

碳纳米管负载的 Co-Mo 加氢脱硫催化剂的 TPR 研究

商红岩 柴永明 徐永强 刘晨光

(石油大学化学化工学院艺工作者 CNPC 催化重点实验室 山东东营 257061)

摘 要 采用 XRD 分析了碳纳米管(CNT)负载的 Co-Mo 加氢脱硫催化剂在 500°C 焙烧处理后的表面物种以及催化剂活性组分的分散状态。研究表明: 催化剂的表面物种主要是 MoO_2 、 CoMoO_3 、 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 等低价态的物种, 这不同于 500°C 焙烧处理的 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化体系。程序升温还原(TPR)研究结果表明, Co-Mo/CNT 表面物种的还原温度明显低于 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面物种的还原温度, 说明碳纳米管与催化剂活性组分之间的作用力相对较弱, 碳纳米管载体有利于催化剂活性组分的还原; 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体可能与活性组分之间存在较强的作用力, 形成了难以还原的物种。

关键词 碳纳米管 XRD TPR 加氢脱硫

The TPR Study of Carbon Nanotube Supported Co-Mo HDS Catalyst

Shang Hongyan, Chai Yongming, Xu Yongqiang, Liu Chenguang

(Department of Applied Chemistry, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, University of Petroleum, Dongying, 257061)

Abstract In this paper, XRD technique was used to characterize the species and dispersion of active phases, which may exist on the surface of carbon nanotube and alumina supported Co-Mo catalytic system, respectively. It was found that the main species existed on the surface of Co-Mo/CNT were MoO_2 , CoMoO_3 and $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, whereas it was not the case with Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The TPR (temperature programmed reduction) results showed that the active phases existed on Co-Mo/CNT were more easily reduced at lower temperature than those on the surface of Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, indicating that there was weak interactions between the active species and the carbon nanotube, whereas a strong interaction may exist between active phases and the alumina support, resulting in some species which were hard to be reduced.

Key words Carbon nanotube, XRD, TPR, HDS

Co-Mo 体系作为典型的加氢催化剂广泛应用于石油加工过程。据报道, 碳材料负载的 Co-Mo 催化剂加氢脱硫活性高于其它载体负载的 Co-Mo 催化体系^[1], 且碳材料负载的 Co-Mo 催化剂有更低的结焦倾向^[2]。1991 年 Iigima 发现了纳米碳管(CNT), 它具有大的表面积、管内扩散通道、丰富的催化活性位和高的表面原子比及表面能。碳纳米管是一种电子离域性很大的具有金属或半导体性质的特殊材料, 它可以代替石墨或石墨化的活性炭作为电子传递载体。碳纳米管特殊的管状结构可用于储氢、选择性催化、开口和化学物质的填充^[3]。可广泛用作催化剂和吸附剂, 也可用作载体。碳纳米管具有独特的结构和性质, 并有潜在的用途。因而立即引起物理、化学、材料科学界和催化学界的极大兴趣。纳米碳管在催化领域的应用值得做深入的研究。

本文中 Co-Mo/CNT 催化剂采用 XRD 进行了分析表征，并研究了催化剂的 TPR 特性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

用等体积浸渍法制备催化剂。碳纳米管是清华大学提供的多壁碳纳米管(BET 193m²/g，平均孔径 8.89nm，孔容 0.43cm³/g)，TEM 图片见图 7。使用前不作任何化学处理。先浸渍钼酸铵，Mo 的负载量为 20(wt)%(以 MoO₃ 计)，然后浸渍硝酸钴，配制不同 Co/Mo 原子比 0.2、0.35、0.5 和 0.7 的催化剂。分别在 120℃ 下干燥 24h，最后在 500℃ N₂ 保护下焙烧 4h。碳纳米管负载的 Co-Mo 催化剂标记为 Co-Mo/CNT。Co-Mo/γ-Al₂O₃(Co/Mo=0.35,500℃ 焙烧)催化剂作为参比。

表 1 催化剂的组成
Tab.1 compositions of catalysts

催化剂	催化剂的量/(wt)%	
	CoO	MoO ₃
Co-Mo/CNT-500℃ ,Co/Mo=0.2	2	20
Co-Mo/CNT-500℃ ,Co/Mo=0.35	4	20
Co-Mo/CNT-500℃ ,Co/Mo=0.5	6	20
Co-Mo/CNT-500℃ Co/Mo=0.7	8	20
Co-Mo/γ-Al ₂ O ₃ -500℃ ,Co/Mo=0.35	6	20

1.2 TPR 的过程及条件

TPR 试验样品用量为 100mg 左右，在氮气保护下 150℃ 处理 60min，然后降至 80℃。切换为 10%H₂ 和 90%N₂ 的还原气（体积分数）；气体流量为 40mL/min，从 80℃ 以 10℃/min 的速度升温至 800℃。信号采用热导池(TCD)检测，在反应器和热导池中间设有一干燥器，以除去还原过程生成的水。

