

水热改性对 NiMo/ γ -Al₂O₃ 加氢脱氮催化剂结构及性能的影响

李俊诚 向 兰* 汪展文 魏 飞

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

关键词: 浸渍 水热改性 NiMo/ γ -Al₂O₃ 加氢脱氮
分类号: O614.3⁺¹ O614.61⁺² O614.81⁺³

现代社会的发展对清洁轻质油品的需求量不断增加,而世界原油质量日趋变重变差,且氮、硫等杂质问题日益突出,因此迫切需要开发高性能的加氢精制催化剂,以适应现代社会对石油产品质量日益严格的要求。目前人们大多采用常温浸渍-高温焙烧方式制备催化剂,通过选择高比表面积载体、对载体进行改性或添加助剂来提高催化剂活性。如 Calafat 等以大比表面的活性炭为载体制得高活性加氢脱硫催化剂^[1]; Borque 和 Lewandowski 等用 TiO₂ 和 B 对 Al₂O₃ 载体改性提高了催化剂的加氢脱硫、脱氮及抗积炭性能^[2,3]; Zuzaniuk 和 Yong 等发现在 HDN 催化剂制备过程中添加 P 或 Ga 等亦可提高催化剂活性^[4,5]。上述方法虽可在一定程度上改善催化剂的性能,但并未根本解决浸渍法制备催化剂普遍存在高温焙烧时活性组分易于团聚、利用率不高和载体颗粒间烧结导致表面积降低、结构变化等问题^[6-8]。因此,若在焙烧之前用水热技术对常温浸渍的催化剂进行改性处理,则可望利用亚临界水溶液的高反应活性和强渗透能力改变载体结构,强化活性组分在多孔介质内部的负载,达到提高催化性能的目的。郭兴巴图等发现水热处理可提高 MoO₃ 在 ZSM-5 分子筛上的负载量^[9,10], Antony 等的工作表明高温水蒸气对 γ -Al₂O₃ 有扩孔作用^[11]。但至今尚未见利用水热改性技术制备加氢脱氮(HDN)催化剂的报道。为此,本文探讨了利用水热技术对常温浸渍的 NiMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行改性处理的可行性,并考察了改性处理对催化剂结构和催化性能的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

室温下采用分步浸渍法将 γ -Al₂O₃ (比表面积 153.7 m²·g⁻¹, 孔容 0.74 mL·g⁻¹) 分别置于 0.06 mol·L⁻¹ 的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶液和 0.10 mol·L⁻¹ 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶液中浸渍 2 h, 所得样品或烘干 (120 °C, 12 h) 后直接焙烧 (550 °C, 2 h), 或经 140~180 °C 水热改性 2 h 后再于同样条件下干燥和焙烧。为了消除活性组分负载量变化对催化剂 HDN 性能的影响, 通过提高浸渍液浓度 (0.10 mol·L⁻¹ 的 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶液和 0.15 mol·L⁻¹ 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶液), 用浸渍法制备了与水热改性样同负载量的 NiMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 并比较了相应的结构及性能方面的差异。

1.2 催化剂表征

采用 ASAP-2010 物理吸附仪测定催化剂的比表面积和孔分布, JSM-6301F 场发射扫描电镜 (FSEM) 观测样品形貌, D/max-RB X 射线粉末衍射仪 (XRD) 鉴定结晶物相, PHI-5300/ESCA X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析样品表面组成, ELAN 6000 等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定样品活性组分负载量。

1.3 催化剂的 HDN 活性评价

在连续微反装置上评价所制催化剂的反应活性。催化剂首先用体积分数分别为 15% 和 85% 的 H₂S 与 H₂ 的混合气在 400 °C 预硫化处理 2 h, 然后

收稿日期: 2004-01-05。收修改稿日期: 2004-03-24。

国家自然科学基金资助项目 (No. 50174532)。

* 通讯联系人。E-mail: xianglan@fhotu.org

第一作者: 李俊诚, 男, 25 岁, 博士生; 研究方向: 水热改性制备纳米负载型催化剂。

在 3 MPa、320 ℃条件下进行加氢脱氮反应,模型化合物为吡啶(正己烷:环己烷:吡啶体积比为 100:10:1),采用 Agilent1790 气相色谱仪分析产物组成。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表面形貌和组成

图 1 显示了水热改性对催化剂表面形貌的影响。采用常规浸渍法制备的催化剂表面呈微粒状结构,颗粒直径为 20~40 nm(图 1a),改变浸渍液浓度对催化剂的表面形貌无显著影响;水热改性后催化剂表面出现网状结构,网壁厚度约为 30 nm(图 1b),焙烧处理后网状结构仍十分清晰(图 1c)。化学分析结果表明,常温浸渍样经水热改性后 Mo、Ni 负载量均显著增加,采用 $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的浸渍液时,常温浸渍法制备的催化剂中 Mo(以 MoO_3 计)、Ni(以 NiO 计)活性组分质量分数为 12.5% 和 2.8%,水热改性后分别增至 17.7% 和 3.4%,可见水热改性促

