

# 分子筛改性纳米自组装催化剂

周润欣<sup>1</sup>, 王鼎聪<sup>2</sup>, 赵德智<sup>1\*</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;  
2. 中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**向纳米自组装催化剂载体中加入10%~50%的分子筛(LNS-0),以未添加分子筛的纳米自组装催化剂作参比剂,对制得的催化剂进行表征、评价。结果表明,分子筛可以改善纳米自组装催化剂的孔性质,提高催化活性。当添加30% LNS-0时,所得催化剂MNL30-25D孔性质最好,活性最高,其孔径大小为0.35 mL/g,比表面积为309.7 m<sup>2</sup>/g,分别是参比剂的1.4、2.31倍;观察XRD图谱,该催化剂表面活性金属弥散性最好;其脱氮率、脱硫率、芳烃饱和率分别是参比剂的1.024、1.046、1.815倍。但是随着分子筛加入量>30%,LNS-0对纳米自组装催化剂的影响减小,并且加入量过大会抑制纳米自组装催化剂的活性。

**关键词:**分子筛;纳米自组装;催化剂表征;催化剂评价

**中图分类号:**TE624.9<sup>+</sup>3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)09-0117-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.09.028

## Molecular sieve modified nano self-assembly catalyst

ZHOU Run-xin<sup>1</sup>, WANG Ding-cong<sup>2</sup>, ZHAO De-zhi<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. Sinopec Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Molecular sieve modified self-assembly catalysts are prepared by adding 10% - 50% of the molecular sieve (LNS-0) to the nano self-assembly catalyst carriers. Using the nano self-assembly catalysts without molecular sieve as the reference agent, the obtained molecular sieve modified self-assembly catalysts are characterized and evaluated. The results demonstrate that molecular sieve can improve the properties and activity of the nano self-assembly catalysts. When the content of LNS-0 is 30%, the resulting modified self-assembly catalyst, MNL30-25D, has the most optimal properties and catalyst activity. Its pore diameter and specific area are 0.35 mL/g and 309.7 m<sup>2</sup>/g, which are 1.4 and 2.31 times higher than the reference agent, respectively. At the same time, the reactive metals of the catalyst have the best dispersion. The denitrification rate, desulfurization rate and aromatics saturation rate are 1.024, 1.046 and 1.815 times higher than the reference agent's. However, when the content of LNS-0 is above 30%, LNS-0 exhibits less impact on the nano self-assembly catalyst. Excess molecular sieve is also found to inhibit the catalyst activity.

**Key words:** molecular sieve; nano self-assembly; catalyst characterization; catalyst evaluation

原油加工过程中产生的H<sub>2</sub>S不但会严重腐蚀设备造成经济损失,而且还会污染水质、空气,进而危害人类健康。美国环境保护机构早在2008年就提出了车用柴油中硫质量分数<15 μg/g的要求<sup>[1-2]</sup>。目前加氢裂化工艺可以有效地脱除石油中的硫,现有的加氢裂化催化剂按照载体可分为2大类:一类是以氧化铝、硅铝为代表的无定形类。其中,氧化铝是最为常见的催化剂载体,他在加工过程中可以去除不良组分,提高产品质量,保护设备,并且价格低廉。但是氧化铝载体也存在着一些问题,因此在应用的同时往往对其进行改性。宋立民等<sup>[3]</sup>制备出的Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂通过向γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>引入SiO<sub>2</sub>,阻止氧化铝与活性金属反应生成AlPO<sub>4</sub>,提高催化剂的脱硫活性<sup>[4]</sup>。另一类则是以分子筛为代表的晶型类。分子筛的酸性远高于氧化铝以及无定形硅铝,因此分子筛可以在反应中提供

更多的酸性中心,并且反应条件缓和。张学军等<sup>[5]</sup>研究的Y分子筛/介孔Al-SBA-15复合材料中间馏分油收率为66.21%,中油选择性高达84.5%。

