

有机氮化物在镍钼硫催化剂的表面吸附

孙 炜,方 元,王 鹏,杨 犁

(武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:加氢精制过程中,有机含氮化合物的存在会使得贵金属催化剂或酸性催化剂中毒,同时抑制加氢脱硫(HDS)催化剂的活性,因此研究含氮化合物在催化剂表面的吸附行为有助于了解含氮化合物对 HDS 反应的作用机理.本研究构建一个周期性的镍钼硫(NiMoS)催化剂超晶胞模型,应用密度泛函理论的方法计算了平行吸附和垂直吸附状态下的吡啶、喹啉、呋喃和吡咯在 NiMoS 催化剂表面的吸附构型和吸附能.结果表明:碱性分子吡啶和喹啉通过 Ni—N 键吸附在催化剂的表面上,主要表现为垂直吸附;而非碱性分子吡咯通过吡咯环的 β -C 键吸附在催化剂表面上,呋喃则主要通过苯环吸附在催化剂表面上,两者均以平行吸附为主.比较两类不同吸附构型的吸附能发现,在 NiMoS 催化剂表面碱性氮化物的吸附能比非碱性氮化物的吸附能高.氮化物在催化剂表面的吸附过程为放热过程.

关键词:有机含氮化合物;吸附;催化剂;密度泛函理论

中图分类号:TQ015

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.12.007

0 引 言

随着在传统轻质原油的消耗中对含硫和氮高的重油和减压渣油的利用越来越高,清洁燃料的生产成为石油炼制工业所面临的重要问题,因此,石油的加氢脱硫和加氢脱氮就显得十分重要.由于石油中的有机含氮化合物会使贵金属催化剂和酸性催化剂中毒而影响产品质量,并且对加氢脱硫起抑制作用,因此必须将其脱除^[1-5].为了研制具有更高活性和选择性的新型催化剂,必须了解 HDN 催化过程,包括催化剂的结构、氮化物的结构以及在催化剂表面上碱性氮化物和非碱性氮化物的吸附和反应机理.

钼基硫化物作为原油中脱硫和脱氮催化剂被广泛应用于炼油业,其基础结构类似 MoS₂ 晶型,并且活性中心通常位于晶型的表面^[6].文献已报道很多相关的实验和理论研究,表明以 Co、Ni 等金属元素为取代基的硫化物催化剂有较高的催化效率;并且在有取代基的催化剂中,Co 较易取代 S 边缘的 Mo 原子,而 Ni 较易取代 Mo 边缘的 Mo 原子^[7].在以 Ni 金属为取代基的催化剂中,Ni 原子将优先处于催化剂表面^[8].

大多数石油中的氮元素大都是以杂环有机氮化物的形式出现的,包括以吡啶、喹啉为代表的碱

性环结构和以吡咯、呋喃为代表的非碱性环结构^[9].非碱性氮化物是石油氮元素的一个重要来源^[10].邵志才等利用分子模拟技术以 NiW/Al₂O₃ 为催化剂,比较了平行吸附时典型硫化物 DBT 和 4,6-DMDBT 和典型氮化物喹啉、吡啶和呋喃在催化剂活性位上的吸附能,计算结果表明碱性氮化物和非碱性氮化物都会与硫化物在催化剂活性位上与硫化物发生竞争吸附^[1],但并没有垂直吸附的相关研究;Sun M 等利用密度泛函理论对碱性氮化物(吡啶、喹啉、吡咯)和非碱性氮化物(吡咯、吡啶、呋喃)在 NiMoS 催化剂表面进行了马利肯电荷分析,分析结果表明,碱性氮化物和非碱性氮化物不同的电子结构和性质使其在催化剂表面的加氢脱氮过程不同,碱性氮化物在催化剂表面垂直吸附时吸附体系较稳定,而非碱性氮化物只能在催化剂表面进行平行吸附^[11],但此研究并未涉及氮化物在催化剂表面的吸附位置及吸附能.因此本研究在此基础上,以吡啶和喹啉作为碱性模型氮化物,以吡咯和呋喃非碱性模型氮化物,利用密度泛函理论计算其在 NiMoS 催化剂表面的吸附形式、吸附构型和吸附能,为研究氮化物对 HDS 反应的作用机理提供一定的理论依据.

