

加氢脱氮催化研究的新进展^{*}

刘大鹏 李永丹^{**}

(天津大学化工学院催化科学与工程系 天津 300072)

摘 要 化石燃料的加氢脱氮有利于改善油品质量及其稳定性,同时避免燃烧时 NO_x 的排放。本文介绍了不同化石燃料中有机氮化物的含量及类型,对不同加氢脱氮催化剂及其催化活性位的本质进行了探讨,同时论述了 C—N 键断裂机理及燃料中主要有机氮化物的 HDN 反应网络。着重概述了传统金属硫化物催化剂的改性方法,新型的金属碳化物、金属氮化物和金属磷化物催化剂的研究现状。

关键词 加氢脱氮 有机氮化物 金属硫化物 金属碳化物 金属氮化物 金属磷化物 活性位本质 C—N 断裂 反应网络

中图分类号: O643.3; TE624.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2006)04-0417-12

Advances in Catalytic Hydrodenitrogenation

Liu Dapeng Li Yongdan^{**}

(Department of Catalytic Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract Hydrodenitrogenation (HDN) of fossil fuel is demanded for improving the quality and stability of fuel products, as well as reducing emission of NO_x during combustion. The contents and types of organic nitrogen compounds found in fossil fuel are introduced. Various catalysts and their catalytic active sites for HDN are summarized. The mechanism of C—N cleavage and reaction networks of dominant organonitrogen compounds in fuel fractions are discussed. Improvement and modification of traditional metal sulphide catalysts, and the current situation of new catalysts such as metal carbides, metal nitrides and metal phosphides are emphasized.

Key words hydrodenitrogenation (HDN); organonitrogen compounds; metal sulphides; metal carbides; metal nitrides; metal phosphides; nature of active sites; C—N bond cleavage; reaction networks

1 引 言

日益严格的环境立法和逐渐变差的原油品质使传统加氢精制技术面临新的挑战^[1,2]。加氢精制指除掉油品中的 S、N、O 和金属原子的过程,根据加工目的不同,可以称之为加氢脱硫 (HDS)、加氢脱氮 (HDN)、加氢脱氧 (HDO) 和加氢脱金属 (HDM)。由于传统油料中硫含量较高,多年来 HDS 最受重视。但这一状况正在发生变化:一方面高氮含量的重油和某些矿物燃料的加工处理已成大势所趋;另一方

面,微量氮化物的存在抑制油品的深度 HDS 及 HDA (加氢脱芳)。通过 HDN,不但可以减少汽车尾气中 NO_x 的排放,还能够减少或避免下游酸性催化剂和金属催化剂的中毒,进而生产性能稳定和高品质的产品^[3-5]。总之,HDN 是值得深入研究的重要课题。

不同化石燃料中有机氮化物的含量和类型不同。图 1 为不同化石燃料中 N、S 和 O 杂原子含量的分布情况^[6,7]:1[#] 样品为源自阿拉伯轻原油的常压渣油;2[#]—6[#] 样品为煤基油品;7[#]、8[#] 样品分别是由高温碳化和低温流化床焦化所制煤焦油;9[#] 和

收稿: 2005 年 4 月,收修改稿: 2005 年 6 月

* 国家自然科学基金项目资助 (No. 20425619) 和中国石化公司技术开发中心基金资助

** 通讯联系人 e-mail: ydli@tju.edu.cn

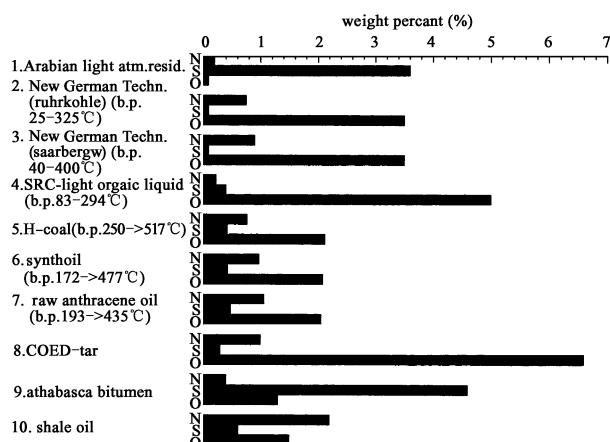


图 1 典型化石燃料中氧、氮和硫的含量

Fig. 1 Content of oxygen, nitrogen and sulfur in typical fossil fuels

10[#] 分别是 Athabasca 沥青油和页岩油。可以看出, S 是石油馏分中含量最丰的杂原子, 如 1[#] 油品中 N、S 和 O 的含量分别为 0.2%、3.6% 和 0.1%; 2[#]—6[#] 样品中 N、O 含量偏高, 而 S 含量较低, 其中 N 含量在 0.2%—1%, 而 S 含量在 0.1%—0.4%; 煤焦油中也有较高的 N、O 含量, 其中低温焦化产品中 O 含量高达 6.6%; Athabasca 沥青油中 S、O 含量都较高, 表明该矿形成较晚; 页岩油中 N 含量高于其它两种杂原子, 而且在所有对照样品中, 其 N 含量最多 (约 2.2%)^[4]。总之, 煤基液体、煤焦油和页岩油中 N 含量普遍高于石油原料; 同时对于不同馏分的油品而言, 随其沸程的升高, N 含量增加, 有机氮化物的分子尺寸增大, 这给其加工及后处理带来不便。

化石燃料中有机氮化物的基本结构类型如图 2 所示。大体上化石燃料中有机氮化物的类型可以分为两类: 非杂环类化合物, 包括脂肪胺、苯胺及腈类化合物; 杂环类化合物。而后者又分为碱性和非碱性杂环化合物两类, 非碱性的有吡咯、吲哚和咔唑等, 碱性的包括吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并喹啉等。此外, 在石油和页岩油中也含有一定量的卟啉类化合物^[8]。在所有类型有机氮化物中, 脂肪胺的反应性最强, 因而它不是化石燃料的初始成分, 但该类化合物可以作为氮杂环化合物脱氮反

应的中间体存在。苯胺类化合物较多地存在于煤基液体中, 而氮杂环化合物在所有化石燃料中普遍存在。

2 加氢脱氮的催化剂

2.1 金属硫化物催化剂

硫化 CoMo/Al₂O₃ 或硫化 NiMo (W)/Al₂O₃ 是传统加氢精制催化剂, 其中前者主要用于 HDS 过程, 而后者多用于 HDN 的场合^[9-11]。为改善催化剂的催化活性, 可以添加不同的助剂, 包括 P、F、B 等。其促进作用可以归纳为以下几点: 调变催化剂的酸碱性, 改变活性位的分散状况, 增加活性位的种类和数量, 改善吸附活化氢的能力和抑制结焦等^[12-19]。值得一提的是, P 元素的引入能够增加制备过程中金属母体盐的溶解性, 一步制出高金属负载量的催化剂^[20]。助剂对催化反应的促进作用与其负载量、催化剂的制备方法及活化条件有很大关系, 若控制不当其效用会难以发挥甚至变差^[21, 22]。

加氢精制催化剂一般以 Al₂O₃ 为载体, 其具有良好的织构性质和热稳定性以及较好的机械性能且成本低廉, 但有时载体与金属物种间会形成较强相互作用, 不利于催化活性位的形成及其性能发挥, 因而寻求其它载体也有很大意义。可能的载体替代物有 C、TiO₂、ZrO₂、复合氧化物 (如 TiO₂-Al₂O₃ 和 SiO₂-Al₂O₃) 和沸石等^[23]。

从降低金属和载体间相互作用角度考虑, C 载

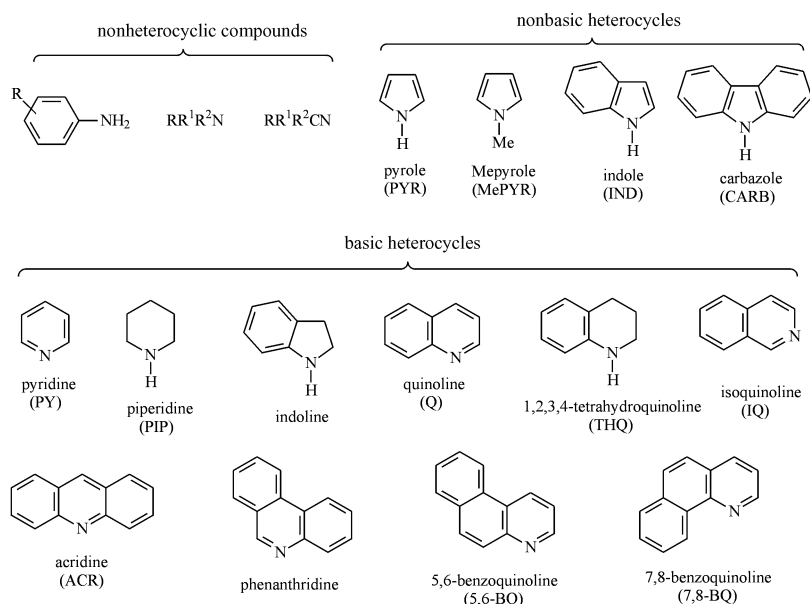


图 2 化石燃料中有机氮化物的典型结构

Fig. 2 Some representative structures of organic nitrogen compounds in fossil fuel