进了活性组分在载体上的吸附和沉积。

2.2 催化剂比表面积和孔结构

表 1 列出了水热改性对催化剂物理性质的影响。与载体比较,浸渍法制备的催化剂由于活性组分沉积于载体表面,使比表面积和平均孔径均略有降低;负载量提高时催化剂比表面积和平均孔径进一步减小。水热改性后,网状结构的出现使比表面积显著提高,且孔容变化不大而平均孔径显著下降,这些变化对提高催化剂的加氢脱氮反应活性十分有利^[12]。此外,水热温度越高,比表面积越大,平均孔径越小,故实验条件下维持较高的水热改性温度应有利于催化性能的改善。

2.3 催化剂的表面组成

图 2 是浸渍法和水热改性法制备的负载量相同的催化剂中 Mo 和 Ni 的 XPS 谱图,各峰位置见表 2。由表 2 可得, $\text{Mo}3d_{5/2}$ 的 XPS 谱峰都与 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的标准峰位(233.3 eV)接近,表明催化剂中 Mo 是以 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 形式存在;而浸渍样 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 的 XPS 谱峰

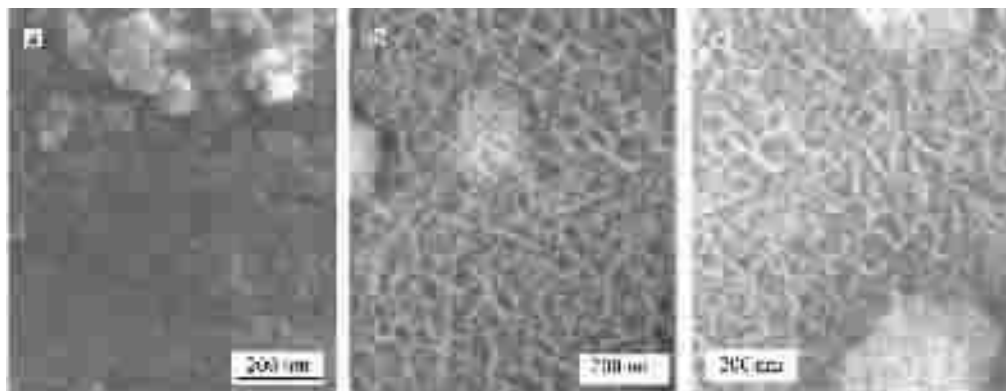


图 1 水热改性前后催化剂的表面形貌

Fig.1 Morphology of the catalysts before and after hydrothermal modification

a: impregnation and sintering, b: impregnation and hydrothermal modification, c: impregnation, hydrothermal modification and sintering

表 1 水热改性对催化剂物性的影响

Table 1 Influence of Hydrothermal Modification on the Properties of the Catalysts

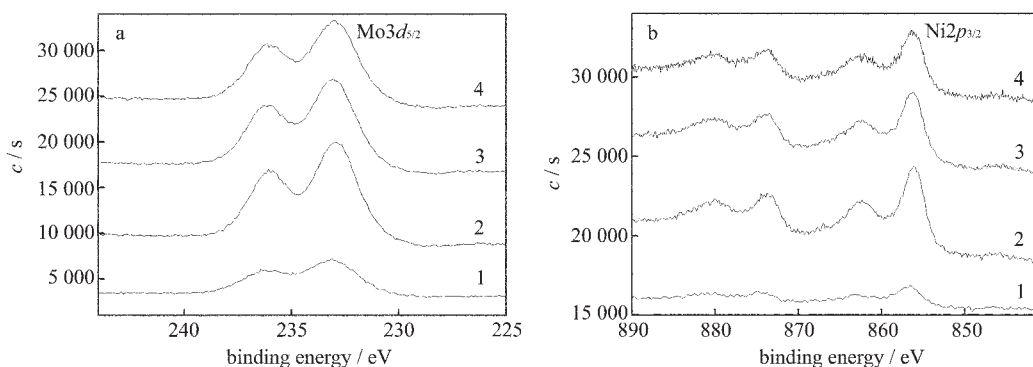
sample	$w_{\text{MoO}_3} / \%$	$w_{\text{NiO}} / \%$	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	pore volume / $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	average pore diameter / nm
support	—	—	153.7	0.74	19.3
impregnation*—calcination	12.5	2.8	145.8	0.67	18.4
impregnation#—calcination	18.1	3.6	141.0	0.64	18.2
impregnation*—hydrothermal modification (140 ℃)—calcination	17.7	3.4	165.4	0.68	16.4
impregnation*—hydrothermal modification (160 ℃)—calcination	17.7	3.3	170.7	0.68	15.9
impregnation*—hydrothermal modification (180 ℃)—calcination	17.7	3.5	184.1	0.66	14.3

concentration of impregnation solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$): $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: *: 0.06, #: 0.10; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: *: 0.10, #: 0.15.

