

# 焙烧温度对镁铝复合氧化物载体性能的影响

连奕新, 王会芳, 张元华, 方维平, 杨意泉

(厦门大学 化学化工学院化学系 醇醚酯清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

**[摘要]** 采用混合固相反应法制备了一系列不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体, 并负载 Co-Mo 活性组分制备了 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线衍射、热分析和质量滴定等方法考察了焙烧温度对载体性能的影响, 并评价了 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在水煤气变换反应中的活性。实验结果表明, 500~800 °C 焙烧的镁铝复合氧化物载体以 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xMgO·yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无定形复合氧化物形式存在, 900~1300 °C 焙烧的镁铝复合氧化物载体转变为 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石; 600~800 °C 焙烧的镁铝复合氧化物载体具有适宜的比表面积和孔结构, 有较高的零电荷点, 有利于 Co-Mo 活性组分的吸附和分散, 以其为载体制备的 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂具有很高的活性。

**[关键词]** 镁铝复合氧化物载体; 焙烧温度; 水煤气变换; 钴-钼基催化剂

**[文章编号]** 1000-8144(2009)06-0622-08 **[中图分类号]** TQ 426.82 **[文献标识码]** A

## Effect of Calcination Temperature on Performance of Mg-Al Composite Oxide Support

Lian Yixin, Wang Huifang, Zhang Yuanhua, Fang Weiping, Yang Yiquan

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen, Fujian 361005, China)

**[Abstract]** A series of Mg-Al composite oxide supports were prepared by solid-reaction. The relevant Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were obtained by supporting Co-Mo on the supports. Effect of calcination temperature on physico-chemical properties of the supports was studied by means of SEM, XRD, BET, FTIR, thermal analysis and mass titration technique. Activities of Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in water gas shift reaction were evaluated. Mg-Al composite oxides calcinated at 500~800 °C exist in amorphous state of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xMgO·yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and transform further to MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel after being calcined at 900~1300 °C. The Mg-Al composite oxides calcined at 600~800 °C possess more feasible specific surface area, pore structure and high point of zero charge, which are favorable for adsorption and dispersion of Co-Mo active components. Thus the catalysts supported on the said Mg-Al composite oxides exhibited higher activities for water gas shift reaction than those supported on Mg-Al composite oxides calcined at 900~1300 °C.

**[Keywords]** magnesium-aluminum composite oxide support; calcination temperature; water-gas shift; cobalt-molybdenum catalyst

水煤气变换反应是合成氨、合成甲醇和制氢工业中的一个重要过程, 该反应是 CO 和 H<sub>2</sub>O 在变换催化剂的作用下转变为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>。传统的变换催化剂主要有两类: Fe-Cr 基催化剂和 Cu-Zn 基催化剂, 但前者的反应温度较高 (一般在 300 °C 以上), 且 Cr 有毒; 而后的反应温区窄 (220~270 °C), 对硫化物特别敏感<sup>[1,2]</sup>。近年来, 既有耐硫性又有很宽反应温区的 Co-Mo 基变换催化剂在以重油、渣油和煤为原料制取合成气的过程中得到广泛应用。Co-Mo 基催化剂主要分两类: 一类是

以钾为促进剂、以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的 Co-Mo 基耐硫变换催化剂, 主要用于中低压、低水气比的变换过程; 另一类是不添加促进剂钾、以镁铝复合氧化物为载体的 Co-Mo 基耐硫变换催化剂, 适用于高

**[收稿日期]** 2009-01-14 **[修改稿日期]** 2009-03-18

**[作者简介]** 连奕新 (1971-), 男, 福建省惠安县人, 博士生, 电子邮箱 lianyx1007@163.com。联系人: 杨意泉, 电话 0592-2186368, 电子邮箱 yyiquan@xmu.edu.cn

**[基金项目]** 厦门市企业创新基金项目 (3502Z31082); 福建省科技厅工业科技重点项目 (2007H0066)。

压、高水气比的变换过程。由于镁铝复合氧化物具有酸性和碱性两种活性中心, 又具有高热稳定性, 因此它作为载体的应用也越来越受到重视<sup>[3-5]</sup>。

本工作利用混合固相反应法制备了一系列不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体, 再负载 Co-Mo 活性组分制备了无钾耐硫变换催化剂 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 采用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线衍射 (XRD)、质量滴定法和热分析等方法对镁铝复合氧化物进行了表征; 考察了焙烧温度对镁铝复合氧化物载体的物性及表面性质的影响, 并对 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的水煤气变换反应活性进行了评价。

## 1 实验部分

### 1.1 载体及催化剂的制备

在混磨机中加入一定量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉料和稀硝酸, 混合搅拌均匀制成铝溶胶, 再加入 MgO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合粉料进行混捏, 直至形成湿料; 将湿料放入挤条机中, 挤条成型 (直径 4 mm、长度 5~6 mm), 得到镁铝复合氧化物前体, 然后在 100 °C 下烘干, 再在不同温度下焙烧 4 h 制得一系列不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体, 标记为 Z(t), t 为焙烧温度, °C; 只在 100 °C 下烘干而未经焙烧的催化剂记为 Z100。作为对比, 用相同方法制备了 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, 在 100 °C 下干燥 4 h。

Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备参见文献 [6]。称取适量的 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶解在去离子水中, 逐滴加入氨水, 不停搅拌直至固体完全溶解; 将制得的溶液浸渍到镁铝复合氧化物载体上, 静置 8 h 然后在 100 °C 下烘干 4 h, 即得 Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 标记为 Co-Mo/Z(t)。Co-Mo/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 CoO 的质量分数为 1.8%, MoO<sub>3</sub> 的质量分数为 8.0%。

