

Co₂Si@C 催化剂的合成及其加氢脱硫性能

张亮亮¹, 汪 镭², 陈 霄^{2*}, 李 闯², 马保军³, 梁长海^{2*}

(1. 晋中学院 化学化工学院, 山西 晋中 030619;

2. 大连理工大学 先进材料与催化工程实验室, 辽宁 大连 116024;

3. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要: 采用微波法制备了 Co₂Si@C 催化剂并对其在加氢脱硫反应中的催化性能进行了研究. 通过 XRD、XPS、TEM 和 N₂-物理吸附表征分析 Co₂Si@C 催化剂的组成和结构. Co₂Si@C 催化剂具有一致的介孔结构, 高钴含量 (21%)、高比表面积 (116.6 m² · g⁻¹) 和均匀分布的纳米粒子. 由于硅原子对钴原子结构和参数的修饰、纳米粒子效应和高金属含量等因素, Co₂Si@C 催化剂在温和的反应条件下 (340 °C 和 3.0 MPa) 具有良好的加氢脱硫活性和对直接脱硫 (DDS) 反应途径的高选择性, 产物联苯的选择性超过了 60%.

关键词: 微波法; 硅化钴; 加氢脱硫; 二苯并噻吩

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

石油作为重要的化学能源, 其消耗量随全球经济的快速发展而大幅提高, 进而导致优质原油的产量大幅降低, 出现原油产品劣质化、重质化的问题^[1]. 原油劣质化导致燃油中含硫有机物的增多, 其燃烧产物会造成酸雨、酸雾、臭氧层破坏和光化学烟雾等严重的环境问题^[2]. 因此, 全球陆续出台了多种限制油品中硫含量的法律法规. 欧盟 2009 年开始实施的欧 V 标准实现了超低硫含量的车用汽油标准, 我国部分城市已经开始实施国 VI 排放标准. 因此, 降低油品中的硫含量是减少酸雨等环境问题的重要途径之一, 对保护环境具有重要的意义. 加氢脱硫 (HDS) 技术是改善油品质量最有效的手段之一. 开发高效的 HDS 催化剂是 HDS 技术中最为关键的环节.

传统的 HDS 催化剂主要由如 Mo 和 W 为主的过渡金属作为活性组分, Ni 或 Co 作为助剂, 氧化铝、氧化钛和氧化锆等作为载体组成^[3-5]. 想要达到深度脱硫的目的, 传统 HDS 催化剂需要提高反应条件, 而催化剂在这样的条件下易失活, 使催化剂的使用寿命降低. 因此, 传统的 HDS 催化剂在实

际的生产应用中受到了限制. 目前, 开发新型 HDS 催化剂受到了广大学者的关注. 过渡金属氮化物、碳化物和磷化物作为新型 HDS 催化剂被广泛研究. 过渡金属氮化物和碳化物是金属与非金属形成的典型金属间化合物^[6]. Aegerter 等^[7]制备了氧化铝负载的含 Mo 的氮化物、碳化物和硫化物系列催化剂并测试了其在噻吩的 HDS 反应中的催化活性, 结果显示碳化物的催化活性最优. 但是, 过渡金属氮化物和碳化物在 HDS 反应中易被硫化而导致其失去活性. 因此, 氮化物和碳化物催化剂的弱稳定性限制了其广泛应用. 同样地, 富金属磷化物作为典型的金属间化合物, 具有与过渡金属氮化物和碳化物相似的高效催化 HDS 活性而得到了广泛地研究^[8-10]. Sawhill 研究组^[8]制备了二氧化硅负载的磷化钼和磷化镍催化剂, 在噻吩的 HDS 反应中发现上述催化剂均表现出了很好的催化活性. 关月明等^[9]通过柠檬酸配合法制备 Ni₂P/SBA-15 催化剂并考察了其催化二苯并噻吩 (DBT) HDS 性能, 其中 DBT 的转化率可达 98%. 同样地, 由于含硫分子的毒化, 磷化物催化活性随着反应时间的延长有较大

收稿日期: 2020-02-15; **修回日期:** 2020-02-24.

基金项目: 晋中学院“1331 工程”重点创客研究团队(jzxycktd2019032); 山西省“1331 工程”重点创新研究团队(PY201817); 2019 年宁夏回族自治区重点研发计划(对外科技合作专项)项目(2019BFH02015)(The fund for jzxy “1331 Project” Key Maker Research Team(jzxy-cktd2019032); The fund for Shanxi “1331 Project” Key Innovative Research Team(PY201817); The National First-rate Discipline Construction Project of Ningxia (Chemical Engineering and Technology), Project of Key Research Plan of Ningxia(2019BFH02015)).

作者简介: 张亮亮 (1989-), 男, 博士, 讲师 (Zhang Liang-liang (1989-), Ph.D, lecturer).

* 通讯联系人, E-mail: xiaochen@dlut.edu.cn; E-Mail: changhai@dlut.edu.cn.

程度的降低. 此外, 谌伟庆等^[11]制备了 SBA-15 负载 Ni-B 非晶态合金催化剂, 研究表明随着非晶态合金组成中 Ni 含量增大, B 含量降低, 有利于提高催化剂的活性.

相比过渡金属碳化物和磷化物, 热力学理论计算结果显示过渡金属硅化物具有更高的耐硫性. 因此, 硅化物具有更好的工业化 HDS 潜在应用前景. 金属硅化物作为新型催化剂已被广泛地应用在多个催化领域中^[12]. 但其在催化 HDS 反应方面的研究较少. 因此, 制备过渡金属硅化物并研究其在 HDS 反应中的性能具有重要的理论意义和工业应用前景.

