

# Mo-Ni 纳米自组装催化剂的表征与活性评价

周润欣<sup>1</sup>, 李思洋<sup>1</sup>, 田野<sup>1</sup>, 王鼎聪<sup>2</sup>, 赵德智<sup>1\*</sup>, 宋官龙<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:**以二次纳米自组装氧化铝为载体, 浸渍以氨为溶剂、双金属活性组分配比不同的钼镍铵溶液, 制备一种新型加氢催化剂, 并对制得的催化剂进行表征和评价。结果表明, 钼镍催化剂的孔性质稳定, 孔径大小集中在 3~10 nm 和 30~100 nm, 其中在 30~100 nm 的孔道占 33.70%~39.47%。以劣质催化裂化柴油为原料, 对催化剂进行加氢活性评价, 催化剂的脱硫率为 81%~93%, 脱氮率为 87%~97%, 芳烃饱和率为 56%~67%, 在催化剂运行时间内无明显结焦现象且活性较好。结合钼镍催化剂的表征数据及加氢活性评价结果发现钼镍质量比为 7:1 时催化剂的性质最适宜, 并且催化剂活性最优。

**关键词:**钼镍铵溶液; 氧化铝; 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(2014)11-0069-04

## Characterization and activity evaluation of Mo-Ni nano self-assembly catalyst

ZHOU Run-xin<sup>1</sup>, LI Si-yang<sup>1</sup>, TIAN Ye<sup>1</sup>, WANG Ding-cong<sup>2</sup>, ZHAO De-zhi<sup>1\*</sup>, SONG Guan-long<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:** A model of hydrogenation catalyst with various Ni/Mo mass ratio is prepared by using secondary nano self-assembly Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as carrier and Mo-Ni-N solution with NH<sub>3</sub> as solvent. The characterization and evaluation of Mo-Ni nano self-assembly catalyst are also performed. The results demonstrate that the properties of Mo-Ni catalysts are basically stable. The porous sizes of the Mo-Ni nano self-assembly catalyst almost concentrate in 3-10 nm and 30-100 nm, 33.70% - 39.47% of which is in the range of 30-100 nm. Using inferior FCC diesel oil as raw material, the hydrogenation activity of the catalysts is evaluated. The desulfurization rate of Mo-Ni nano self-assembly catalyst is from 81% to 93%. The denitrification rate and aromatics saturation are around 87% - 97% and 87% - 67%, respectively. There is no obvious coking during the catalyst running time and activity is good. When Mo/Ni was 7:1, Mo-Ni nano self-assembly catalyst has the most suitable property and optimal catalyst activity.

**Key words:** Mo-Ni-N; alumina; catalyst characterization; catalyst evaluation

随着人们对环境关注度的提升, 世界上很多国家已经对燃料油中的硫、氮及芳烃含量制定了更加严格的执行标准<sup>[1-2]</sup>。目前中国各炼油厂掺杂渣油的比例越来越大, 因此导致催化裂化柴油的质量变差<sup>[3]</sup>。对劣质催化裂化柴油的深度加工可以有效地解决催柴利用、环境污染等问题。加氢工艺是清洁原料油和优质化工原料重要的加工技术<sup>[4]</sup>, 其工艺的核心技术是加氢催化剂, 而催化剂的表面结构和活性中心数与活性组分的负载量及各组分的相对比例密切相关<sup>[5]</sup>。现有负载型加氢催化剂大多采用钼镍磷溶液作为催化剂载体的金属浸渍液。研究发现, 磷是一种较有效的助剂, 能够调变催化剂结构, 提高活性组分的分散度, 修饰催化剂活性相<sup>[6]</sup>。笔者研究了一种新型钼镍铵加氢催化剂制备方法, 利用氨水作为活性金属钼、镍的溶剂, 在不影响催化剂活性的条件下简化溶液的配制方法。Mo-Ni 纳米自组装催化剂是以二次纳米自组装氧化铝为载