1 催化剂模型和计算方法

催化剂模型如图 1 所示.从图 1 可知,催化剂

收稿日期:2013-07-04

基金项目:湖北省教育厅重点项目(D20081508)

作者简介:孙 炜(1967-),男,湖北武汉人,教授,博士,硕士研究生导师.研究方向:分子模拟.

模型在 \bar{Y} 方向上以 4 个 MoS_2 单元周期性重复, 在 \bar{X} 、 \bar{Z} 方向上存在 1.5 nm 的真空层. 单元超晶胞的边长 a, b, c 分别为 1.84, 1.266, 2.413 nm. 在催化剂的表面用 Ni 原子替代 Mo 原子, 并将结构进行优化. 在大的超晶胞中, 有机氮化物分子和催化剂表面的相互作用不受临近晶胞的影响.

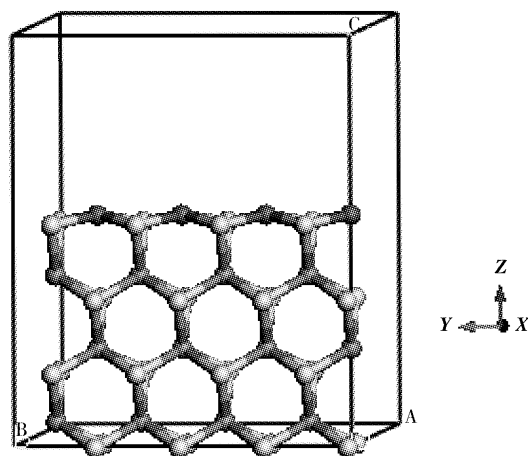


图 1 催化剂团簇模型

Fig. 1 Structure model of crystal

计算采用 DMol³ 中密度泛函理论. 选取 DNP 基组, 使用 PW91 函数修正的广义梯度近似 (GGA) 来计算非局部交互关联对于总电子能量的影响. 空间截断半径为 0.45 nm, 使用有效核势能处理 Mo 原子和 Ni 原子的核电子. 所有计算过程均考虑自旋修正. 吸附能的计算基于下式

$$\Delta E = E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{mol}} \quad (1)$$

式中, E_{total} 、 E_{slab} 和 E_{mol} 分别表示吸附体系的总能量、催化剂自身能量和吸附分子在真空中的自

身能量. 吸附能 ΔE 大于零表示该过程为吸热过程, 不能自发进行; 吸附能 ΔE 小于零表示该过程为放热过程, 且可以自发进行. 吸附质在催化活性位上的吸附能的负值越大, 表明其在催化剂活性位上的吸附能力越强.

2 结果与讨论

2.1 碱性氮化物的吸附

有机氮化物分子可以在 NiMoS 催化剂的 Ni 边缘上进行吸附, 其分子平面可以通过平行于 Ni 边缘来进行平躺吸附, 也可以通过垂直于 Ni 边缘来进行端点吸附^[12]. 本研究主要考虑这两种吸附模式, 即平行吸附和垂直吸附.

吡啶在 NiMoS 催化剂的 Ni 边缘可以进行平行吸附和垂直吸附. 对于吡啶在 NiMoS 催化剂的平行吸附而言, 最稳定的吸附构型是吡啶环位于两个 Ni 原子之间; 而对于垂直吸附而言, 最稳定的吸附构型是吡啶分子中的氮原子位于催化剂中 Ni 原子之上. 表 1 列出了吡啶在 NiMoS 催化剂表面垂直吸附 (吡啶 1) 和平行吸附 (吡啶 2) 的吸附距离与吸附能. 由表 1 可知, 垂直吸附过程中, 吸附距离为 2.036 nm 时, 吡啶在 NiMoS 催化剂边缘表面的平行吸附能为 -27.375 kcal/mol; 平行吸附过程中, 吸附距离为 3.182 nm 时, 吡啶在 NiMoS 催化剂边缘表面的平行吸附能即为 -7.336 kcal/mol. 此时吸附体系形成稳定的吸附构型. 由表 1 及图 2 可知, 吡啶的垂直吸附能要远大于它的平行吸附能, 说明吡啶主要以垂直吸附的形式吸附在催化剂上.

