

## 负载型过渡双金属氮化物催化性能研究

## 摘要

过渡金属氮化物在许多涉氮反应中都表现出类贵金属的催化性质,尤其在加氢精制方面,具有传统催化剂不可替代的优点。随着社会对环境保护的日益重视,关于过渡金属氮化物催化剂的研究越来越引起人们的关注。本文采用  $\text{NH}_3$  程序升温氮化法制备了一系列过渡金属氮化物,考察了它们的氨分解和噻吩 HDS 催化性能,重点探讨了多次钝化和再生处理对其催化性能的影响,并结合 XRD、BET、TPSR-MS 和 TEM-EDS 等表征手段,对钝化再生处理后催化剂表面状态的变化进行了初步探索,所得主要结果如下:

载体对氮化物的影响研究结果表明,载体表面的酸碱性和孔结构对其负载氮化物催化剂的催化活性有较大的影响,镁铝复合氧化物  $\text{MgAlO}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3)$  为载体的钴钼双金属氮化物对于氨分解反应和噻吩 HDS 反应都具有最好的催化活性。

浸渍顺序和助剂及再生条件的实验结果表明,双金属氮化物催化剂的浸渍顺序是影响催化性能的重要因素。负载型金属氮化物催化剂活性中心的充分暴露是实现其高活性的一个重要途径。再生温度是影响催化剂活性的关键。同时,再生气氛也是影响催化剂活性的一个重要因素。

多次钝化再生处理对负载双金属氮化物氨分解催化活性的影响研究发现,一些  $\text{NH}_x(x \leq 3)$  物种被强烈吸附在氮化物催化剂表面,它在低温区的分解服从 Temkin-Pyzhev 机理;钝化和再生处理显著影响了负载双金属氮化物催化剂的表面状态和活性中心组成。随着钝化再生的进行,Co 相和  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  相通过钝化过程中生成的 Co-Mo-O-N 中间物种逐渐演变为  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相,结合氨分解催化性能,可以认为在第二次再生后 Co,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的比例达到了最佳,催化剂具有最高的氨分解催化活性。当  $\text{Co}:\text{Mo}=0.8$  时,钴钼双金属氮化物催化剂具有最高的催化活性,这同时表明负载钴钼双金属氮化物催化剂活性相并不是单一的  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相,一些其它钴钼相的适量存在可能使其具有更高的催化活性。

钝化态氮化物经过多次再生-钝化处理其噻吩 HDS 活性明显提高。同一样品的 HDS 活性随反应时间的延长而增加,并且,经过再生-钝化处理其活性随

时间增加的速率明显加快。结合 TEM-EDS 实验结果可知：HDS 反应过程中 S 取代钝化层中的 O 而在氮化物表面形成高度分散的具有高的 HDS 催化活性的硫氮化物，或 S 元素的渗入引起了活性中心状态的变化。而钝化再生处理改变了催化剂的表面组成和结构，促使上面过程更快进行；钝化-再生-钝化循环处理还可减少氮化物在载体上的聚积，使其分布更加均匀，从而提高其噻吩 HDS 催化活性。

**关键词：**载体，双金属氮化物，钝化还原处理，氨分解，HDS

# RESEARCH OF CATALYTIC PERFORMANCES OF SUPPORT TRANSITION BIMETALLIC METAL NITRIDES

## ABSTRACT

Transition metallic nitrides show excellent catalytic behaviors resembling noble metals in a number of involved-hydrogen reactions. Accompanying the emphasis of environmental protection, the research of transition metallic nitrides has attracted much attention. In the work, a series of bimetallic nitrides were prepared by temperature-programmed reaction of the corresponding oxides precursor with flowing  $\text{NH}_3$ . Effects of multi-treatments of passivation and regeneration on the species and composition of the nitrides surface and their changes have been explored by the employments of XRD, TPSR-MS in situ and TEM-EDS, and the catalytic activity for ammonia decomposition and thiophene HDS were also tested. The results were listed as follows:

Catalytic activity of supported bimetallic nitrides is significantly dependent upon acidity, alkalinity and pore structure of support. The nitrides supported on  $\text{MgAlO}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3)$  show the highest activity for ammonia decomposition and thiophene HDS.