体<sup>[7-8]</sup>, 采用饱和浸渍法负载钼、镍活性组分。用 BET、XRD、TEM 等表征方法对钼镍催化剂进行表征, 并用劣质催化裂化柴油进行加氢评价, 考察钼镍催化剂的钼镍最佳质量比及催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

#### 1.1.1 实验试剂

二次纳米自组装氧化铝载体<sup>[9]</sup>, 实验室自制; 碱式碳酸镍、双氧水、钼酸铵、氨水, 以上均为分析纯。

#### 1.1.2 实验仪器

10 mL 高压微型反应器, 用来对催化剂进行活性评价; 美国麦克公司生产 ASAP2405 型吸附仪, 用 N<sub>2</sub> 吸附来测量孔容、孔径、比表面积; 利用日本 RIGAKU 公司生产的 D/max-2500 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测定样品的晶相结构; 利用日本 JEOL 公

司制造的 JEM2100 型高分辨透射电镜观察催化剂载体表面活性金属晶粒;利用美国 ANTEK 公司制造的紫外分析仪测定反应前后油品中硫、氮质量分数;利用美国 PE 公司制造的液相色谱仪测定反应前后油品中的芳烃质量分数。

## 1.2 催化剂的制备

采用纳米自组装法制备大孔氧化铝粉<sup>[10-11]</sup>。采用饱和浸渍法负载由一定量双氧水、氨水、七钼酸铵和碱式碳酸镍混合制成 Mo-Ni-N 溶液,经 100℃ 干燥、400℃ 焙烧,得到 Mo-Ni 纳米自组装加氢催化剂,其具体流程如图 1 所示。

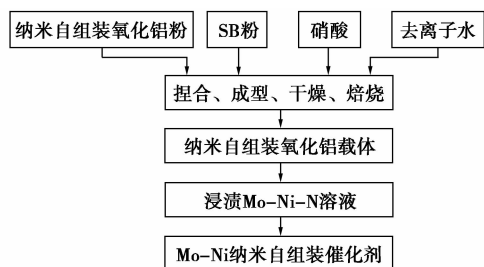


图 1 Mo-Ni 纳米自组装催化剂制备流程

## 1.3 催化剂的活性评价

以劣质催化裂化柴油为原料,对 Mo-Ni 催化剂进行活性评价。原料油性质如表 1 所示。

表 1 劣质催化裂化柴油基本性质

| 样品名称  | FCC 柴油 | 分析方法           |
|---|--------|----------------|
| $w(\text{硫})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | 12 400 | SH/T 0689—2000 |
| $w(\text{氮})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ | 1 507  | SH/T 0704—2001 |
| $w(\text{总芳烃})/\%$                            | 83.2   | SH/T 0606—2005 |
| $w(\text{双环芳烃})/\%$                           | 47.9   | SH/T 0606—2005 |
| $w(\text{三环芳烃})/\%$                           | 7.7    | SH/T 0606—2005 |
| 密度(20℃)/(g·cm <sup>-3</sup> )                 | 0.9622 | GB/T 1884—2000 |
| 闪点(闭口)/℃                                      | 86     | GB/T 261—2008  |

用含质量分数 2% CS<sub>2</sub> 的航空煤油作为硫化油对钼镍催化剂进行预硫化,硫化条件:液时空速为 2.0 h<sup>-1</sup>,压力为 6 MPa,催化剂预硫化 15 h。预硫化结束后,以劣质催化裂化柴油为原料,在 10 mL 微型加氢反应器中进行催化剂活性评价。评价条件:反应温度为 360℃,氢油体积比为 600:1,氢气压力为 7 MPa,液时空速为 1.5 h<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 BET 表征