体性能优良,其有利于金属组分的硫化^[24],降低焦炭沉积^[25],改善催化活性^[26,27]。但其密度较小、机械强度较差和微孔较多等特点不利于实际应用。 TiO_2 负载催化剂虽然可以减弱金属和载体间作用,但比表面积小, TiO_2 基复合载体可以克服此缺陷。最近 Borque 等^[28]报道,在硫化 $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,瓦斯油 HDS 和吡啶 HDN 的本征活性随复合载体中 TiO_2 含量的增加而增高。李伟等^[29]发现,与 Al_2O_3 负载硫化 Ni-W 催化剂相比,大孔容 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合载体负载催化剂具有较高的 3-甲基吡啶 HDN 活性。最近 Rayo 等^[30]比较了 TiO_2 改性前后对 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化性能的影响,发现含钛催化剂具有较高的 HDS、HDN 和 HDA 活性,NO 吸附表明,硫化物表面具有较多的 CUS (配位不饱和) 活性位。

虽然 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和沸石载体酸性较强,工业上多用作加氢裂解催化剂的载体^[31],但在 HDN 领域也有相当的研究。Minderhoud 等^[32]报道,与硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比较,硫化 $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有较高的 HDN、加氢裂解和加氢脱芳活性,但 HDS 活性较差。通过调变沸石的酸碱性,同时发挥其比表面积大和结构规整的优势,近来沸石载体也引起人们兴趣。Harvey 和 Matheson 发现硫化 RuY 催化剂对喹啉的 HDN 活性与硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相当,而两者物理混合物的活性好于前两者^[33]。Kougionas 等将该机械混合物催化活性增强的原因归结为高度分散的硫化钨对氢的特殊活化^[34]。迄今为止,虽然许多替代载体负载催化剂都显示出可观的 HDN 催化性能,但综合考虑,目前尚无其它载体能胜过 Al_2O_3 。

为改善催化活性,贵金属的合理使用也成为关注的焦点。Eijsbouts 等^[35]系统考察了活性 C 负载不同过渡金属硫化物 (TMS) 在喹啉 HDN 反应中的活性变化趋势,喹啉脱氮转化率与不同元素在周期表中位置关系如图 3 所示。由此可见,第一过渡系 TMS 的喹啉转化率低于第二、第三过渡系 TMS,同时后两过渡系 TMS 在图中转化率曲线近似火山型,其最大值分别在 Rh 和 Ir 处,最小值点对应 Mo 和 W 元素。总之加氢活性优良的贵金属元素其相应的 TMS 具有较高 HDN 活性,而且 Ru 和 Re 对产物丙基苯的选择性甚好。Ledoux^[36]报道了活性炭负载第二过渡系 TMS 及硫化 $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吡啶 HDN 活性的差异,发现 Ru 活性最好,Mo、Ph 和 Pd 活性次之,而 NiMo 与 Zr 、 Ag 、 Nb 活性很差。

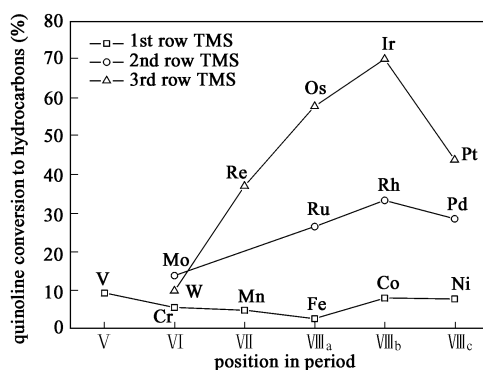


图 3 喹啉转化率与过渡金属元素在周期表中位置的关系

Fig. 3 Quinoline conversion to hydrocarbons vs. the position of transition metals in the periodic table

在吡啶 HDN 和喹啉 HDS 同时进行的反应中, Vit 等^[37]发现,与硫化 $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, Ru、Rh、Pd、Pt 和 Ir 的硫化物显示出较好的 HDS 活性及优良 HDN 活性,其中 Ir 和 Pt 的硫化物特别适合 HDN 反应。最近 Vit 等^[38]在研究不同类型贵金属改性对硫化 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢精制影响时也发现,少量贵金属 (0.3%—0.8%) 的引入对催化剂的 HDS 和 HDN 活性均有改善。但 Rh 的添加对 HDS 更为有利,而 Pt 可以使 HDN 活性明显提高,而且贵金属引入前硫化钼的存在更有利于活性提高,因而贵金属种类及 Mo 原子状态对催化性能的影响极为重要。少量贵金属,如 Ru、Rh 的添加在明显改善 $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 HDN 活性的同时还可以提高产物芳烃的选择性,从而降低氢耗^[39,40]。总之,为改善催化剂的 HDN 活性,贵金属的引入是非常不错的选择。

2.2 金属碳化物或氮化物

金属碳化物或氮化物是将主族 C 或 N 元素引入前过渡金属元素晶格而形成的一类化合物,其物理及化学性质与母体金属显著不同,如具有较高的熔点、硬度和机械强度,良好的导热导电性,但电磁性质却与金属类似。金属碳化物或氮化物多具有简单晶体结构,尤其对单金属组分来说,如面心立方 (fcc)、体心立方 (bcc) 或六方形 (hex) 结构等,其中非金属元素占据金属原子间隙位,因而又称作间隙合金。图 4 反映了 Mo_2C 、 Mo_2N 和 MoS_2 三种催化剂的基本结构^[41], Mo_2C 和 Mo_2N 分别为六方和面心立方结构,而 MoS_2 属于层状六方结构。

由于过渡金属碳或氮化物具有某些类似贵金属的催化性质,并且可以拥有较高表面积,其在加氢处

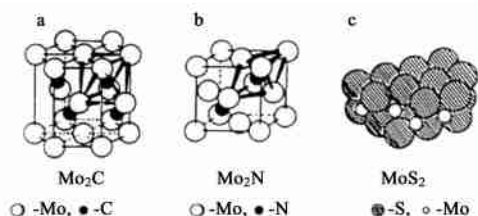


图 4 不同催化剂的结构

Fig. 4 Structure of various catalysts

理领域显示出广阔的应用前景^[42-46]。1988 年 Schlatter 等^[47]首次报道,在釜式反应器中 400 、 6.9MPa 条件下的喹啉 HDN 反应中,Mo₂C 和 Mo₂N 的 HDN 活性与硫化 NiMo/Al₂O₃ 工业催化剂相当,尤其在原料中无硫时,其芳烃产物的选择性高,因此有较低的氢耗量;而在硫存在时催化剂仍有一定活性,但芳烃选择性降低,其原因可能与催化剂表面 MoS₂ 的形成有关。Choi 等^[48]比较了 Mo₂N 和硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂在 360 、常压条件下吡啶 HDN 活性,发现前者不但催化活性高而且对 C—N 键氢解选择性显著。Lee 等^[49]用 Mo₂N 催化喹啉 HDN 反应中也发现产物芳烃选择性高的现象。Stanczyk^[50]观察到在 MoN_xO_y 和 NbN_xO_y 催化剂上 1,2,3,4-四氢喹啉的 HDN 反应中,在 397 、4.5MPa 条件下反应仍可不经芳环饱和完成,两催化剂上产物丙基苯和丙基环己烷的摩尔比分别高达 1.4 和 2.3,这是硫化 NiMo/Al₂O₃ 催化剂所欠缺的。

Ramanathan 和 Oyama^[51]以喹啉 HDN 作模型反应考察了不同族的前过渡金属碳和氮化物的加氢精制性能,催化剂的 HDN 活性如下:第 族 > 第 族 > 第 族,其中仅 Mo₂C 的 HDN 活性优于硫化 NiMo/Al₂O₃ 工业催化剂。Furimsky^[43]将前文相关数据与金属碳氮化合物的生成热进行了关联,发现不同催化剂 HDN 活性随其生成热的降低而增加,两者对应性较好,如高活性的 Mo₂C、WC 和 Mo₂N 催化剂对应较低生成热,同时预测出 Fe、Ni 和 Co 的碳或氮化物也应有较高催化活性。这在 Milad 等人的实验中得到很好验证^[52]。除单金属的碳或氮化物外,许多双金属碳或氮化物也显示出优良的 HDN 性能^[53-57]。