1.3 X 射线衍射(XRD)

XRD 在室温下进行，由日本理学公司生产 D/Max-III A 型 X 衍射仪记录。

2 实验结果及讨论

2.1 催化剂的 XRD 谱图分析

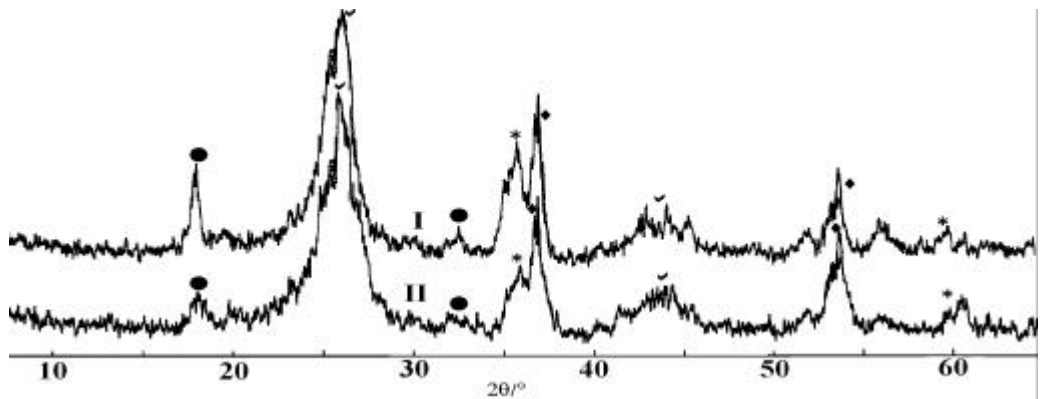


图 1 500℃ 处理 Co-Mo/CNT 催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Co-Mo/CNT calcinated at 500℃

I . Co-Mo/CNT,Co/Mo=0.7 II . Co-Mo/CNT,Co/Mo=0.35 ●---CoMoO₃ ◆---MoO₂ √---carbon nanotube *---Co₂Mo₃O₈

在 500°C 下处理的催化剂的 XRD 谱图中(图 1), 除了碳纳米管的特征峰 $2\theta=26.0^\circ$ 和 43° 外, 在 $2\theta=36.7^\circ$ 和 53.49° 处各有强的衍射峰, 均是 MoO_2 的特征衍射峰, 说明在 500°C 下处理时 MoO_3 被还原为 MoO_2 , 是低价态的钼。在 $2\theta=18.06^\circ$ 、 45.37° 、 55.9° 出现了 CoMoO_3 较强的衍射峰。在 $2\theta=19.61^\circ$ 、 35.91° 还出现了 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 的强衍射峰。温度对催化剂表面物种和表面物种的分散影响巨大。可见, 在 500°C 条件下焙烧处理时, 催化剂活性组分在碳纳米管的表面流动、聚集从而形成晶相。催化剂的活性组分在载体的表面分散不均匀。

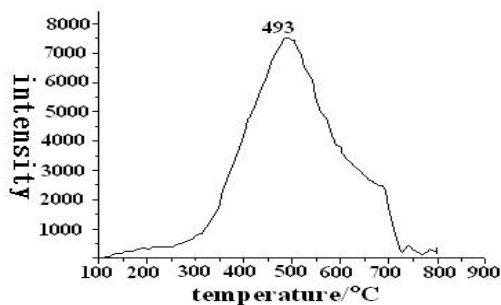


图 2 Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.2) 的 TPR 曲线
Fig.2 TPR curve of Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.2)

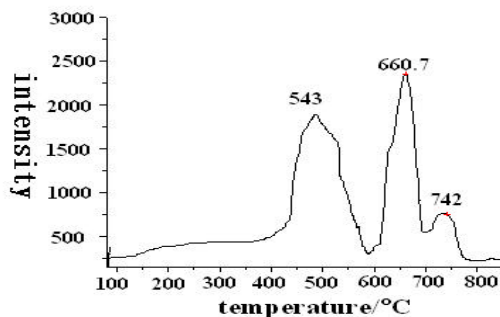


图 3 Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.35) 的 TPR 曲线
Fig.3 TPR curve of Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.35)

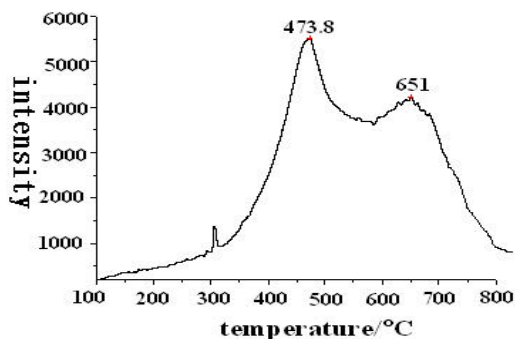


图 4 Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.5) 的 TPR 曲线
Fig.4 TPR curve of Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.5)