二次纳米自组装氧化铝载体与钼镍催化剂的

基本性质如表 2 所示。配制金属溶液时以钼量为基准,分别按照钼镍质量比为 5:1、6:1、7:1、8:1、9:1 调配镍含量。将二次纳米自组装氧化铝载体浸渍以上 5 种钼镍溶液,得到催化剂分别为:FA-Z51、FA-Z61、FA-Z71、FA-Z81、FA-Z91。

表 2 催化剂与载体的基本性质

| 项目                                      | 载体 FA-Z51 | FA-Z61 | FA-Z71 | FA-Z81 | FA-Z91 |       |
|---|-----------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 229       | 125    | 110    | 129    | 179    | 185   |
| 孔容/(mL·g <sup>-1</sup> )                | 0.52      | 0.21   | 0.19   | 0.23   | 0.30   | 0.30  |
| 可几孔径/nm                                 | 45        | 45     | 45     | 45     | 45     | 45    |
| 堆积密度/(g·cm <sup>-3</sup> )              | 0.31      | 0.53   | 0.52   | 0.50   | 0.50   | 0.46  |
| $w(\text{Mo})/\%$                       | —         | 24.26  | 24.22  | 24.15  | 24.17  | 24.32 |
| $w(\text{Ni})/\%$                       | —         | 4.57   | 4.02   | 3.65   | 3.05   | 2.74  |

从表 2 中可以看出,5 种钼镍质量比催化剂的比表面积在 110~185 m<sup>2</sup>/g,其中钼镍质量比为 9:1 的催化剂比表面积最大,为 185 m<sup>2</sup>/g。孔容在 0.19~0.30 mL/g,当钼镍质量比为 8:1 和 9:1 时,孔容最大,达到 0.30 mL/g。不同钼镍质量比催化剂的可几孔径均为 45 nm,为介孔催化剂。钼镍催化剂的堆积密度在 0.46~0.53 g/cm<sup>3</sup>。说明载体负载活性金属后比表面积和孔体积均有所降低。

#### 2.1.2 钼镍催化剂孔径分布

载体与钼镍催化剂的孔径分布如表 3 所示。从表 3 中可以看出,载体的孔径分布与负载活性金属后制得催化剂的孔径分布基本相同,均集中在 3~10 nm 与 30~100 nm 两区间内。其中钼镍催化剂在 3~10 nm 占 35% 左右,在 30~100 nm 约占 40%。这种介孔与大孔的组合更有利于劣质催化裂化柴油分子进入催化剂孔道进行更快的加氢反应。

表 3 载体与钼镍催化剂的孔径分布 %

| 项目        | 载体    | FA-Z51 | FA-Z61 | FA-Z71 | FA-Z81 | FA-Z91 |
|-----------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <3 nm     | 3.49  | 4.72   | 5.61   | 5.88   | 5.10   | 5.27   |
| 3~10 nm   | 35.95 | 35.08  | 39.10  | 33.50  | 33.71  | 36.22  |
| 10~30 nm  | 22.16 | 24.93  | 18.46  | 21.15  | 24.55  | 20.83  |
| 30~100 nm | 38.40 | 35.27  | 36.83  | 39.47  | 36.63  | 33.70  |

#### 2.1.3 BET 吸附曲线

钼镍催化剂的 BET 吸附曲线如图 2 所示。从图 2 中可以观察到,钼镍催化剂的 BET 吸附曲线均具有一个显著的迟滞环,其形状类似于 H1 型迟滞环,因此可以判断其等温线均属于 IUPAC 分类中的 IV 型,这说明钼镍催化剂具有大量的介孔结构,并且孔道大小均匀、结构规则。