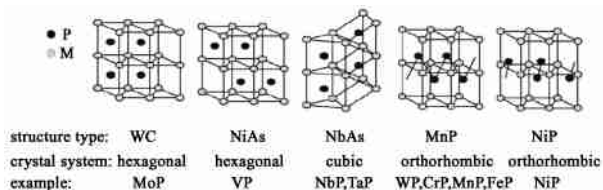
对于工业原料的 HDN 反应,金属碳或氮化物也取得了较好效果。Sajkowski 和 Oyama^[58]比较了 Mo₂N、Mo₂C/Al₂O₃ 两种新型催化剂和硫化 Mo/Al₂O₃、硫化 NiMo/Al₂O₃ 两种工业催化剂在 360 、 13.7MPa 反应条件下对两种煤基液体的 HDN 活性

(两原料中 N 在 4 000ppm 附近,而 S 分别为 120 和 800ppm),基于 CO 和 O₂ 化学吸附分别对新催化剂和工业催化剂的活性位测定,发现不同催化剂的 HDN 活性有如下顺序:Mo₂N > Mo₂C/Al₂O₃ > NiMo/Al₂O₃ > Mo/Al₂O₃,两种新催化剂的 HDN 本征活性约是工业 NiMo 硫化物催化剂的 3—5 倍,同时新催化剂上所得产品质量较优。在重减压瓦斯油的加氢精制中,与硫化 CoMo/Al₂O₃ 催化剂比较,负载及未负载的 Mo₂N 和 W₂N 催化剂显示出优良的 HDN 性能,但 HDS 活性一般^[59]。

过渡金属的碳或氮化物作为新一代加氢精制催化剂,已显示出特殊的优势。由于金属碳化物的制备相对复杂且容易导致表面积碳,因而金属氮化物的应用潜力更大。虽然金属碳或氮化物显示出一定的抗硫性,但仍无法与传统加氢精制催化剂相比。另外,金属碳或氮化物的制备方法多采用程序升温反应的方法,故较难实现大规模生产。

2.3 金属磷化物

金属磷化物由金属元素与磷化合而成,其中富金属(M/P > 1)和单磷化合物(M/P = 1)在催化中应用前景广阔。该类化合物物理和化学性质与金属碳或氮化物基本类似,但与后两者的结构显著不同,其根源在于磷的较大原子半径($R_P = 0.109\text{nm} > R_C = 0.071\text{nm} > R_N = 0.065\text{nm}$)^[60]。图 5 为过渡金属单磷化物的常见结构类型。总体上说,金属磷化物的晶体结构取决于磷周围金属原子形成的三角棱柱单元。MoP 和 VP 的结构类型分别为 WC 和 VP 型, NbP 和 TaP 同属 NbAs 型,第 B—B 族元素的单

图 5 过渡金属单磷化物的结构类型^[60]Fig. 5 Structural types of transition metal monophosphides^[60]

磷化物分别具有 MnP 和 NiP 型结构,两者可视为 NiAs 结构的扭曲变体, MnP 结构中磷原子以链式连接,而 NiP 中 P 原子则成对出现。值得注意的是,虽然金属磷化物和金属硫化物基本构造单元均为三角棱柱,但后者暴露较多饱和二维基面,而前者则拥有较多各向同性的球形晶体形貌,故磷化物潜在更多的配位不饱和位,从而改善催化活性。

近年研究发现,金属磷化物在加氢处理中具有相当的活性^[61-64]。1996 年 Robinson 等^[61]在考察磷对含 Ni(或 Co)催化剂在喹啉 HDN 反应中的促进作用时首次发现,在预处理或反应过程中催化剂上 Ni(或 Co)物种能够转化成 Ni_2P 或 Co_2P 活性相,正是该活性相对催化反应起着主导作用。Stinner 等^[64]考察了 MoP 催化剂在 370 °C、3MPa 条件下对邻丙基苯胺的 HDN 催化活性,发现 MoP 本征活性比硫化 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 高 6 倍,但产物选择性与硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相仿;随后对不同过渡金属磷化物(Co_2P 、 Ni_2P 、 MoP 、 WP 、 CoMoP 和 NiMoP)的 HDN 活性比较中又发现 MoP 本征活性最高,而 Co_2P 和 CoMoP 活性最差^[63]。

Wang 等^[65]考察了一系列 SiO_2 负载铁族磷化物的加氢精制活性,反应在 370 °C、3.1MPa、三相滴流床反应器中进行,结果如下:不同负载催化剂的 HDS 活性顺序是 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{CoP}/\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$,而 HDN 活性为 $\text{CoP}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{P}/\text{SiO}_2$;将 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 与工业硫化 $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比较,前者 HDS 活性较高(90 % vs. 76 %),但 HDN 活性低(14 % vs. 38 %)。随后 Oyama 等^[66]在同样条件下研究了 P 含量对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂加氢精制活性的影响,结果表明:P 含量对催化剂的活性和稳定性影响显著,初始 Ni/P 为 1/2(反应后实际 Ni/P 1/0.57)时,催化剂活性最佳,HDS 稳态转化率 100 %,HDN 转化率 81 %;同样条件下硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上对应转化率分别是 76 %和 38 %,在 90h 内活性最佳的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 HDS 活性不变而 HDN 活性略有下降。Zuzaniuk 和 Prins^[67]评价了 SiO_2 负载系列过渡金属磷化物($\text{Co}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 、 MoP/SiO_2 、 WP/SiO_2 、 $\text{CoMoP}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{NiMoP}/\text{SiO}_2$)在 370 °C、3MPa 条件下对邻甲基苯胺的 HDN 性能,所有磷化物都具有催化活性,其中 MoP/SiO_2 活性最高,而 Co、Ni 添加对 Mo 基催化剂无促进作用,原料有 H_2S 存在时因其与反应物的竞争吸附会降低催化活性。赵天波等^[68-70]分别考察了 MoP 、 $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及添加 Co(Ni)的 $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的加氢精制性能,结果如下:(1)未负载型 MoP 催化剂对吡啶 HDN 活性最好,而 HDS 和 HYD 活性较差;(2)对于机械混合和浸渍法制备的不同 $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,两者都有较好催化性能,而且载体加入时间越早催化活性越高;(3)对于添加 Co 和 Ni 的 $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,Co 的加入比 Ni 好。

对于加氢处理的瓦斯油(芳烃含量为 27 %,而

硫、氮分别为 440ppm 和 8ppm), $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 仍表现出较大优势,在 320 °C、3.9MPa 条件下与硫化 $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(Ketjenfine756)比较,两催化剂的 HDS 转化率分别为 85 %和 80 %,而脱芳转化率分别是 0.7 %和 1.1 %。磷化物催化剂具有优良的活性、选择性和稳定性^[71]。

金属磷化物在加氢处理方面具有较大潜力,在特定条件下,能够改善加氢精制性能,改变产品选择性,降低氢耗。但金属磷化物的表面积很小,而且制备特定晶相的磷化物催化剂较为困难。有关磷化物催化剂的合成、性质及催化性能方面的诸多研究仍需全面加强。

3 HDN 催化剂上活性中心的本质

3.1 硫化物催化剂上活性中心

对于金属硫化物加氢精制催化剂,一般认为位于 Co(Ni)MoS 和 MoS_2 边角位的硫空位在催化反应中起关键作用^[72,73]。对于 Co 或 Ni 引入硫化钼催化剂所导致的高活性,现多归因于 Co—Mo—S 相(或 Ni—Mo—S 相)的形成^[74-76]。对于硫化 $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,Co—Mo—S 相模型是一非常重要的结构模型,其基本构造单元是类 MoS_2 晶体,Co 助剂原子位于层状 MoS_2 结构边缘^[77,78]。根据处理条件不同,Co—Mo—S 相可分两类:Ⅰ型 Co—Mo—S 相通过 Mo—O—Al 键与 Al_2O_3 相互作用较强,由低温硫化制得;Ⅱ型 Co—Mo—S 相与 Al_2O_3 作用较弱,是高温硫化的结果。与Ⅰ型相比,Ⅱ型具有较高的 HDS 和 HDN 活性^[79,80]。在实际催化剂中助剂原子不可能完全以 Co(Ni)—Mo—S 形式存在,如其它 Co 物种有 Co_9S_8 晶粒和 Co 离子,而其它的 Ni 物种是 Ni_3S_2 和 Ni 离子^[81]。图 6 显示了硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可能存在的 Ni 物种及其分布,Ni—Mo—S 和 Ni_3S_2 在载体表面,而 Ni^{2+} 存在于载体内部。对于 Co(Ni)—Mo—S 相结构而言,随硫化还原条件的不同,助剂原

