

铜改性 MoNi/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 制备与表征

李欣宇¹, 许凌子¹, 王 帅², 戴咏川¹, 丁 巍^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石化扬子石油化工有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要:以纳米自组装法制备的大孔氧化铝为载体,铜为助剂,Mo、Ni 为活性中心,分别选用 70% 柠檬酸(CA)、70% 苹果酸(DL)以及 70% 酒石酸(TA)3 种不同种类的络合剂和不同用量的 Cu(NO₃)₂ 配制络合浸渍液,制备了 2 个系列催化剂。实验结果表明,Cu(NO₃)₂ 在浸渍液中的溶解度比较大。对制备的催化剂进行 BET、XRD、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 等表征分析,结果表明,Mo:Ni:Cu 的质量比为 6:1:4、加入的络合剂为 70% 柠檬酸时,所制备的催化剂性能最好;所制备的催化剂均存在双峰孔结构,所含的酸以弱酸和中强酸为主;载体比表面积增大,催化剂酸性中心量增大,催化剂的活性提高。

关键词:铜改性;活性金属;氧化铝载体;催化剂

中图分类号:TQ426.62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)07-0126-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.07.021

Preparation and characterization of Cu-modified MoNi/ γ -Al₂O₃ catalyst

LI Xin-yu¹, XU Ling-zi¹, WANG Shuai², DAI Yong-chuan¹, DING Wei^{1*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2.SINOPEC Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract:Macroporous alumina prepared via nano self-assembly method is used as carrier, copper as assistant, Mo and Ni as active centers, two series of catalysts are prepared by using 70% citric acid (CA), 70% malic acid (DL) and 70% tartaric acid (TA), respectively as complexing agent, and Cu(NO₃)₂ with different dosages as complexing impregnating solution. Experimental results show that the solubility of Cu(NO₃)₂ in the impregnation solution is relatively high. The catalysts prepared are characterized by means of BET, XRD, H₂-TPR and NH₃-TPD. It is shown that the catalyst prepared with a Mo:Ni:Cu mass ratio of 6:1:4 and with 70% citric acid as complexing agent has the best performance. There is a bimodal pore structure in all catalysts prepared. The acids contained in the catalysts are mainly weak acids and medium-strong acids. With the increasing specific surface area of the carrier, the amount of acid centers in the catalyst improves, which leads to a high activity of the catalyst.

Key words: Cu modification; active metal; alumina carrier; catalyst

原油作为一种化石燃料在化工领域占据十分重要的地位。随着不断开采,全球原油储量逐年减少^[1-2],原油的重质化和劣质化日趋严重,原油中硫含量也急速增加^[3],各类硫化物会对原油加工过程造成非常大的危害,因此开发稳定性强、活性较高的原油加工载体催化剂变得尤为重要。

加氢催化剂是近年来工业方面研究的热点。加氢脱硫是一种工业上常用的重油脱硫手段^[4-5],提高催化剂的加氢活性、调整催化剂的酸性^[6]和孔结构可以更有效地脱硫,向催化剂中添加助剂也可以提高其重油脱硫性能^[7]。周润欣等^[8]使用 Mo^[9]、

Ni^[10]作为双金属活性组分制备纳米自组装催化剂,制备的催化剂孔性质稳定、催化活性较好。赵振祥等^[11]使用氟硼酸铵对氧化铝载体进行改性,改性后的氧化铝有较大的比表面积,可以更好地促进加氢脱硫反应的进行。宋国良等^[12]使用六水合硝酸镁对氧化铝载体进行改性,改性后的氧化铝孔道结构改善了,平均孔径增大了,部分强酸中和了,酸性降低,更利于加氢反应的进行。

本研究通过使用课题组前期实验所制得的纳米自组装法制备的大孔氧化铝^[13-15]为载体,以 Mo、Ni 为多金属活性中心^[16-17],铜作为金属助剂,采用不

收稿日期:2024-09-03;修回日期:2025-05-06

基金项目:国家自然科学基金(21802061,21978125);辽宁省教育厅科学技术研究(JYTMS20231440);抚顺英才计划(FSYC202101001)