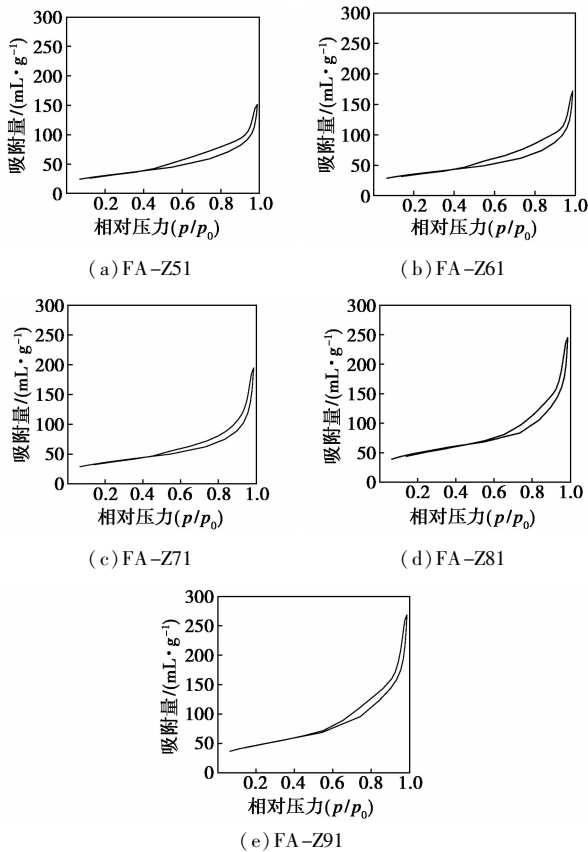
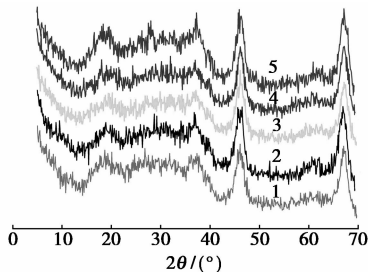


图2 钼镍催化剂的 BET 吸附曲线

### 2.1.4 XRD 表征

不同钼镍质量比催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,钼镍催化剂在  $2\theta = 37.2^\circ$ 、 $46.6^\circ$ 、 $67.2^\circ$  时出现明显的衍射峰,这 3 个衍射峰的峰型尖锐,对应  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (311)、(400)、(440) 3 个晶面的特征衍射,说明  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  结晶度高。



1—FA-Z51;2—FA-Z61;3—FA-Z71;4—FA-Z81;5—FA-Z91

图3 不同钼镍比催化剂的 XRD 图谱

从图 3 中还可看出,当钼镍质量比为 7:1、8:1 时,催化剂对应的谱线 3、谱线 4 在  $2\theta = 20^\circ$  左右的衍射峰强度减弱,弥散程度增加,说明在这一范围内催化剂的活性金属分散性好,使催化剂比表面积增加,催化活性提高。谱线 1、谱线 2、谱线 5 在  $2\theta = 20^\circ$  左右衍射峰强度增加,峰形弥散程度随之减弱,

金属结晶度高,使得催化剂的比表面积减小<sup>[12]</sup>,催化活性降低。由此可以推断在钼镍铵溶液中镍的质量对钼的分散程度有一定影响。

### 2.1.5 TEM 表征

从硫化后的催化剂的 TEM 表征图中可以清晰地看到  $\text{MoS}_2$  的片晶结构以及条纹像数目。当钼镍质量比为 5:1、6:1 时,图中只能看到少量的  $\text{MoS}_2$  条纹像,层数很少,一般为 1~2 层。钼镍质量比为 7:1 时,图中  $\text{MoS}_2$  的条纹像明显增多,达到 4~10 层,并且在催化剂表面分散的最为均匀,说明该催化剂的边角活性位多,催化活性好<sup>[13]</sup>。从钼镍质量比为 8:1、9:1 催化剂对应的图中可以看出,  $\text{MoS}_2$  片晶层数在 3 层左右,但是分散很不均匀。

不同钼镍质量比催化剂平均脱硫率与  $\text{MoS}_2$  条纹像层数关系如表 4 所示。从表 4 中可以看出,催化剂的平均脱硫率随着  $\text{MoS}_2$  条纹像层数的增多而增加。

