

# 纳米自组装催化剂活性金属的分散及其加氢活性

石振<sup>1</sup>, 赵杉林<sup>1\*</sup>, 王鼎聪<sup>2</sup>, 李萍<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 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:**利用不同共浸剂制备纳米自组装催化剂,用 BET、XRD 和 H<sub>2</sub>-TPR 手段考察催化剂中活性金属的分散状态、晶型及其还原性质。结果表明,活性金属在催化剂中的分散状态与催化剂中活性金属的晶型、催化剂的还原性能以及加氢活性密切相关。当催化剂中的活性金属呈单层分散时,八面体配位 Mo 物种的数量最高,此时催化剂的还原性能和加氢活性最好;当活性金属在载体表面的分散状态变差时,催化剂中八面体配位 Mo 物种数量逐渐减少,同时催化剂的还原性能和加氢活性也随着变低。

**关键词:**纳米自组装;催化剂;活性金属;分散状态

中图分类号:O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0101-04

## Dispersion of metal active species and hydrogenation activity of nano self-assembly catalyst

SHI Zhen<sup>1</sup>, ZHAO Shan-lin<sup>1\*</sup>, WANG Ding-cong<sup>2</sup>, LI Ping<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry Chemical, Engineering and Environmental Engineering, Fushun 113001, China;

2. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, China Petroleum and Chemical Corporation (SINOPEC), Fushun 113001, China)

**Abstract:** The nano self-assembly catalysts are prepared by using co-infussion method. BET, XRD and TPR techniques are used to characterize the obtained nano-assembly catalysts. The results show that the dispersion of the metal active species of the catalysts has close relationship with the crystal, reduction properties and hydrogenation activity. When the active phase is dispersed as monolayer on the support, the highest amount of octahedral coordinated Mo species, the best reduction properties and hydrogenation activity can be achieved. On the other hand, when the dispersion of the active phase becomes worse, the amount of octahedral coordinated and the reduction properties and hydrogenation activity decrease.

**Key words:** nano self-assembly; co-infussion; active metal; disperse state

21 世纪原油趋于劣质化,石油产品需求趋于轻质化、清洁化,对油品质量的要求越来越高,炼油企业面临巨大的压力。因此,加氢处理催化剂的高活性和稳定性是研究的重中之重。目前工业上常用的负载型加氢处理催化剂是以 Mo、Ni 为活性金属, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体。合理利用这些活性金属,充分发挥这些活性金属的作用将有利于提高加氢催化剂的活性潜力。负载型催化剂的活性金属在载体上的分散好坏对催化剂的活性有重要的影响。同一情况下,活性金属在载体上会出现不同的分散状态,如形成不同尺寸的晶粒或分散的层数不同。由于活性金属的分散对催化剂性质的影响有重要的影响,因此,笔者根据三次纳米自组装机理,分别使用不同的共浸剂制备纳米自组装催化剂,考察活性金属的分散状态对催化剂的还原性质及加氢性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 药品与试剂

吐温-80(分析纯);九水硝酸铝(分析纯);聚异丁烯马来酸三乙醇胺酯,自制;润滑油基础油 150 HVI,工业品;钼镍磷活性金属溶液,自制;尿素(分析纯);去离子水(25℃时电导率 < 5.0 μS/cm),自制。

### 1.2 纳米自组装催化剂的制备

#### 1.2.1 反向胶束法

在搅拌条件下,1 mol/L 九水硝酸铝:1~5 mol/L 尿素混合加热至 100℃,加入至同等温度条件下的 0.001~0.01 mol/L 聚异丁烯马来酸三乙醇胺酯和 0.07~0.2 mol/L 的 150 HVI 的混合物中,形成超增溶胶团,经有机溶剂稀释得到有机反向胶束浸渍液,

收稿日期:2014-09-16

基金项目:中国石油化工集团公司内部课题(030801)

作者简介:石振(1989-),男,硕士生,主要从事石油化学品的研究,vzhen89@163.com;赵杉林(1960-),男,博士,教授,主要从事石油化学品的研究,通讯联系人,liping615@163.com。

再用其对二次纳米自组装  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行均匀浸渍。在  $100^\circ\text{C}$  下烘干,  $400^\circ\text{C}$  焙烧, 即得反向胶束大孔纳米自组装催化剂。