表 1 碱性氮化物与 NiMoS 在不同距离下各组分吸附能

Table 1 Adsorption energy for basic nitrogen-compounds on NiMoS catalyst at different distance

吡啶 1		吡啶 2		喹啉 1		喹啉 2	
吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)	吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)	吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)	吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)
1.536	41.354	2.397	30.622	1.769	49.374	1.508	47.392
1.724	-9.216	2.663	8.051	1.897	11.828	1.625	4.955
1.809	-18.706	2.935	-0.992	2.008	-6.302	1.735	-17.377
1.923	-25.199	3.097	-6.978	2.083	-28.588	1.831	-26.941
2.036	-27.375	3.182	-7.336	2.112	-27.657	1.955	-30.826
2.155	-25.420	3.221	-6.635	2.155	-23.203	2.019	-31.968
2.281	-22.529	3.431	-5.756	2.471	-19.522	2.201	-28.639
2.472	-15.356	3.911	-2.716	2.797	-15.725	2.722	-17.459
2.786	-10.994	4.123	-0.154	3.086	-12.977	3.028	-12.917
3.095	-7.166	4.594	1.940	3.541	-9.370	3.537	-9.726
3.512	-2.650	5.082	2.764	4.025	-6.959	4.143	-6.680
4.394	0.211	5.597	2.761	4.789	-4.610	5.163	-4.682

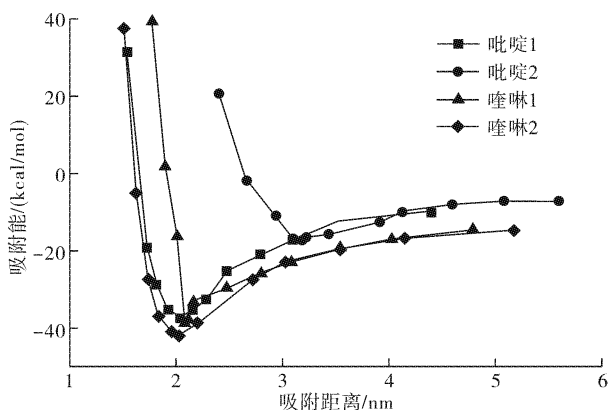


图 2 吸附能随吸附距离变化趋势示意图

Fig. 2 The trend graph of adsorption energy at different distance

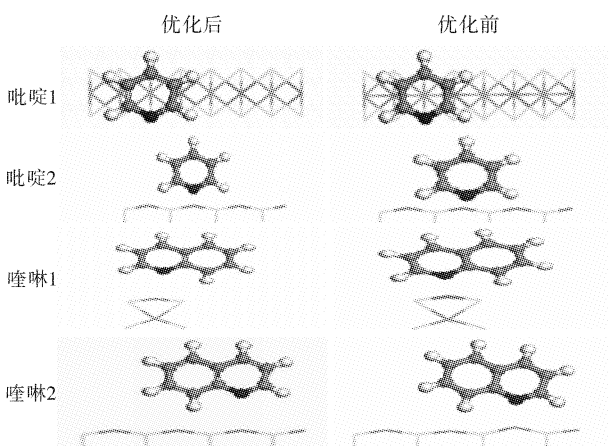


图 3 吡啶、喹啉于 NiMoS 边缘表面的吸附构象

Fig. 3 The configuration of pyridine,quinoline on NiMoS catalyst surface

喹啉在平行吸附模式中吸附能很小($-\Delta E <$

$5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$),可知平行吸附模式时,喹啉和 Ni-MoS 分子间相互作用非常微弱,说明喹啉在 Ni-MoS 催化剂表面以垂直吸附为主.由表 1 中喹啉在催化剂表面不同吸附距离的吸附能的计算结果可知,垂直吸附模式最稳定的吸附构型是喹啉垂直或倾斜于 N—Ni 键的 Ni 边缘表面(喹啉 1,喹啉 2),此时吸附距离分别为 2.083、2.019 nm,喹啉在 NiMoS 催化剂边缘表面的平行吸附能分别为 -28.588 kcal/mol 和 -31.968 kcal/mol .由表 1 及图 2 可知,喹啉沿着催化剂表面吸附所产生的吸附能比其苯环部分远离催化剂表面产生的吸附能要小,说明喹啉分子更倾向于以 Ni—N 键吸附在催化剂的 Ni 边缘表面.

