

# AIMCM-41 介孔分子筛的合成及加氢脱氮性能

刘百军, 王 辉, 孟庆磊

(中国石油大学(北京)CNPC催化重点实验室, 北京 102249)

**摘要:**以拟薄水铝石为铝源、水玻璃为硅源、十六烷基三甲基溴化铵为模板剂,在110℃水热条件下合成了含Al的MCM-41介孔分子筛。以AIMCM-41介孔分子筛为载体,以W和Ni为活性组分制备了加氢脱氮催化剂,在反应压力4 MPa、反应温度350℃、氢油体积比800及质量空速 $2.0\text{ h}^{-1}$ 条件下,喹啉的脱氮率可达99%以上。

**关键词:** AIMCM-41; 介孔分子筛; 拟薄水铝石; 喹啉; 加氢脱氮; 合成

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0043-03

## Synthesis of mesoporous AIMCM-41 and its hydrodenitrogenation (HDN) characteristics

LIU Bai-jun, WANG Hui, MENG Qing-lei

(Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** AIMCM-41 mesoporous molecular sieves with highly ordered structure are hydrothermally synthesized at 110℃ using pseudoboehmite as aluminum source, sodium silicate as silicon source and cationic surfactant of cetyltrimethylammonium bromide as template agent. Hydrodenitrogenation (HDN) catalysts are prepared by depositing Ni and W sulfides on AIMCM-41 mesoporous molecular sieves. The HDN activity of the catalysts is tested. Under the conditions of reaction temperature of 350℃, reaction pressure of 4 MPa, hydrogen/oil ratio of 800 and WHSV of  $2.0\text{ h}^{-1}$ , the HDN rate of quinoline reaches 99%.

**Key words:** AIMCM-41; mesoporous molecular sieve; pseudoboehmite; quinoline; hydrodenitrogenation; synthesis

自M41S<sup>[1-2]</sup>介孔分子筛问世以来,合成高水热稳定性的酸性介孔分子筛一直是研究和探讨的热点。欲提高MCM-41的酸性,必须合成含铝的AIMCM-41。由于不同铝源合成的MCM-41的水热稳定性及酸性差别较大<sup>[3-4]</sup>,铝源的性质、浓度及水解程度等都影响铝进入骨架及在结构中的位置,所以铝源的选择非常关键。目前关于介孔分子筛的报道中,采用的铝源一般为偏铝酸钠、异丙醇铝<sup>[4]</sup>、硫酸铝<sup>[5]</sup>及氯化铝<sup>[6]</sup>等,合成的AIMCM-41的酸性得到了提高,但AIMCM-41的热稳定性和水热稳定性急剧下降。笔者曾报道了以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 水合产物薄水铝石为铝源合成AIMCM-41<sup>[7-8]</sup>,得到的是AIMCM-41/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合物,MCM-41的热稳定性得到了一定的提高。本文中采用拟薄水铝石为铝源合成了AIMCM-41介孔分子筛,并研究了它的加氢脱氮性能。

## 1 实验部分

### 1.1 AIMCM-41 介孔分子筛的合成

按文献[9]的方法合成AIMCM-41介孔分子筛。

### 1.2 比表面积和孔分析

AIMCM-41介孔分子筛和催化剂的比表面积和孔结构的测定采用Micromeritics公司ASAP2020M比表面及孔隙度分析仪,用液态氮吸附容量法,样品在350℃和低于 $6.67 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 真空度下脱气5 h,然后在液氮温度(77.4 K)下测定吸附量。根据BET法确定比表面积、微孔面积和微孔体积,二次孔体积和外比表面积采用 $t\text{-pot}$ 法计算得到,孔容和孔分布利用BJH方法计算得到。

### 1.3 酸性分析

采用吡啶吸附法测定NiW/AIMCM-41催化剂的酸性。红外光谱仪为美国Nicolet MAGNA-IR560 ESP。取10 mg样品压成薄片,固定在红外池中,经350℃真空(0.01 Pa)净化2 h,冷却至室温,扫描谱图作本底。在室温下吸附吡啶后,程序升温到测定温度(分别为200℃和350℃),真空脱附0.5 h,再冷却至室温,记录 $1\ 700 \sim 1\ 400\text{ cm}^{-1}$ 区域的红外光谱。