作者简介:李欣宇(1999-),女,硕士生,研究方向为重油加氢及催化剂,2478647627@qq.com;丁巍(1978-),女,博士,教授,研究方向为重质油加工及其工业催化剂开发,通讯联系人,cicy1125@163.com。

同种类的络合剂制成高分散的络合金属浸渍液,制备性能优良的 MoNiP/ γ -Al₂O₃ 加氢催化剂。通过 BET、XRD、TPR 和 NH₃-TPD 等表征手段对 Cu 改性后催化剂的孔性质、酸性结构等进行表征分析,考查不同用量的结构型助剂 Cu 和不同络合剂对催化剂的孔性质、酸度等性质的影响,进而选取一种制备性能优良、分散性较好的催化剂的方法。

1 实验

1.1 实验药品

硝酸铜、柠檬酸、碱式碳酸镍、三氧化钼、酒石酸、苹果酸、磷酸均为分析纯;大孔氧化铝载体,实验室前期自制。

1.2 实验仪器

DuG-90361 型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;DC-103 型低温恒温环水槽,江苏科析仪器有限公司生产;AE224 型电子天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司生产;ST3100 型 pH 计,奥豪斯仪器有限公司生产;SX2-2.5-10 型马弗炉,上海唐河实业发展有限公司生产;JEM-2000F 型高分辨透射电镜,日本电子株式会社生产。

1.3 催化剂的制备

1.3.1 配制 MoNiP 溶液

称取一定量的碱式碳酸镍、三氧化钼、磷酸,分别加水完全溶解后,配制成 Mo、Ni 质量比为 6:1 的 MoNiP 溶液,并等比例分配。

1.3.2 制备不同金属质量比的催化剂

以 70% 的柠檬酸为络合剂, Cu(NO₃)₂ 为助剂,按 Mo:Ni:Cu 的质量比分别为 6:1:1, 6:1:2, 6:1:4, 6:1:6, 把络合剂和助剂加入配制好的 MoNiP 溶液中。定容后加热搅拌溶解,配制成的浸渍液分别记为 L1、L2、L4、L6,并分别对纳米自组装的氧化铝载体进行饱和浸渍,取出载体在 110℃ 的烘箱中烘干 3 h,然后在 550℃ 的马福炉中焙烧 6 h,得到的纳米自组装催化剂分别命名为 MNP61-70C-C1、MNP61-70C-C2、MNP61-70C-C4、MNP61-70C-C6。

1.3.3 用不同络合剂制备催化剂

按 Mo:Ni:Cu 质量比为 6:1:4,分别将 70% 柠檬酸、70% 苹果酸、70% 酒石酸络合剂以及 Cu(NO₃)₂ 助剂加入配制好的 MoNiP 溶液中。定容后加热搅拌溶解,配制成的浸渍液分别记为 LC、LD、LT。此后按 1.3.2 后续步骤浸渍载体、烘干、焙烧,得到的纳米自组装催化剂分别命名为 MNP61-70C-C4、MNP61-70D-C4、MNP61-70T-C4。

2 结果与讨论

2.1 溶解性分析

2.1.1 不同 Cu 含量制备的 Mo-Ni-Cu 浸渍液的溶解性分析

按 1.3.2 实验方法制成不同金属质量比的 Mo-Ni-Cu 浸渍液,观察浸渍液中 Cu(NO₃)₂ 的溶解性,实验结果如表 1。

表 1 浸渍液中 Cu(NO₃)₂ 的溶解性

浸渍液	Cu(NO ₃) ₂ 溶解度/g	溶解性	浸渍液外观
L1	1.32	30℃ 溶解	浅绿色
L2	2.66	30℃ 溶解	浅绿色
L4	5.30	30℃ 溶解	浅绿色
L6	7.95	35℃ 溶解	深绿

由表 1 可见, Cu(NO₃)₂ 在浸渍液的溶解性较好。L1、L2、L4 浸渍液中 Cu(NO₃)₂ 在 30℃ 下溶解, L6 浸渍液中 Cu(NO₃)₂ 在 35℃ 下溶解。L1、L2、L4 浸渍液均呈浅绿色且透光性很好, L6 浸渍液呈深绿色,且 4 种浸渍液颜色随着硝酸铜含量的增加依次加深。