### 1.2.2 正向胶束法

向含  $0.1 \sim 5.0 \text{ mol}$  钼、 $0.05 \sim 1.5 \text{ mol/L}$  镍的钼镍磷活性金属溶液中加入共浸剂(吐温-80), 得到活性金属质量分数为 35% 的正向胶束浸渍液。以其对二次纳米自组装  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行饱和均匀浸渍, 在  $100^\circ\text{C}$  下烘干,  $400^\circ\text{C}$  焙烧, 即得正向胶束大孔纳米自组装催化剂。

## 1.3 催化材料的表征与评价

### 1.3.1 催化材料的物性与 XRD 表征

利用美国麦克公司生产的 ASAP2405 型吸附仪, 采用低温  $\text{N}_2$  物理吸附法分析催化剂的比表面积、孔径。

利用日本理学生产的 D/2500 型 X 光射线衍射仪作为仪器进行分析, 具体参数为: 铜靶; 光源波长为  $1.54 \text{ nm}$ ; 管工作电压为  $40 \text{ kV}$ ; 管电流为  $80 \text{ mA}$ ; 扫描范围为  $10 \sim 70^\circ$ 。

### 1.3.2 催化材料的 $\text{H}_2$ -TPR 表征

利用美国 Micromeritics 公司生产的 Auto Chem 2910 型全自动化学吸附分析仪进行分析, 采用微量的催化剂样品, 在室温至  $900^\circ\text{C}$  之间对其进行测定, 表征了其还原性质。

## 1.4 催化材料的活性评价

活性评价在固定床渣油微型反应器中进行, 催化材料用量为  $20 \text{ mL}$ (按其体积计)。进行加氢反应前用质量分数为 2% 的硫化油进行预硫化, 在  $230^\circ\text{C}$  下将催化材料预硫化 3 h, 在  $340^\circ\text{C}$  预硫化 5 h; 反应时温度为  $390^\circ\text{C}$ , 压力为  $14.0 \text{ MPa}$ , 空速为  $0.24 \text{ h}^{-1}$ , 氢

油比为 800:1, 原料油采用 UFR 生成油, 原料油的基本性质如表 1 所示。

表 1 原料油的性质

项目	残炭/ %	碱性氮/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	总硫/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	饱和份 质量分 数/%	芳香份 质量分 数/%	胶质量 分数/ %	沥青质 质量分 数/%
数据	4.78	2110	5300	50.90	3.07	3.07	0.27

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米自组装催化剂活性金属分散参数(NSA)

使用不同的共浸剂, 催化剂中的活性金属在载体上会有不同分散方式, 相应地, 催化剂相对于载体表现出不同的比表面积变化。活性金属分散参数(NSA)的定义是催化剂的比表面积与载体的比表面积乘以载体在催化剂中的质量分数所得积之比<sup>[1]</sup>, 用来表征催化剂中活性金属在载体孔道中的分散状况。活性金属分散参数(NSA)与一般意义的分散度不同。分散度是指催化剂中暴露在表面的组分占全部负载组分的比<sup>[2]</sup>, 当活性金属的聚集程度发生变化时, 其分散度也会发生变化; 当活性金属的分散度达到最大时, 说明其为单层分散。此外, NSA 与分散度的灵敏度也有差别。当活性金属质量分数较少时, 其分散状况发生改变时催化剂的比表面积变化不太明显, 此时用分散度表示更为准确; 但当活性金属质量分数较高时, 分散度和 NSA 均能表现出活性金属的分散状况变化。为了更好地分析纳米自组装催化剂活性金属的分散情况, 以 NSA 来表征催化剂活性金属的分散, 估算活性金属在载体表面是呈单层分散还是有聚集现象发生。

(上接第 100 页)

复合酶进行酶解反应。通过单因素试验与正交试验优化, 确定了复合酶酶解的最优工艺条件, 即温度为  $58^\circ\text{C}$ , 盐浓度为  $0.78 \text{ mol/L}$ , pH 为 9, 酶量为  $0.3 \text{ g/L}$ , 反应时间为 2 h。新的复合酶解工艺与现有的单一酶解工艺相比, 肝素得率、产品质量均得到提高, 对实际生产工艺有很好的参考价值。

## 参考文献

[1] 李红心. 精品肝素钠的制备及效价分析[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版, 2006, 23(5): 32-34.  
[2] 陈自然. 从猪小肠粘膜中提取肝素钠的生产技术改进[J]. 川北教育学院学报, 2004, 11(1): 55-57.