### 1.4 加氢脱氮反应

采用中压固定床微型反应装置评价催化剂的催化性能。反应管为 $\Phi 8$ 不锈钢管。反应系统压力

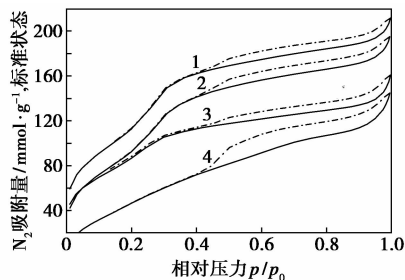
通过减压阀和背压阀调节。液体流量通过微量泵控制,气体流量由质量流量计控制。取所制备的催化剂(40~60目)1.0 g装入内径为 $\Phi 8$ 的不锈钢反应管中,反应管两端填充相同目数的石英砂。在压力4.0 MPa、质量空速 $2.0 \text{ h}^{-1}$ 、氢油体积比360的条件下,用硫化液[ $\text{CS}_2$ (质量分数3%) + 环己烷(质量分数97%)]对催化剂程序升温预硫化12 h,然后切换氢气和原料油进行反应。

采用美国 ANTEK 公司 ANTEK7000NS 硫氮分析仪分析反应产物中氮含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiW/AlMCM-41 催化剂的 $\text{N}_2$ 吸附结果

$\text{N}_2$  吸附-脱附等温线及孔径分布结果如图1和图2所示。由图1可知,所制备催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-



1—Cat-100;2—Cat-50;3—Cat-25;4—Cat-10  
(Cat-x 中的“x”代表 AlMCM-41 的硅铝物质的量之比)

图1 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

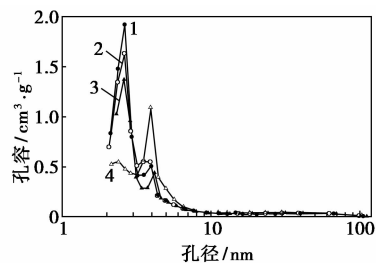
注:实线代表吸附,虚线代表脱附。

(上接第42页)

都高,反应2 h后, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的转化率高达99%,而ZnO和P-25  $\text{TiO}_2$ 只能分别达到74%和81%。但是,从图4(b)可以看出,光催化氧化甲基橙溶液时,反应15 min后,P-25  $\text{TiO}_2$ 和ZnO氧化分解甲基橙分别达到98%和87%,而NiO-ZnO只能氧化分解85%的甲基橙。实验结果表明,NiO-ZnO的光催化还原活性比单纯的ZnO和商业P-25  $\text{TiO}_2$ 提高,但NiO-ZnO的光催化氧化活性并没有因复合而提高,其光催化氧化活性比商业P-25  $\text{TiO}_2$ 低,和单纯ZnO的光催化氧化活性相当。

## 3 结语

本文中使用的固相反应首先合成前驱物,进而将前驱物加热分解制备纳米氧化物,提出了一种制备p-n结型NiO-ZnO纳米复合光催化剂的新方法。



1—Cat-100;2—Cat-50;3—Cat-25;4—Cat-10

图2 催化剂的孔径分布

脱附等温线与介孔分子筛的典型吸附-脱附等温线基本一致,吸附类型仍为IV型,表明制备的NiW/AlMCM-41催化剂仍然符合介孔材料的特征。由图2可知,催化剂的孔径分布介于2~5 nm,说明Ni、W活性组分的添加并未对材料的孔径分布造成很大影响。

催化剂的比表面积、孔容及平均孔径数据如表1所示。由表1可以看出,随着铝含量的增加,催化剂的比表面积和孔容明显下降。这主要是由于金属负载过程中的水热处理过程的分子筛表面硅羟基与水分子相互作用,导致骨架硅物种发生水解造成的。此外,催化剂煅烧后金属与载体的强相互作用也有可能部分中孔结构塌陷<sup>[10]</sup>,从而使比表面积和孔容发生较大的变化。从表1可知,随AlMCM-41硅铝物质的量之比的提高,催化剂的比表面积和孔容逐渐增大,平均孔径则变化很小。

该方法具有无需溶剂、产率高、反应条件易掌握等优点,同时克服了传统湿法存在团聚现象的缺点。实验结果表明,与纯 $\text{TiO}_2$ 和ZnO相比较,本方法合成的p-n结型NiO-ZnO有较高的光催化还原活性,但光催化氧化活性却低于商业 $\text{TiO}_2$ 。

## 参考文献

- [1] 贾殿赠,俞建群,夏熙.一步室温固相化学反应法合成CuO粉体[J].中国科学通报,1998,43(2):172-174.
- [2] 俞建群,贾殿赠,夏熙.CdS纳米粉体的合成新方法:一步室温固相化学反应法[J].化学通报,1998(2):35-37.
- [3] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293:269-271.
- [4] Hu C, Lan Y, Qu J, et al. Ag/AgBr/ $\text{TiO}_2$  visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria[J]. J Phys Chem B, 2006, 110:4066-4072.
- [5] 张彭义,余刚,蒋展鹏.半导体光催化剂及其改性技术进展[J].环境科学进展,1997,5(3):1-10. ■