2.1.2 加入不同络合剂制备的 Mo-Ni-Cu 浸渍液的溶解性分析

按 1.3.3 方法制成不同络合剂的 Mo-Ni-Cu 浸渍液,观察浸渍液中 Cu(NO₃)₂ 的溶解性,结果如表 2。

表 2 浸渍液中 Cu(NO₃)₂ 的溶解性

浸渍液	Cu(NO ₃) ₂ 溶解度/g	溶解性	浸渍液外观
LC	5.30	30℃ 溶解	浅绿色无沉淀
LD	5.30	30℃ 溶解	浅绿色无沉淀
LT	5.30	30℃ 溶解	浅绿色无沉淀

加入不同络合剂的浸渍液静置 12 h 后, 3 种浸渍液中 Cu(NO₃)₂ 均在 30℃ 条件下溶解, 溶液均呈浅绿色且无沉淀。加入 70% 柠檬酸所制备的浸渍液外观最通透, 不黏稠, 溶解完全。因此, 选用 70% 的柠檬酸作为络合剂制备的浸渍液溶解性最好。

2.2 BET 表征分析

使用 BET 分别对不同金属质量比系列催化剂和不同络合剂系列催化剂进行表征, 考查 Cu 加入量和络合剂种类对催化剂的比表面积、孔径分布及孔道性质的影响, 结果见表 3 和表 4。

表 3 不同金属质量比催化剂的孔性质

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
MNP61-70C-C1	82	0.1924	9.3
MNP61-70C-C2	121	0.3133	10.4
MNP61-70C-C4	116	0.3146	10.8
MNP61-70C-C6	117	0.3144	10.7

表 4 不同络合剂下所制备催化剂的孔性质

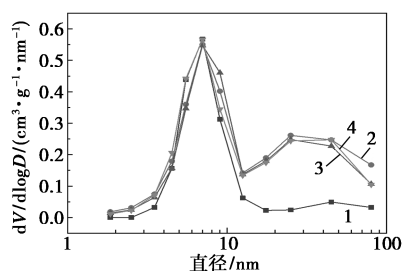
催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
MNP61-70C-C4	116	0.3146	10.8
MNP61-70D-C4	108	0.2530	9.3
MNP61-70T-C4	119	0.2397	8.1

由表 3 可以看出 MNP61-70C-C1 的比表面积很小,且小于 $100 \text{ m}^2/\text{g}$,可知 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 加入量过少容易导致载体的小孔径孔道被堵塞,其余 3 种催化剂样品的比表面积在 $116 \sim 121 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间,孔容在 0.3146 mL/g 左右,平均孔径在 $10.4 \sim 10.8 \text{ nm}$ 范围内,由此可以看出,MNP61-70C-C2、MNP61-70C-C4、MNP61-70C-C6 的孔性质比较接近,MNP61-70C-C4 催化剂孔性质最好。

由表 4 可以看出以柠檬酸和酒石酸为络合剂制备的催化剂比表面积均达到 $115 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,以苹果酸为络合剂制备的催化剂比表面积最小;以柠檬酸为络合剂制备的催化剂平均孔径最大,为 10.8 nm ,金属颗粒均匀分散在载体表面,形成很好的介孔结构。由此可以看出,以柠檬酸为络合剂制备的催化剂具有较好的孔性质。

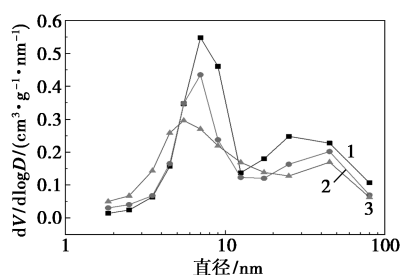
2.2.1 最可几孔径

通过 BET 法得到了 2 个系列催化剂的最可几孔径数据,分别见图 1、图 2。



1—MNP61-70C-C1;2—MNP61-70C-C2;3—MNP61-70C-C4;
4—MNP61-70C-C6

图 1 不同 Cu 含量催化剂的最可几孔径



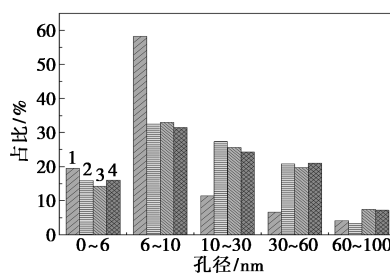
1—MNP61-70C-C4;2—MNP61-70D-C4;3—MNP61-70T-C4