### 1.2 催化剂的评价

在不锈钢连续流动反应器中评价催化剂的活性, 催化剂粒径为 0.25~0.59 mm, 装填量为 0.5 mL。原料气的组成为 V(CO):V(N<sub>2</sub>):V(H<sub>2</sub>) = 30:5:65, 水与原料气的摩尔比 (简称水气比) 分别为 0.3~0.6, 1.0。反应压力为 2.0 MPa, 反应温度为 250 °C, 气态空速为 5 000 h<sup>-1</sup>。在反应前, 用含 CS<sub>2</sub> 体积分数 1% 的原料气对催化剂进行硫化, 升温速率为 5 °C/min, 最高硫化温度为 400 °C, 保持 2 h。

采用上海海欣色谱仪器有限公司 GC-950 型气相色谱仪对产物的组成进行在线分析。TCD 检测, 色谱柱为 2 m 长的 5 A 分子筛柱, N<sub>2</sub> 作内标。

### 1.3 试样的表征

采用德国 Netzsch 公司的 TG 209 F1 型同步示差热解重量分析仪进行热分析, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩锅为参比臂, 试样量为 20~25 mg, 空气为载气 (流量 20 mL/min), 升温速率为 10 °C/min, 升温范围为室温至 900 °C。

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪进行 XRD 表征, CuK<sub>α</sub> 射线, 工作电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 10~90°, 扫描步长 0.0167°, 每步时间 10.16 s。

采用德国里奥电镜有限公司的 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜进行 SEM 表征, 加速电压为 30 kV, 放大倍数 2 000。

采用美国 Micromeritics 公司的 Tristar 3000 型全自动物理化学吸附测试仪进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征, 以高纯 N<sub>2</sub> 为吸附质, 于液氮温度 (77 K) 下进行测试, 测试前试样在真空、300 °C 下热处理 3 h。

采用美国 Thermo Fisher 公司的 Nicolet 6700 FT-IR 型红外光谱仪进行 FTIR 表征, KBr 压片, 在室温、空气气氛下进行表征。

采用质量滴定法<sup>[7]</sup>测量载体表面的零电荷点 (pH<sub>PZC</sub>), 用 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液作为电解质, 按比例加入载体粉末, 置于磁力搅拌器上搅拌 24 h 以达到平衡, 测量每个试样的 pH。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热分析结果

镁铝复合氧化物前体的热分析曲线见图 1。从图 1 可看出, TG 曲线在 30~180 °C 间有一失重峰, 质量损失率为 10.27%, 主要是物理吸附水和结晶水的脱除; 在 200~550 °C 间也出现一失重峰, 质量损失率为 22.91%, 主要是硝酸根分解和氢氧化物的脱水。而 DTG 曲线分别在 100 °C 和 395 °C 处出现两个峰, 对应于 TG 曲线出现的两个平台, 第一个平台在 180~200 °C 之间, 在该阶段试样为无结晶水的镁铝复合氧化物的前体; 第二个平台在 550~900 °C 之间, 在该阶段试样为含有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的复合氧化物, 以无定形复合氧化物 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·xMgO·yAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在。在 DTA 曲线上出现 4 个吸热峰和一个放热峰, 在 48, 384, 426, 623 °C 处出现的 4 个吸热峰分别归属于物理吸

附水及结晶水的脱除、氢氧化物脱水、硝酸根分解和无定形镁铝复合氧化物晶格化;而在 820 °C 处出现的放热峰归属于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$  转化为  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的放热峰。

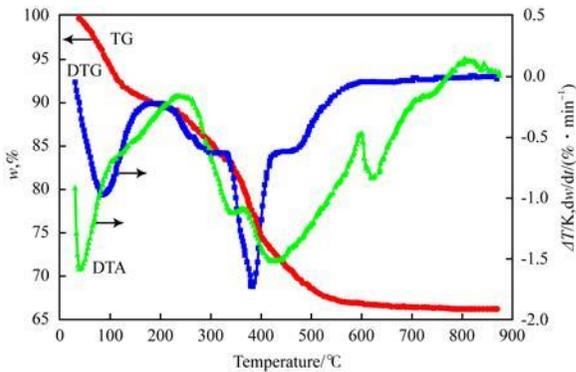


图 1 镁铝复合氧化物前体的热分析曲线

Fig 1 Thermodynamic curves of precursor of Mg-Al composite oxides

## 2.2 XRD 表征结果

不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体及催化剂的 XRD 谱图见图 2。由图 2a 可看出,经 100 °C

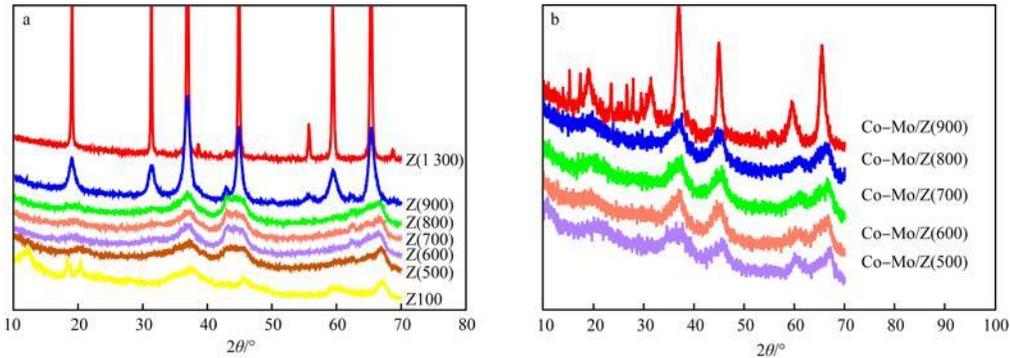


图 2 不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体 (a) 及催化剂 (b) 的 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of Mg-Al composite oxide supports (a) and relevant catalysts (b) calcined at different calcination temperatures

Z (t): Mg-Al composite oxide supports calcined at t °C; Z(100): Mg-Al composite oxide supports dried at 100 °C.