表1 载体和催化剂的组织性质

催化剂	比表面积 $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔容 $V_p/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/nm
Cat-10	287	0.270	3.8
Cat-25	331	0.249	3.0
Cat-50	420	0.325	3.1
Cat-100	443	0.327	3.0

## 2.2 NiW/AlMCM-41 催化剂的原位 FT-IR 分析

催化剂吸附吡啶的红外结果如表2所示,在200℃时酸量较大,酸性中心以L酸为主。另外,随着硅铝物质的量之比的降低,总酸量呈上升趋势,以L酸的酸量变化最为显著。由此可知,金属元素与铝物种相互作用,可能形成共配位,提供了大量的L酸中心,并随着铝量的增加,协同作用愈加明显,从而引起较大的酸量变化。另外负载的过渡金属也具有较多的配位状态,容易形成L酸中心,从而使催化剂的酸性以L酸为主。从350℃时的原位红外吸附结果也可知,其中强酸酸量较少,L酸酸量随着硅铝物质的量之比的降低而略有上升,B酸量则没有明显的规律。

表2 催化剂的表面酸量和酸类型分布

催化剂	酸量/ $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 分子筛					
	200℃			350℃		
	B	L	B/L	B	L	B/L
Cat-10	37.0	180.8	0.2	36.7	28.3	1.3
Cat-25	34.5	165.3	0.2	34.1	26.2	1.3
Cat-50	47.6	144.8	0.3	44.0	31.0	1.4
Cat-100	41.0	133.2	0.3	38.9	27.5	1.4

## 2.3 NiW/AlMCM-41 催化剂的加氢脱氮性能

以喹啉为模型化合物考察了催化剂的加氢脱氮性能,结果如表3所示。从表3可以看出,各催化剂的脱氮转化率都很高,这说明载体的弱酸性基本

表3 NiW/AlMCM-41 催化剂的加氢脱氮结果

催化剂	氮的质量浓度/ $\text{ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$	脱氮率/%
Cat-10	0.18	99.99
Cat-25	0.20	99.99
Cat-50	0.54	99.97
Cat-100	0.66	99.96

注:模型化合物中氮的质量浓度为1600 ng/ $\mu\text{L}$ ,溶剂为C<sub>10</sub>。

满足了深度脱氮的需要,而且随着样品中铝含量的增加,脱氮效果越来越好,可见脱氮转化率与催化剂中酸量有一定关系。

## 3 结语

由AlMCM-41介孔分子筛制备的催化剂具有较大的比表面积、孔容和比较集中的孔径分布。在酸性分布上,以弱酸为主,酸量较小,以L酸为主的弱酸酸量由于负载金属组分而显著上升,为催化剂提供了适宜的酸度。以喹啉为模型化合物的加氢脱氮反应结果表明,加氢脱氮率可达到99%以上。

## 参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, *et al.* Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359: 710-712.
- [2] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates[J]. *J Am Chem Soc*, 1992, 114(27): 10834-10843.
- [3] Biz S, White M G. Synthesis of aluminosilicate mesostructures with high aluminum content[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(40): 8432-8442.
- [4] Sakthivel A, Dapurkar S E, Gupta N M, *et al.* The influence of aluminium sources on the acidic behaviour as well as on the catalytic activity of mesoporous H-AlMCM-41 molecular sieves[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2003, 65(2/3): 177-187.
- [5] 高雄厚, 毛学文, 唐荣荣, 等. 晶化条件对MCM-41分子筛孔壁厚度与性能的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 1998, 14(3): 17-20.
- [6] Fang K, Ren J, Sun Y. Synthesis and characterization of steam-stable AlMCM-41 materials[J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 90(1): 16-21.
- [7] 黄伟莉, 刘百军, 孙发民, 等. 以水合Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为基体合成MCM-41/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料[J]. *石油学报(石油加工)*, 2005, 21(5): 54-60.
- [8] Huang W L, Liu B J, Sun F M, *et al.* Synthesis and characterization of thermally stable MCM-41/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 94(1/2/3): 254-260.
- [9] Liu B J, Wang H. Synthesis of AlMCM-41 Mesoporous molecular sieves using pseudoboehmite as aluminium source[J]. *Petroleum Science*, 2008(2): 163-166.
- [10] Klimova T, Calderón M, Ramírez J. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrosulfurization[J]. *Appl Catal A*, 2003, 240(1/2): 29-40. ■