图 2 使用不同络合剂制备的催化剂的最可几孔径

由图 1 和图 2 可知,2 个系列催化剂均为双峰孔结构。不同金属质量比系列 4 种催化剂的最可几孔径中,小孔孔径均为 7 nm ,除了金属质量比为 $6:1:1$ 的催化剂以外的其他 3 种催化剂的大孔孔径均在 45 nm 左右;不同络合剂系列催化剂的最可几孔径中,以酒石酸为络合剂制备的催化剂的最可几孔径中小孔孔径为 5.5 nm ,其他 2 种催化剂的小孔孔径均为 7 nm ,3 种催化剂最可几孔径中大孔孔径均在 45 nm 左右。由此可以看出 Cu 改性后的催化剂既有提供加氢活性位的小孔,也有提供大分子和产物扩散的大孔。这也说明 Cu 助剂的加入的确能够很好地改善氧化铝载体的孔道结构,使得金属离子可以在较大的孔道中更好地分散并负载在自组装载体上。

2.2.2 孔径分布

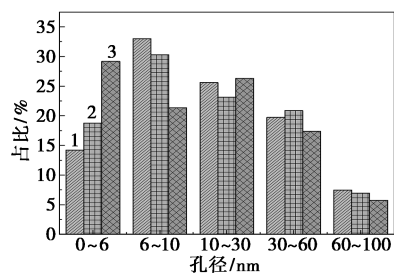
通过 BET 法得到了 2 个系列催化剂的孔径分布数据,结果见图 3、图 4。



1—MNP61-70C-C1;2—MNP61-70C-C2;3—MNP61-70C-C4;
4—MNP61-70C-C6

图 3 不同 Cu 含量催化剂的孔径分布

由图 3 可以看出,随着 Cu 含量的增加,不同孔径所占的百分比均呈现先增加后减少的趋势。 $\text{Mo}:\text{Ni}:\text{Cu}$ 质量比为 $6:1:1$ 的催化剂孔径主要集中在 $6 \sim 10 \text{ nm}$,较小的孔径过多可能导致活性位点的孔道被堵塞,降低催化剂的活性。MNP61-70C-C2 催化剂 ($\text{Mo}:\text{Ni}:\text{Cu}$ 质量比为 $6:1:2$),其孔径在 $6 \sim 60 \text{ nm}$ 范



1—MNP61-70C-C4;2—MNP61-70D-C4;3—MNP61-70T-C4

图 4 使用不同络合剂制备的催化剂的孔径分布

围内占比为 80.74%, 60~100 nm 范围内的孔径占比最少。MNP61-70C-C4、MNP61-70C-C6 催化剂 ($\text{Mo}:\text{Ni}:\text{Cu}$ 质量比分别为 6:1:4、6:1:6), 孔径在 6~60 nm 范围内占比分别为 78.32% 和 76.80%。由此可知, $\text{Mo}:\text{Ni}:\text{Cu}$ 质量比为 6:1:4 的催化剂孔径分布最好。

图 4 可以看出不同络合剂系列催化剂存在大量介孔结构, 以 70% 柠檬酸、70% 苹果酸、70% 酒石酸为络合剂所制备的催化剂, 孔径在 6~60 nm 范围内占比分别为 78.32%、74.27%、65.06%, 加入柠檬酸所制备的催化剂孔径分布最好, 其孔径高度集中在 6~60 nm, 这说明催化剂中的活性金属很好地负载在载体的表面和孔道中, 因而增加了小孔的数量。同时也说明 Cu 改性后催化剂中适合加氢反应的孔道增多, 适合的助剂和络合剂的加入可以有效改善催化剂的孔径分布^[18]。