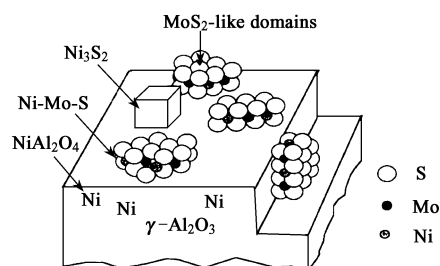


图 6 硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Ni 的 3 种存在形式

Fig. 6 Three forms of nickel in sulfided $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst

子的位置及对硫的亲性会发生明显变化^[82]。

由于芳香氮杂环化合物一般经加氢和 C—N 氢解两步才能脱氮,结合其在硫化物催化剂上的反应特征,许多研究者认为在催化剂表面存在两类活性中心^[83—86]。两类活性中心相互转化的示意图参见图 7。

类活性位是与钼原子连接的硫空位(或称 CUS 位),它是加氢反应的活性中心;类活性位属于 Brønsted 酸位,是氢解反应的活性位。硫空位()在 H₂S 的吸附和解离情况下可以转化为质子位(H⁺)和巯基,而 H₂S 的脱附又会使硫空位重新恢复。

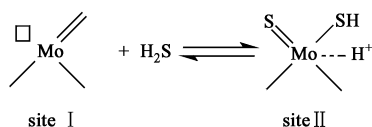


图 7 加氢和氢解活性位的相互转化

Fig. 7 Interconversion of hydrogenation and hydrogenolysis sites

Jian 和 Prins^[87]将 NiMo(P)/Al₂O₃ 催化剂表面上加氢和氢解活性位细分为 4 类,分别对苯环加氢、烯烃加氢、C(sp³)—N 断裂和 C(sp²)—N 断裂起主要作用。动力学分析表明,在 Co(Ni)Mo/Al₂O₃ 催化剂上吡啶的 HDN 反应,3 类活性中心存在时对实验结果有较好的模拟^[88]。不管怎样,在传统金属硫化物催化剂表面存在多种活性中心,不同活性位间的协同作用,对于 HDN 反应的高效进行尤其重要。

3.2 金属碳或氮化物上可能的活性位

由于金属碳或氮化物尚处于初级研究阶段,对其活性位本质认识远不及金属硫化物催化剂深刻。虽然金属碳或氮化物具有类似第Ⅷ族金属的性质,但其与金属仍有较大区别,在金属碳或氮化物中可能的成键类型有金属、共价和离子键 3 种^[89]。既然硫化物和金属碳或氮化物都具有加氢精制性质,容易联想这些催化剂上活性位也有一定类似性。

Schwartz 等^[90]用乙胺作探针发现在 Mo₂C、NbC 和 NbMo₂—O—C 上存在的酸性位能够使乙胺质子化,进而断言金属碳化物与金属硫化物脱氮机理类似。Keller 等^[91]以甲基丁炔醇转化作探针反应,表征了金属氮化物的表面酸性,结果表明,催化剂表面 Brønsted 酸位和 Lewis 酸位并存。金属碳或氮化物上酸性位可以由催化剂的不完全还原、金属向非金属的电荷转移或反应时 H₂S 的吸附分解引起。Miga 等^[92]根据 MoO_xN_y 在吡啶 HDN 中的反应行为,提出早期过渡金属氮氧化物具有双功能催化剂特性,

MoO_xN_y 催化剂上可能活性位的分布情况如图 8 所示,催化剂表面上的主要活性位有:酸性位、金属位、金属-酸性双重位和 Mo 空位。

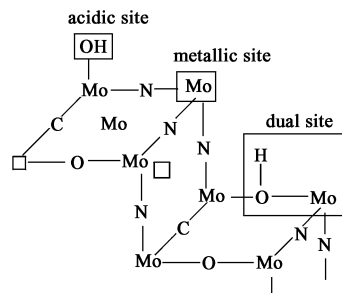


图 8 MoO_xN_y 表面的酸性位、金属位和双重位

Fig. 8 Acidic site (OH group), metallic site (Mo) and dual site model for MoO_xN_y catalyst

Nagai 等^[93]研究了氮化钼催化剂上不同 Mo 物种在吡啶 HDN 中的作用,发现 —Mo₂N 和 —Mo₂N_{0.78} 晶相对 C—N 键氢解最为有利,而金属 Mo 位具有最高加氢活性,MoO₂ 对氢解和加氢无作用,因此 C—N 氢解最可能发生在氮化钼颗粒的缺氮中心,而加氢则发生在 Mo 金属颗粒表面边缘位。最近 Nagai 等^[94]用分形方法进一步证实了加氢活性位和 C—N 氢解活性位的差异。Choi 等^[95]认为氮化钼的 HDN 活性与颗粒尺寸及颗粒边界长度等有关,在催化剂表面至少存在两类 HDN 活性位,普通活性位在氮化物颗粒表面,而高活性位处于氮化钼颗粒边缘,由于氮化钼颗粒尺寸有显著影响,因而该催化剂上 HDN 反应具有结构敏感性。

由于催化剂表面组成、物相结构及晶体形貌的差异,在金属碳或氮化物上可能存在酸性位、金属位、CUS 位等多种活性中心,从而导致其催化行为的多样性。如何发挥不同活性位之间的协同作用,以使 HDN 活性最佳,有待于进一步的研究和验证。

3.3 金属磷化物上可能的活性位

对金属磷化物在加氢处理方面的研究迟于金属碳或氮化物,因而对其活性位的认识也仅是初步的。和金属碳或氮化物类似,金属磷化物中可能的成键方式也有金属、共价和离子键三种^[95,96]。

对于不同的磷化物催化剂,研究发现 MoP^[63,67,98]、WP^[99]和 Ni₂P^[100]晶相催化剂 HDN 活性较好。Wu 等^[101]用 CO 吸附红外光谱对 MoP/SiO₂ 催化剂表面活性位进行了表征,结果表明新鲜催化剂表面 Mo 物种以 CUS Mo⁺ (0 < 2) 为主,因而催化剂的加氢性能与此类物种密切相关。高活性 MoP/

Al_2O_3 催化剂的 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 分析表明,虽然负载催化剂表面仍保留了体相磷化物的 $\text{Mo}-\text{P}$ 键特征,但表面磷化钼物种高度分散, Mo 原子因通过 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Al}$ 键与载体相互作用而轻微氧化,并伴有磷配位数的降低,这说明负载催化剂与体相 MoP 的结构仍有较大差异^[98]。

Clark 等^[102] 用红外光谱和乙胺的程序升温反应表明,吸附在磷化物表面的乙胺分子可以以乙胺离子形式存在。据此推理,在戊胺类化合物的脱氮反应中也会有烷基铵离子中间体形成。最近 Oyama 和 Lee^[103] 通过红外光谱也发现,吸附在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂表面酸性位上的 2-甲基哌啶能够形成哌啶离子,该酸性 $\text{O}-\text{H}$ 通过 P 原子连接在 Ni_2P 表面,其中 O 原子最可能由磷酸盐的不完全还原产生。

金属磷化物表面的金属位、CUS 位和酸性位等都会对催化剂的 HDN 活性产生重要影响,但关于活性位的成因及其对催化反应的作用机制尚需更深入的研究来阐明。

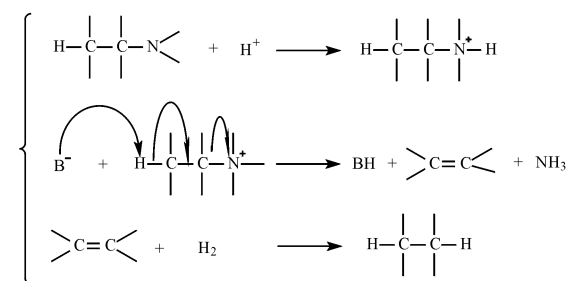
4 C—N 断裂的反应机理

在有机氮化物的 HDN 反应中,可能涉及的反应主要包括以下 3 类:(1)氮杂环的加氢;(2)芳环的加氢;(3) $\text{C}-\text{N}$ 键的氢解。根据含氮化合物的类型差异,反应可以包含以上 (1) —(3) 三类,其中 (3) 类反应是脱氮过程的必要步骤,因此,探讨 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂的方式及相关机理对整个 HDN 反应至关重要^[104]。