[3] 徐俊涛. 酶解法制备肝素钠关键工艺技术研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2012.  
[4] 海文英, 万端极, 吴正奇, 等. 酶法结合膜技术制备高效价肝素钠的工艺研究[J]. 科学技术与工程, 2013, (11): 3069-3072.  
[5] 海文英. 酶法结合膜技术制备精品肝素钠的工艺研究[D]. 湖北: 湖北工业大学, 2012.  
[6] 孟长虹, 陆益红. 肝素钠及其制剂效价测定方法的改进[J]. 中国生化药物杂志, 2008, 29(5): 337-339.  
[7] 方井晋. 肝素钠有关物质检测方法学研究及效价的快速测定[D]. 浙江: 浙江大学, 2012.  
[8] 游永豪, 温爱玲. 几种单因素实验设计在体育科学中的应用研究[J]. 体育科技, 2014, (1): 71-73.  
[9] 徐俊涛, 王玉芬, 谢华, 等. 粗品肝素钠精制工艺优化研究[J]. 食品与机械, 2012, (4): 206-208. ■

## 2.2 纳米自组装催化剂与载体的物性

以三次纳米自组装机理制备的纳米自组装催化剂为研究对象<sup>[3-5]</sup>,其载体和催化剂的 BET 数据列于表 2 中。由于此次分析的催化剂载体是相同流程但不同批次,所以其比表面积等存在一定的差别。

表 2 纳米自组装催化剂与载体的 BET 表征结果及其活性金属分散参数 (NSA)

催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$		$V_p/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$		$\omega$ (活性金属)/%	NSA
	载体	催化剂	载体	催化剂		
FA-1	229	166.97	0.59	0.28	29.57	1.03
FA-2	239	155.68	0.60	0.31	28.73	0.91
FA-3	208	134.50	0.53	0.26	32.65	0.96
FA-4	218	154.95	0.55	0.30	33.57	1.07
FA-5	226	165.48	0.59	0.29	30.07	1.04

注:  $\text{NSA} = S_{\text{BET, catalyst}} / (S_{\text{BET, support}} \times \omega_{\text{Support}})$ 。

从表 2 中可以看出,各催化剂的活性金属 NSA 值存在差别,表明活性金属的分散状态确有不同。根据文献[1]可知:当  $\text{NSA} > 1$  时,部分活性金属可能在载体的孔道内形成较小或与载体孔道大小相当的团聚颗粒,除了载体孔道的壁能为催化剂提供比表面积外,活性金属的颗粒也为催化剂提供比表面积。当  $\text{NSA} < 1$  时,活性金属发生团聚,其颗粒大于载体孔道尺寸,并阻塞了载体孔道,催化剂的比表面积,因此有较大程度的下降。当  $\text{NSA} \approx 1$  时,载体的孔壁对催化剂的比表面积贡献基本没有损失,此时活性金属在载体孔道中呈单层分散。

对于活性金属质量分数相同的催化剂,NSA 由催化剂和载体的比表面积计算而得,二者的变化均能够使 NSA 产生差别。催化剂和载体在实际制备过程中对比表面积产生影响的因素有很多,如制备条件和载体结构稳定性等。纳米自组装催化剂所使用的载体为经高温焙烧后形成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;在催化剂制备过程中,由于其焙烧温度要远低于载体的焙烧温度,所以载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结构不会发生改变。因此,催化剂 NSA 最主要的影响因素是由于活性金属的状态发生了改变。

理论上,当  $\text{NSA} \approx 1$  时,说明活性金属单层分散且负载量没有超过阈值。但由于实际制备过程中情况的复杂多变,即使活性金属的负载量没有超过单层负载阈值,NSA 值也有可能发生一些变化。