## 2.3 SEM 表征结果

不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体的 SEM 照片见图 3。由图 3 可看出, Z(100) 呈疏松多孔状态, 颗粒大小均匀, 散乱分布, 无明显团聚; Z(500) 为无定形相, 在焙烧时前体中硝酸根及有机助剂热分解放出的大量气体不但阻止了颗粒的紧密团聚, 而且还在颗粒内部形成气孔, 并导致试样的比表面积增大; Z(700) 已形成较为疏松的晶粒; Z(1300) 由于焙烧温度过高导致粒子团聚形成杂乱的晶粒, 部分颗粒转变为平板状结构。

## 2.4 $\text{N}_2$ 吸附-脱附表征结果

不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体的吸附等温线见图 4。由图 4 可看出, 试样的吸附等温线

干燥后, 试样中仍存在含结构水的镁铝水合物, 20=12.1, 20.3, 59.8° 处的衍射峰为  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$  的特征峰; 20=18.8, 40.3° 处的衍射峰为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的特征峰; 20=18.3, 38.3, 59.0° 处的衍射峰为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的特征峰。经 500~800 °C 焙烧后, 镁铝水合物的特征峰消失, 出现了弥散的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (20=19.5, 37.6, 45.9, 67.0°) 和  $\text{MgO}$  (20=36.9, 42.9, 62.2°) 的特征峰, 还没有出现明显的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  特征峰, 说明  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  以无定形相存在。而经 900 °C 焙烧后,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石相的衍射峰已出现, 说明无定形相开始转变为晶态尖晶石, 但衍射峰强度较弱, 说明结晶度不高。经 1300 °C 焙烧后, 试样的 XRD 谱图中出现了完整的  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  特征峰 (20=19.3, 31.5, 37.0, 38.8, 45.1, 56.0, 59.6, 65.7, 69.0°), 且峰形规整尖锐, 表明晶型完整。

XRD 表征结果表明, 500~800 °C 焙烧的镁铝复合氧化物载体以  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot x\text{MgO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$  无定形复合氧化物形式存在; 而 900~1300 °C 焙烧的镁铝复合氧化物载体以  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  尖晶石的形式存在。

都属于 IV 型<sup>[8]</sup>, 呈现 B 型滞后环, 具有中孔结构特征。试样在相对压力为 0.45~1.00 间的吸附和脱附存在滞后现象, 这是氮气在载体孔道内的毛细管凝聚现象导致的。同时, 从滞后回线看, 随焙烧温度的升高, 发生毛细凝聚的相对压力逐渐升高。根据 Kelvin 方程, 孔径越小凝聚所需要的饱和蒸汽压愈低, 滞后回线中吸附和脱附曲线分离处的相对压力越低, 即发生毛细凝聚的相对压力越低; 反之, 孔径越大, 发生毛细凝聚的相对压力越高<sup>[9]</sup>。因而随焙烧温度的升高, 发生毛细凝聚的相对压力逐渐升高, 说明镁铝复合氧化物载体的孔径逐渐变大。Z(900) 和 Z(1300) 的滞后回线较陡, 表明孔道有序性好, 这与物相由无定形相转变为规整的尖晶石相有关。

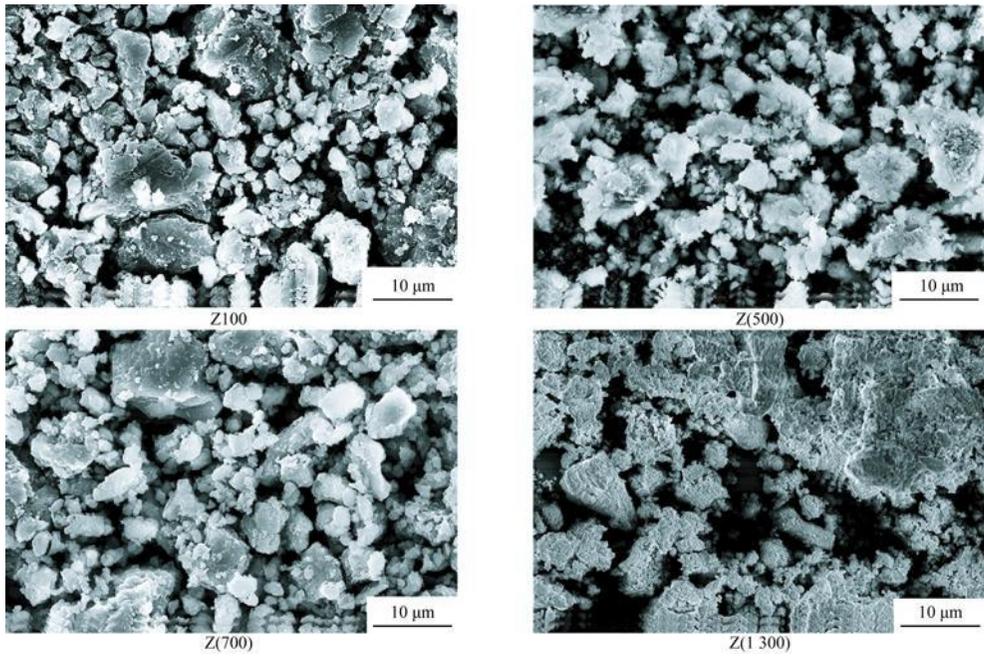


图 3 不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of Mg-Al composite oxide supports calcined at different calcination temperatures