2.2.3 等温吸附-脱附曲线

通过 BET 法得到了 2 个系列催化剂的等温吸附-脱附曲线数据, 结果见图 5、图 6。

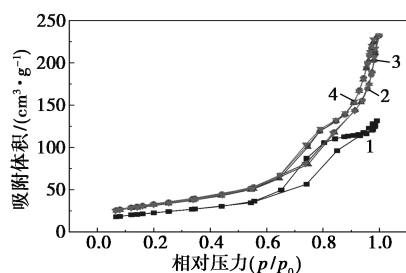
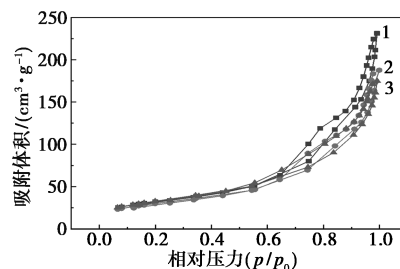
1—MNP61-70C-C1;2—MNP61-70C-C2;3—MNP61-70C-C4;
4—MNP61-70C-C6

图 5 不同 Cu 含量催化剂的吸附-脱附等温曲线

由图 5、图 6 可以看出, 等温吸附-脱附曲线在低相对压力区平稳上升, 图 5 自 $P/P_0=0.65$ 处开始迅速上升, 图 6 从 $P/P_0=0.6$ 处开始迅速上升。之后均具有一个明显的滞后环, 滞后环的形状与 H1 型滞后环类似, 可以确定 2 个系列催化剂等温吸



1—MNP61-70C-C4;2—MNP61-70D-C4;3—MNP61-70T-C4

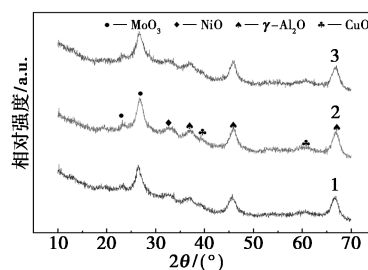
图 6 使用不同络合剂制备的催化剂的等温吸附-脱附曲线

附-脱附曲线均为 IV 型^[19-20], CO 吸附大部分发生在 $P/P_0=0.8\sim 1.0$ 的较高相对压力区, 这说明 2 个系列催化剂的孔道中较大介孔居多, 并且孔道大小均匀、结构规则, 活性金属在催化剂表面为多层吸附。使用不同络合剂所制备的催化剂中, 以柠檬酸为络合剂制备的催化剂吸附量增大, 说明 3 种络合剂中, 柠檬酸对催化剂扩孔的作用更明显。

通过对催化剂的 BET 分析可以看出, 改变 Cu 含量制备催化剂时, $\text{Mo}:\text{Ni}:\text{Cu}$ 质量比为 6:1:2、6:1:4、6:1:6 时, 都是相对理想的成分分配比; 使用不同络合剂制备的催化剂中, 以柠檬酸为络合剂制备的催化剂具有更多的适合加氢反应的孔道, 柠檬酸可以有效地改善催化剂的孔径分布。

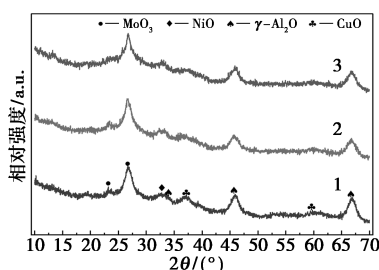
2.3 XRD 表征分析

利用 XRD 对不同 Cu 含量催化剂和使用不同络合剂制备的催化剂内活性金属的晶体结构进行表征, 结果如图 7、图 8 所示。



1—MNP61-70C-C2;2—MNP61-70C-C4;3—MNP61-70C-C6

图 7 不同 Cu 含量催化剂的 XRD 谱图



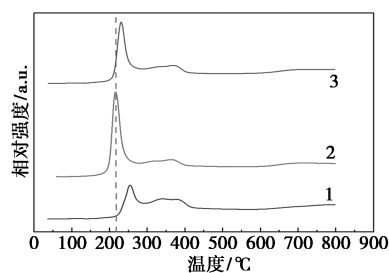
1—MNP61-70C-C4;2—MNP61-70D-C4;3—MNP61-70T-C4