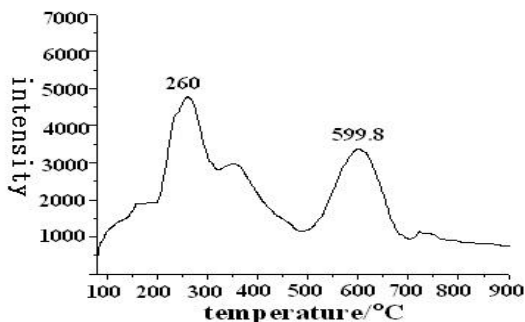


图 5 Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.7) TPR 曲线
Fig.5 TPR curve of Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.7)

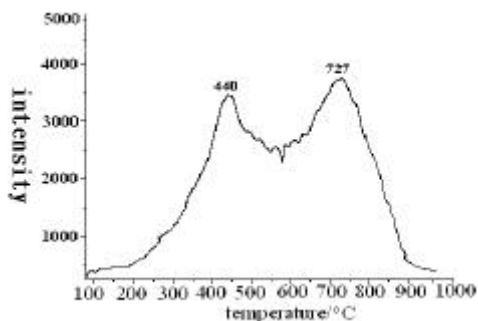


图 6 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Co/Mo=0.35, 500°C) 的 TPR 曲线
Fig.6 TPR curve of Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Co/Mo=0.35, 500°C)

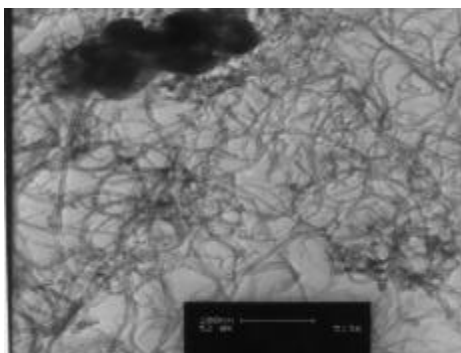


图 7 碳纳米管的 TEM 图片
Fig.7 TEM photograph of carbon nanotube

2.2 催化剂的 TPR 特性分析

Co-Mo/CNT-500°C(Co/Mo=0.2) 的 TPR 曲线中只有一个耗氢峰(见图 2), 起始还原温度 150°C, 到 720°C 还原过程结束, 峰顶温度 493°C, 可能是 CoMoO 氧化物的还原。由图 3, Co-Mo/CNT(Co/Mo=0.35)催化剂的 TPR 图中有两个耗氢峰, 说明在 TPR 过程中有两个耗氢还原过程。第一个峰的起始温度为 180°C, 终止温度为 600°C, 峰顶温度为 543°C, 根据 XRD 分析, 归属为 MoO₂ 的还原过程; 第二个峰起始于 600°C, 终止于 740°C, 峰顶温度为 660°C, 此峰应代表 CoMoO 复合氧化物的还原过程。Co/Mo 原子比为 0.5 的 Co-Mo/CNT 催化剂的 TPR 曲线中也有两个耗氢峰, 第一个还原过程从 180°C 开始到 590°C 左右结束, 峰顶温度 473°C; 第二个还原过程从 600°C 开始, 到 800°C 还原完成, 峰顶温度 651°C。第二个物种的还原温度较高。Co/Mo 原子比为 0.7 的 Co-Mo/CNT 催化剂的 TPR 曲线中同样有两个耗氢峰, 第一个物种的还原从 150°C 开始, 489°C 结束, 峰顶温度 260°C, 还原温度比其它 Co/Mo 原子比的 Co-Mo/CNT 催化剂低 200°C 左右, 归属为多层分散的 MoO₂; 第二个还原过程从 486°C 开始, 710°C 结束, 峰顶温度 599.6°C, 根据相关的 XRD 分析, 应归属为 CoMoO₃ 和 Co₂Mo₃O₈ 的还原。

可见, Co/Mo 原子比 0.7 催化体系的还原温度低于其它 Co/Mo 原子比的催化体系。这可能由于 Co/Mo 原子比不同, 配位原子数量不同, Mo 的边周还原环境不同, 从而造成还原温度的差异。

Co-Mo/ γ -Al₂O₃ 的 TPR 曲线(图 6 中有两个耗氢峰, 第一个峰的起始温度 200°C, 终止温度 596°C, 峰顶温度为 440°C, 归属为 MoO₃ 的还原^[4]; 第二个峰始于 600°C, 终止于 890°C, 峰顶温度为 727°C。与 Co-Mo/CNT 催化剂相比, Co-Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TPR 曲线中起始还原温度和第二个耗氢峰的还原温度很高, 说明 γ -Al₂O₃ 与催化剂活性组分之间存在很强的相互作用, 形成了难以还原的物种。这也表明碳纳米管与催化剂活性组分之间的作用力相对较弱, 碳纳米管有利于表面物种的还原。

参考文献

- [1] H Farag, D D Whitehurst, K Sakanishi et al. Catalysis Today, 1999,50: 9.
- [2] H Farag, I Mochida, K Sakanishi. Applied Catalysis A: General ,2000,194-195: 147.
- [3] S C Tsang, Y K Chen, P J F Harris et al. Nature, 1994, 372(10): 159~161.
- [4] 张谊华, 徐奕德, 石映祯. 催化学报, 1987, 8(1): 27~33.