纳米自组装催化剂是王鼎聪<sup>[6]</sup>研制的以γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,Mo-Ni为活性金属的加氢裂化催化剂,其脱硫活性约为95%<sup>[7]</sup>,但由于纳米自组装催化剂的比表面积小,因此在一定程度上降低了催化剂的反应活性。笔者利用分子筛酸性强、比表面积大的特点,对纳米自组装氧化铝载体进行改性,在保持现有催化剂大孔道特点的条件下,改变催化剂的性质以达到提高催化剂活性的目的。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

九水合硝酸铝,分析纯,天津市化学试剂厂生产;尿素,分析纯,沈阳泰隆试剂厂生产;150SN,工

收稿日期:2015-03-11

作者简介:周润欣(1989-),女,硕士生,从事重质油深度加工研究,zhourunxin19890530@163.com;赵德智(1959-),男,硕士,教授,从事重油加工、轻油改质、非常规能源等研究,通讯联系人,fszhaodezhi@163.com。

业品,抚顺石油三厂生产;聚异丁烯马来酸三乙醇胺酯,实验室自制;碱式碳酸镍,分析纯;双氧水,实验室自制;钼酸铵,分析纯;磷酸;小孔氧化铝,分析纯;硝酸;二硫化碳。

## 1.2 实验仪器

实验所用仪器如表 1 所示。

表 1 实验仪器

仪器名称(型号)	生产厂家
混料机(HL-20)	淄博悦诚机械有限公司
高压釜(FYX0.5)	大连通产高压釜容器制造有限公司
数显恒速搅拌机(S312)	上海申生科技有限公司
离心机(LD5-2A)	北京医用离心机厂
电热鼓风干燥箱(HG101-1)	南京实验仪器厂
前挤式双螺杆挤条机(F-26)	华南理工大学机械厂
马弗炉(SRJX-3-9)	沈阳市电炉厂
比表面和孔隙度分析仪(AUTOSORB3B)	美国 Quantachrome 公司
全自动压汞仪(Auto Pure IV 9520)	美国 MICROMERITICS 公司
X 射线衍射仪(D/max-2500)	日本 RIGAKU 公司
高分辨透射电镜(JEM 2100F 型)	日本 JEOL 公司

## 1.3 催化剂制备

用纳米自组装方法将九水合硝酸铝、尿素、150SN、聚异丁烯马来酸三乙醇胺酯制备成二次纳米自组装氧化铝粉<sup>[8-9]</sup>,向制备好的二次纳米自组装氧化铝粉中分别加入质量分数为 10%、20%、30%、40%、50%的 LNS-0 分子筛,混合均匀,LNS-0 的孔性质如表 2 所示。

表 2 LNS-0 孔性质

孔容/ ( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	比表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/$ %	$w(\text{SiO}_2)/$ %
0.42	798.3	12.12	9.08	69.37

将硝酸、小孔氧化铝、去离子水按照质量比 1:7:15 的比例搅拌均匀直至成浆状为止。将添加 LNS-0 的二次纳米自组装氧化铝粉和混好的浆倒入混料机中混合 10~20 min,放入前挤式双螺杆挤条机中挤压成型。挤好的载体放入 150℃ 的电热鼓风干燥箱干燥约 20 h,再放入 500℃ 马弗炉中焙烧约 20 h。焙烧后所得即为含有分子筛的纳米自组装氧化铝载体。按照分子筛质量分数由小到大的顺序,所得载体依次记为 FAF-1、FAF-2、FAF-3、FAF-4、FAF-5。将未添加分子筛的二次纳米自组装氧化铝粉直接挤条制备成的催化剂载体作为本实

验的参比剂,记为 FAF-0\*。

将钼酸铵、碱式碳酸镍、去离子水及磷酸按照一定比例配制成金属质量分数为 25% 的活性金属浸渍液。将上述 6 种载体用饱和浸渍的方法负载上活性金属。得到的催化剂分别为 MN10-25D\*、MN10-25D、MN120-25D、MN130-25D、MN140-25D、MN150-25D。催化剂的制备流程如图 1 所示。