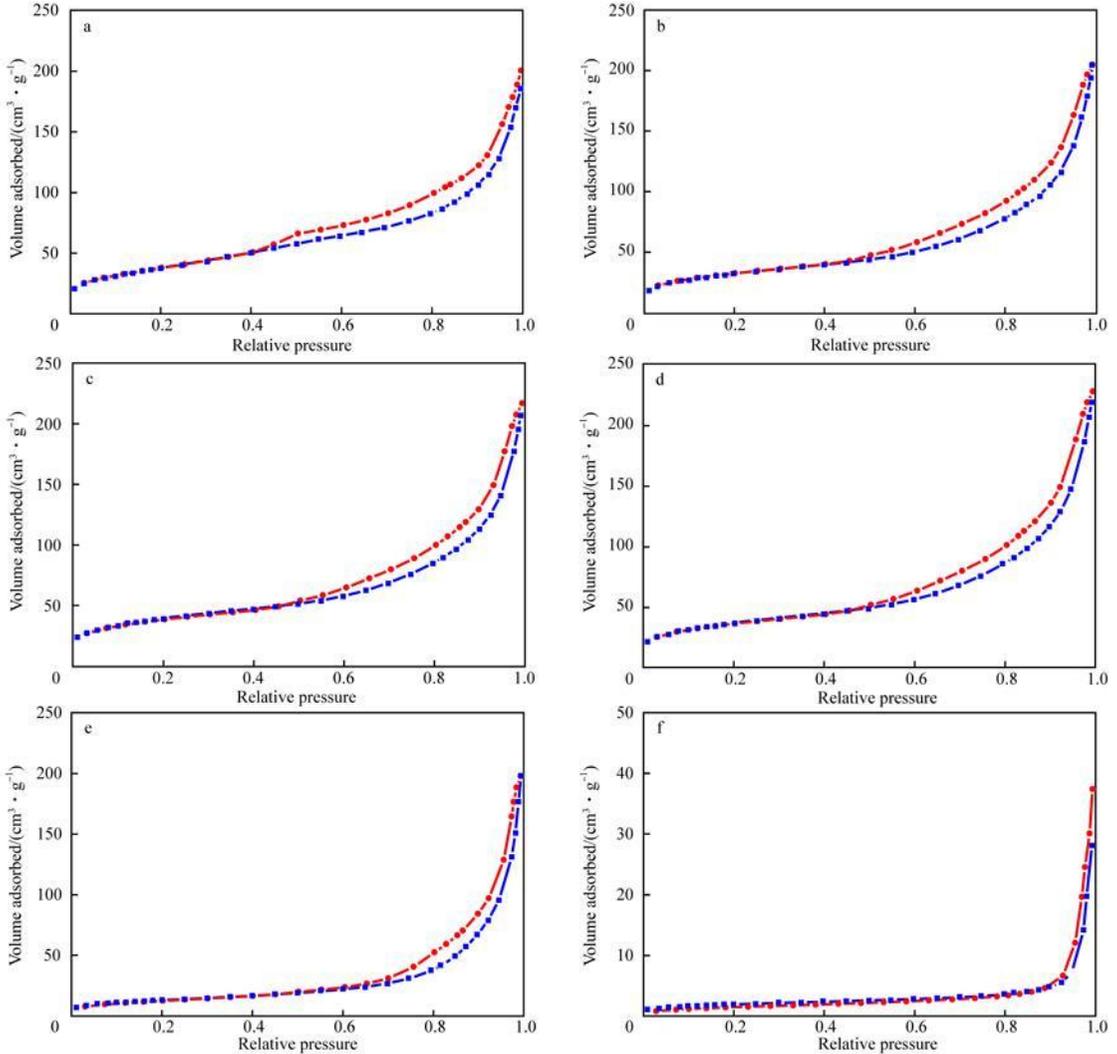


图 4 不同焙烧温度的镁铝复合氧化物载体的吸附等温线

Fig 4 Adsorption isotherms of Mg-Al composite oxide supports calcined at different calcination temperatures

a. Z(500); b. Z(600); c. Z(700); d. Z(800); e. Z(900); f. Z(1300)

不同载体的结构性质见表 1。由表 1 可看出, 焙烧温度从 500 °C 升至 1 300 °C 时, 镁铝复合氧化物载体的孔体积和比表面积减小, 平均孔径增大。这说明镁铝复合氧化物载体经高温焙烧后发生了一定程度的颗粒团聚, 使晶粒变大, 毛细孔坍塌。SEM 表征也证实了随焙烧温度的升高, 试样的晶粒变大, 这是其比表面积下降的原因。载体的比表面积和孔结构都是影响负载型催化剂活性的重要因素。选择适宜的焙烧温度可使催化剂具有合适的孔分布、高的内表面利用率, 从而使其具有较好的催化活性。

表 1 不同载体的结构性质

Table 1 Textural properties of different supports

| Support                        | Specific surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Por e volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | A verage pore diameter/nm |
|--------------------------------|--|--|---------------------------|
| Z(500)                         | 152  | 0.41   | 8.3                       |
| Z(600)                         | 135  | 0.35   | 11.1                      |
| Z(700)                         | 132  | 0.34   | 11.4                      |
| Z(800)                         | 125  | 0.33   | 11.5                      |
| Z(900)                         | 66   | 0.25   | 16.2                      |
| Z(1 300)                       | 46   | 0.23   | 18.2                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 218  | 0.31   | 4.6                       |
| MgO                            | 33   | 0.13   | 19.2                      |

## 2.5 FTIR 表征结果

不同载体的 FTIR 谱图见图 5。由图 5 可见, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体在 3 485 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 Al—OH 键的伸缩振动; 1 640、1 415 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水合物中的 O—H 键的弯曲振动, 如 Al(OH)<sub>3</sub> 或 Al(OH)<sub>3</sub>; 1 082 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 Al—O 键的伸缩振动; 450~900 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰强度较弱, 较难归属, 可能是四面体或八面体结构铝的特征峰<sup>[9]</sup>。

在 MgO 载体的 FTIR 谱图中, 3 720 cm<sup>-1</sup> 处的弱吸收峰归属于羟基中 O—H 键的伸缩振动, 羟基来源于 MgO 载体中含有的 Mg(OH)<sub>2</sub>, 同时羟基具有较强碱性; 3 450 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 MgO 载体上 Mg—OH 键的伸缩振动; 1 651 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 MgO 载体上化合水中 OH<sup>-</sup> 的 O—H 键的弯曲振动; 1 087, 626, 425 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰归属于 Mg—O 键的伸缩振动<sup>[10-12]</sup>。