The order of impregnation and regeneration conditions is important factors that affect the catalytic activity of bimetallic nitrides. Exposure of activity sites could enhance the activity of nitrides.

Effects of multi-treatment of passivation and regeneration on supported bimetallic nitrides are explored. Some  $\text{NH}_x$  species that are strongly bonded on the surface of the nitrides are found. The  $\text{NH}_3$  formation from  $\text{NH}_x$  species reaction with  $\text{H}_2$  in  $\text{H}_2$ -TPSR obeys the Temkin-Pyzhev mechanism. Passivation and regeneration treatment would influence the surface state and active sites of the bimetallic nitrides or the ratio of sites of Co,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  and  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  significantly. With the passivation and regeneration treatment, Co and  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  phases are decreased due to the formation of  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  phase through intermediate species oxynitride Co-Mo-O-N on the surface of the

nitrides. The active and stable surface and the available ratio among the Co,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N and Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N are achieved after the second treatment. With the atomic ratio of 0.8 for Co/Mo, the ammonia decomposition activity reaches the highest, which shows that the activity centers for ammonia decomposition is not the single Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N phase, but the synergic action between Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N and proportionate Co and  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N.

For passivated bimetallic nitrides, the reaction rate of thiophene HDS increases significantly with multi-treatment of passivation and regeneration and reaction time. The change that reaction rate increases with reaction time is enhanced with times of the treatment of passivation and regeneration. TEM-EDS results show that metallic sulfide is formed on the nitrides surface due to that oxygen in passivation layer is replaced by sulfur, or the state of active site is changed owing to intermingle of sulfur. Composition and structure of nitrides surface are changed by multi-treatment of passivation and regeneration, and which could promote the above process. The cycle treatment of passivation-regeneration-passivation could prevent from reuniting of Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N on support and enhance the catalytic activity of thiophene HDS.

**KEY WORDS:** support, bimetallic nitrides, treatment of passivation and regeneration, ammonia decomposition, HDS

# 浙江工业大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的研究成果。除文中已经加以标注引用的内容外，本论文不包含其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果，也不含为获得浙江工业大学或其它教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

作者签名：刘武灿

日期：2005年5月10日

## 学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权浙江工业大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密 ，在\_\_\_\_\_年解密后适用本授权书。
- 2、不保密 。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：刘武灿

日期：2005年5月10日

导师签名：

日期：2005年5月10日

## 第一章 文献综述

### 1.1 前言

过渡金属氮化物是元素 N 插入到过渡金属晶格中所生成的一类金属间充型化合物, 它兼具有共价化合物、离子晶体和过渡金属三种物质的性质, 从而表现出优良的物理和化学性能。它作为一类具有很高硬度、良好热稳定性和抗腐蚀特性的新型功能材料, 已经在各种耐高温、耐磨擦和耐化学腐蚀分机械领域得到应用。而且它在氨合成与分解<sup>[1,2]</sup>、加氢脱硫/脱氮 (HDS/HDN)<sup>[3]</sup>、F-T 合成<sup>[4]</sup>等许多涉氢反应都具有优良的催化活性, 不逊色于 Pt 和 Rh 等贵金属催化剂的性能, 被誉为“准铂催化剂”。过渡金属氮化物作为一种有应用前景的新型加氢精制催化剂已引起人们的广泛关注, 成为国际催化剂新材料领域的研究热点。本章概述了这一催化新材料的最新研究进展。