有鉴于此, 我们以含钴的金属有机框架材料 MOFs-74 为金属源, 二氯二甲基硅烷为硅源, 采用微波辅助化学气相沉积的方法制备碳包覆的硅化钴催化剂, 采用多种测试手段表征其结构和形貌, 以 DBT 的 HDS 反应为探针反应, 系统地研究其催化性能, 预期开发一种新型的 DBT 的 HDS 硅化钴催化剂.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

2,5-二羟基对苯二甲酸, 分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 六水合硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、乙醇 (EA)、氢氧化钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 二氯二甲基硅烷 ($\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 二苯并噻吩, 分析纯, 百灵威科技有限公司; 十氢萘, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水(自制).

1.2 催化剂制备

第一步, 采用水热法制备了金属有机框架材料 Co-MOFs-74. 首先, 将 0.15 g 2,5-二羟基对苯二甲酸、0.661 g 六水合硝酸钴放入 100 mL 烧杯中; 其次, 分别取 50 mL N,N-二甲基甲酰胺、3 mL 乙醇和 3 mL 去离子水加入上述烧杯中, 超声溶解 15 min 后, 将混合溶液转移到水热釜(100 mL)中; 最后, 水热釜在 120 °C 烘箱中处理 20 h, 过滤后的沉淀物分别用水和甲醇清洗 3 次, 随后在 80 °C 下真空干燥 24 h^[8]. 第二步, 取 0.5 g 制备好的 Co-MOFs-74 样品在氩气中 600 °C 热解 4 h 后获得 Co@C. 第三步, 如图 1 所示, 取 0.1 g Co@C 样品放入微波反应器中, 以 40 mL/min 的进气速率将 Ar 通入反应管中以排除其中的空气, 处理时间为 2 h. 通过鼓泡法将有机硅烷沉积到金属前体 Co@C 表面.

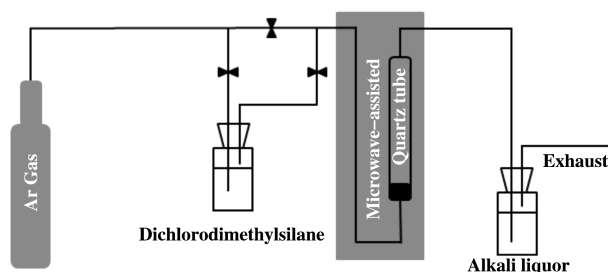


图1 微波法制备 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂的合成路线示意图

Fig.1 The synthetic route of the $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ catalysts via microwave-assisted method

具体操作为: 将氩气通入二氯二甲基硅烷中, 有机硅烷随载气流动沉积到 Co@C 表面, 通过载气流速和沉积时间控制沉积的硅含量, 当二氯二甲基硅烷沉积 30 min 后, 对样品微波处理 2 min, 此为一个周期. 对 Co@C 样品微波处理 3 个周期, 得到样品 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$.

1.3 催化剂表征

催化剂样品的 XRD 表征采用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪进行. 采用 Optima 2000DV 型离子体发射光谱仪测试催化剂的元素含量. 使用 Quanta-chrome Autosorb-IQ 型物理吸附仪测试催化剂的比表面积和孔径分布. 催化剂的微观形貌通过 Tecnai F30 型电子显微镜表征. 催化剂的表面结构组成通过 ESCALAB250 型 X 射线光电谱测得, 测试条件: Al K α (1486.6 eV), 溅射源功率 150 W, 所有能谱以 C 1s 在 284.6 eV 为参照峰进行校准和分峰.

1.4 催化剂活性评价

通过 DBT 的 HDS 反应测试 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 的催化性能. 催化性能测试前, 在 80 °C 的条件下, 使用 5.0 mol/L NaOH 溶液处理 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂, 以去除催化剂表面的 Si-O_x 钝化层. 催化反应在固定床反应器中进行, 催化剂用量为 0.1 g, 用石英砂稀释成 5 mL, $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂在 H_2 气氛和 400 °C 下还原 2 h. 反应条件: 含 0.3% (重量百分比) DBT 的反应液, 十氢萘为溶剂. 3.0 MPa H_2 , 300~380 °C, 氢气流速为 144 mL/min, 以 21.1 h⁻¹ 的质量空速进料, 产品通过气相色谱仪(安捷伦 GC 7890F, SE-54/52 色谱柱, FID 检测器)分析.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 的 XRD 分析

通过 XRD 对水热法制备的含钴的金属有机框

架材料 Co-MOFs-74 进行表征测试, 结果显示其中尖锐的衍射峰对应的晶面 (110) 和 (300) 与标准谱图的出峰位置一致(图 2a), 表明我们成功地制备

了 Co-MOFs-74^[13]. 在 600 °C 下对 Co-MOFs-74 恒温热解 4 h 制备金属前体 Co@C, 从 XRD 表征图谱(图 2b) 可以看出, Co@C 样品在 44.2°、51.5° 和