表4 钼镍催化剂平均脱硫率与  $\text{MoS}_2$  层数关系

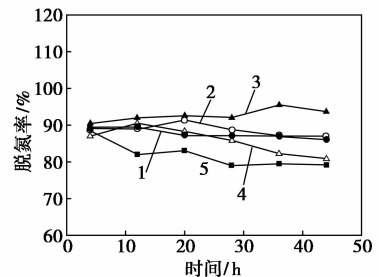
| 项目                  | FA-Z51 | FA-Z61 | FA-Z71 | FA-Z81 | FA-Z91 |
|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\text{MoS}_2$ 层数/层 | 1~2    | 1~3    | 4~10   | 2~4    | 2~4    |
| 平均脱硫率/%             | 87.70  | 87.78  | 92.72  | 85.83  | 81.88  |

从表 4 可以看出,  $\text{MoS}_2$  层数以及在催化剂表面的分散均匀程度都会影响钼镍催化剂的平均脱硫率。可以推断钼镍催化剂的  $\text{MoS}_2$  的层数越多,分散性越好,催化剂的平均脱硫率越高,脱硫活性就越好。

## 2.2 催化剂的活性评价

### 2.2.1 催化剂的加氢脱氮活性评价

不同钼镍质量比的催化剂脱氮活性图如图 4 所示。



1—FA-Z51;2—FA-Z61;3—FA-Z71;4—FA-Z81;5—FA-Z91

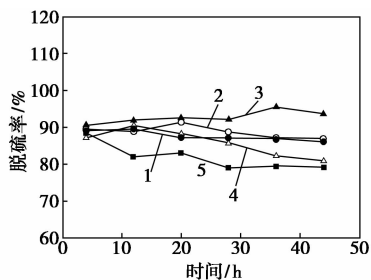
图4 不同钼镍质量比的催化剂脱氮率

从图 4 中可以看出,钼镍质量比为 5:1 的催化剂脱氮活性最低,平均脱氮率为 87.2%。钼镍质量比为 6:1 和 8:1 的催化剂的平均脱氮率分别为 90.87%、94.37%,但这 2 种钼镍质量比的催化剂脱氮率曲线波动较大,其中钼镍质量比为 8:1 的催化剂在反应第 20 h 时脱氮率达到 99.5%,但是活性又

迅速下降,这说明在反应过程中催化剂的脱氮活性不稳定。钼镍质量比为 7:1 和 9:1 的钼镍催化剂的脱氮率曲线平稳,平均脱氮率可达到 96.3%、96.38%。

### 2.2.2 催化剂的加氢脱硫活性评价

不同钼镍质量比的催化剂脱硫活性如图 5 所示。



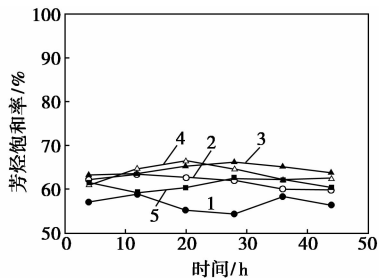
1—FA-Z51;2—FA-Z61;3—FA-Z71;4—FA-Z81;5—FA-Z91

图 5 不同钼镍比的催化剂脱硫率

从图 5 中可以看出,当钼镍质量比为 5:1 时,催化剂的平均脱硫率为 87.70%。钼镍质量比为 6:1 的催化剂的平均脱硫率为 87.78%,在反应第 20 h 时脱硫率曲线开始波动,说明此时反应开始不稳定。出现同样现象的还有钼镍质量比为 8:1 的催化剂,其平均脱硫率为 85.83%,脱硫率在 12 h 达到最大值 90.49%,从 12 h 之后催化剂的脱硫活性随着催化剂运行时间的增加开始迅速降低。钼镍质量比为 7:1 的催化剂的脱硫率最高,其平均脱硫率达到 92.72%,在整个反应过程中脱硫活性基本平稳,并在 36 h 达到最大值 95.47%。钼镍质量比为 9:1 的平均脱硫率最低,其值为 81.88%。