从图 2 中可知,吡啶和喹啉在 NiMoS 催化剂表面均以垂直吸附为主,当吸附体系形成稳定的吸附构型时,两者吸附距离相近,分别为 2.019 nm 和 2.036 nm,此时喹啉的吸附能相对较大.

2.2 非碱性氮化物的吸附

吡咯环的电子结构决定了非碱性氮化物分子不能通过 Ni—N 键来进行垂直吸附^[11].由表 2 中吡咯在催化剂表面不同吸附距离的吸附能的计算结果可知,平行吸附过程中,吸附距离为 2.265 nm 时,吡咯在 NiMoS 催化剂边缘表面的平行吸附能为 -26.007 kcal/mol ,此时吸附体系形成稳定的吸附构型,吡咯通过吡咯环的 β -C 键吸附在 Ni-MoS 催化剂表面(图 5).L Zhang 等研究表明平行吸附模式活化了吡咯环,使氮环的氢化过程要优先于苯环^[13-14],计算结果证实了这个观点.

表 2 非碱性氮化物与 NiMoS 在不同距离下各组分吸附能

Table 2 Adsorption energy for non-basic nitrogen-compounds on NiMoS catalyst at different distance

吡啶				喹啉			
吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)	吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)	吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)	吸附距离/ nm	吸附能/ (kcal/mol)
1.882	30.675	2.486	-18.092	3.124	1.164	3.764	-16.375
2.054	-6.438	3.079	-13.829	3.233	-3.849	3.865	-12.798
2.148	-16.778	3.510	-9.519	3.351	-6.717	4.056	-9.983
2.224	-25.541	4.117	-6.705	3.544	-10.939	4.403	-7.415
2.265	-26.007	4.425	-5.919	3.637	-19.627	5.214	-2.583
2.360	-20.143	5.478	-5.054	3.652	-20.605	5.713	-2.645

同样,由表 2 可知,在喹啉的平行吸附过程中,吸附距离为 3.652 nm 时,喹啉在 NiMoS 催化剂边缘表面的平行吸附能为 -20.605 kcal/mol ,此时吸附体系形成稳定的吸附构型,喹啉的中心吡咯环从 NiMoS 催化剂边缘表面向上移动,而两个苯环则被催化剂表面吸附下来(图 5).从优化后的结构来看,苯环与催化剂表面的作用明显强于

氮环与催化剂的作用,说明喹啉在 NiMoS 催化剂表面的吸附是通过苯环与 Ni 边缘表面的作用来完成的,而不是吡咯环,这与吡啶相反.由图 4 可知,当吸附体系形成稳定的吸附构型时,相对于喹啉而言,吡啶在 NiMoS 催化剂边缘表面的平行吸附能较大,吸附距离较小,说明吡啶更容易吸附在 NiMoS 催化剂表面.