表 2 催化剂中 Mo3d_{5/2} 和 Ni2p_{3/2} 的 XPS 结合能Table 2 XPS Binding Energies of Mo3d_{5/2} and Ni2p_{3/2} in the Catalysts

	Mo3d _{5/2}	Ni2p _{3/2}
impregnation [#] -calcination	233.2	856.7
impregnation [*] -hydrothermal modification (140 °C)-calcination	233.0	856.0
impregnation [*] -hydrothermal modification (160 °C)-calcination	233.5	856.2
impregnation [*] -hydrothermal modification (180 °C)-calcination	233.0	856.2

concentration of impregnation solution(mol·L⁻¹): (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O: *: 0.06, #: 0.10; Ni(NO₃)₂·6H₂O: *: 0.10, #: 0.15.

图 2 NiMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Mo3d_{5/2}(a)和 Ni2p_{3/2}(b)的 XPS 谱图Fig.2 XPS spectra of Mo3d_{5/2} (a) and Ni2p_{3/2} (b) in NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts

1: impregnation and sintering, 2~4: impregnation, hydrothermal modification (2: 140 °C, 3: 160 °C, 4: 180 °C) and sintering; concentration of impregnation solution(mol·L⁻¹): (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O: 1: 0.10, 2~4: 0.06; Ni(NO₃)₂·6H₂O: 1: 0.15, 2~4: 0.10.

与 NiAl₂O₄ (856.9 eV) 尖晶石的标准峰位接近^[13], 水热改性样 Ni2p_{3/2} 的谱峰均与 NiO (856.0 eV) 的标准峰位接近, 说明水热改性后催化剂中 Ni 由 NiAl₂O₄ 转变为 NiO 形式存在, 更有利于活性组分的还原。由图 2 还可得, 水热改性后 Mo、Ni 的 XPS 峰强度都显著增加, 说明载体表面对应组分增多, 有利于活性中心的形成。XRD 分析结果(图 3)显示, 水热改性前后样品的 XRD 谱图中均仅有 γ -Al₂O₃ 特征谱线, 未出现含 Mo 或 Ni 化合物的特征峰, 表明活性组分在 γ -Al₂O₃ 载体表面的分散性较好^[14,15]。

2.4 催化剂的加氢脱氮性能

图 4 为采用浸渍法和水热改性法制备催化剂时吡啶的转化率随时间的变化规律。采用常温浸渍法制备的催化剂转化率分别约为 67% 和 75%, 提高负载量仅能在一定程度上改善催化剂的 HDN 活性, 增幅约为 8%。水热改性后催化剂转化率显著提高, 且温度越高转化率越大, 180 °C 时吡啶转化率高达 97% 左右, 增幅约为 30%。可见, 水热改性后 NiMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂的加氢脱氮性能得到了明显改善, 不仅因为负载量的提高, 而且主要与催化剂的结构性能

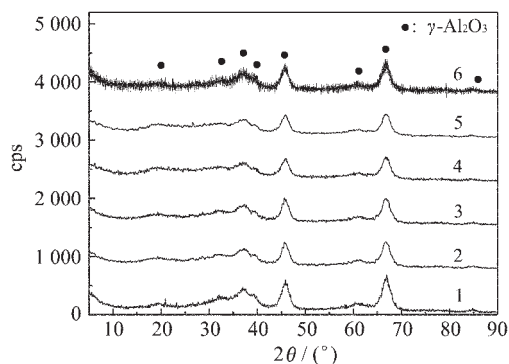


图 3 载体及催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of the support and the catalysts

1: support, 2~3: impregnation and sintering, 4~6: impregnation, hydrothermal modification (4: 140 °C, 5: 160 °C, 6: 180 °C) and sintering; concentration of impregnation solution(mol·L⁻¹): (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O: 2, 4~6: 0.06, 3: 0.10; Ni(NO₃)₂·6H₂O: 2, 4~6: 0.10, 3: 0.15