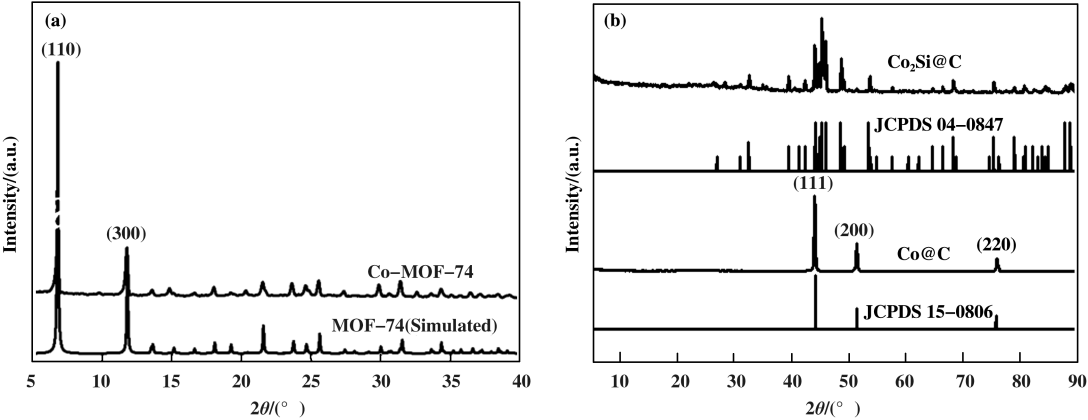


图 2 Co-MOFs-74(a) 和 Co₂Si@C(b) 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of Co-MOFs-74 (a) and Co₂Si@C (b)

75.9° 出现了衍射峰, 出峰位置与 Co (JCPDS 15-0806) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面对应, 表明通过热解 Co-MOFs-74 成功制备了金属前体 Co@C. 结合二氯二甲基硅烷易于挥发的特点, 通过化学气相沉积法将硅烷沉积到 Co 纳米粒子表面上, 随后通过快速微波法制备了 Co₂Si@C 催化剂. 在 Co₂Si@C 催化剂的 XRD 图谱(图 2b) 中可以看出, 在 44.1°、

44.8°、45.3° 和 46.0° 出现了强的特征衍射峰, 其出峰位置与 Co₂Si (JCPDS 04-08447) 的 (021)、(220)、(301) 和 (121) 晶面对应, 表明通过微波辅助化学气相沉积法成功地制备了碳包覆的硅化钴纳米催化剂.

2.2 Co₂Si@C 的形貌表征

通过透射电镜观察催化剂的微观形貌, 从图 3a

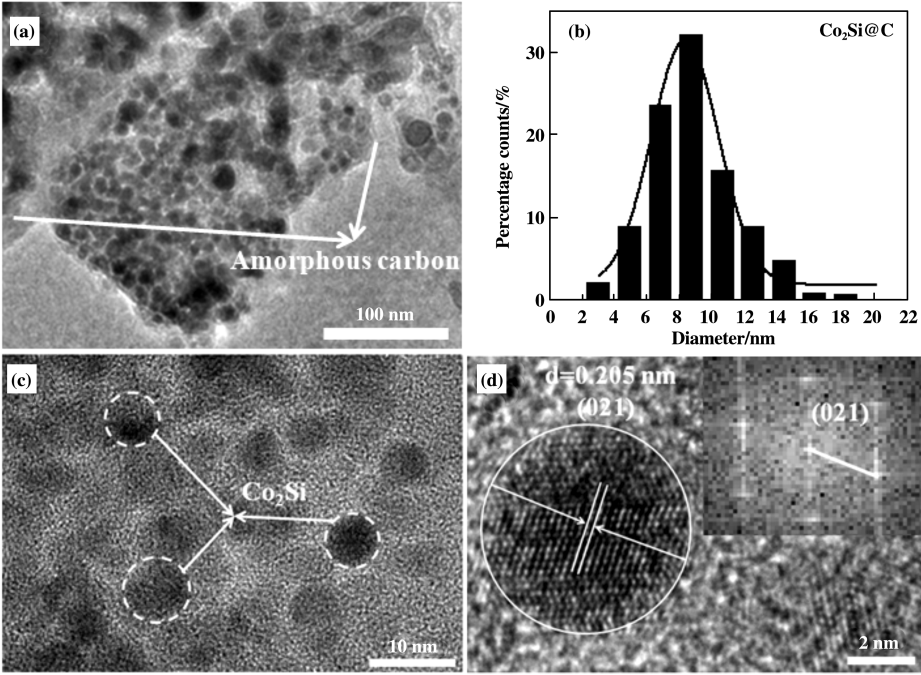


图 3 Co₂Si@C 的透射电镜图片和相应粒径分布图
Fig.3 TEM images and particle size distributions of Co₂Si@C sample

可以看出 Co₂Si@C 催化剂中的纳米粒子均匀分布, 同时存在大量的多孔碳. 对图 3a 中的 Co₂Si@C 纳米粒子进行统计, 结果如图 3b. 纳米粒子的直径主要集中在约 10 nm 的范围内. 进一步通过高分辨透射电镜可以获得 Co₂Si 粒子的晶格参数, 其尺寸为 0.205 nm, 这一数值与 Co₂Si@C 的 (021) 晶面相一

致, 进一步说明了 Co₂Si 纳米粒子的形成, 证实了 XRD 的表征结果.