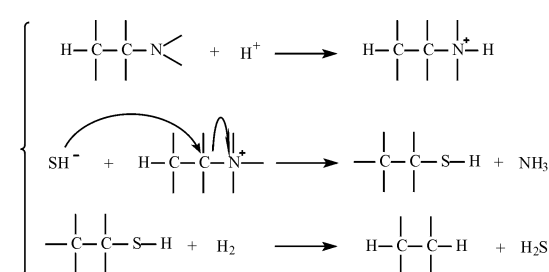
在胺类化合物中,由于胺基属于很弱的离去基团, $\text{C}-\text{N}$ 键较难通过消除或取代断裂,通常脱胺反应应用 Hofmann 降解机理来解释^[105]。1979 年 Nelson 和 Levy^[106] 最先提出在脂肪胺 HDN 反应中 Hofmann 类型消除和亲核取代机理并存。 $\text{C}-\text{N}$ 断裂的初始步骤为胺基质子化形成季铵离子化合物,然后 $\text{C}-\text{N}$ 键的断裂可经以下两种途径进行: $-\text{H}$ 消除 (E2),同时生成烯烃 (图 9a);亲核取代 ($\text{S}_\text{N}2$),用巯基取代 $-\text{C}$ 原子上胺基,形成烷基硫醇 (图 9b)^[107]。在实际 HDN 反应中,图 9a 中形成的烯烃化合物易于加氢,而图 9b 中的硫醇通过 $\text{C}-\text{S}$ 键氢解则转化成烃类。E2 和 $\text{S}_\text{N}2$ 的主要差别在于 E2 机理需要 $-\text{C}-$ 、 $-\text{C}$ 同时 sp^3 杂化而 $\text{S}_\text{N}2$ 中仅需 $-\text{C}$ sp^3 杂化。根据有机氮化物及碱分子 (或亲核试剂) 的本性差异,单分子的 E1 和 $\text{S}_\text{N}1$ 机理也可能发生 (图 9c 和 9d),单分子机理与双分子机理的主要差别在于,前者在消除和亲核取代发生前要有碳正离子的生成^[108]。反应中

所需要的碱分子或亲核试剂可以由 H_2S 和胺等提供。

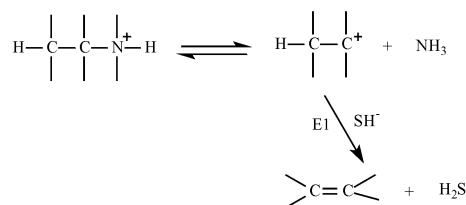
a. E2 mechanism



b. $\text{S}_\text{N}2$ mechanism



c. E1 mechanism



d. $\text{S}_\text{N}1$ mechanism

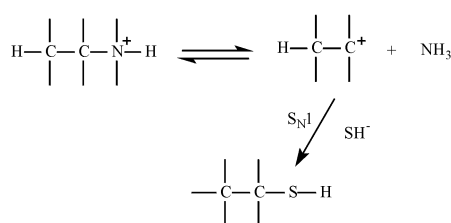


图 9 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂的最可能机理

Fig. 9 Probable mechanism of $\text{C}-\text{N}$ bond cleavage

近年来许多研究者对 $\text{C}-\text{N}$ 断裂的可能机理提出了各自的认识或观点。Portefaix 等^[107] 发现,在硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,250 、2MPa 条件下,当反应物从新戊胺 戊胺 叔戊胺变化时,脱氮速率增加,这与胺化合物中 $-\text{H}$ 原子数目的增加有较好对应关系,从而认为脂肪胺中 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂主要以 Hofmann 消除方式进行。1991 年 Vivier 等^[109] 首次证实 $\text{C}-\text{N}$ 键断裂能够以亲核取代方式进行,在硫化 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上,350 、7MPa 条件下,1,2,3,4-

四氢异喹啉 HDN 的主要产物为乙基甲苯,而甲基乙基环己烷很少,说明在该条件下 C—N 键断裂的主要机理为亲核取代;同时随 -C 原子取代程度的不同, C—N 键断裂机理可能从 S_N2 变到 S_N1 或 Hofmann 消除。Cattenot 等^[107]观察到,在 4 种不同的过渡金属硫化物 NbS_3 、 MoS_2 、 RuS_2 和 Rh_2S_3 上,对于一系列

和 位上碳数不同的不同结构胺类分子的 HDN 反应, C—N 键的断裂方式取决于氮化物结构类型和硫化物的本性。由于 NbS_3 的较高酸性使其最适合消除反应,而 Rh_2S_3 上主要适合取代而不是消除,其余硫化物介于两者之间,同时在特定催化剂上含氮分子的结构类型对其转化的基本步骤有较强影响。最近 Zhao 等^[110]研究了正己胺类化合物在硫化 $NiMo/Al_2O_3$ 上消除和亲核取代对 HDN 的贡献,发现初始烯烃选择性很低,仅占正烷基胺转化率的很小部分,由于胺 HDN 中的烯烃/烷烃比值与胺存在下戊硫醇 HDS 过程中的对应比值几乎相等,进而推测己胺 HDN 中大多数己烯源于己硫醇,所以 H_2S 对胺的亲核取代形成烷基硫醇为正己基胺的主要 HDN 反应。除金属硫化物外,在金属碳化物、金属氮化物和金属磷化物上也分别发现 C—N 键可以通过 -消除进行^[90,102,111]。

除上述的消除和取代机理外,也有人试图用金属有机化学的观点对 C—N 键断裂机制给予解释。基于表面金属与有机氮化物的相互作用, Laine^[112]认为对饱和的氮杂环化合物中 C—N 键断裂起关键作用的是金属原子或其离子而不是酸性位,并提出了金属参与的 C—N 键断裂机理。哌啶 C—N 键断裂方式如图 10 所示。在哌啶 HDN 过程中, C—N 键可以通过 (a) 和 (b) 两条途径打开: (a) 途径通过金属氮杂环丙烷中间体生成环状烷基金属物种,而后加氢开环; (b) 途径经由亚胺络合物中间体形成金属卡宾物种,然后加氢开环。

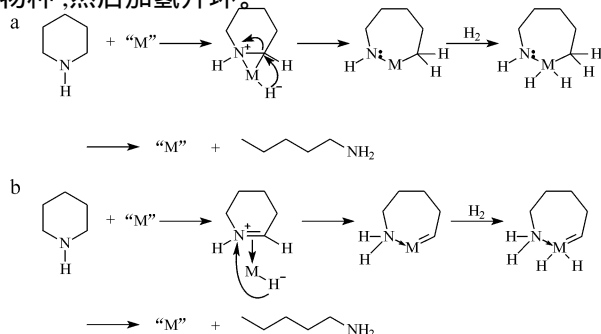


图 10 金属参与的 C—N 键断裂机理

Fig. 10 Metal mediated C—N bond scission mechanism

总之,受催化剂的本性、反应物种及反应条件的影响, HDN 过程中 C—N 键的断裂机理具有多样性,但总体上, C—N 键的断裂方式主要包括消除 (E1 和 E2) 和取代 (S_N1 和 S_N2) 两大类型,其中又可以细分为单分子或双分子机理两种。金属参与的 C—N 键断裂机理是基于均相催化的研究而提出,用之解释多相催化中的相关问题较为少见。

5 油品中氮化物 HDN 的反应网络

考虑到氮杂环化合物在油品及某些液体燃料中所占比例较大,而苯胺类化合物是其处理过程中的主要中间成分,因而此部分主要讨论苯胺及氮杂环化合物的反应网络。由于金属硫化物催化剂在实际反应中的重要性,这里涉及的反应路径主要针对硫化物加氢精制催化剂,当然所提及的 HDN 反应网络对于其它类型催化剂也有借鉴价值。

5.1 苯胺的 HDN 反应

由于苯胺中胺基与芳环相连,其 C—N 键受苯环共轭效应影响较为稳定,因而苯胺脱氮主要通过芳环的预先饱和进行^[113]。苯胺的 HDN 反应网络如图 11 所示。首先苯胺缓慢加氢为环己基胺活性中间体,然后通过消除机理快速脱氨,形成环己烯,它可以加(脱)氢而生成环己烷(苯)。同样由于苯比苯胺吸附弱,在后者存在下苯加氢的可能性很小,所以在典型加氢精制条件下反应产物以环己烷为主。此外,确有少量的胺直接转化为苯和氨,这已得到相关实验的证实^[114—116]。

