用 EXAFS 方法研究双功能催化剂 NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ 的表面分散

金祥林* 葛志红 陈宝欣

(北京大学物理化学研究所)

赵雅琴 陆坤权

(中国科学院物理研究所)

NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ 是加氢脱硫催化剂。关于此催化剂的制备、性能和结构已作了各方面的研究,发现不同制备方法对催化剂的性能有很大影响^[1,2]。我们已用 EXAFS 方法研究了 NiO 在 γ-Al₂O₃ 表面上的分散^[3],在此基础上我们继续用 EXAFS 方法研究不同制备条件下 NiO 和 MoO₃ 在此催化剂表面上的分散,对此催化剂的结构作进一步的研究。

实 验

1. 用 XRD 相定量测定 NiO 和 MoO₃ 在 γ-Al₂O₃ 表面的单层分散量 将 Al₂O₃·H₂O 于 550℃ 灼烧 6 小时制得 γ-Al₂O₃。以 N₂ 为吸附质,以 H₂-N₂ 气为载气,在液氮温度下测得 γ-Al₂O₃ 的比表面为 145 m²·g⁻¹。

称取一定量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 或 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶于少量蒸馏水中,然后再加入计算量的 γ-Al₂O₃。在 90℃ 左右的水浴上浸渍 2—3 小时,不断搅拌直到基本蒸干。放置于红外灯下干燥后,再在马弗炉中焙烧。NiO 系列样品在 450℃ 焙烧 2 小时,MoO₃ 系列样品在 450℃ 焙烧 12 小时。

用北京大学仪器厂的 BD-84 型 X 光衍射仪,以 α-Al₂O₃ 为参比物,用内标法测定 NiO/γ-Al₂O₃ 系列样品中的晶相 NiO 量和 MoO₃/γ-Al₂O₃ 系列样品中的晶相 MoO₃ 量,测定方法见参考文献^[4,5]。NiO 在 γ-Al₂O₃ 表面的单层分散量为 0.130 g/g γ-Al₂O₃。MoO₃ 在 γ-Al₂O₃ 表面的单层分散量为 0.165 g/g γ-Al₂O₃。

2. 样品制备 我们用三种不同浸渍条件来制备样品。

(1) 在 γ-Al₂O₃ 上先浸渍 Ni(NO₃)₂,焙烧后再浸渍 (NH₄)₆Mo₇O₂₄,再焙烧。此样品用 MoO₃/NiO/γ-Al₂O₃ 表示。

(2) 在 γ-Al₂O₃ 上先浸渍 (NH₄)₆Mo₇O₂₄,焙烧后再浸渍 Ni(NO₃)₂,再焙烧。此样品用 NiO/MoO₃/γ-Al₂O₃ 表示。

(3) 在 γ-Al₂O₃ 上同时浸渍 Ni(NO₃)₂ 和 (NH₄)₆Mo₇O₂₄,再焙烧,此样品用 NiO-MoO₃/γ-Al₂O₃ 表示。

每次焙烧的温度和时间都一样,在 450℃ 焙烧 12 小时。每个样品用的 Ni(NO₃)₂ 和 (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 的量都一样,焙烧后的 NiO 含量为 13.5%,MoO₃ 含量为 16.5%。这二个值都稍大于 NiO 和 MoO₃ 在 γ-Al₂O₃ 表面的单层分散量。

3. EXAFS 数据收集和处理 在常温下,用双探测器收集X光强度。对于Ni的K吸收边,在60kV转靶(RU-1000, Rigaku)上的收集条件:Ag靶,管压25kV,管流400mA,分光晶体Si(311),散射狭缝 $1/6^\circ$,防散射狭缝 $1/6^\circ$,接收狭缝 0.15° 。将样品磨碎后过400目筛,然后将粉末涂在胶带上,用多层胶带使 $\mu x \sim 1.6-2$ 。每个点的记录时间为40秒。在 $54.50^\circ-52.00^\circ 2\theta$ 范围,以 0.01° 间隔收集250个点,在 $52.00-50.00^\circ$ 范围,以 0.05° 间隔收集40个点。

图1 径向结构函数 (RSF)
Fig.1 Radial Structure Function (RSF)