图 8 使用不同络合剂制备的催化剂的 XRD 谱图

由图 7、图 8 可以看出, 2 个系列催化剂均在 $2\theta=37.5^\circ$ 、 45.7° 和 66.6° 处产生了 3 个较为明显峰形的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (311)、(400) 和 (440) 晶面特征衍射峰, 其 PDF 卡号为 #50-0741; 在 $2\theta=23.0^\circ$ 和 26.5° 处产生了 2 个明显峰型的 MoO_3 (011) 和 MoO_3 (111) 晶面特征衍射峰, 其 PDF 卡号为 #47-1081; 在 $2\theta=34.1^\circ$ 处产生了不明显峰型的 NiO (220) 单个晶面特征衍射峰, 其 PDF 卡号为 #21-0569; 在 $2\theta=38.9^\circ$ 和 61.7° 处产生了不明显峰型的 CuO 非定型晶相衍射峰^[21]。由图 7 分析可知, 当加入 Cu 助剂时, $2\theta=38.9^\circ$ 处衍射峰随着铜含量的增加而减弱。MNP61-70C-C4 催化剂谱图曲线中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MoO_3 、 NiO 、 CuO 这 4 处的特征衍射峰较宽泛, 强度较低, 说明此时 Cu、Mo、Ni 三者能较好地以纳米粒子形式分散在载体的表面和孔道中。对比图 8 中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MoO_3 、 NiO 、 CuO 这 4 处特征衍射峰宽泛和峰强度可知, 用柠檬酸作络合剂制备的催化剂, 其相应的峰型较宽泛、强度低, 说明此时引入的 Cu、Mo、Ni 能较好地与氧化铝载体相结合, 以纳米粒子形式分散在载体的表面和孔道中。

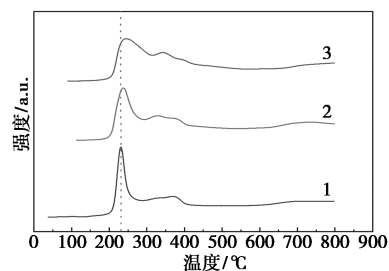
2.4 TPR 表征分析

通过 H_2 -TPR 对不同 Cu 含量催化剂和使用不同络合剂制备的催化剂中活性金属与载体之间的相互作用进行表征, 结果见图 9、图 10。



1—MNP61-70C-C2; 2—MNP61-70C-C4; 3—MNP61-70C-C6

图 9 不同 Cu 含量催化剂的 TPR 图



1—MNP61-70C-C4; 2—MNP61-70D-C4; 3—MNP61-70T-C4

图 10 以不同络合剂制备的催化剂的 TPR 图

由图 9、图 10 可知, 2 个系列催化剂的还原温度

均不同, 说明发生了不同的还原过程; 峰面积不同, 说明金属和载体之间产生的相互作用强度不同。从图可以看出, 各催化剂在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内均出现许多钼酸盐的还原峰, 还原温度均较低且低于 250°C , 属于低温还原峰^[22], 此类峰来源于 Mo^{+6} 在聚合态八面体钼物种的还原峰, 是 $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ 的过程^[23-24]。同时 2 个系列 6 种催化剂均出现两个峰, 可能是由于在 Ni 的作用下活性组分与载体发生固相反应, 生成了新晶相, 氧化物的性质发生改变。图 9 中, 随着铜含量的增加, 还原峰的温度逐渐降低, 说明活性金属与载体之间的作用力变弱, 易于还原; 同时 H_2 消耗峰面积变大, 说明其活性金属易被还原且金属负载量变大。图 10 中, 以柠檬酸为络合剂所制备的催化剂, 其还原峰温度为 229°C , 比其他 2 种催化剂还原峰温度都低, 说明其活性组分最多且活性金属最易被还原, 催化加氢的活性最高。因为 Cu 的加入, 形成了空间位阻作用, 削弱了活性金属 Mo 与载体之间的相互作用力, 更容易生成活性相金属并与柠檬酸发生协同作用使载体具有良好的金属分散性, 提高了活性金属的活性, 有利于金属还原, 使活性金属更加分散地分布在孔道中, 提高了活性金属的负载量, 进而提高了金属的利用率和催化剂的活性^[25]。