### 1.2 过渡金属氮化物

#### 1.2.1 过渡金属氮化物的结构和电子特征

过渡金属氮化物是一种间充化合物, 是由于氮原子填隙似的融进过渡金属的晶格中形成的, 它们倾向于形成组成可在一定范围内变动的非计量间隙化合物。其固态化学特征类似于纯金属, 具有简单的晶体结构特征。其中的金属原子形成面心立方(fcc), 六方密堆结构 (hcp)或简单六方(hex), 而 N 原子进入金属原子间的间隙位。一般情况下, N 原子占据金属原子间最大的间隙位, 如 fcc 和 hcp 中的八面体位, hex 中的三棱柱位, 如图 1-1 所示。过渡金属氮化物的晶体结构取决于这种化合物的几何性能和电子特性。几何因素以 Hagg 的经验规则<sup>[5]</sup>为基础, 即当非金属原子与金属原子的球半径比(hard-ball radii)小于 0.59 时, 间充化合物采取简单的晶体结构(如 fcc, hcp, hex 等), IVB-VIB 族金属氮化物和碳化物即属此类。而电子因素符合 Engel-Brewer 理论<sup>[6, 7]</sup>, 即一种金属或一种取代合金的结构取决于其 s-p 电子数。定性地说, s-p 电子数增加, 晶体结构便由 bcc 到 hcp 再到 fcc, 一个典型的例子便是由 Mo(bcc)-Mo<sub>2</sub>C(hcp)-Mo<sub>2</sub>N (fcc), 随着 s-p 电子数的增加其结构发生相应的变化。