### 2.2.3 催化剂的芳烃饱和和活性评价

钼镍质量比不同的催化剂芳烃饱和和活性如图 6 所示。



1—FA-Z51;2—FA-Z61;3—FA-Z71;4—FA-Z81;5—FA-Z91

图 6 不同钼镍比催化剂的芳烃饱和率

从图 6 中可以看出,在 5 种不同钼镍质量比的催化剂中,钼镍质量比为 5:1 的钼镍催化剂的芳烃饱和和活性最低,其平均芳烃饱和率为 56.66%。钼镍质量比为 6:1 的钼镍催化剂平均芳烃饱和率为 61.65%,催化剂的芳烃饱和和活性随催化剂运行时间

增加稍有下降,但是相对平稳。钼镍质量比为 7:1 的催化剂平均芳烃饱和率为 64.47%,在反应前 28 h 芳烃饱和和活性逐渐升高,在 30 h 达到最大值 66.12%,曲线基本平稳,说明反应活性稳定。钼镍质量比为 8:1 和 9:1 的催化剂平均芳烃饱和率分别为 63.56%、60.96%,说明这 2 种催化剂在反应过程中的波动较大,催化剂活性不稳定。

## 3 结论

(1) 催化剂的 BET 表征结果表明,Mo-Ni 纳米自组装催化剂孔径集中分布在 3~10 nm 和 30~100 nm,分别占 35% 左右和 40% 左右,且孔径大小均匀、结构规则。XRD、TEM 表征结果表明,钼镍质量比为 7:1 的催化剂活性金属分散性最好,边角活性位最多,催化活性最好。

(2) 对钼镍催化剂进行加氢活性评价,结果表明,钼镍催化剂具有较好的催化活性,其中钼镍质量比为 7:1 的催化剂在运行时间内活性平稳,其平均脱氮率、平均脱硫率均优于其他钼镍质量比的催化剂。

## 参考文献

- [1] Song C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel [J]. *Catalysis Today*, 2003, 86: 211-263.
- [2] Zhang Le, Long Xiangyun, Li Dadong, et al. Study on high-performance unsupported Ni-Mo-W hydrotreating catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(11): 927-931.
- [3] 王甫村, 吕倩, 郭淑芝, 等. 催化柴油加氢改质反应原理及影响因素分析 [J]. *工业催化*, 2008, 16(增刊): 191-193.
- [4] 杜艳泽, 关明华, 马艳秋, 等. 国外加氢裂化催化剂研发新进展 [J]. *石油炼制与工*, 2014, 43(4): 95-98.
- [5] 樊宏飞, 孙晓艳, 崔国旗, 等. 活性组分的配比对加氢裂化催化剂性能的影响 [J]. *工业催化*, 2011, 19(12): 49-54.
- [6] 彭卫星, 王继锋, 杨占林, 等. 磷对 MoNi/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢处理催化剂性能的影响 [J]. *工业催化*, 2012, 20(10): 47-51.
- [7] 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.
- [8] 王鼎聪, 刘纪端. 一种加氢脱氮催化剂及其应用: 中国, 101890383A [P]. 2010-11-24.
- [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] 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.
- [11] 张锦辉, 王鼎聪, 丁薇, 等. 纳米自组装柴油加氢催化剂性能研究 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2013, 26(1): 17-20.
- [12] 吴倩, 荆泉, 李佟茗. 催化剂制备条件对金属分散度的影响 [J]. *染料与化工*, 2008, 3(2): 46-49.
- [13] 孙淑玲, 石亚华, 徐广通. Co-Mo 加氢脱硫催化剂的 TEM 表征 [J]. *石油炼制与化工*, 2006, 37(11): 1-5. ■