2.3 Co₂Si@C 的表面结构分析

为了研究催化剂表面化学结构, 对 Co₂Si@C 催化剂进行了 XPS 表征. Co₂Si@C 催化剂样品中含有的主要元素为 Co、Si 和 C 元素. 图 4a 为 Co 2p

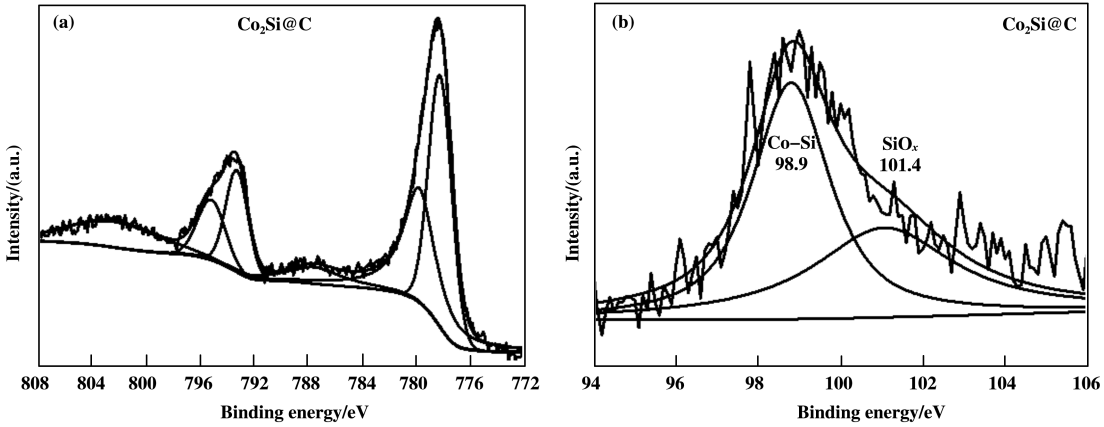


图 4 Co₂Si@C 的 XPS 图谱
Fig.4 XPS profiles of Co 2p (a) and Si 2p (b) of Co₂Si@C

XPS 谱图, 在 778.3 和 793.4 eV 分别出现了 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 峰, 可归属于 Co₂Si. 与此同时, 未观察到单质钴的峰, 以上结果表明金属钴已全部与硅烷反应生成硅化钴^[14-15]. 然而, 由于硅化钴表面发生了部分氧化, 导致在 779.9 和 795.3 eV 处观察到了 CoO_x 的峰^[16-17]. 因此, 催化剂在使用之前需在氢气气氛下高温还原. Si 的 XPS 谱图如图 4b 所示, 位

于 98.4 eV 处的峰可归属于 Co—Si 键, 进一步表明硅化钴的形成. 同时, 位于 101.5 eV 的峰归属于硅氧化物 Si-O_x^[18-20]. 综上所述, XPS 表征结果证实了我们成功地制备了 Co₂Si@C 催化剂.

2.4 Co₂Si@C 的孔结构分析

表 1 是 Co@C 前体和 Co₂Si@C 催化剂的孔结构参数和元素含量. 图 5 显示了 Co@C 和 Co₂Si@C

表 1 Co@C 和 Co ₂ Si@C 的结构和化学参数								
Table 1 The structural and chemical properties of the Co@C and Co ₂ Si@C samples								
Sample	S_{BET} /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	d /nm	V_{meso} /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	C Content/%	H Content/%	N Content/%	Co Content/%	Si Content/%
Co@C	197.2	2.45	0.24	44.19	24.10	1.95	29.76	—
Co ₂ Si@C	116.6	3.19	0.19	32.65	18.66	1.41	21.19	26.09

催化剂的 N₂-物理吸附的测试结果, 结果显示 Co₂Si@C 催化剂的比表面积为 116.6 m² · g⁻¹, 孔径为 3.19 nm, 表明 Co₂Si@C 催化剂为介孔材料. 从表中可以看出, 当金属前体与硅烷反应后, 其比表面积明显降低, 表明钴原子和硅原子发生了反应. 其孔径变大, 是由于微波热处理导致堆积孔增多的结果. 通过原子发射光谱仪测得钴和硅的含量, 结果

显示 Co₂Si@C 催化剂的 Co 含量为 21.19%, 明显高于常规浸渍法制备的负载型催化剂. 根据 Co₂Si 计算其理论硅含量为 10.60%, 然而其实际的硅含量为 26.09%, 过量的硅是来源于少量硅的氧化物, 结果与 XPS 表征结果一致. 此外, 有机硅烷在微波热解的过程中产生了一定量的无定形硅附着于催化剂中.

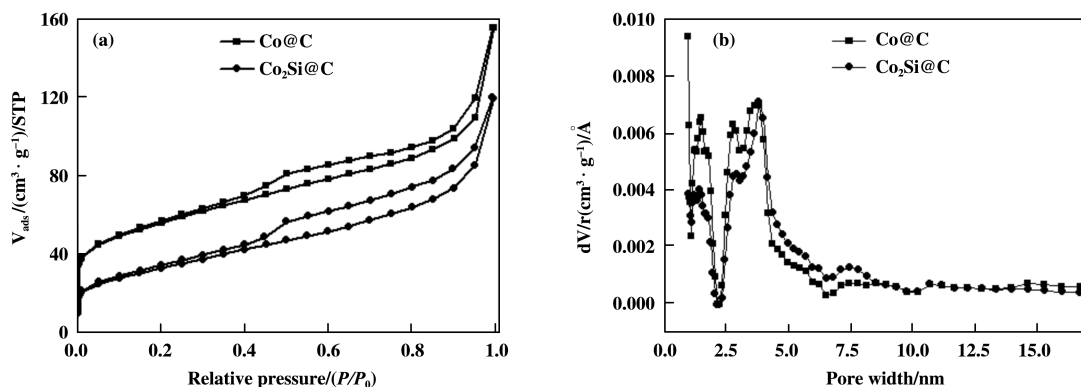


图 5 Co@C 和 Co₂Si@C 样品的 N₂ 吸附脱附曲线图 (a) 和相应的孔径分布图 (b)

