐渐上升。这是因为随着 W 含量的增加, 晶胞参数也随着增大, 导致 W 进入骨架的量也逐渐增加, 在 $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30$ 不明显, 但在 $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=15 \sim 7.5$ 时就表现得明显了。因为晶胞参数 a_0 在较低 W 含量时基本和 MCM-48 接近, 在较高 W 含量时增大较多, 如在 $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=15$ 时为 93.76 nm , 在 $n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=7.5$ 时为 104.74 nm , 即使有一些 W 分布在孔道内部, 而晶胞参数增大的结果必然导致孔径会有所增大。

对于 W_xC -MCM-48 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{W}}=30,15$), 其 BET 比表面积比相同 W 含量的 WO_3 -MCM-48 有所增加, 这可能是由于孔道中与 MCM-48 表面结合的 WO_3 碳化后, 又释放出了一些 MCM-48 的表面所致。但孔容和孔径均比相同 W 含量的 WO_3 -MCM-48 有所减小, 这可能是由于高温碳化后, 晶胞参数稍有增大(见表 2), 但掺杂骨架中 W 含量并不能变化, 所以导致孔容和孔径稍有减少。对于 W_xC -MCM-48

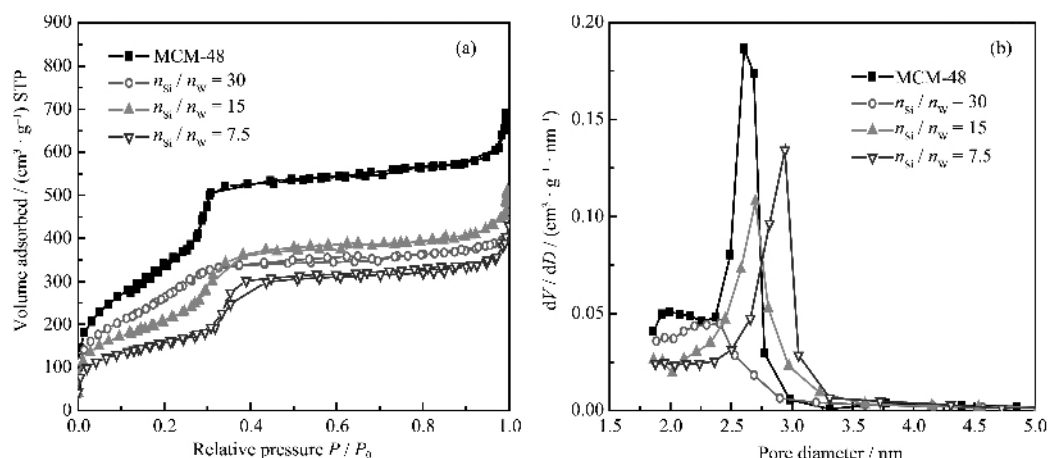
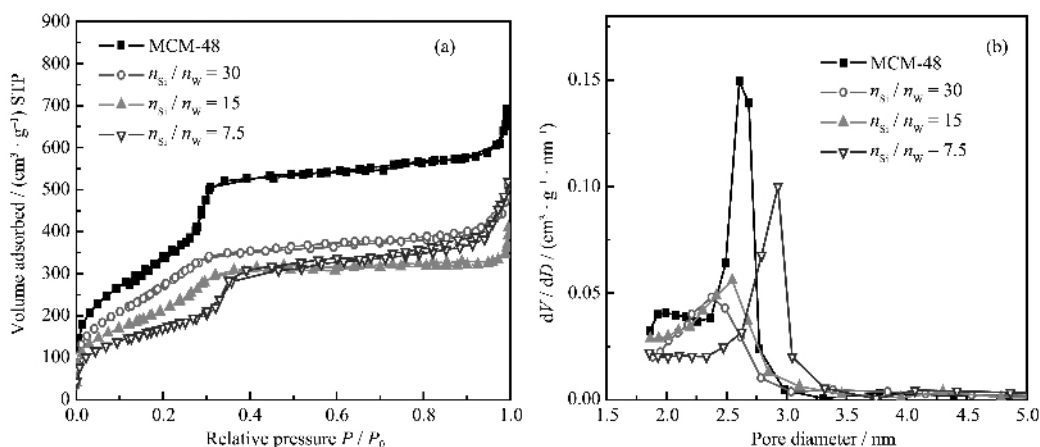
图3 不同 n_{Si}/n_W 的 WO_3 -MCM-48 样品的氮气吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)Fig.3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distributions (b) of WO_3 -MCM-48 samples图4 不同 n_{Si}/n_W 的 W_xC -MCM-48 样品的氮气吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)Fig.4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distributions (b) of W_xC -MCM-48 samples