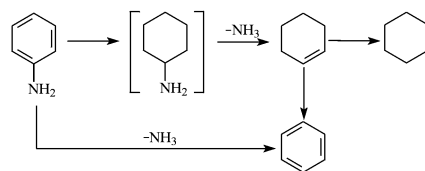


图 11 苯胺 HDN 反应网络

Fig. 11 Reaction pathways for aniline HDN

5.2 六元氮杂环的 HDN 反应

大多数 HDN 的模型反应采用六元氮杂环类化合物,其中又以吡啶和喹啉最为常见。吡啶 HDN 的反应网络如图 12 所示。由于吡啶环的芳香特性,其 C—N 键难于断裂,因而吡啶 HDN 的首要步骤为吡啶加氢成哌啶,然后是哌啶开环及脂肪胺中 C—N 键的断裂^[117—119]。在大多数反应条件下,反应第一步加氢和第二步开环都较慢,而后继步骤较快。反应第二步的开环和第四步的除氮可以通过消除进

行,同时产生烯烃中间体。在实际产物中已发现戊胺消除产物戊烯的存在,但哌啶开环产物 5-胺基戊烯未发现,可能是其在反应条件下极易加氢,同时在较高 H_2S 分压下,发现有硫代环烷烃的形成,表明有可能发生部分取代反应^[120,121]。值得注意的是,在吡啶和哌啶 HDN 过程中,会有少量 *N*-戊基哌啶等副产物的形成,尤其在中间产物哌啶及戊胺的浓度较大和反应温度较低时,该化合物由哌啶和戊胺或哌啶之间的歧化反应导致^[6,84,122]。

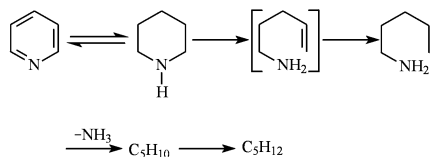


图 12 吡啶 HDN 反应网络

Fig. 12 Reaction pathways for pyridine HDN

喹啉同时含有苯环和吡啶环,可视为吡啶的苯并同系物,但是两者的 HDN 机理却不尽一致^[123,124]。喹啉 HDN 的反应网络如图 13 所示。喹啉(Q)脱氮大体上可以归纳为两条路径:其一是 1,2,3,4-四氢喹啉(THQ-1) 邻丙基苯胺(OPA);其二是十氢喹啉(DHQ) 邻丙基环己基胺(OPCHA)。首先喹啉加氢,可以形成 THQ-1 或 5,6,7,8-四氢喹啉(THQ-5),但由于喹啉中吡啶环较苯环的较低芳香性故吡啶环易于加氢,因而加氢主要以 Q → THQ-1 为主^[122]。在第一条反应路径中,THQ-1 经高活性邻丙基苯胺中间体开环加氢成邻丙基苯胺(OPA);然后 OPA 可以直接脱氮形成丙苯或其苯环加氢为邻丙基环己基胺(OPCHA)。但在喹啉类型分子(Q、THQ、DHQ)存在时其反应性明显受抑制,因而喹啉 HDN 主要依赖后一路径^[125]。计算表明,在 NiMo(P)/Al₂O₃ 催化剂上 370 °C、3MPa 和 6.5kPa H_2S 条件下大约 40 % 的喹啉 HDN 通过 THQ1 → OPA 路线进行^[124]。在第二条路径中,饱和中间体 DHQ 经开环消除形成邻丙基苯

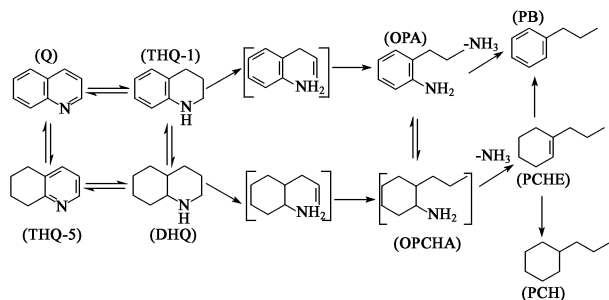


图 13 喹啉 HDN 反应网络

Fig. 13 Reaction pathways for quinoline HDN

环己基胺活性中间体,然后快速加氢为 OPCHA。由于该化合物的较高反应性使其很快脱氮产生丙基环己烯(PCHE),然后加(脱)氢为丙基环己烷(丙苯),但产物以前者为主。

5.3 五元环的 HDN 反应

因五元氮杂环化合物的溶解性及稳定性较差,所以其 HDN 方面的实验研究相对滞后,但在吡咯和呋喃 HDN 方面仍有一定的研究。

吡咯与喹啉类似,同时具有氮杂环和芳环,但五元氮杂环芳香性较六元氮杂环弱,故吡咯氮杂环较喹啉氮杂环容易加氢。与喹啉 HDN 类似,吡咯 HDN 可以经由邻乙基苯胺(OEA)和八氢吡咯(OHIN)两条路径进行脱氮^[126-128];但是与喹啉 HDN 不同的是,在吡咯 HDN 中 OEA 的路径显得尤为重要^[129,130]。图 14 为吡咯 HDN 的反应网络示意图。首先吡咯(IND)快速加氢为 2,3-二氢吡咯(HIN),随后反应按两条路径进行:其一为 HIN 开环生成 OEA,经二氢邻乙基苯胺(DHOEA)活性中间体脱氮形成最终产物乙苯或者加氢成邻乙基环己基胺(OECHA)中间体,显然后者的形成更有利;第二条路径为 HIN 继续加氢为 OHIN,而后经 OECHA 活性中间体开环为 OECHA,消除脱氮成乙基环己烯(ECHE),最后加氢为乙基环己烷(ECH)。已经发现,在典型加氢精制条件下 ECHE 脱氢为乙苯的可能性甚微,因而乙苯主要通过 OEA 得到。与喹啉 HDN 不同的是,开环中间产物 OEA 仍有相当的反应性,可能的原因是不同反应物的碱性差异,如 HIN 比 IND 的较强碱性使之在催化剂活性位易于吸附;同时 OECHA → ECH 转化可以通过 H_2S 的亲核取代进行。

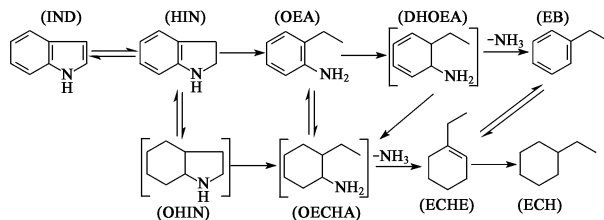


图 14 吡咯 HDN 反应网络

Fig. 14 Reaction pathways for indole HDN

呋喃类氮化物是油品中较难处理的化合物:一方面是该分子本身的结构复杂性,另一方面在于实际油品中与碱性氮杂环化合物之间的竞争反应。图 15 是呋喃 HDN 的反应网络^[131,132]。受空间阻碍效应影响,呋喃(CARB)的苯环优先加氢成 1,2,3,4-四氢呋喃(THCARB),其继续加氢为六氢呋喃(HHCARB)。该化合物可以开环或加氢分别形成邻

环己基苯胺 (OCHAN) 和全氢咔唑 (PHCARB), 其中 OCHAN 主要通过其苯环加氢中间体邻环己基环己基胺 (OCHCHA) 快速除氮生成产物双环己烷 (BCH), 而 PHCARB 则直接脱氮为 BCH。由于 BCH 的较高反应性, 其可以进一步生成己基环己烷和 -乙基双环 (4,4,0) 癸烷。

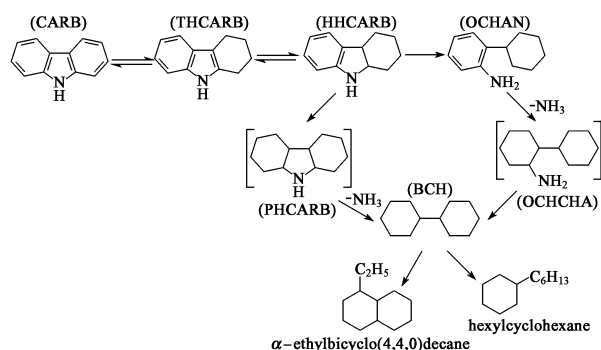


图 15 咔唑 HDN 反应网络

Fig. 15 Reaction pathways for carbazole HDN

6 结语和展望

新的环保法规限制及对油品品质的需求要求油品清洁、稳定和高效燃烧。面临当今能源紧缺的严峻形势, 虽然新能源如核能、氢能、燃料电池、生物燃料等不断发展, 但传统的化石燃料依然占据非常重要的地位。因而积极开发和利用好现有的各种化石燃料如石油、煤基液体和页岩油等仍是当务之急。同时面临重质和劣质油料加工的必然趋势, HDN 正在成为油品精制的重要环节之一。