## 2.3 纳米自组装催化剂的 XRD 表征

5 个样品的 XRD 谱图如图 1 所示。当  $2\theta = 37.6^\circ$ 、 $45.9^\circ$  和  $67.0^\circ$  左右时,明显出现了  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 (311)、(400) 和 (440) 晶面的特征衍射峰(pdf 卡片

号 10-0425),其是由催化剂所使用的载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  引入;当  $2\theta = 37.2^\circ$ 、 $43.3^\circ$  和  $62.9^\circ$  左右时,有 NiO 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面的特征衍射峰(pdf 卡片号 47-1049);当  $2\theta = 36.5^\circ$ 、 $53.8^\circ$  和  $65.7^\circ$  左右时,有  $\text{MoO}_3$  的 (100)、(102) 和 (110) 晶面的特征衍射峰(pdf 卡片号 50-0739)。这些均是催化剂中活性金属的特征衍射峰。

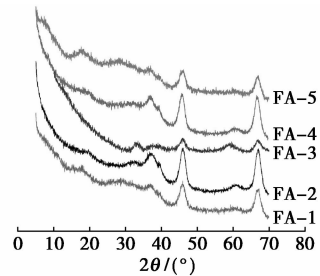


图 1 纳米自组装催化剂的 XRD 谱图

观察 5 个样品的谱图发现,催化剂 FA-3 的峰形较其他催化剂弥散,活性金属元素的特征衍射峰不易分辨,可知其活性金属的分散度较高,形成了直径较小的粒子。FA-2、FA-4 中活性金属的特征衍射峰较强,说明其中的活性金属发生团聚,具有一定的结晶度致使分散度较差。催化剂 FA-1 和 FA-5 中活性金属有一定的特征衍射峰,但不如 FA-2、FA-4 明显,说明其分散度较 FA-2、FA-4 优异。则 5 种催化剂的分散度以 FA-3、FA-5、FA-1、FA-2、FA-4 的顺序逐渐变差。此次序表明了催化剂的 NSA 值与分散度之间的关系,即当  $\text{NSA} \approx 1$  时活性金属的分散度最好,当 NSA 偏离 1 时,其分散度随着偏离程度的增加而变差。

## 2.4 纳米自组装催化剂的催化还原性能

5 种催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线如图 2 所示。

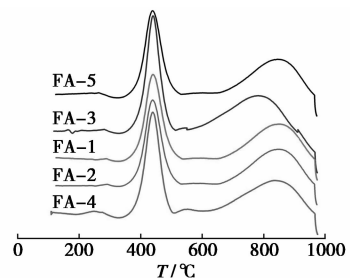


图 2 纳米自组装催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线

由图 2 可见,催化剂均有低温和高温 2 个还原特征峰,低温还原峰温度均在  $440^\circ\text{C}$  左右,差别不大,可归属为八面体配位 Mo 物种的还原<sup>[6-10]</sup>;高温还原峰均在  $850^\circ\text{C}$  附近出现,催化剂 FA-3 的高温还原峰出现在  $783^\circ\text{C}$  处,这与催化剂 FA-3 中使用的共

浸剂有关。高温还原峰归属为四面体配位 Mo 物种的还原<sup>[6-10]</sup>。催化剂按其八面体配位 Mo 物种数量由多到少的顺序为 FA-3、FA-4、FA-1 ≈ FA-5、FA-2。此次序与催化剂的 NSA 值呈反比例关系,表明催化剂中八面体 Mo 物种的数量与活性金属的分散性质存在特定关联。即随着八面体配位 Mo 物种数量的降低,与催化剂相对应的 NSA 值由 0.96 增至 1.04 或由 0.96 降至 0.91。

以上分析表明,当 NSA 值在 1.00 左右时,催化剂中八面体配位 Mo 物种的数量最多,若 NSA 的值偏离 1.00,还原物种数量开始降低,且偏离越大其降低程度也就越大。将其与活性金属在载体中的分散形态进行对比发现,当活性金属为单层分散时,催化剂中八面体配位 Mo 物种的数量最多;当活性金属发生团聚形成较小颗粒或较大颗粒时,八面体配位 Mo 物种的数量均降低。由此可以说明活性金属的还原性质与其分散状态相关。