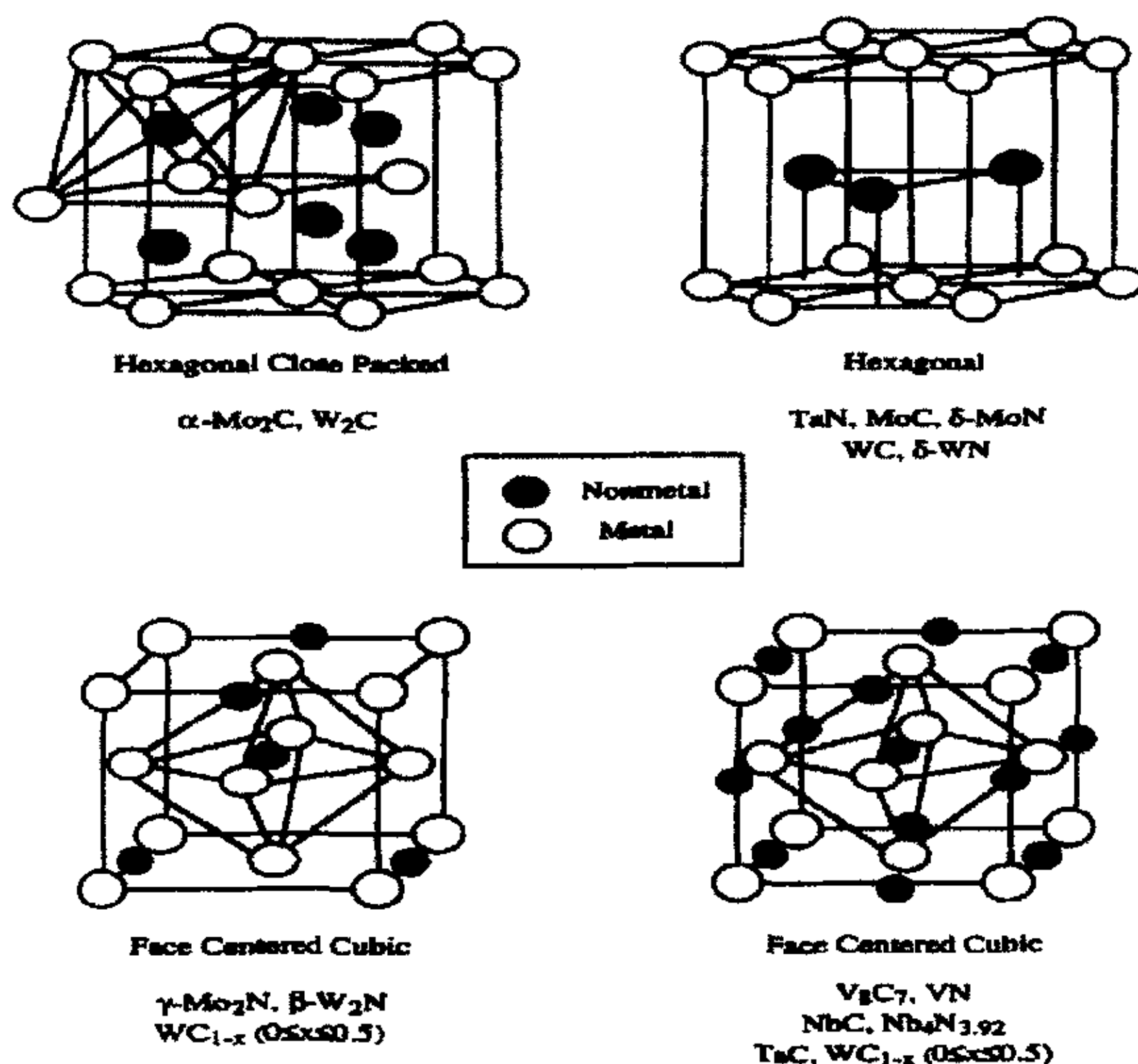


图 1-1 第V和VI族过渡金属氮化物(碳化物)的晶体结构。

Figure 1-1 Lattice structure of the group V and VI transition metal nitrides (carbides).

### 1.2.2 过渡金属氮化物的物理和化学性质

由于N原子的插入致使金属晶格扩张，金属间距和晶胞常数变大，金属原子间的相互作用力减弱，产生相应的d带收缩修饰和Fermi能级附近态密度(density of states, DOS)的重新分布，价电子数增加，结构也随之变化。这种调变使过渡金属氮化物兼具有共价化合物、离子晶体和过渡金属三种物质的一些特性，具有了独特的物理和化学性能。

金属氮化物具有高熔点、高硬度、高温化学稳定性以及良好的导热、导电性，它们目前已广泛地应用于耐高温、耐磨损领域。其中TiN作为切削材料涂层已经商业化，比相应的高速钢或烧结碳化物工具有明显的优越性，可增加硬度和耐磨性能，减少磨损，提高切屑速率，阻止切削过程中产生的高温引起金属工作件和粘合剂之间反应，延长刀具使用寿命。TiN还在首饰工业上用作金色涂料，主要用于涂首饰、灯具等。近年来，用氮化物陶瓷膜材料进行多层膜仿生微组装的研究也倍受人们的关注。

氮化物的形成修饰了其相应母体金属的d带本性，从而导致催化性质与VIII族贵金属相似，而不同于与其相应的过渡金属<sup>[8]</sup>。最近的键结构测量<sup>[9]</sup>和计算<sup>[10]</sup>已表明 M-N (M:金属)键的形成会导致低于Fermi能级和高于Fermi能级处DOS的明显重新分布。而氮化物中DOS的重新分布又会对不同取向平面和吸附物质产生明显的影响，新鲜合成的Mo<sub>2</sub>N或钝化的Mo<sub>2</sub>N经还原后不仅对常用的无机小分子气体(H<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>、NO、NH<sub>3</sub>)有显著的吸附活性<sup>[11-15]</sup>，还对有机大分子具有很高的吸附能力<sup>[16-17]</sup>。表1-1列出了部分无机小分子在Mo<sub>2</sub>N上的吸附量。Williams等<sup>[18]</sup>认为，金属-金属键距离的增加（表1-2）将导致轨道的收缩，估计收缩幅度与距离增加的5次方成反比，结果是电子虽然少，但轨道拥有更大的电子填充密度，所以氮化物中金属轨道费米能级水平状态的密度将高于VIII族纯金属时的密度，因此，反应的选择性和机理可能有所不同，但氮化物有着与VIII族贵金属相当甚至超过VIII族贵金属的催化活性。

表 1-1 无机小分子在 Mo<sub>2</sub>N 上的吸附量对比.

Table 1-1 Comparison of the absorbing quantity of inorganic small monocular on Mo<sub>2</sub>N.