对于传统的金属硫化物催化剂, 虽然其抗硫性好, 但是 HDN 活性不高, 反应须在较苛刻的操作条件下进行, 而且氢耗量大。通过添加非金属元素、改变载体成分或引入贵金属组分可以显著提高催化剂的 HDN 活性。对于载体来讲, 复合氧化物载体可能更具实用价值。

欲从根本上提高 HDN 活性, 还需从新催化剂创制方面入手。过渡金属碳或氮化物甚至磷化物作为新型加氢精制催化剂, 有很大发展空间, 其最可能作为贵金属或金属硫化物催化剂的替代品, 用于深度加氢精制过程。该类催化剂可以显著降低氢耗量, 改变产物选择性, 但其耐硫性及稳定性尚需完善。

对于不同的催化剂体系, 不管是传统的还是新型的, 均需要切实加深有关催化作用本质方面的基础理解。同时由于芳烃氮杂环化合物的脱氮反应本身较为复杂, 需要经过加(脱)氢、消除、取代多个反

应步骤才会最终将氮除去, 期间还有其它竞争反应, 因而也要强化 HDN(尤其 C—N 键断裂)机理的根本认识。这样才会获得优化催化剂设计或改进方案, 使催化剂表面不同活性位发挥最佳协同作用, 使脱氮反应高效进行。

参 考 文 献

- [1] Greening P. Topics Catal., 2001, 16(1/4): 5—13
- [2] 李大东 (Li D D), 蒋福康 (Jiang F K). 中国工程科学 (Chinese Engineering Science), 2003, 5(3): 6—14
- [3] Kasztelan S, des Courieres T, Breyse M. Catal. Today, 1991, 10(4): 433—445
- [4] Ho T C. Catal. Rev. Sci. Eng., 1988, 30(1): 117—160
- [5] Katzer J R, Sivasubramanian R. Catal. Rev. Sci. Eng., 1979, 20(2): 155—208
- [6] Schulz H, Schon M, Rahman N M. Stud. Surf. Sci. Catal., 1986, 27: 201—256
- [7] Montgomery D P. ACS Prep. Div. Petrol. Chem., 1968, 13(2): F58—F70
- [8] Buchanan M V. Anal. Chem., 1982, 54(3): 570—574
- [9] Topsøe H, Clausen B S, Massoth F E. Hydrotreating Catalysis in Catalysis—Science and Technology (eds. Anderson J R, Boudart M). Berlin: Springer-Verlag, 1996
- [10] Weber T, Prins R, van Santen R A. Transitional Metal Sulphides: Chemistry and Catalysis, Dordrecht: Kluwer, 1998
- [11] Furimsky E. Appl. Catal. A, 1998, 171(2): 177—206
- [12] Sun M, Nicosia D, Prins R. Catal. Today, 2003, 86(1/4): 173—189
- [13] Lewandowski M, Sarbak Z. Appl. Catal. A, 1997, 156(2): 181—192
- [14] López A A, Fierro J L G, Benítez A, et al. Appl. Catal. A, 1996, 144(1/2): 343—364
- [15] 曲良龙 (Qu L L), 建谋 (Jian M), 石亚华 (Shi Y H) 等. 催化学报 (Chinese Journal of Catalysis), 1998, 19(6): 608—609
- [16] Lewis J M, Kydd R A, Boorman P M, et al. Appl. Catal. A, 1992, 84(2): 103—121
- [17] Gshiti K, Lannibello A, Marengo S, et al. Appl. Catal., 1984, 12(3): 381—393
- [18] Lewandowski M, Sarbak Z. Fuel, 2000, 79(5): 487—495
- [19] Ferdous D, Dalai A K, Adjaye J. Appl. Catal. A, 2004, 260(2): 153—162
- [20] Fitz C W J, Rase H F. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1983, 22(1): 40—44
- [21] Eijsbouts S, van Gestel J N M, van Veen J A R, et al. J. Catal., 1991, 131(2): 412—432
- [22] Liu C, Yu Y, Zhao H. Fuel Process. Technol., 2005, 86(4): 449—460
- [23] Breyse M, Portefaix J L, Vrinat M. Catal. Today, 1991, 10(4): 489—505
- [24] Louwers S P A, Prins P. J. Catal., 1993, 139(2): 525—539
- [25] Boorman P M, Chong K. Energy Fuels, 1992, 6(3): 300—307

- [26] Drahoradova A, Vit Z, Zdrzil M. *Fuel*, 1992, 71(4): 455—458
- [27] Topsøe H, Clausen B S, Topsøe N Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1986, 25(1): 25—36
- [28] Borque M, Lopez-Agudo A, Olguin E, et al. *Appl. Catal. A*, 1999, 180(1/2): 53—61
- [29] 李伟 (Li W), 戴文新 (Dai W X), 关乃佳 (Guan N J) 等. *燃料化学学报 (Journal of Fuel Chemistry and Technology)*, 2000, 28(4): 352—355
- [30] Rayo P, Ancheyta J, Ramirez J, et al. *J. Catal.*, 2004, 98(1/2): 171—179
- [31] Satterfield C N. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd ed. NY: McGraw-Hill, 1991. 339—418
- [32] Minderhoud J K, van Veen J A R. *Fuel Process. Technol.*, 1993, 35(1/2): 87—110
- [33] Harvey T G, Matheson T W. *J. Catal.*, 1986, 101(2): 253—261
- [34] Kougionas V, Cattenot M, Zotin J L, et al. *Appl. Catal. A*, 1995, 124(1): 153—164
- [35] Eijsbouts S, de Beer V H J, Prins R. *J. Catal.*, 1991, 127(2): 619—630
- [36] Ledoux M J, Djellouli B. *J. Catal.*, 1989, 115(1): 580—590
- [37] Vit Z, Zdrzil M. *J. Catal.*, 1989, 119(1): 1—7
- [38] Vit Z, Cinibulk J, Gulkova D. *Appl. Catal. A*, 2004, 272(1/2): 99—107
- [39] Hirschon A S, Wilson R B, Laine R M. *Appl. Catal.*, 1987, 34(1/2): 311—316
- [40] Hirschon A S, Laine R M, Wilson R B. *ACS. Prep. Div. Petrol. Chem.*, 1987, 32(1/2): 268—270
- [41] Sajkowski D J, Oyama S T. *ACS Prep. Div. Petrol. Chem.*, 1990, 35(2): 233—236
- [42] Oyama S T. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. London: Blackie Academic and Professional, 1996
- [43] Furimsky F. *Appl. Catal. A*, 2003, 240(1/2): 1—28
- [44] Dolce G M, Savage P E, Thompson L T. *Energy Fuels*, 1997, 11(3): 668—675
- [45] Volpe L, Boudart M. *J. Solid State Chem.*, 1985, 59(3): 332—356
- [46] 朱权力 (Zhu Q L), 杨建 (Yang J), 季生富 (Ji S F) 等. *化学进展 (Progress in Chemistry)*, 2004, 16(3): 382—385
- [47] Schlatter J C, Oyama S T, Metcalfe J E, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27(9): 1648—1651
- [48] Choi J G, Brenner J R, Colling C W, et al. *Catal. Today*, 1992, 15(2): 201—222
- [49] Lee K S, Abe H, Reimer J A, et al. *J. Catal.*, 1993, 139(1): 34—40
- [50] Stanczyk K, Kim H S, Sayag C, et al. *Catal. Lett.*, 1998, 53(1/2): 59—64
- [51] Ramanathan S, Oyama S T. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(44): 16365—16372
- [52] Milad I K, Smith K J, Wong P C, et al. *Catal. Lett.*, 1998, 52(1/2): 113—119
- [53] Ramanathan S, Yu C C, Oyama S T. *J. Catal.*, 1998, 173(1): 10—16
- [54] Oyama S T, Yu C C, Ramanathan S. *J. Catal.*, 1999, 184(2): 535—549
- [55] Schwartz V, Oyama S T, Chen J G, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(37): 8800—8806
- [56] Wang Y, Li W, Zhang M, et al. *Appl. Catal. A*, 2001, 215(1/2): 39—45
- [57] Al-Megren H A, Xiao T, Gonzalez-Cortes S L, et al. *J. Mol. Catal. A*, 2005, 225(2): 143—148
- [58] Sajkowski D J, Oyama S T. *Appl. Catal. A*, 1996, 134(2): 339—349
- [59] Melo-Banda J A, Dominguez J M, Sandoval-Robles G. *Catal. Today*, 2001, 65(2/4): 279—294
- [60] Oyama S T. *J. Catal.*, 2003, 216(1/2): 343—352
- [61] Robinson W R A M, van Gestel J N M, Koranyi T, et al. *J. Catal.*, 1996, 161(2): 539—550
- [62] Li W, Dhandapani B, Oyama S T. *Chem. Lett.*, 1998, 3: 207—208
- [63] Stinner C, Prins R, Weber T. *J. Catal.*, 2000, 191(2): 438—444
- [64] Stinner C, Prins R, Weber T. *J. Catal.*, 2001, 202(1): 187—194
- [65] Wang X, Clark P, Oyama S T. *J. Catal.*, 2002, 208(2): 321—331
- [66] Oyama S T, Wang X, Lee Y K, et al. *J. Catal.*, 2002, 210(1): 207—217
- [67] Zuzaniuk V, Prins R. *J. Catal.*, 2003, 219(1): 85—96
- [68] 赵天波 (Zhao T B), 李凤艳 (Li F Y), 李翠清 (Li C Q) 等. *石油炼制与化工 (Petroleum Processing and Petrochemicals)*, 2003, 34(1): 38—41
- [69] 赵天波 (Zhao T B), 赵志芳 (Zhao Z F), 李凤艳 (Li F Y) 等. *石油化工 (Petrochemical Technology)*, 2004, 33(10): 925—927
- [70] 赵志芳 (Zhao Z F), 李凤艳 (Li F Y), 赵天波 (Zhao T B) 等. *石油炼制与化工 (Petroleum Processing and Petrochemicals)*, 2004, 35(5): 12—14
- [71] Oyama S T, Wang X, Requejo F G, et al. *J. Catal.*, 2002, 209(1): 1—5
- [72] Clausen B S, Niemann W, Zeuthen P, et al. *ACS Prep. Div. Petrol. Chem.*, 1990, 35(2): 208—210
- [73] 倪月琴 (Ni Y Q), 臧璟龄 (Zang J L), 张吉仁 (Zhang J R). *催化学报 (Chinese Journal of Catalysis)*, 1991, 12(1): 14—19
- [74] Wivel C, Candia R, Clausen B S, et al. *J. Catal.*, 1981, 68(2): 453—463
- [75] Topsøe H, Candia R, Topsøe N, et al. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, 93(8/9): 783—806
- [76] Louwers L P A, Prins R. *J. Catal.*, 1992, 133(1): 94—111
- [77] Topsøe H, Clausen B S, Candia R, et al. *J. Catal.*, 1981, 68(2): 433—452
- [78] Prins R, de Beer V H J, Somorjai G A. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1989, 31(1/2): 1—41