从测量的X射线强度求出样品吸收系数 μ 和厚度 x 的乘积。经扣除边前吸收,三次样条函数插值等处理,得到EXAFS的振荡曲线。Fourier变换的 k 值范围为2.2-11.0,权重为 k^3 ,为了比较,得到的径向结构函数RSF与NiO、NiO/ γ - Al_2O_3 的径向结构函数一起示于图1。由于体系比较复杂,定量处理没有得到满意的结果。

讨 论

1. 从晶相NiO的RSF图可知,1号峰是Ni—O峰,配位数为6,配位距离为 $2.09\text{\AA}$ 。2号峰是Ni—Ni峰,配位数为12,配位距离为 $2.96\text{\AA}$ 。当晶相NiO在 γ - Al_2O_3 表面上分散后,由于在表面的Ni—Ni最大配位数为6,2号峰的峰高就要明显降低^[3]。13.2%NiO量稍大于NiO的单层分散量,从此样品的RSF图可知,由于分散Ni—Ni峰已大大降低。我们三组样品中的NiO含量为13.5%,先分散NiO后分散 MoO_3 样品 $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的RSF图与只分散NiO(13.2%)的RSF图十分相似,只是 $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的Ni—O峰和Ni—Ni峰都较NiO(13.2%)的峰稍低和稍宽。这表明先分散的NiO在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上为单层分散,后分散的 MoO_3 对先分散的NiO层有一定影响,但还没有影响到NiO在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上单层分散的特征。这也表明靠近载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的内层是NiO,外层是 MoO_3 。

2. 先分散 MoO_3 后分散 NiO 样品 $\text{NiO}/\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 RSF 图与只分散 NiO (16.9%) 的 RSF 图相似, 这表明此样品中有部分晶相 NiO 存在。对三组样品作 X 光衍射表明, $\text{NiO}/\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品有明显的晶相 NiO 峰, 而另外二组样品没有 (图2)。晶相 NiO 出现是由于先分散的 MoO_3 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有很强的相互作用。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面为 MoO_3 复盖, 我们再分散 NiO 时, 由于载体的表面性质发生改变, 影响了 NiO 在表面上分散, 使一部分 NiO 以晶相形式存在。这也说明了用此方法制备的样品外层是 NiO , 内层是 MoO_3 。

3. 同时分散 NiO 和 MoO_3 的样品 $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 RSF 图与另外二种制备方法的 RSF 图都不同。2 号峰是 NiO 存在的特征, 但此样品的 2 号峰位置却没有峰存在。这表明同时浸渍二个组份, Ni 不再以 NiO 形式分散, 而是以某种化合物的形式分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面上。

图2 NiO 和三组样品的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of NiO and three samples

- a. NiO
- b. $\text{NiO}/\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- c. $\text{MoO}_3/\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- d. $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

参 考 文 献

- [1] Lannibello, A. and Mitchell, P.C.H., in "Preparation of Catalysts I", Elsevier, Amsterdam, p.469, 1979.
- [2] Ochoa, O. *et al*, *ibid*, p.493, 1979.
- [3] 金祥林、蔡小海、葛志红、谢有杨、唐有祺、赵雅琴、陆坤权, 物理化学学报, 1989, 5, 206.
- [4] 张玉芬、谢有杨、张阳、唐有祺, 中国科学 (B), 1986, 8, 806.
- [5] 谢有杨、钱民协、唐有祺, 中国科学 (B), 1983, 7, 788.

SURFACE DISPERSION STUDIES OF BIFUNCTIONAL $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-ALUMINA}$ CATALYST BY EXAFS

Jin Xianglin* Ge Zhihong Chen Baoxin

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, China)

Zhao Yaqin Lu Kunquan

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing, China)

ABSTRACT

The surface dispersion of bifunctional $\text{NiO-MoO}_3/\gamma\text{-alumina}$ catalysts prepared by different procedures was studied with Ni-K EXAFS spectroscopy. The contents of NiO (13.6%) and MoO_3 (16.5%) were the same in the three samples, which were a little higher than the monolayer dispersion capacity of each component on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The dispersion temperature was 450°C. The sample impregnated with NiO first shows that the NiO is monolayer-dispersed on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surface and the outer layer is MoO_3 . The sample impregnated with MoO_3 first shows that there is crystalline state NiO in the sample and the inner layer is MoO_3 and the outer layer is NiO . There is strong interaction between MoO_3 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ which affects the dispersion of NiO on the surface. The sample impregnated with NiO and MoO_3 simultaneously shows that the Ni is not dispersed in the form of NiO but another compound on the surface.