在 500~800 °C 焙烧的镁铝复合氧化物载体的 FTIR 谱图中, 3 470 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰归属于 O—H 键的伸缩振动; 1 650, 1 440 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰归属于 O—H 键的弯曲振动; 而 500~1 000 cm<sup>-1</sup> 处出

现的新吸收峰归属于 Al—Mg 和 Al—O—Mg 键的伸缩振动<sup>[10]</sup>, 同时 Al—O 和 Mg—O 键的吸收峰强度减弱; 在 1 384 cm<sup>-1</sup> 处没有出现 —NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基团的伸缩振动吸收峰, 说明 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 根已完全分解<sup>[13]</sup>。当焙烧温度升至 900~1 300 °C 时, O—H 键的伸缩振动和弯曲振动吸收峰基本消失, 而 Al—Mg 和 Al—O—Mg 键的伸缩振动吸收峰的强度增强。结合 XRD 表征结果可证明, Al—O—Mg 键的吸收峰的出现与 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的形成有关。

从图 5 中 O—H 键的伸缩振动吸收峰的相对强度可知, 镁铝复合氧化物载体表面羟基数量的多少顺序为: Z(600), Z(800) > Z(500) > Z(900) > Z(1 300)。载体表面的羟基数量与载体的体相组成有关, 结合 XRD 表征和热分析结果可以推断, Z(700) 载体的体相组成与 Z(600) 和 Z(800) 相近, 因此它的表面羟基数量也与 Z(600) 和 Z(800) 相近。因此, 最终的镁铝复合氧化物载体表面羟基数量的多少顺序为: Z(600), Z(700), Z(800) > Z(500) > Z(900) > Z(1 300)。

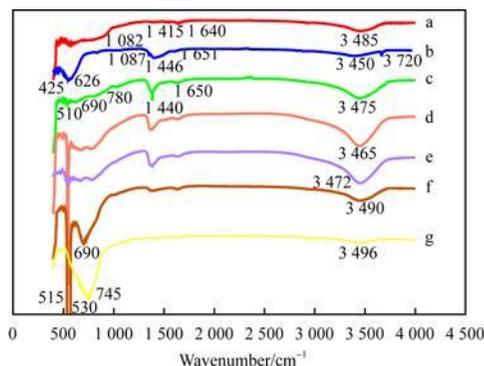


图 5 不同载体的 FTIR 谱图

Fig 5 FTIR spectra of different supports

a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; b MgO; c Z(500); d Z(600);  
e Z(800); f Z(900); g Z(1 300)

载体表面的羟基数量还与载体表面电化学性质和酸碱碱性有关, 这可从载体表面 pH<sub>PZC</sub> 的变化进一步得到证明。

## 2.6 载体表面的 pH<sub>PZC</sub>

对于负载型催化剂, 载体表面电化学性质决定了载体对浸渍液中带有一定荷电的活性组分离子的吸附能力, 并直接影响活性组分在载体表面的分散度与浓度分布。通常认为, 活性组分在载体表面的分散度与浓度分布取决于载体表面的 pH<sub>PZC</sub> (或等电点) 与浸渍液的 pH<sup>[14]</sup>。而金属氧化物或氢氧化物表面 pH<sub>PZC</sub> 的大小反映了表面羟基发生质子解

离或吸附产生吸附质子电荷的程度<sup>[15, 16]</sup>。表 2 列出了不同载体的  $pH_{PZC}$ 。由表 2 可见,当焙烧温度低于 800 °C 时,镁铝复合氧化物载体的  $pH_{PZC}$  随焙烧温度的升高而增大;当焙烧温度高于 800 °C 时,  $pH_{PZC}$  反而降低。这与由 FTIR 表征结果得到的载体表面羟基数量的变化规律一致。Z 100 的表面呈弱酸性; Z ( 900 ) 和 Z ( 1 300 ) 的表面呈弱碱性; Z ( 500 ), Z ( 600 ), Z ( 700 ), Z ( 800 ) 的表面均呈中等强度碱性; Z ( 500 ), Z ( 600 ), Z ( 700 ), Z ( 800 ), Z ( 900 ) 的碱性强度介于  $Al_2O_3$  和 MgO 之间。结合 FTIR 表征结果说明,焙烧温度不同导致镁铝复合氧化物载体表面羟基数量发生变化,从而引起  $pH_{PZC}$  变化,即表面酸碱性的变化<sup>[17]</sup>。

表 2 不同载体的  $pH_{PZC}$   
Table 2  $pH_{PZC}$  of different supports

| Supports  | $pH_{PZC}$ | Supports    | $pH_{PZC}$ |
|-----------|------------|-------------|------------|
| Z 100     | 6.8        | Z ( 900 )   | 8.8        |
| Z ( 500 ) | 9.1        | Z ( 1 300 ) | 7.6        |
| Z ( 600 ) | 9.4        | $Al_2O_3$   | 8.6        |
| Z ( 700 ) | 9.5        | MgO         | 11.7       |
| Z ( 800 ) | 9.3        |             |            |

$pH_{PZC}$ : point of zero charge.

### 2.7 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂的活性

Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂的水煤气变换反应活性见图 6。

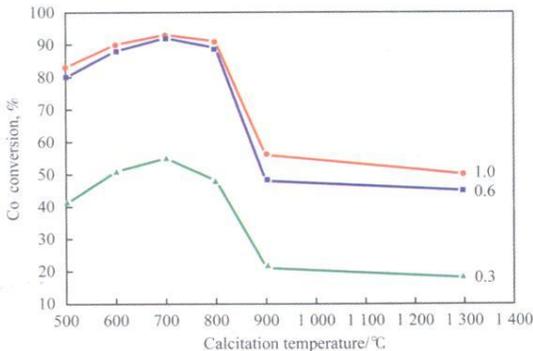


图 6 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂的水煤气变换反应活性  
Fig. 6 Catalytic activities of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO catalysts in water gas shift reaction.