表2 样品的孔结构参数

Table 2 Structure properties of the samples

Samples	n_{Si}/n_W	Surface area / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume / ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore diameter / nm	$d_{(211)}$ / nm	a_0 / nm
MCM-48	—	1 429.6	0.88	2.61	35.79	87.66
WO_3 -MCM-48	30	1 059.0	0.57	2.41	35.22	86.27
	15	876.4	0.61	2.70	38.28	93.76
	7.5	828.3	0.67	2.94	42.76	104.74
W_xC -MCM-48	30	1 104.5	0.58	2.35	35.76	87.59
	15	908.8	0.49	2.55	39.51	96.77
	7.5	615.2	0.50	2.93	41.87	102.56

$$^*a_0 = d_{(211)} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}.$$

($n_{Si}/n_W=7.5$), BET 比表面积, 孔容均比相同 W 含量的 WO_3 -MCM-48 有所下降, 这可能是由于较多的 W 进入分子筛的骨架造成分子筛介孔结构发生了较大的变化, 高温碳化后反而导致晶胞参数有所减少 (见表 2), 所以孔径没有减少而是基本不变。与此同

时, 碳化后的物相也发生变化, 不仅有 W_2C , 还有 WC 的生成, 脱附线的形状发生显著变化, 在 $P/P_0=0.3\sim 0.45$ 之间出现较大的滞后环。这些因素可能是造成 WO_3 -MCM-48 和 W_xC -MCM-48 与纯 MCM-48 孔结构差别的主要原因。

2.3 HRTEM 表征

图 5 为纯 MCM-48(a) 和 W_2C -MCM-48($n_{Si}/n_W=30$)(b) 的高分辨透射电镜图。从纯 MCM-48 可以明显地观察到长程有序且有三种不同方向的三维立体孔道, 其中颜色较浅的垂直于纸面, 颜色较深的平行于纸面。从图 5(b) 中可以看出, MCM-48 中插入钨物种后, 其孔道仍然保持着良好的长程有序性。