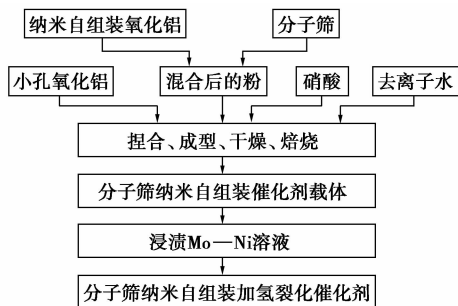


图 1 催化剂制备流程

## 1.4 催化剂的表征

用比表面和孔隙度分析仪对催化剂进行  $\text{N}_2$  吸附—脱附实验,并用 BET 法、BJH 法分别计算催化剂的比表面积、孔体积以及孔径分布。用 X 射线衍射仪测定催化剂的物相。用高分辨透射电镜观察催化剂的表面晶粒分布。

## 1.5 催化剂的硫化

用含 2%  $\text{CS}_2$  的航煤对催化剂进行硫化,该反应在 10 mL 高压微型反应器中进行。硫化反应的压力为 6 MPa,氢油体积比为 600:1,硫化温度为 360℃,硫化反应时间共计 15 h,得到硫化后的催化剂浸泡在乙醇溶液中。

## 1.6 催化剂的评价实验

催化剂的评价实验在 10 mL 的高压微型反应器内进行,反应器内温度为 360℃,氢油体积比为 600:1,空速为  $1.5\text{ h}^{-1}$ ,反应时的压力为 7 MPa,连续反应 40 h。对油样进行硫、氮含量的测定以及族组成的分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BET 表征

对制备的 6 种载体进行 BET 表征,结果如表 3 所示。

从表 3 中可以看出,加入分子筛后载体的比表面积明显增加。当 LNS-0 质量分数为 50% 时,对应的载体比表面积最大,其值为  $391.2\text{ m}^2/\text{g}$ 。LNS-0 质量分数由 10% 增至 30% 的这一过程对载体比表

表3 载体性质

项目	孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
FAF-0*	0.65	215.6	13.58
FAF-1	0.56	274.7	8.00
FAF-2	0.57	337.9	6.74
FAF-3	0.55	371.5	5.89
FAF-4	0.52	389.1	5.30
FAF-5	0.53	391.2	5.42

面积影响较大,其值增加了1.7倍;而在LNS-0质量分数由30%增加到50%的这一过程中,载体比表面积增加非常缓慢,只增加了1.05倍。载体的孔容、平均孔径均随着分子筛质量分数的增加而减小。

载体的BET表征结果说明加入分子筛可以显著提高载体的比表面积,但是当质量分数超过30%时,分子筛对载体比表面积的影响减弱,并且随着质量分数的增加,载体的孔容、平均孔径减小。因此推断并不是LNS-0添加量越多越好。

将上述6种载体用饱和浸渍法浸渍金属质量分数为25%的Mo-Ni-P溶液,对所得到的催化剂进行BET表征,结果如表4所示。

表4 催化剂性质

项目	孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
MNL0-25D*	0.25	133.9	7.59
MNL10-25D	0.32	212.2	6.04
MNL20-25D	0.35	284.2	4.89
MNL30-25D	0.35	309.7	4.47
MNL40-25D	0.33	311.8	4.21
MNL50-25D	0.31	303.0	4.13

从表4中可以看出,当LNS-0质量分数为40%时,对应催化剂MNL40-25D的比表面积最大,其值为311.8 m<sup>2</sup>/g;但是当LNS-0质量分数增加到50%时,对应催化剂MNL50-25D的比表面积减小到303.0 m<sup>2</sup>/g。催化剂的孔容大小随着LNS-0质量分数的增加出现先增大后减小的趋势,当添加20%、30% LNS-0时,所得到的催化剂孔容最大,其值为0.35 mL/g。催化剂的平均孔径随着LNS-0的增加而降低。

从催化剂的BET表征数据可以看出,催化剂的比表面积、孔容都随着分子筛质量分数的增加而增大,但当质量分数超过30%时,孔容开始减小,与此同时比表面积也从LNS-0为40%时开始减小,因此推断当LNS-0质量分数>40%会阻碍纳米自组装催化剂的改性,减低催化剂活性。