Fig.5 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C (a) and corresponding pore size distribution curves (b) of Co@C and Co₂Si@C samples

2.5 催化剂活性

将制备的 Co₂Si@C 催化剂应用在 DBT 的 HDS 反应中. DBT 的 HDS 反应路径如图 6 所示, DBT 的

HDS 的产物主要包括联苯 (BP)、四氢二苯并噻吩 (THDBT)、苯基环己烷 (CHB) 和联苯己烷 (BCH), 其中联苯通过直接脱硫 (DDS) 获得, 其余产物经过

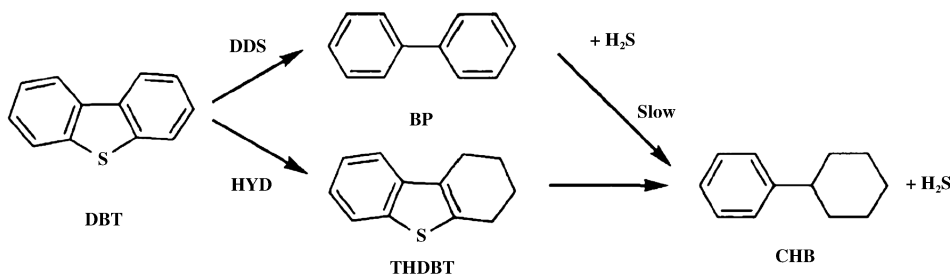


图 6 二苯并噻吩加氢脱硫的反应网络图

Fig.6 The scheme of hydrodesulfurization of dibenzothiophene

加氢脱硫 (HYD) 路径生成, 其中两种路径存在相互的竞争关系^[21]. XPS 表征结果显示 Co₂Si@C 催化剂的表面存在极少量的钴的氧化物 CoO_x 和硅的氧化物 SiO_x. 因此, Co₂Si@C 催化剂在进行催化 DBT 的 HDS 反应之前, 采用 5.0 mol/L NaOH 溶液在 80 °C 下处理 5 h 以去除催化剂中少量的 SiO_x 钝化层, 随后在氢气气氛中 400 °C 下还原 2 h 去除 CoO_x^[22].

Co₂Si@C 和文献报道的其他催化剂催化含硫化合物 HDS 的反应结果列于表 2 之中. 在 DBT 的 HDS 反应中, Co₂Si@C 催化剂在反应温度为 340 °C, 氢气压力为 3 MPa 和接触时间为 7.68 min⁻¹ 的反应条件下, 催化 DBT 加氢脱硫的转化率为 45.7%, 产物联苯的高选择性为 68.8%. 结果表明, Co₂Si@C 催化 DBT 的 HDS 反应路径主要为通过直接脱硫方式生成联苯. 与体相硅化钴催化剂相

比, 在相同的反应温度下, 富钴硅化钴催化剂 (Co₂Si@C) 催化 DBT 的 HDS 反应的转化率明显地高于富硅的硅化钴催化剂 (CoSi₂). 同时, 在相同转化率下 Co₂Si@C 催化剂催化反应温度明显低于 Co/SiO₂ 催化剂的, 这得益于 Co₂Si@C 催化剂的高金属含量和硅元素对金属钴几何结构和电子参数的修饰. 在噻吩的 HDS 反应中, 非晶态 CoB 催化剂在低温反应条件下 (240 °C), 噻吩的转化率较低 (12.7%). 对比磷化钴催化剂和硅化钴催化剂的催化 HDS 性能, 发现在相同的反应条件下, Co₂Si@C 催化剂催化 DBT 的 HDS 的转化率明显高于体相及负载型磷化钴催化剂, 但对产物 BP 的选择性均约为 69%. Co₂Si@C 催化剂催化 DBT 的 HDS 的反应活性明显高于文献所报道的传统钴基催化剂. 由于 Co₂Si@C 催化剂具有较大的比表面积和高钴含量,

表 2 金属间化合物催化剂催化加氢脱硫的反应结果

Table 2 The reaction results of intermetallic catalyst for the HDS

Catalyst	Loading/% (Percent weight)	Temperature /℃	Substrate	Conversion /%	Selectivity/%			
					BCH	BP	CHB	THDBT
$\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$	51.8	340	DBT	45.7	20	68.8	9	1.2
CoSi_2 [21]	—	340	DBT	26.3	0	96.6	3.3	0.1
Co/SiO_2 [23]	5	400	Thiophene	45	—	—	—	—
CoB [24]	13.4	240	Thiophene	12.7	—	—	—	—
Co_2P [25]	—	340	DBT	11	2	40	22	30
$\text{Co}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ [25]	15	340	DBT	18	2	69	13.5	6.5
Mo_2C [26]	—	330	DBT	61	—	—	—	—
$\text{Ni-Mo}_2\text{C}$ [26]	—	330	DBT	96	—	—	—	—

$\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化 DBT 的 HDS 中 DBT 的转化率明显高于其他钴基催化剂. 同时, 由于硅原子的掺入, $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂中的硅原子的几何结构和电子结构参数得以修饰, 提高了硅化钴催化剂中钴原子电子密度. 上述因素协同, 提高了 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂催化 DBT 的 HDS 的反应活性. 此外, 与传统类贵金属碳化钼 HDS 性能相比, 发现 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂催化 DBT 的 HDS 中 DBT 的转化率略低于在

Mo_2C 上的转化率 (61%), 且显著低于含镍助剂的 $\text{Ni-Mo}_2\text{C}$ 催化剂的 HDS 性能 (转化率 96%). 该结果为我们今后设计镍钴双金属硅化物加氢脱硫催化剂提供了研究思路.