- [79] Candia R, Sorensen O, Villadsen J, et al. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1984, 93(8/9): 763—773
- [80] Van Veen J A R, Colijn H A, Hendriks P A J M, et al. *Fuel Process. Technol.*, 1993, 35(1/2): 137—157
- [81] Prins R. *Polyhedron*, 1997, 16(18): 3235—3246
- [82] Schweight H, Raybaud P, Toulhoat H. *J. Catal.*, 2002, 212(1): 33—38
- [83] Zhang L, Karakas G, Ozkan U S. *J. Catal.*, 1998, 178(2): 457—465
- [84] George C H, John B B, Joshua S D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31(11): 2503—2516
- [85] Moreau C, Aubert C, Durand R, et al. *Catal. Today*, 1988, 4(1): 117—131
- [86] Yang S H, Satterfield C N. *J. Catal.*, 1983, 81(1): 168—178
- [87] Jian M, Prins R. *Catal. Lett.*, 1998, 50(1/2): 9—13
- [88] Kim S C, Massoth F E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39(6): 1705—1712
- [89] Chen J G. *Chem. Rev.*, 1996, 96(4): 1477—1498
- [90] Schwartz V, da Silva V T, Oyama S T. *J. Mol. Catal. A*, 2000, 163(1/2): 251—268
- [91] Keller V, Lauron-Pernot H, Djega-Mariadassou G. *J. Mol. Catal. A*, 2002, 188(1/2): 163—172
- [92] Miga K, Stanczyk K, Sayag C, et al. *J. Catal.*, 1999, 183(1): 63—68
- [93] Nagai M, Goto Y, Miyata A, et al. *J. Catal.*, 1999, 182(2): 292—301
- [94] Nagai M, Yamamoto Y, Aono R. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 241(1/3): 257—263
- [95] Choi J G, Brenner J R, Colling C W, et al. *Catal. Today*, 1992, 15(2): 201—222
- [96] 张青莲 (Zhang J Q). *无机化学丛书 (Inorganic Chemistry Series)*. 北京: 科学出版社 (Beijing: Science Press), 1995. 4: 198—213
- [97] Carbridge D E C, Pearson M S, Walling C. *Topics in Phosphorus Chemistry*. NY: Interscience, 1966. 3: 123—394
- [98] Oyama S T, Clark P, da Silva T, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(21): 4961—4966
- [99] Clark P, Li W, Oyama S T. *J. Catal.*, 2001, 200(2): 140—147
- [100] Oyama S T, Wang X, Lee Y K, et al. *J. Catal.*, 2004, 221(2): 263—273
- [101] Wu Z, Sun F, Wu W, et al. *J. Catal.*, 2004, 222(2): 41—52
- [102] Clark P, Wang X, Deck P, et al. *J. Catal.*, 2002, 210(1): 116—126
- [103] Oyama S T, Lee Y L. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(6): 2109—2119
- [104] Perot G. *Catal. Today*, 1991, 10(4): 447—472
- [105] March J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4th ed. Singapore: John Wiley & Sons, 2001
- [106] Nelson N, Levy R B. *J. Catal.*, 1979, 58(3): 485—488
- [107] Portefaix J L, Cattenot M, Guerliche M, et al. *Catal. Today*, 1991, 10(4): 473—487
- [108] Cattenot M, Portefaix J L, Afonso J, et al. *J. Catal.*, 1998, 173(2): 366—373
- [109] Vivier L, Dominguez V, Perot G, et al. *J. Mol. Catal.*, 1991, 67(2): 267—275
- [110] Zhao Y, Kukula P, Prins R. *J. Catal.*, 2004, 221(2): 441—454
- [111] Lee K S, Abe H, Reimer J A, et al. *J. Catal.*, 1993, 139(1): 34—40
- [112] Laine R M. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1983, 25(3): 459—474
- [113] Geneste P, Moulinas C, Olive J L. *J. Catal.*, 1987, 105(1): 254—257
- [114] Moreau C, Aubert C, Durand R, et al. *Catal. Today*, 1988, 4(1): 117—131
- [115] Jian M, Kapteijn F, Prins R. *J. Catal.*, 1997, 168(2): 491—500
- [116] Van Gestel J, Leglise J, Duchet J C. *Appl. Catal. A*, 1992, 92(2): 143—154
- [117] Hanlon R T. *Energy Fuels*, 1987, 1(5): 424—430
- [118] Hadjiloizou G C, Butt J B, Dranoff J S, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, 31(11): 2503—2516
- [119] Satterfield C N, Modell M, Wilkens J A. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1980, 19(1): 154—160
- [120] Schwartz V, Oyama S T. *J. Mol. Catal. A*, 2000, 163(1/2): 269—282
- [121] Cerny M, Tirka A. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1983, 48(6): 1749—1758
- [122] Ledoux M J, Bouassida A, Benazouz R. *Appl. Catal.*, 1984, 9(1): 41—52
- [123] Satterfield C N, Cocchetto J F. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1981, 20(1): 53—62
- [124] Jian M, Prins R. *J. Catal.*, 1998, 179(1): 18—27
- [125] Perot G, Brunet S, Canaff C, et al. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1987, 96(11/12): 865—870
- [126] Bunch A, Zhang L, Karakas G, et al. *Appl. Catal. A*, 2000, 190(1): 51—60
- [127] Zhang L, Ozkan U S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1996, 101: 1223—1232
- [128] Zhang L, Ozkan U S. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 106: 69—82
- [129] Massoth F E, Balusami K, Shabtai J. *J. Catal.*, 1990, 122(2): 256—270
- [130] Olive J L, Biyoko S, Moulinas C, et al. *Appl. Catal.*, 1985, 19(1): 165—174
- [131] Nagai M, Masunaga T, Hanaoka N. *Energy Fuels*, 1988, 2(5): 645—651
- [132] Ferdous D, Dalai A K, Adjaye J. *Energy Fuels*, 2003, 17(1): 164—171