## 2.2 孔径分布

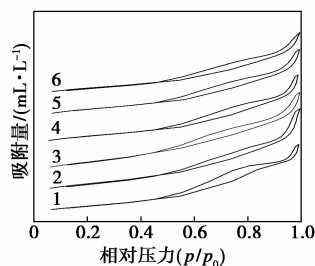
催化剂的孔径分布图如表5所示。从表5中可以看出,添加分子筛后纳米自组装催化剂的孔径分布产生了细微的变化。6种催化剂的孔径分布均主要集中在3~10 nm和30~100 nm区间内。参比剂在3~10 nm的比例为67.3%,而加入LNS-0后催化剂在这一区间所占比例下降,其中含MNL50-25D和含MNL30-25D所占比例较大,分别为56.74%、56.2%。在30~100 nm这个区间内,参比剂占20.33%,而在加入分子筛的催化剂中,MNL30-25D在这一区间内所占比例最高,为29.34%。从表5中还可以看出,添加LNS-0后催化剂在10~30 nm区间内的比例显著增加。因此,分子筛的加入有助于增加纳米自组装催化剂介孔、大孔的比例,并且保持原有纳米自组装催化剂介孔、大孔组合有利于加氢反应的优势<sup>[10]</sup>。

表5 催化剂的孔径分布

项目	MNL0-25D*	MNL10-25D	MNL20-25D	MNL30-25D	MNL40-25D	MNL50-25D
<3	3.41	5.89	8.02	5.45	5.77	5.88
3~10 nm	67.3	51.17	55.36	56.2	54.52	56.74
10~30 nm	8.95	16.36	17.39	14.41	17.57	18.28
30~100 nm	20.33	26.58	19.24	29.34	22.14	19.09

## 2.3 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线

催化剂的N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线如图2所示。从图2中可以看出,这6种催化剂都呈现出了明显的滞后环,并且这6条曲线均属于由介孔固体产生的IV型等温曲线。吸附曲线与脱附曲线形成的迟滞环属于H1型滞后环,再次说明加入分子筛没有改变纳米自组装催化剂原有的孔道规则均匀的优点。图2中3、4、5等温曲线迟滞环形状、大小一致,脱附、吸附曲线的闭合点相同,说明当LNS-0加入量达到30%以上时对纳米自组装催化剂的孔性质影响很



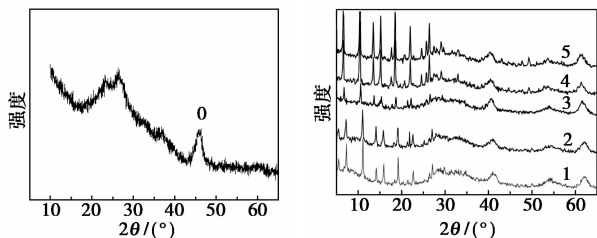
1—MNL0-25D; 2—MNL10-25D; 3—MNL20-25D; 4—MNL30-25D; 5—MNL40-25D; 6—MNL50-25D

图2 催化剂的N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线

小或者基本上可以忽略。

## 2.4 XRD 表征

用 X 射线衍射观察硫化后催化剂的弥散情况,如图 3 所示。通过对比发现,图 3(a) 中在  $2\theta = 37.2^\circ, 46.6^\circ, 67.2^\circ$  处有明显的衍射峰,衍射峰特征符合  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(311)$ 、(400)、(440) 的 3 个晶面。图 3(b) 中的  $2\theta = 32.2^\circ, 41.0^\circ, 61.9^\circ$  有明显的衍射峰,分别对应  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(324.1)$ 、(371.2)、(408.2) 晶面的特征衍射。这说明在加入了 LNS-0 之后纳米自组装催化剂中  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构发生了变化。从图 3(b) 中的 5 条图谱可以看出,随着 LNS-0 质量分数的增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰强度没有变化,但是在  $2\theta = 45^\circ$  左右对应的  $\text{SiO}_2$  衍射峰强度逐渐增加,而在  $2\theta = 20^\circ$  左右对应的活性金属 Mo、Ni 化合物的衍射峰强度随 LNS-0 质量分数的增加呈现出先减小后增加的趋势。当 LNS-0 质量分数为 30% 时,所对应催化剂图谱 3 在  $2\theta = 20^\circ$  左右的衍射峰强度最弱,说明此时的催化剂比表面积较大,活性金属的弥散性最好。