2.5 NH_3 -TPD 酸分布分析

由 NH_3 -TPD 表征^[26]得到的铜含量不同和络合剂不同制备出的催化剂的酸强度分布数据如表 5。

表 5 铜含量不同和络合剂不同制备出的催化剂的酸分布

催化剂	酸分布/%			酸量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
	150~250 $^\circ\text{C}$	250~400 $^\circ\text{C}$	400~500 $^\circ\text{C}$	
MNP61-70C-C2	48.27	38.65	13.08	0.316
MNP61-70C-C4	52.37	42.78	4.85	0.351
MNP61-70T-C4	49.20	39.61	11.19	0.343
MNP61-70D-C4	47.03	31.57	21.40	0.298
MNP61-70C-C6	49.02	41.11	9.87	0.331

由表 5 可知, 铜含量不同和络合剂不同制备出的催化剂存在 3 种不同强度的酸, 脱附温度为 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 的是弱酸酸性位^[27], 脱附温度为 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 的是中强酸酸性位, 脱附温度为 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 的是强酸酸性位。由表中数据可以看出以弱酸和中强酸居多, 由此可以说明铜含量不同和络合剂不同制备出的催化剂都是以弱酸和中强酸为主的。MNP61-70C-C4 催化剂的弱酸含量、中强酸含量和总酸量

分别为 52.37%、42.78%、0.351 mmol/g,均为最大。酸中心量会影响催化剂的酸量大小,比表面积大的载体可以提供更多的酸性位。催化剂比表面积增大,活性中心的数量也随之增加,从而使酸中心量得到提高,这样大量的酸中心存在可以有效地提高催化剂的活性,改善催化剂的性能。

3 结论

(1)本研究以纳米自组装法制备的大孔氧化铝为载体,以金属 Mo 和 Ni 为 2 种活性组分,通过过量浸渍法制备了系列催化剂。以柠檬酸为络合剂,改变铜含量制备的系列催化剂中,Mo:Ni:Cu 质量比为 6:1:4 的催化剂孔径分布最好;以 3 种不同络合剂制备的系列催化剂中,以柠檬酸为络合剂制备的催化剂存在更多的适合加氢反应的孔道,柠檬酸可有效改善催化剂的孔径分布。

(2)Cu、Mo、Ni 能较好地以纳米粒子形式分散在载体的表面和孔道中。Cu 改性后的催化剂具有较高的活性中心量。以柠檬酸为络合剂所制备的催化剂,其活性组分最多且活性金属最易被还原,催化加氢的活性最高。催化剂比表面积增大,其酸中心量得到提高,可以有效地提高催化剂的活性,改善催化剂的性能。

(3)通过 Cu 改性制备系列催化剂,使用适合的钼镍铜金属质量比以及适合的络合剂,3 种金属能较好地与氧化铝载体结合,形成大量纳米自组装体,改善了活性金属的分散性和催化剂的孔道结构,使其具有更多适合加氢反应的孔道。Mo:Ni:Cu 质量比为 6:1:4,加入 70% 柠檬酸络合剂时,所制备的催化剂性能最好,具有最优的催化活性。