## 2.5 纳米自组装催化剂的活性金属分散参数与其加氢活性的关系

催化剂的加氢活性以反应物中 S、N 等的脱除率来衡量,脱除率越高,表明催化剂的加氢活性越高。加氢催化剂的 NSA 值与其加氢活性的关系如图 3 所示。由图 3 可知,NSA 在 1.00 附近时,催化剂的加氢活性最高;当 NSA 偏离 1.00 时,催化剂的加氢活性均变低。表明当催化剂的 NSA = 1.00 时其加氢活性达到最高。

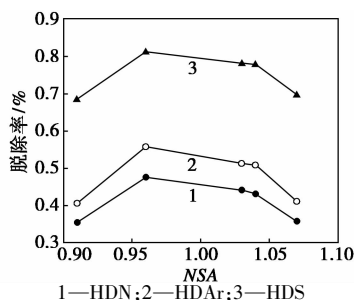


图 3 纳米自组装催化剂的加氢活性

对比表 1 发现,催化剂 FA-4 的活性金属负载量略高于其余催化剂,但其加氢活性并不高,这表明此条件下活性金属负载量的变化并不是影响催化剂加氢活性的主要因素。而对于催化剂 FA-3,使用的共浸剂使其活性金属的分散性更好,其余催化剂的 NSA 与其催化活性存在一定的关联,而 FA-3 的 NSA 值和活性关系与此趋势相符,因此推测,FA-3 所使用的共浸剂更好地分散了催化剂中的活性金属,从而提高了催化剂的催化活性。

综上可知,活性金属的分散状态对催化剂的加氢活性确有一定的影响。当活性金属呈单层分散时,催化剂的加氢活性最高;当催化剂中的活性金属并未呈单层分散,即孔道被堵塞或活性金属发生团聚时,催化剂的加氢性能有所下降。与 H<sub>2</sub>-TPR 对比可知,催化剂的活性金属分散发生变化导致其中八面体配位 Mo 物种数量发生改变,而八面体配位的 Mo 物种正是加氢反应活性相的前驱体,因而他的数量变化将导致催化剂的加氢活性发生改变<sup>[8-10]</sup>。虽然相同的 NSA 值并不一定能使催化剂具有相同的催化活性,但在催化剂的制备过程中使活性金属的分散状态达到最佳将更有利于提高催化剂的加氢活性。

## 3 结论

纳米自组装催化剂活性金属在载体中的分散状态与催化剂的还原性能及加氢活性存在一定的关联。当活性金属为单层分散时,以八面体配位形式存在的 Mo 物种数量较多,此时催化剂的加氢活性较高;当活性金属发生团聚时,八面体配位 Mo 物种存在的数量减少,导致催化剂的加氢活性降低。

## 参考文献

- [1] Vradman L, Landau M V, Kantorovich D, *et al.* Evaluation of metal oxide phase assembling mode inside the nanotubular pores of mesostructured silica[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 79(1/2/3): 307-318.
- [2] 刘希尧. 工业催化剂分析测试表征[M]. 北京: 烃加工出版社, 1990: 360.
- [3] 王鼎聪. 纳米自组装合成大孔径介孔氧化铝[J]. *中国科学 B 辑(化学)*, 2009, 39(5): 420-431.
- [4] 王鼎聪. 超增溶胶团自组装体原位合成纳米微粒[J]. *中国科学 B 辑(化学)*, 2006, 36(4): 338-346.
- [5] 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(化学)*, 2013, 43(1): 1-9.
- [6] Arnoldy P, Franken M C, Scheffer B, *et al.* Temperature-programmed reduction of CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(2): 381-395.
- [7] 李会峰, 刘锋, 刘泽龙, 等. 菲在不同加氢催化剂上的转化[J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, 27(1): 20-25.
- [8] Ramirez J, Contreras R, Castillo P, *et al.* Characterization and catalytic activity of CoMo HDS catalysts supported on alumina-MCM-41[J]. *Applied Catalysis A*, 2000, 197(1): 69-78.
- [9] Wang C M, Tsai T C, Wang I. Deep hydrodesulfurization over Co/Mo catalysts supported on oxides containing vanadium[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 262(2): 206-214.
- [10] Ramirez J, Castillo P, Cedeno L, *et al.* Effect of boron addition on the activity and selectivity of hydrotreating CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Applied Catalysis A*, 1995, 132(2): 317-334. ■