(a) 未加参比剂 (b) 加入分子筛后  
0—MNL0-25DS\* ; 1—MNL10-25DS; 2—MNL20-25DS;  
3—MNL30-25DS; 4—MNL40-25DS; 5—MNL50-25DS

图 3 催化剂的 XRD 图谱

## 2.5 催化剂的活性评价

对催化剂进行活性评价,以参比剂 MNL0-25D\* 的脱氮率、脱硫率以及芳烃饱和率为标准,与其余 5 种催化剂进行比较,结果如表 6 所示。从表 6 中可以看出,向纳米自组装催化剂载体中加入 LNS-0 后催化剂的活性有所提高。当 LNS-0 质量分数为 30% 时,所对应催化剂 MNL30-25D 的活性

表 6 催化剂的相对脱硫率

项目	相对脱氮率	相对脱硫率	相对芳烃饱和率
MNL0-25D*	1	1	1
MNL10-25D	1.015	1.041	1.604
MNL20-25D	1.021	1.041	1.542
MNL30-25D	1.024	1.046	1.815
MNL40-25D	1.023	1.045	1.777
MNL50-25D	1.023	1.044	1.774

最好,其脱氮率、脱硫率以及芳烃饱和率分别是参比剂 MNL0-25D\* 的 1.024、1.046、1.815 倍。从催化剂的活性评价结果推断分子筛可以改善纳米自组装催化剂的催化活性。

## 3 结论

(1) 通过催化剂的 BET、XRD 表征以及活性评价数据可以看出,添加分子筛可以在不改变纳米自组装催化剂孔径分布的条件下增大其孔径和比表面积,改变  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶体结构,增加催化剂活性。当添加 30% LNS-0 时,所得催化剂 MNL30-25D 孔性质最好,其孔径大小为 0.35 mL/g,比表面积为 309.7  $\text{m}^2/\text{g}$ ,分别是参比剂的 1.4 倍和 2.31 倍,该催化剂表面的活性金属弥散性最好,催化剂活性最高,其脱氮率、脱硫率、芳烃饱和率分别是纳米自组装催化剂的 1.024、1.046、1.815 倍。

(2) 分子筛的添加对纳米自组装催化剂的孔性质以及催化活性都有明显改善作用,但是通过观察数据可以看出,分子筛质量分数超过 30% 后对纳米自组装催化剂的影响减小,并且如果加入量过大会抑制纳米自组装催化剂的活性。

## 参考文献

- [1] Romanow S. Gasoline and diesel sulfur content review[J]. Hydrocarbon Processing, 2000, 79(9): 17-19.
- [2] Song C H, Song C S, Ma X L. New design approaches to ultra clean fuels by deep desulfurization and dearomatization[J]. Appl Catal B: Environmental, 2003, 41: 207-238.
- [3] 宋立民, 李伟, 张明慧, 等.  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的制备、表征及其对 4,6-二甲基二苯并噻吩加氢脱硫反应的催化性能[J]. 催化学报, 2007, 28: 143-147.
- [4] 郭亚男, 曾鹏晖, 季生福, 等. Mo 助剂含量对 Mo-Ni<sub>2</sub>P/SBA-15/堇青石整体式催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 催化学报, 2010, 31(3): 329-334.
- [5] 张学军, 张志华, 王宗贤, 等. Y 分子筛/介孔 Al-SBA-15 复合材料与脱铝 Y 分子筛的表征和重油加氢裂化性能[J]. 化工进展, 2009, 28(2): 267-271.
- [6] 王鼎聪. 纳米自组装合成大孔径介孔氧化铝[J]. 中国科学, 2009, 39(5): 420-431.
- [7] 李思洋, 赵德智, 王鼎聪, 等. 纳米自组装大孔催化剂对催化裂化柴油的加氢催化性能[J]. 石油化工高等学校学报, 2014, 27(1): 11-16.
- [8] 王鼎聪, 刘纪瑞. 贯穿性框架式渣油脱金属催化剂氧化铝载体的研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(1): 31-35.
- [9] 张凯, 王鼎聪. 第三次纳米自组装制备大孔主客体催化材料[J]. 中国科学, 2013, 43(11): 1548-1556.
- [10] 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. ■