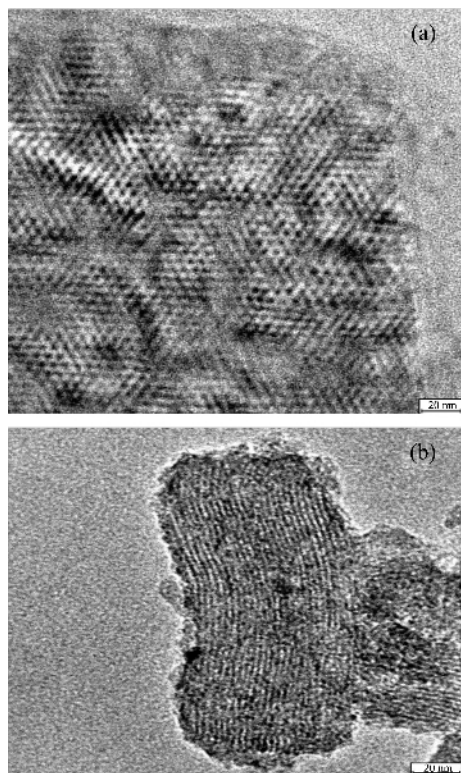


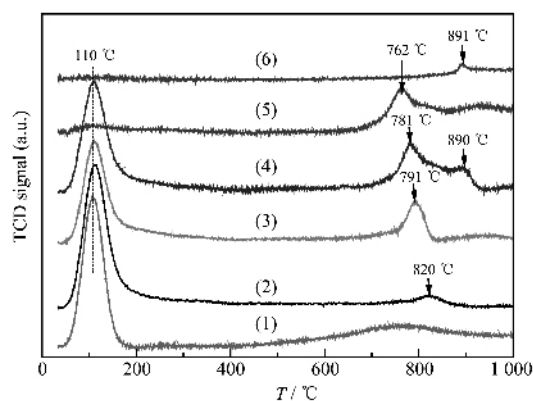
图 5 纯 MCM-48(a) 和 W_2C -MCM-48($n_{Si}/n_W=30$)(b) 的高分辨透射电镜图

Fig.5 HRTEM of pure MCM-48 (a) and W_2C -MCM-48 ($n_{Si}/n_W=30$) (b) sample

2.4 NH_3 -TPD 表征

图 6 是纯 MCM-48、 W_xC 和一系列不同 W 含量的 ($n_{Si}/n_W=30, 15, 7.5$) W_xC -MCM-48 样品的 NH_3 -TPD 图。从图中可以看出, 纯 MCM-48 在 110 °C 附近出现低温脱附峰, 而纯 W_2C 样品在 762 °C 出现高温脱附峰, 纯 WC 样品在 891 °C 出现高温脱附峰。 W_xC -MCM-48 ($n_{Si}/n_W=30, 15$) 除在 110 °C 外, 还分别在 830、790 °C 附近分别出现脱附峰。这表明样品中分别存在着两种不同强度的酸位, 前者为 MCM-48 的弱酸位的脱附, 后者为碳化物强酸位的脱附^[7]。同时, 从上述结果可知, 引入钨物种后的样品具有分子筛的弱酸位和碳化物的强酸位。另外, $n_{Si}/n_W=7.5$ 的 W_xC -MCM-48 与纯 W_2C 和 $n_{Si}/n_W=30, 15$ 的 W_xC -

MCM-48 的样品相比, 多出一个 890 °C 的高温脱附峰, 由此可知, n_{Si}/n_W 比为 7.5 样品中 781 °C 的峰是由生成的 W_2C 所产生的强酸位引起的, 而 890 °C 的峰则与生成的 WC 所产生的强酸位有关。在 W_xC -MCM-48 样品中, 随着 W 含量的增大, W_2C 峰逐渐向低温偏移, 这是由于 W_2C 在孔道中的不同分布造成的。当 W 含量较少时, W_2C 在孔道中分布较均匀, 介孔结构依然存在; 当 W 含量较高时, W_2C 在孔道中分布不均匀且介孔结构受到较大影响。



(1) MCM-48, (2) $n_{Si}/n_W=30$, (3) $n_{Si}/n_W=15$, (4) $n_{Si}/n_W=7.5$, (5) W_2C , (6) WC

图 6 W_xC -MCM-48 样品的 NH_3 -TPD 图

Fig.6 NH_3 -TPD profiles of W_xC -MCM-48 samples with different n_{Si}/n_W molar ratios

2.5 噻吩加氢脱硫反应的评价结果

图 7 是一系列不同 W 含量的 W_xC -MCM-48 催化剂上噻吩转化率与反应温度之间的关系。从图中可以看出, 随着反应温度的升高, 所有样品中噻吩的转化率均显著提高。在相同温度下随着 W 含量

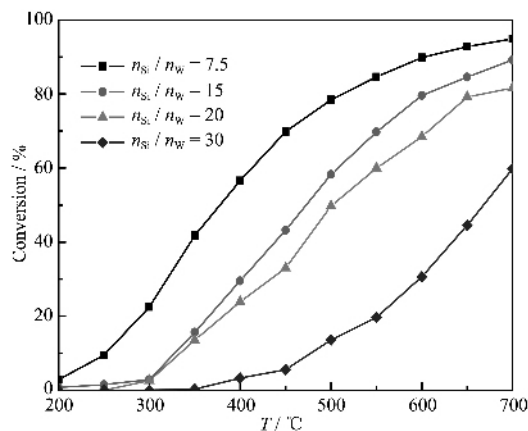


图 7 温度对噻吩加氢脱硫反应转化率的影响

Fig.7 Effect of temperature on thiophene HDS reactivity on W_xC -MCM-48 samples with different n_{Si}/n_W molar ratios