Reaction conditions:  $V(CO) : V(N_2) : V(H_2) = 30 : 5 : 65$ ,  
2.0 MPa, 250 °C, GHSV = 5 000 h<sup>-1</sup>,  
Mole ratio of H<sub>2</sub>O to feed gas; ▲ 0.3; ■ 0.6; ● 1.0

由图 6 可看出,以 600~ 800 °C 焙烧的镁铝复合氧化物为载体制备的催化剂活性较好。不同水气比下, Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂的活性高低顺

序为: Co-Mo/Z ( 700 ) > Co-Mo/Z ( 600 ) > Co-Mo/Z ( 800 ) > Co-Mo/Z ( 500 ) >> Co-Mo/Z ( 900 ) > Co-Mo/Z ( 1 300 )。特别是 Co-Mo/Z ( 700 ) 催化剂的活性在水气比为 1.0 时最高, CO 转化率达 93.3%。当焙烧温度高于 900 °C 时, Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂的活性急剧降低, CO 转化率低于 60.0%。结合 XRD 表征结果可以看出,以  $MgAl_2O_4 \cdot xMgO \cdot yAl_2O_3$  无定形复合氧化物为载体制备的 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂的活性较好,而以  $MgAl_2O_4$  尖晶石为载体制备的 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂的活性较差。

催化性能好的负载型催化剂必须具备活性组分在载体表面具有良好分散状态和高分散量的特点。研究结果证明,无机氧化物和无机盐等在高比表面积载体上呈自发分散是一种普遍现象<sup>[18]</sup>。因而催化剂的活性组分在载体上的分散与载体可利用的比表面积密切相关。由图 2b 可看出, Co-Mo 活性组分在 Z ( 500 ), Z ( 600 ), Z ( 700 ), Z ( 800 ) 载体上分散较好,没有明显的 Co 和 Mo 特征峰;而 Co-Mo 活性组分在 Z ( 900 ) 载体上分散得较差。结合催化剂活性评价和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征结果可看出,比表面积大的载体制备的催化剂的活性相对较高,但催化剂的活性与载体的比表面积并不呈正比。Z ( 500 ) 载体的比表面积最大,但 Co-Mo/Z ( 500 ) 催化剂的活性不是最高。相比之下, Z ( 600 ), Z ( 700 ), Z ( 800 ) 载体的比表面积居中,但所制备的催化剂的活性比 Co-Mo/Z ( 500 ) 催化剂高。这是因为与 Z ( 500 ) 载体相比,这些载体的微孔减少、中孔和大孔增多,反应物分子可以到达的孔的体积增大,催化剂内表面利用率提高,反应可利用的面积相对增大,因此表现出较好的活性<sup>[19]</sup>。当焙烧温度高于 900 °C 时,虽然载体的孔径增大,但比表面积减小,孔径增大的优势不足以抵消比表面积减小带来的负面影响,因而催化剂的活性反而降低。催化剂的活性与载体的比表面积并不呈正比,这说明催化剂的活性还与活性组分的分散状态和活性位浓度有关。

除了要求催化剂(载体)本身具有良好的孔结构、较大的比表面积外,载体还应有较多的表面中心,以分散较多量的活性组分<sup>[20]</sup>。固体表面在分子或原子水平上是不均匀、“粗糙”不平的,存在 3 类配位数不同因而表面能差异很大的中心:折皱位的高表面能中心  $S_h$ 、阶梯位的中等表面能中心  $S_m$  和平台位的低表面能中心  $S_l$ <sup>[21]</sup>。按照 Pauling 的“电价

规则”<sup>[22]</sup>, 这些表面能中心必然要与某些阴离子(如羟基)结合, 以便把表面能降至最低。与  $S_k$ ,  $S_s$ ,  $S_t$  这 3 类中心相对应, 固体表面可能存在 3 类不同活性的羟基:  $S_k-OH$ ,  $S_s-OH$ ,  $S_t-OH$ 。不同活性的羟基具有不同的化学活性。在一定条件下, 活性金属可与固体表面上的  $S_k-OH$ ,  $S_s-OH$ ,  $S_t-OH$  发生作用, 即金属与载体间的相互作用。这种相互作用是许多金属能够在载体表面上自动分散的根本原因。Yamagata 等<sup>[23]</sup>的研究结果也证明  $M_oO_3$  的单层分散量与  $Al_2O_3$  载体表面的羟基数量有关。结合镁铝复合氧化物载体表面羟基数量的多少可以得出,  $Z(600)$ ,  $Z(700)$ ,  $Z(800)$  载体上  $Co-Mo$  活性组分与载体间的相互作用较强, 有利于  $Co-Mo$  活性组分的分散; 而  $Co-Mo$  活性组分在  $Z(900)$  和  $Z(1300)$  载体不能很好地分散。