DBT 的 HDS 反应中存在直接脱硫和加氢脱硫反应途径的竞争反应. 图 7a 显示了 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂催化 DBT 的 HDS 反应的转化率和各产物的选择性随反应温度 (300~380 ℃) 的变化曲线图. 图 7a

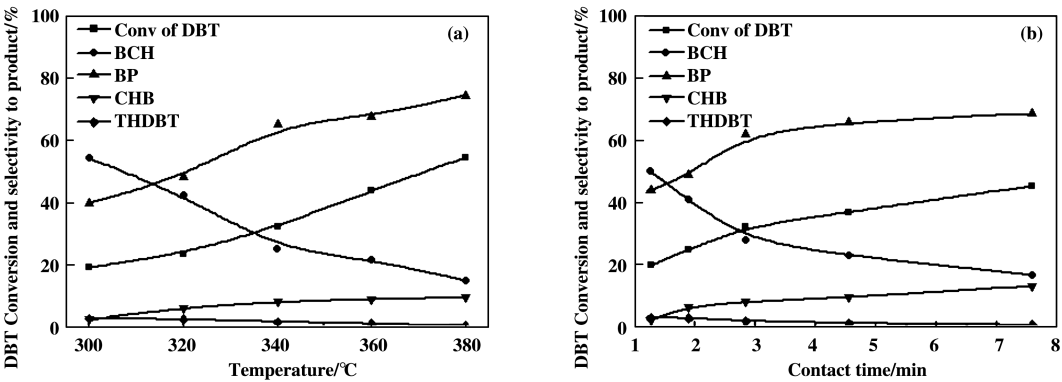


图 7 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化 DBT 加氢脱硫随温度 (a) 和接触时间 (b) 变化的转化率和产物的选择性分布图

Fig.7 Conversion of DBT and selectivity to products over $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ catalyst with different temperature (a) and contact time (b)

显示了催化剂在接触时间为 4.55 min 时, 随着反应的温度从 300 提高到 380 ℃, $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂催化 DBT 的 HDS 的活性随之提高, DBT 的转化率从 20% 提高到 52%. 在反应温度为 340 ℃ 下, $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化 DBT 的 HDS 反应中 DBT 的转化率为 31.8%, 联苯的选择性高于 68.8%. 随着反应温度的提高, DBT 的转化率随之提高, BP 的选择性也随之提高. 表明高温促进 DBT 通过 DDS 途径反应. 通过研究

DBT 转化率随接触时间的变化以进一步探究 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂在 DBT 的 HDS 反应中的催化性能. 图 7b 显示了 $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化剂催化 DBT 的 HDS 反应的转化率和产物的选择性随接触时间 (1.26~7.58 min) 的变化. 在反应温度为 340 ℃ 下, $\text{Co}_2\text{Si}@ \text{C}$ 催化 DBT 的 HDS 的转化率随接触时间的增加而逐步提高, 表明充分的接触促进了催化反应的进行, 明显的提高了 DBT 的转化率. 当接触时间为 7.58 min

时, 转化率达 45%。从图中可以看出, 随着接触时间从 1.26 提高到 2.84 min, BP 的选择性快速地提高, 而当接触时间从 2.84 提高到 7.58 min 的过程中, BP 选择性的增长速率明显减缓。这一规律不同于 $\text{Co}_2\text{Si}@\text{C}$ 催化剂催化 DBT 的 HDS 随温度的变化规律。

催化剂的稳定性是其在工业应用中的一个重要因素。过渡金属硅化物作为典型的金属间化合物, 其在催化加氢反应中的研究表明硅化物具有良好的稳定性^[27-32]。硅化钴系列催化剂在苯酞加氢脱氧、肉桂醛选择加氢和萘加氢的反应中表现出良好的稳定性^[27-30]。同时, 基于热力学理论计算, 过渡金属硅化物具有高抗硫能力。尤其 NiSi_2 催化剂催化 DBT 的 HDS 反应 50 h 后, 依然保持良好的催化活性。其稳定性明显的高于金属 Ni 催化剂^[31]。此外, 碳纳米管负载硅化钯催化剂 ($\text{Pd}_2\text{Si}/\text{CNTs}$) 在 DBT 的 HDS 反应中表现出优异的稳定性, 催化剂在催化 DBT 的 HDS 反应 80 h 后, DBT 的转化率仅仅降低 5%。在相同的反应条件下, Pd/CNTs 催化 DBT 的 HDS 反应 12 h 后, DBT 的转化率降低约 15%^[32]。与此同时, XPS 表征显示 NiSi_2 和 $\text{Pd}_2\text{Si}/\text{CNTs}$ 在催化 DBT 的 HDS 反应后, 催化剂中未出现 Ni-S 和 Pd-S 的金属硫化物^[31-32]。这是由于 Si 原子的配位和强电子作用对金属原子几何结构的修饰使金属间化合物具有良好的稳定性。因此, 预计 $\text{Co}_2\text{Si}@\text{C}$ 催化剂在催化 DBT 的 HDS 反应中能够保持良好的稳定性。