参考文献

- [1] 魏江涛,毛吉会,李增勃,等.劣质重稠油在悬浮床加氢裂化装置上的深加工[J].炼油与化工,2021,32(3):1-3.
- [2] 许可,侯焕娣,董明,等.浆态床渣油加氢催化剂研究进展[J].现代化工,2017,37(5):55-58.
- [3] 唐瑞源,严林杰,邵彤,等.重/劣质油催化转化提质工艺研究进展[J].化工技术与开发,2020,49(4):29-33.
- [4] 陈晓贞,刘丽,杨成敏,等.氧化铝基加氢脱硫催化剂研究进展[J].化工进展,2024,43(2):948-961.
- [5] 甄晓波,王鼎聪,丁巍,等.纳米自组装催化剂对催化裂化混合油抗结焦性能的研究[J].石油化工高等学校学报,2013,6(1):11-16.
- [6] 刘世佳,何凯,毕研峰,等. γ -Al₂O₃ 载体的形貌调控及其对丙烷脱氢催化剂的影响综述[J].石油化工高等学校学报,2024,37(2):31-41.
- [7] 杨加可,成浪,鲁玉莹,等.低温煤焦油加氢催化剂的研究进展[J].应用化工,2020,49(2):410-413.
- [8] 周润欣,李思洋,田野,等.Mo-Ni 纳米自组装催化剂的表征与活性评价[J].现代化工,2014,34(11):69-72.
- [9] Liu H, Liu Q, Zhang J, et al. PVP-assisted synthesis of unsupported NiMo catalysts with enhanced hydrodesulfurization activity[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 160(1):93-101.
- [10] Patrick C D. Ni-containing catalysts[J]. Catalysts, 2021, 11(5):645.
- [11] 赵振祥,刘宾,王丹,等.富 B 酸氧化铝的制备及其为载体催化剂的加氢脱硫反应性能[J].工业催化,2021,29(6):27-34.
- [12] 宋国良,穆展鹏,杨霞霞,等.镁改性对 Ni-Mo/Al₂O₃ 体系催化剂烯烃选择性能的影响[J/OL].无机盐工业,2024,56(7):157-163.
- [13] 张强,丁巍,杨占旭,等.自组装技术应用研究进展[J].应用化工,2017,46(3):555-558.
- [14] 王鼎聪.纳米自组装合成大孔容介孔氧化铝[J].中国科学(B辑:化学),2009,39(5):420-431.
- [15] 丁巍,王鼎聪,赵德智,等.大孔 Mo-Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化裂化柴油加氢性能研究[J].无机化学学报,2014,30(6):1345-1351.
- [16] Chen Y K, Yu J Y, Jia J, et al. Metallic Ni₃Mo₃N porous microrods with abundant catalytic sites as efficient electrocatalyst for large current density and superstability of hydrogen evolution reaction and water splitting[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 272(4):118956-118964.
- [17] Zhu Y, Wei R P, Fan J, et al. Hydrodeoxygenation of octanoic acid over supported Ni and Mo catalysts; Effect of Ni/Mo ratio and catalyst recycling[J]. Chemistry Select, 2019, 4(7):2229-2236.
- [18] 穆晓雪,丁巍,张晓帆,等.Fe 改性 MoNi/ γ -Al₂O₃ 催化剂的制备与表征[J].辽宁石油化工大学学报,2022,42(4):6-10.
- [19] 吴勇,丁巍,戴咏川,等.Ni 改性 Mo₂C/ γ -Al₂O₃ 催化剂在逆水气变换反应中的应用[J].精细化工,2022,39(6):1190-1196.
- [20] Zhang Q, Ding W, Wang D, et al. Preparation, characterization and catalytic hydrotreating performance of stepped presulfurized Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2017, 33(1):32-41.
- [21] 何迈,方萍,谢冠群,等.CuO/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂中 CuO 物种的原位 XRD、Raman 和 TPR 表征[J].物理化学学报,2005(9):997-1000.
- [22] 叶素芳. MnOx/Al₂O₃ 催化剂的 TPR 研究[J].浙江师大学报(自然科学版),2000(3):72-73.
- [23] 尉琳琳,张丹丹,韦悦文,等.Mo-Ni-P/ γ -Al₂O₃ 加氢催化剂 NH₃-TPD 和 H₂-TPR 表征结果影响因素分析[J].分析仪器,2020,(1):83-88.
- [24] Qu L, Zhang W, Kooyman J P, et al. MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica-alumina supports[J]. Journal of Catalysis, 2003, 215(1):7-13.
- [25] Bentaleb F, Marceau E. Influence of the textural properties of porous aluminas on the reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 156(2):40-44.
- [26] Liu R, Bian Y, Dai W. Qualitative and quantitative analysis of Brønsted and Lewis acid sites in zeolites; A combined probe-assisted 1H MAS NMR and NH₃-TPD investigation[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2024, 43(4):100250.
- [27] 巴晓微,柳翱,刘颖,等.NH₃-TPD 法表征固体催化剂的酸性[J].长春工业大学学报(自然科学版),2013,34(3):261-263.