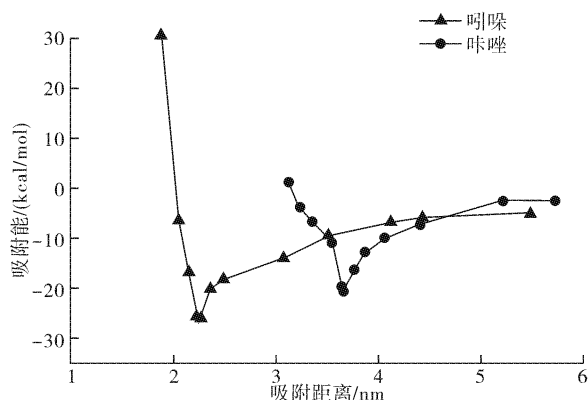


图 4 吸附能随吸附距离变化趋势示意图

Fig. 4 The trend graph of adsorption energy at different distance

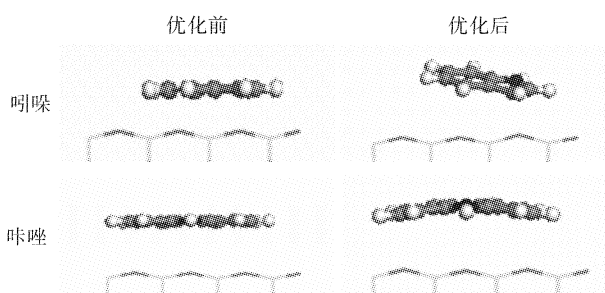


图 5 吲哚、咔唑于 NiMoS 边缘表面的吸附构象

Fig. 5 The configuration of indole, carbazole on NiMoS catalyst surface

物理吸附是化学吸附的先行条件. 在加氢脱氮过程中, 含氮分子与 NiMoS 催化剂反应前会先吸附在其表面上, 因此, 含氮分子的吸附活性会影响它们的反应活性^[15]. 碱性含氮分子和非碱性含氮分子在催化剂表面的吸附构型也会影响其反应路径^[16]. Satterfield C N 等曾报道, 吡啶和喹啉通过氮原子和镍原子间的强烈反应吸附在催化剂的边缘表面上, 使氮环的氢化反应更容易进行^[17-19], 计算结果与此相一致, 说明了在吡啶和喹啉的加氢脱氮过程中, 氮环比苯环先达到饱和.

对于非碱性氮化物来说, 吲哚更倾向于通过氮环上的 β -C 原子吸附在催化剂的边缘表面上, 咔唑则通过苯环吸附在 NiMoS 催化剂的边缘表面上. 值得注意的是, 吲哚和咔唑优先氢化部分的区别与它们吸附模式的区别是相一致的: 在咔唑的 HDN 过程中苯环的氢化优先于氮环, 而在吲哚的 HDN 过程中氮环的氢化优先于苯环^[13-14].

在碱性氮化物和非碱性氮化物同时进行加氢脱氮过程时, 碱性氮化物的活性比非碱性氮化物活性要高^[20]. 这表明碱性氮化物的吸附能比非碱性氮化物的吸附能更高. 这些催化剂表面不同氮化物的吸附能和几何构型为进一步研究氮化物对 HDS 反应的作用机理和研发具有更高 HDN 活性和选择性的新型催化剂提供了一定的理论依据.

3 结 语

本研究采用密度泛函理论研究了碱性氮化物和非碱性氮化物与 NiMoS 催化剂的吸附形式、吸附构型和吸附能, 研究结果表明:

a. 在 NiMoS 催化剂表面上的吸附形式, 碱性氮化物以垂直吸附为主, 非碱性氮化物以平行吸附为主.

b. 吡啶和喹啉最稳定的吸附构型是分子平面通过 N—Ni 键垂直于催化剂表面上, 吲哚最稳定的吸附构型是通过吡咯环的 β -C 键吸附在催化剂表面上, 咔唑最稳定的吸附构型则是通过苯环吸附在催化剂表面上.

c. 碱性氮化物在 NiMoS 催化剂表面的吸附能比非碱性氮化物的吸附能高, 且二者的吸附过程均为放热过程.

致 谢

感谢湖北省教育厅对本研究的资助.

参考文献:

- [1] 邵志才, 高晓冬, 李皓光, 等. 氮化物对柴油深度和超深度加氢脱硫的影响 I 氮化物含量的影响[J]. 石油学报: 石油加工, 2006, 22(4): 12-17.
SHAO Zhi-cai, GAO Xiao-dong, LI Hao-guang, et al. Effect of nitrogen-containing compounds on deep and ultradeep HDS for diesel oil I. Effect of the content of nitrogen-containing compounds[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum processing section, 2006, 22(4): 12-17. (in Chinese)
- [2] Zeuthen P, Blom P, Muegge B. Temperature-programmed sulfidation and oxidation of Ni-Mo/alumina catalysts and reaction with ammonia[J]. Appl Catal, 1991, 68(1): 117-130.
- [3] La V V, Satterfield C N. Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds[J]. J Catal, 1988, 110(2): 375-468.
- [4] Kwak C, Lee J J, Bae J S, et al. Poisoning effect of nitrogen compounds on the performance of CoMoS/ Al_2O_3 catalyst in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene [J]. Appl Catal B, 2001, 35(1): 59-68.
- [5] Laredo G C, Altamirano E, De los Reyes J A. Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene: Part 2 [J]. Appl Catal A, 2003, 243(2): 207-214.
- [6] Byskov L S, Nørskov J K, Clausen B S, et al. DFT Calculations of unpromoted and promoted MoS₂-based hydrodesulfurization catalysts [J]. J Catal,