3 结论

通过水热法成功地制备了 Co-MOFs-74, 并以此为金属源, 通过微波辅助化学气相沉积法制备了 $\text{Co}_2\text{Si}@\text{C}$ 催化剂并考察其在 HDS 反应中的催化性能, 在 340 °C 的反应温度, 3.0 MPa 的氢气压力和接触时间为 7.58 min 的优化条件下, $\text{Co}_2\text{Si}@\text{C}$ 催化 DBT 的 HDS 转化率为 45.7%, 直接脱硫的选择性为 68.8%。这表明 $\text{Co}_2\text{Si}@\text{C}$ 是一种潜在的加氢脱硫催化剂。

参考文献:

[1] Qu Guo-hua(瞿国华). Important Orientation of China's Refining Industry in 21th Century-Processing Heavy and Superheavy Crude Oil(21 世纪中国炼油工业的重要发展方向-重质(超重质)原油加工)[J]. *Sino- Global En-*

ergy(中外能源), 2007, **12**(3): 54-62.

- [2] Stanislaus A, Marafi A, Rana M S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production[J]. *Catal Today*, 2010, **153**(1/2): 1-68.
- [3] Lee J J, Kim H, Koh J H, *et al.* Performance of fluorine-added $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by sonochemical and chemical vapor deposition methods in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene[J]. *Appl Catal B- Environ*, 2005, **61**(3/4): 274-280.
- [4] Shi Qiu-jie(石秋杰), Yang Jing(杨静), Li Bao-you(李包友). Effect of Co and Mo dopant on the properties of $\text{Ni}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2$ for hydrodesulfurization of thiophene (Co、Mo 掺杂对 $\text{Ni}/\text{ZnO}-\text{ZrO}_2$ 催化剂催化噻吩加氢脱硫性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2009, **23**(2): 130-134.
- [5] Zhao Yuan-yuan(赵媛媛), Duan Zhen-wei(段振伟), Qi Sheng-jie(祁胜杰), *et al.* Synthesis and performance of hydro-desulfurization (HDS) catalyst $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with Ni-Al hydrotalcite-like compounds as precursors (Ni-Al 类水滑石的制备及其 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加氢脱硫研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2014, **28**(5): 418-426.
- [6] Diaz B, Sawhill S J, Bale D H, *et al.* Hydrodesulfurization over supported monometallic, bimetallic and promoted carbide and nitride catalysts[J]. *Catal Today*, 2003, **86**(1/4): 191-209.
- [7] Aegerter P A, Quigley W W C, Simpson G J, *et al.* Thiophene hydrodesulfurization over alumina-supported molybdenum carbide and nitride catalysts: Adsorption sites, catalytic activities, and nature of the active surface[J]. *J Catal*, 1996, **164**(1): 109-121.
- [8] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts[J]. *J Catal*, 2003, **215**(2): 208-219.
- [9] Guan Yue-ming(关月明), Wu Ping-yi(吴平易), Lan Ling(兰玲). Preparation of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA}-15$ catalysts using citrate acid method and its hydrodesulfurization performance (柠檬酸配合法制备 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA}-15$ 催化剂及加氢脱硫性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(3): 197-203.
- [10] He Dan(贺丹), Yang Yun-quan(杨运泉), Zhou En-shen(周恩深), *et al.* Prepared and hydrodesulfurization performance of MCM-41-supported tungsten phosphide catalysts (WP/MCM-41 催化剂的制备及其加氢脱硫性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2009,