载体表面性质影响活性组分在载体表面的分散, 这一点也可从不同载体具有不同  $pH_{PZC}$  进一步说明。 $pH_{PZC}$  是载体表面羟基和配位不饱和中心等性质的综合反映, 能影响活性组分的结构形态<sup>[24]</sup>。赵永祥等<sup>[14]</sup>通过化学修饰的方法改变了  $Al_2O_3$  载体的表面性质, 研究发现, 活性组分负载量相同时, 载体表面  $pH_{PZC}$  的提高有利于活性组分接近载体外表面, 提高活性组分的分散度。他们认为载体表面的  $pH_{PZC}$  低时, 活性组分与载体主要靠静电结合; 而  $pH_{PZC}$  高时, 活性组分与载体的表面羟基发生配位键合, 有利于活性组分牢固地分散在载体外表面, 使其在热处理过程中不易聚集。从表 2 可看出,  $Z(600)$ ,  $Z(700)$ ,  $Z(800)$  载体有较高的  $pH_{PZC}$ , 有利于活性组分的分散。按照 Brunelle 提出的静电模型<sup>[25]</sup>, 浸渍液的  $pH$  高于  $pH_{PZC}$  有利于阳离子的吸附, 同时碱性氧化物具有较高的  $pH_{PZC}$ , 会优先吸附阳离子。本实验中浸渍液的  $pH = 10 \sim 11$ , 大于镁铝复合氧化物载体的  $pH_{PZC}$ , 载体带负电荷, 有利于带正电的  $Co^{2+}$  的吸附与分散, 同时镁铝复合氧化物载体通过静电作用吸附  $MoO_4^{2-}$ , 促进  $Co-Mo$  的相互作用与分散。

### 3 结论

(1) 镁铝复合氧化物前体的焙烧过程为: 镁铝水合物分解脱水、镁铝固相反应形成  $MgAl_2O_4 \cdot xMgO \cdot yAl_2O_3$  无定形复合氧化物, 最终形成  $MgAl_2O_4$  尖晶石。随焙烧温度的升高, 镁铝复合氧化物载体的比表面积和孔体积减小、平均孔径增大。

(2) 镁铝复合氧化物载体表面羟基数量的多少

顺序为:  $Z(600)$ ,  $Z(700)$ ,  $Z(800) > Z(500) > Z(900) > Z(1300)$ 。600~800 °C 焙烧的镁铝复合氧化物载体具有中等强度的碱中心, 最有利于活性金属与载体间的相互作用和活性组分的吸附与分散。

(3)  $Co-Mo$  活性组分在镁铝复合氧化物载体表面的分散性既与载体的比表面积有关, 又与载体的表面性质有关。以  $MgAl_2O_4 \cdot xMgO \cdot yAl_2O_3$  无定形复合氧化物为载体制备的  $Co-Mo/Al_2O_3-MgO$  催化剂的活性较好, 而以  $MgAl_2O_4$  尖晶石为载体制备的催化剂活性较差。

### 参 考 文 献

- 1 Janiecki M, Malecka-Grycz M, Domka F. Water-Gas Shift Reaction over Sulfided Molybdenum Catalysts I. Alumina, Titania and Zirconia-Supported Catalysts. *Appl Catal A*, 2000 **196** (2): 293~303
- 2 Nkojva D, Edeeva-Kardjeva R, Gouliev G, et al. The State of (K)(N)Mo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts After Water-Gas Shift Reaction in the Presence of Sulfur in the Feed: XPS and EPR Study. *Appl Catal A*, 2006 **297** (2): 135~144
- 3 杨锡尧, 任韶玲, 何晖等. 新型催化剂载体材料——镁铝复合氧化物的制备及其物理化学性质. *分子催化*, 1996 **10** (2): 88~94
- 4 Manoj K, Abenugba F, Gupta J K, et al. Temperature-Programmed Reduction and Acidic Properties of Molybdenum Supported on MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Their Correlation with Catalytic Activity. *J Mol Catal A: Chem*, 2004 **213** (2): 217~223
- 5 吴玉秀, 李永丹, 张全忠等. 用于菜籽油酯交换过程的 Mg-Al 复合氧化物催化剂. *石油化工*, 2003 **32** (9): 800~804
- 6 厦门大学. 不含钾的一氧化碳变换催化剂的制备方法. 中国, CN 1528658. 2004
- 7 Raymond J P, Kolenda F. Estimation of the Point of Zero Charge of Simple and Mixed Oxides by Mass Titration. *Powder Technol*, 1999 **103** (1): 30~36
- 8 甄开吉, 王国甲, 毕颖丽等. 催化作用基础. 第 3 版. 北京: 北京科学出版社, 2005. 47~50
- 9 Rouquero J, Avnir D, Everett D H, et al. Guidelines for the Characterization of Porous Solids. *Stud Surf Sci Catal*, 1994 **87** (1): 1~9
- 10 Lopez T, Mamolej R, Asmaza M, et al. Preparation of a Complete Series of Single Phase Homogeneous SolGels of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO for Basic Catalysts. *Mater Lett*, 1997 **32** (5): 325~334
- 11 王浩水, 刘维国, 张文郁等. 固体碱碱性对丙二醇甲醚合成反应的影响. *石油化工*, 2006 **35** (6): 561~565
- 12 王芳珠, 杨坤, 柴永明等. 以镁铝水滑石为前驱体制备复合氧化物催化丙酮气相缩合反应. *无机化学学报*, 2008 **24** (9): 1417~1423
- 13 邱涌, 李桂勇, 吕新宇. 类水滑石催化氰乙酸甲酯与乙醇的酯交换反应. *石油化工*, 2008 **37** (3): 272~276
- 14 赵永祥, 安立敦. 负载型贵金属催化剂的制备化学——载体等电点对 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂结构与催化性能的影响. *分子催化*,