的增加,噻吩的转化率亦增大。这是由于 W 含量的增加,使得能与反应物噻吩相接触的催化剂活性中心的数量增加。不同样品达到相同的转化率所需要的温度亦不同; $n_S/n_W=30$ 时 550 °C 噻吩转化率达 20%,而 $n_S/n_W=7.5$ 时在 380 °C 噻吩转化率为 20%,要达到相同的转化率,高含量 W 所需要的温度较低。这也说明了单位质量催化剂活性中心随着 W 含量的增大而增大。 $n_S/n_W=7.5$ 时噻吩的转化率最高,在高温 700 °C 时转化率能达到 95%。

3 结 论

本文以正硅酸乙酯、十六烷基三甲基溴化铵、仲钨酸铵为原料,采用水热晶化法合成出了不同 W 含量的前驱体 WO_3 -MCM-48,再通过程序升温还原碳化反应,制备出了相应 W 含量的 W_xC -MCM-48 催化剂。XRD 和 N_2 吸附-脱附测试表明, WO_3 -MCM-48 和 W_xC -MCM-48 样品都保持着 MCM-48 的三维立方有序介孔结构,碳化物位于分子筛的孔道中,并且当 W 含量较低时,碳化钨的物相是 W_2C ;当 W 含量较高时,碳化钨的物相是 W_2C 和 WC 。同时,分子筛的骨架中含有一定量的 W 物种。 NH_3 -TPD 测定表明, W_xC -MCM-48 催化剂同时存在着 MCM-48 的弱酸位和 W_xC 的强酸位。噻吩为模型化合物的加氢脱硫催化反应评价结果表明,W 含量较高的 W_xC -MCM-48 催化剂具有良好的加氢脱硫催化性能。

参考文献:

[1] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

1992,**114**(27):10834~10843

[2] Wang L Z, Shao Y F, Zhang J L. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**(28): 3604~3607

[3] Bandyopadhyay M, Gies H. C. *R. Chimie*, **2005**,**8**(3~4):621~626

[4] Doyle A M, Ahmed E, Hodnett B K. *Catal. Today*, **2006**,**116**(1):50~55

[5] Doyle A M, Hodnett B K. *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**,**352**(21~22):2193~2197

[6] Zhao W, Hao Z P, Hu C. *Mater. Res. Bull.*, **2005**,**40**(10):1775~1780

[7] Wang L Z, Shao Y F, Zhang J L, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**95**(1~3):18~26

[8] Li H L, Wang S G, Ling F X, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**244**(1~2):33~40

[9] Sakthivel A, Sun W, Raudaschl-Sieber G, et al. *Catal. Commun.*, **2006**,**7**(5):302~307

[10] Bandyopadhyay M, Korsak O, van den Berg M W E, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**,**89**(1~3):158~163

[11] JIN Zhong-Xiu(金忠秀), TONG Hong-Wu(童红武), YONG Guo-Ping(雍国平), et al. *Huaxue Wuli Xuebao(Chinese J. Chem. Phys.)*, **2005**,**6**(18):1057~1061

[12] Yang X L, Dai W L, Gao R H, et al. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2005**,**241**(1~2):205~214

[13] Iamic A F, Pham T L H, Potvin C, et al. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2005**,**237**(1~2):109~114

[14] Wang J X, Ji S F, Yang J, et al. *Catal. Commun.*, **2005**,**6**(6): 389~393

[15] Piquemal J Y, Potvin C, Manoli J M, et al. *Catal. Lett.*, **2004**, **92**(3~4):189~195

[16] Kruk M, Jaroniec M. *Chem. Mater.*, **2001**,**13**(10):3169~3183

[17] da Silva C L T, Camorim V L L, Zotin J L, et al. *Catal. Today*, **2000**,**57**(3~4):209~217