- 23(1): 24–31.
- [11] Chen Wei-qing(谌伟庆), Huang Yong(黄 勇), Shi Qiu-jie(石秋杰). Study on hydrosulfurization performance of Ni-B amorphous alloy catalyst supported by APTS modified SBA-15 (APTS 改性 SBA-15 负载 Ni-B 非晶态合金催化加氢脱硫性能的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(2): 148–153.
- [12] Chen X, Liang C H. Transition metal silicides: fundamentals, preparation and catalytic applications [J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**: 4785–4820.
- [13] Wang L J, Deng H X, Furukawa H, *et al.* Synthesis and characterization of metal-organic framework-74 containing 2, 4, 6, 8 and 10 different metals [J]. *Inorg Chem*, 2014, **53**(12): 5881–5883.
- [14] Kim J, Yang J Y, Lee J S, *et al.* Memory characteristics of cobalt-silicide nanocrystals embedded in HfO_2 gate oxide for nonvolatile nanocrystal flash devices [J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **92**(1): 13512.
- [15] Hwang I Y, Kim J H, Oh S K, *et al.* Ultrathin cobalt silicide film formation on Si(100) [J]. *Surf Interface Anal*, 2003, **35**(2): 184–187.
- [16] Wu N Q, Fu L, Su M, *et al.* Interaction of fatty acid monolayers with cobalt nanoparticles [J]. *Nano Lett*, 2004, **4**(2): 383–386.
- [17] Dupin J C, Gonbeau D, Vinatier P, *et al.* Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, **2**: 1319–1324.
- [18] Tam P L, Nyborg L. Sputter deposition and XPS analysis of nickel silicide thin films [J]. *Surf Coat Tech*, 2009, **203**(19): 2886–2890.
- [19] Chen X, Zhao A Q, Shao Z F, *et al.* Synthesis and catalytic properties for phenylacetylene hydrogenation of silicide modified nickel catalysts [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(39): 16525–16533.
- [20] Prabhakaran K, Ogino T. Oxidation behavior of cobalt silicide and cobalt germanide thin films [J]. *Appl Surf Sci*, 1997, **121**: 213–217.
- [21] Chen X, Wang X K, Xiu J H, *et al.* Synthesis and characterization of ferromagnetic nickel-cobalt silicide catalysts with good sulfur tolerance in hydrosulfurization of dibenzothiophene [J]. *J Phys Chem C*, 2012, **116**(47): 24968–24976.
- [22] Chen X, Wang J H, Yang K X, *et al.* Structure investigation and dibenzothiophene hydrosulfurization properties of Fe-substituted Ni-Si intermetallics [J]. *J Phys Chem C*, 2015, **119**(52): 29052–29061.
- [23] Lv Ai-hua(吕爱花). Hydrosulfurization of thiophene over gold-based bimetallic catalysts(金基双金属催化剂用于噻吩加氢脱硫反应的研究) [D]. Yantai(烟台): Yantai university(烟台大学), 2008.
- [24] Li Zhi-jun(李治俊), Shi Qiu-jie(石秋杰), Li Xiao-yu(李小玉). Effect of Pt, Pd on the properties of Co-B/ γ - Al_2O_3 alloy catalysts for thiophene hydrosulfurization (Pt、Pd 对 Co-B/ γ - Al_2O_3 催化噻吩加氢脱硫性能的影响) [J]. *Chem Eng Oil & Gas* (石油与天然气化工), 2007, **6**(36): 478–484.
- [25] Wang Zheng-quan(王正权). Evaluation of cobalt phosphide on hydrosulfurization performance and DFT study (磷化钴加氢脱硫催化性能评价及 DFT 研究) [D]. Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理工大学), 2011.
- [26] Jin Guang-zhou(靳广洲), Zhu Jian-hua(朱建华), Fan Xiu-ju(樊秀菊), *et al.* Effect of Ni promoter on dibenzothiophene hydrosulfurization performance of molybdenum carbide catalyst (镍助剂对碳化钼催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫性能的影响) [J]. *Chin J Catal (China)* (催化学报), 2006, **27**(10): 899–903.
- [27] Zhang L L, Chen X, Jin S H, *et al.* Highly selective hydrogenation of phthalic anhydride to phthalide over $\text{CoSi}_x/\text{CNTs}$ catalyst prepared by multi-step microwave-assisted chemical vapor deposition [J]. *Mater Chem Phys*, 2016, **180**: 89–96.
- [28] Zhang L L, Chen X, Peng Z J, *et al.* Chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde over MOFs-derived $\text{M}_2\text{Si}@C$ (M = Fe, Co, Ni) silicides catalysts [J]. *Mol Catal*, 2018, **449**: 14–24.
- [29] Zhang Liang-liang(张亮亮). Microwave-assisted preparation of carbon supported metal silicides as catalysts for hydrogenation(微波法制备碳载金属硅化物及其加氢性能的研究) [D]. Beijing(北京): China University of Geosciences(中国地质大学), 2018.
- [30] Zhao A Q, Zhang X F, Chen X, *et al.* Cobalt silicide nanoparticles in mesoporous silica as efficient naphthalene hydrogenation catalysts by chemical vapor deposition [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(9): 3962–3967.
- [31] Chen Xiao(陈霄). Synthesis, characterization, and hydrogenation properties of transition metal silicide catalysts (过渡金属硅化物的制备、表征和加氢性能的研究) [D]. Dalian(大连): Dalian University of Technology(大连理工大学), 2013.
- [32] Yang K X, Chen X, Qi J, *et al.* A highly efficient and sulfur-tolerant $\text{Pd}_2\text{Si}/\text{CNTs}$ catalyst for hydrosulfurization of dibenzothiophenes [J]. *J Catal*, 2019, **369**: 363–371.

Synthesis of $\text{Co}_2\text{Si@C}$ and Its Catalytic Performance in the Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene

ZHANG Liang-liang¹, WANG Lei², CHEN Xiao^{2*}, LI Chuang²,
MA Bao-jun³, LIANG Chang-hai^{2*}

(1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Jinzhong University, Jinzhong 030619, China;*

2. *Laboratory of Advanced Materials and Catalytic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;*

3. *State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)*

Abstract: $\text{Co}_2\text{Si@C}$ catalyst has been rapidly synthesized via a microwave-assisted pyrolysis route and applied for the hydrodesulphurization of dibenzothiophene. The synthesized $\text{Co}_2\text{Si@C}$ catalyst was analyzed and characterized by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy-energy and nitrogen adsorption-desorption. $\text{Co}_2\text{Si@C}$ catalyst possesses an ordered and uniform mesoporous structure, high cobalt content (21%), high specific surface area ($117 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) and small nanoparticles (8~12 nm). Owing to the strong modification of structure and properties by silicon, the nanoparticle size effect, and high cobalt content, the $\text{Co}_2\text{Si@C}$ catalyst exhibited good activity and high selectivity to DDS under mild reaction conditions (340 °C and 3.0 MPa), in which the selectivity to diphenyl (BP) is more than 60%.

Key words: microwave; cobalt silicide; hydrodesulphurization; dibenzothiophene