变化有关, 如网状结构的出现、比表面积增大、表面金属浓度增加、孔容不变而孔径减小等, 这些改变均有利于提高催化剂的反应活性。

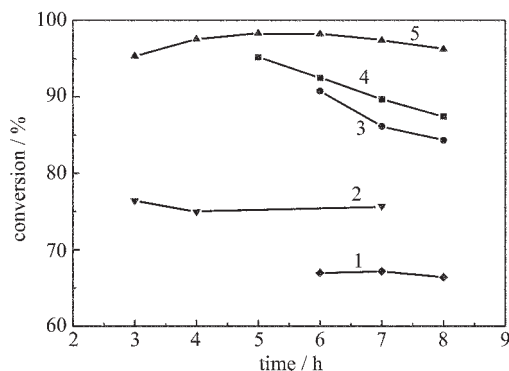


图4 催化剂的加氢脱氮性能

Fig.4 HDN activity of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts

1~2: impregnation and sintering, 3~5: impregnation, hydrothermal modification (3: 140 °C, 4: 160 °C, 5: 180 °C) and sintering; concentration of impregnation solution (mol·L⁻¹): (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O: 1, 3~5: 0.06 2: 0.1; Ni(NO₃)₂·6H₂O: 1, 3~5: 0.10, 2: 0.15.

3 结 论

常温浸渍-焙烧法制备的 NiMo/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面由微粒状 (粒径 20~40 nm) 物质组成; 水热改性后催化剂表面呈网状结构, 比表面积及 Mo、Ni 活性组分负载量均显著增加, 孔容基本不变而平均孔径明显降低, 致使相应的加氢脱氮催化性能明显改善; 提高水热温度进一步改变了催化剂的结构性能 (比表面积更大、平均孔径更小), 使催化剂的加氢脱氮性能更佳。

致谢: 本工作得到中石化科学技术发展开发基金及中油科技风险创新研究基金的资助, SEM 及 XPS 分析工作得

到了清华大学开放实验室测试基金的资助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Calafat A., Laine J. *J. Catal.*, **1996**, *162*, 20.
- [2] Lewandowski M., Sarbak Z. *Fuel.*, **2000**, *79*, 487.
- [3] Borque M. P., Lopez-Agudo A. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**, *180*, 53.
- [4] Zuzaniuk V., Prins R. *J. Catal.*, **2003**, *219*, 85.
- [5] Yong Chul Park, Hyun-Ku Rhee *Appl. Catal. A-Gen.*, **1999**, *179*, 145.
- [6] SUN Gui-Da (孙桂大), YAN Fu-Shan (闫富山) *Introduction to the Catalysis in Petrochemical Industry* (石油化工催化作用导论), Beijing: China Petrochemical Press, **2000**, p189.
- [7] Poncelet G., Grange P., Translated by LIANG Yu-De (梁育德) *Preparation of Catalysts, Vol.3* (催化剂的制备(III)), Beijing: Chemical Industry Press, **1991**, p238.
- [8] HE Chong-Heng (赫崇衡), GUO Yang-Long (郭杨龙) *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **1998**, *27*(1), 27.
- [9] GUO Xing-Ba-Tu (郭兴巴图), XIAO Feng-Shou (肖丰收), XU Ru-Ren (徐如人) *Cuihua Xuebao (Chin. J. Catal.)*, **1998**, *19*(3), 238.
- [10] GUO Xing-Ba-Tu (郭兴巴图), XIAO Feng-Shou (肖丰收), XU Ru-Ren (徐如人) *Shiyou Huagong (Petrochemical Technology)*, **1999**, *28*, 686.
- [11] Antony S., Khalida A. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2002**, *181*, 33.
- [12] WANG Gang (王 刚), WANG Yong-Lin (王永林) *Gongye Cuihua (Industrial Catalysis)*, **2002**, *10*(1), 7.
- [13] REN Jie (任 杰), CHEN Yang-Guang (陈仰光) *Fenzi Cuihua (Journal of Molecular Catalysts (China))*, **1994**, *8*(3), 181.
- [14] ZHAO Jian-Hong (赵建宏), SONG Cheng-Ying (宋成盈), WANG Liu-Cheng (王留成) *Structure of Catalysts and Molecular Design* (催化剂的结构与分子设计), Beijing: Chinese Worker Press, **1998**, p25.
- [15] Anderson R. B., Dawson P. T. *Experimental Methods in Catalytic Research, Vol.2* (催化研究中的实验方法(第二卷)), Beijing: Science Press, **1983**, p92.

Effect of Hydrothermal Modification on Structure and Properties of NiMo/ γ -Al₂O₃ HDN Catalyst

LI Jun-Cheng XIANG Lan* WANG Zhan-Wen WEI Fei
(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

The influence of hydrothermal modification on the structure and hydrodenitrogenation (HDN) activity of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst was studied in the range 140~180 °C. The experimental results indicated that the hydrodenitrogenation reaction rate of pyridine was accelerated using the NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst synthesized via hydrothermal route due to the change of the structure, the increase of the amount of Mo and Ni and the rise of the specific surface area. The change of the structure of catalysts was enhanced at higher hydrothermal temperature, producing NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst with better HDN activity.

Keywords: impregnation hydrothermal modification NiMo/ γ -Al₂O₃ HDN