- 1994, 8(1): 29~35
- 15 李丽芳, 侯万国, 戴肖南等. Zn-Al 类水滑石零电荷点及等电点研究. 化学学报, 2004, 62(4): 429~432
- 16 林华香, 王绪绪, 付贤智. TiO<sub>2</sub> 表面羟基及其性质. 化学进展, 2007, 19(5): 665~670
- 17 姜瑞霞, 谢在库, 张成芳等. 镁铝尖晶石的制备及在催化反应中的应用. 工业催化, 2003, 11(1): 47~51
- 18 徐景峰, 周志军, 王洪学等. WO<sub>3</sub> 在载体上的分散及对 W<sub>2</sub>N 的氮化合成影响. 石油化工高等学校学报, 2004, 17(4): 19~21
- 19 刘寿长, 关新新, 陈诵英. 制备高碳醇 Cu-Fe 系催化剂的比表面积、孔结构和孔径分布. 分子催化, 1999, 13(3): 200~204
- 20 张敏, 金振声, 张治军等. 金属-载体强相互作用及其对多相催化反应的影响. 河南大学学报(自然科学版), 2005, 35(4): 21~26
- 21 罗锡辉, 何金海. 载体、金属-载体相互作用与多相催化剂的制备. 石油学报(石油加工), 2003, 16(3): 1~13
- 22 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1960. 548~553
- 23 Yanagata N, Owada Y, Okazaki S, et al. The Effect of Carrier of MoO<sub>3</sub>-CoO Catalysts on the Activity for the Hydrocracking of Thiophene. J Catal, 1977, 47(3): 358~363
- 24 曾双亲. 氧化铝载体表面化学性质对 Ni-W/V-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加氢催化剂活性影响的研究: [学位论文]. 北京: 石油化工科学研究院, 2004
- 25 Morbidelli M, Gavrilidis A, Vamali A. 催化剂设计——活性组分在颗粒、反应器和膜中的最优分布. 王安杰, 李翔, 赵蓓等译. 北京: 化学工业出版社, 2004. 132~134

(编辑 王萍)

## • 技术动态 •

武汉工程大学等离子体技术用于回收聚丙烯的亲水改性

回收的聚丙烯基本保有聚丙烯的特性,且成本更低,价格仅为市售聚丙烯的 1/4。但由于聚丙烯材料本身亲水性差,限制了回收聚丙烯的应用。武汉工程大学材料科学与工程学院以等离子体技术、反应挤出方法制备了马来酸酐接枝改性的回收聚丙烯,希望在成本更低的回收聚丙烯表面引入极性基团,提高亲水性,使其能更好地应用于纤维混凝土。采用傅里叶变换红外光谱和静态水接触角测试等方法研究了改性回收聚丙烯的亲水性和时效性。研究结果表明,通过等离子体处理后接枝马来酸酐的办法,可将回收聚丙烯的接触角降至 58°,进一步用等离子体进行表面处理,可以使接触角降至 45°,但时效性仍然存在。

长春应用化学研究所和甘肃银光聚银公司合作开发

### 500 t/a 聚碳酸酯新技术

中国科学院长春应用化学研究所和甘肃银光聚银化工有限公司合作,成功开发出具有自主知识产权的 500 t/a 聚碳酸酯产业化新技术。他们采用一步气相界面法制备聚碳酸酯,于 2005 年获得小试成功,并在工艺路线选择、合成反应条件选取、产品的理化分析等方面取得重要突破。在此基础上,他们又开展了 500 t/a 聚碳酸酯产业化的研发。2005 年,两家单位合作承担了甘肃省科技攻关项目——500 t/a 聚碳酸酯中试技术与开发。经过三年多的联合攻关,项目组先后突破了界面缩聚反应、树脂洗涤分离、树脂分析等关键技术,自主设计并建成了 500 t/a 的聚碳酸酯生产线。整套工艺具有设备投资少,工艺流程稳定,易于控制等特点,所生产的产品的主要性能指标达到国际同类产品水平。

长春应用化学研究所低成本聚乳酸项目通过验收

中国科学院长春应用化学研究所低成本聚乳酸关键技术的研究项目通过了长春市科技局组织的验收。该项目为聚乳酸的产业化提供了成套的低成本新型工艺技术,为聚乳酸万吨级规模化生产奠定了基础。该所深入开展了从乳酸

到丙交酯单体的制备及其聚合得到聚乳酸的最佳反应条件和工艺探索,提高了产物收率,将丙交酯的收率从 90% 提高到 97%;设计并合成了具有自主知识产权的用于低聚乳酸裂解制备丙交酯单体、本体聚合的催化剂;以 L-乳酸为起始原料,最终得到可工业应用的聚 L-乳酸树脂及其一次性应用制品,为万吨级产业化生产提供了合理的技术参数。

齐鲁石化研究院等合作完成的超声波原油破乳技术通过鉴定

由中国石油化工集团公司齐鲁石化研究院、洛阳石化工程公司和洛阳分公司,共同承担的原油超声波破乳-脉冲电脱盐组合工程技术在洛阳通过中国石油化工集团公司组织的技术鉴定。

齐鲁石化研究院的超声波原油破乳技术是利用超声波使油和水的乳化结构产生机械振荡,以解决原油电脱盐过程中油和水的乳化问题。洛阳石化工程公司开发的脉冲电脱盐技术具有脱盐效率高、节省运行电耗、破乳剂用量少的特点。为将这两项技术合二为一,齐鲁石化研究院、洛阳工程公司和洛阳分公司完成了原油超声波破乳-脉冲电脱盐组合工程技术的前期试验,并于 2006 年底在洛阳分公司原油电脱盐装置上投入工业应用,顺利实现了超声波破乳和脉冲电瞬间高压破乳的协同作用。应用试验结果表明,针对塔河中质、长庆、管输等不同性质原油,电脱盐装置运行平稳,在停注原油破乳剂的条件下,装置脱盐效果明显提高,达到深度脱盐目标,排水中油含量降低 50%,节电 68% 以上。

2008 年齐鲁石化研究院与清华大学化工系合作,又对超声波破乳的化学作用机理进行了研究,进一步加大了该技术在解决装置生产难点和关键点上的科技攻关力度,使超声波原油破乳技术从刚开始的单纯“破乳”向“生产优化”迈进。目前,齐鲁石化研究院又完成了“超声波裂解炉管除焦技术研究”小试,有了较为满意的初步结果。从实验结果看,超声波乙烯裂解炉管除焦技术有望在近期应用到实际生产中,这将对延长裂解装置生产周期、减少清焦次数、减少停产损失和清焦费用产生积极的作用。