- 1999,187(1):109-122.
- [7] Sun M, Nelson A E, Adjaye J. On the incorporation of nickel and cobalt into MoS_2 -edge structures[J]. *J Catal*, 2004, 226(1):32-40.
- [8] Schweiger H, Raybaud P, Toulboat H. Promoted sensitive shapes of co(ni)mos nanocatalysts in sulfo-reductive conditions [J]. *J Catal*, 2002, 212(1):33-38.
- [9] Cocchetto J F, Satterfield C N. Thermodynamic equilibria of selected heterocyclic nitrogen compounds with their hydrogenated derivatives [J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1976, 15(2):272-277.
- [10] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. *Catal Today*, 2003, 86:211-263.
- [11] Sun M, Nelson A E, Adjaye J. Correlating the electronic properties and HDN reactivities of organonitrogen compounds: an ab initio DFT study[J]. *Mol Catal A: Chem*, 2004, 222:243-251.
- [12] Kahe T, Qian W, Ishihara A. Mechanism of hydrodesulfurization of hydrogenation on $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by the use of radioisotope ^{35}S tracer[J]. *J Catal*, 1993, 143:239-248.
- [13] Zhang L, Ozkan U S. Hydrodenitrogenation of indole over NiMo sulfide catalysts [J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1996, 101(B):1223-1232.
- [14] Odebunmi E O, Ollis D F. Interactions between catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol and hydrodenitrogenation of indole[J]. *J Catal*, 1983, 80(1):76-89.
- [15] Prins R. Catalytic hydrodenitrogenation [J]. *Adv Catal*, 2001, 46:399-464.
- [16] Sun M, Nelson A E, Adjaye J. Adsorption and hydrogenation of pyridine and pyrrole on NiMoS: an ab initio density-functional theory study[J]. *J Catal*, 2005, 231(1):223-231.
- [17] Satterfield C N, Yang S H. Catalytic Hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Effect of hydrogen sulfide [J]. *Chem Process Des Dev*, 1984, 23:20-25.
- [18] Kanda W, Siu I, Adjaye J, Nelson A E, et al. Inhibition and deactivation of hydrodenitrogenation (HDN) catalysts by narrow-boiling fractions of athabasca coker gas oil [J]. *Energy Fuels*, 2004, 18(2):539-546.
- [19] Ferdous D, Dalai A K, Adjaye J. Comparison of hydrodenitrogenation of model basic and nonbasic nitrogen species in a trickle bed reactor using commercial NiMo/ Al_2O_3 catalyst [J]. *Energy Fuels*, 2003, 17(1):164-171.
- [20] Dorbon M, Bernasconi C. Nitrogen compounds in light cycle oils: identification and consequences of Ageing [J]. 1989, 68(8):1067-1074.

Adsorption of organonitrogen on surface of nickel-molybdenum sulfide catalyst

SUN Wei, FANG Yuan, WANG Peng, YANG Li

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 470074, China)

Abstract: Organonitrogen compounds usually have poisoning effects on noble metal or acid catalyst and inhibition effects on hydrodesulfurization in the process of hydrotreating. For this reason, our studies for adsorption of nitrogen compounds on the catalyst surface can make important contributions towards understanding the inhibitory mechanism for the process of hydrodesulfurization. The adsorbed configurations and adsorbed energy of pyridine, quinoline, indole and carbazole were studied by density-functional theory on periodic supercell models of the nickel-molybdenum sulfide catalyst surface, with the molecular plane perpendicular or flat on the catalyst surface. The results show that pyridine and quinoline of the basic nitrogen-containing molecules are preferably adsorbed perpendicularly on the catalyst surface through Ni-N bond; however, the non-basic nitrogen-containing molecules are adsorbed parallel on the catalyst surface such as indole preferentially adsorbed on the catalyst surface through the β -C bond, and the phenyl rings of carbazole primarily interacting with the catalyst. It is found that basic nitrogen compounds are adsorbed on the nickel-molybdenum sulfide catalyst surface containing higher adsorption energy than non-basic nitrogen compounds through comparison between the adsorption energy of two configurations. It is an exothermic process for the adsorption of organonitrogen on the nickel-molybdenum sulfide catalyst surface.

Key words: organonitrogen; adsorption; catalyst; density-functional theory

本文编辑:张 瑞