| $S_{BET}$<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | CO                                      | O <sub>2</sub>     | H <sub>2</sub>    | NH <sub>3</sub>  | A°/Mo              | A°/Mo(S)          |
|-------------------------------------|---|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|
|                                     | (10 <sup>-6</sup> Mol.g <sup>-1</sup> ) |                    |                   |                  |                    |                   |
| 22                                  | 51                                      |                    |                   |                  | 0.005              | 0.13              |
| 88                                  | 280                                     |                    |                   |                  | 0.029              | 0.18              |
| 185.3                               | 559 <sup>a</sup>                        |                    |                   |                  | 0.058              | 0.17              |
| 225                                 | 970 <sup>a</sup>                        |                    |                   |                  | 0.10               | 0.24              |
| 116                                 |   | 112 <sup>b</sup>   |                   |                  | 0.023 <sup>d</sup> | 0.11 <sup>d</sup> |
| 116                                 |   | 165 <sup>a</sup>   |                   |                  | 0.034 <sup>d</sup> | 0.16 <sup>d</sup> |
| 52                                  |   | 93 <sup>b</sup>    |                   |                  | 0.019 <sup>d</sup> | 0.20 <sup>d</sup> |
| 52                                  |   | 123 <sup>a</sup>   |                   |                  | 0.025 <sup>d</sup> | 0.26 <sup>d</sup> |
| 120                                 |   |                    | 200 <sup>a</sup>  |                  | 0.041 <sup>d</sup> | 0.18 <sup>d</sup> |
| 100                                 |   |                    |                   | 768 <sup>a</sup> | 0.079              | 0.42              |
| 80                                  | 208.3 <sup>a</sup>                      |                    |                   |                  | 0.021              | 0.15              |
| 80                                  |   | 589.3 <sup>a</sup> |                   |                  | 0.12               | 0.82              |
| 80                                  |   |                    | 8.92 <sup>a</sup> |                  | 0.0018             | 0.013             |



表1-2 不同状态下过渡金属原子之间的最短距离(pm).

Table 1-2 Shortest metal-metal distance (pm) in elements and compounds of the early transition series

| Element | Ti  | V   | Nb  | Mo  | W   | Re  |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Metal   | 295 | 262 | 285 | 272 | 274 | 276 |
| Nitride | 423 | 413 | 439 | 416 | 413 | 392 |
| Carbide | 432 | 416 | 446 | 300 | 290 | 302 |

### 1.3 过渡金属氮化物制备

#### 1.3.1 过渡金属氮化物的制备方法

氮化物早期的合成是采用高温加热法，利用激光束作为加热源，在低压  $N_2$  或  $NH_3$  存在下用电子束加热金属，可得到粒度为 2-10 nm 的金属氮化物<sup>[19]</sup>。将高温加热和瞬间接触相结合，又发展出等离子体溅射法，等离子流中很高的淬火速率可以产生高温相的细粉末(5-50 nm 直径)<sup>[20]</sup>。但这些方法合成产物的比表面积一般都很小且产率低。氮化物还可以通过固体燃烧合成而得<sup>[21]</sup>，也称作自我传播高温合成法。这种技术利用了氮化物特殊的高温稳定性，制备中金属和反应气以一种自持的方式相互反应，氮原子溶解于金属中的放热推动着反应进行。反应在高温下沿着金属固体碎片径向向前移动传播。缺点是产物相复杂，产物表面积较低。

1985 年，Stanford 大学的 Boudart 研究小组首先报道利用程序升温技术 (Temperature-Programmed Reaction, TPR) 制备出了高比表面积的氮化物<sup>[22-25]</sup>。此法是使氮化气体( $NH_3$ )通过过渡金属氧化物，然后采用缓慢的升温速率，通过检测反应出口气体的组成来确定反应的进程并中止反应，从而得到高比表面积氮化物。在程序升温反应中，还原性氮化气多采用  $NH_3$ ，也有采用  $N_2/H_2$  混合气的。使用后者的优点是：反应重复性较好，反应条件缓和，同时可以减少与氨分解吸热有关的传递问题，但大量氮气无法回收，制备成本高。这里的程序升温反应是一个局部规整反应，它受诸多制备条件的影响，如氮化温度、氮化气空速、升温速率、氮化气体以及前驱体等。TPR 方法为高比表面积氮化物的合成开辟了一条

新的途径。现在催化研究中无论是非负载还是负载型碳化物和氮化物催化剂的合成基本上都采用此方法。

近几年,通过改变前驱体来合成单、双或三组元氮化物的研究报告增多。溶胶-凝胶法(gel-sol)可有效地制备高分散催化剂,并且容易在较低的温度晶化, Kim等人<sup>[26]</sup>用该方法制备了 $\text{WO}_3$ 前体,然后用TPR的方法在较低的温度制得了比表面为 $79.53 \text{ m}^2/\text{g}$ 的氮化钨催化剂。Li和Lee<sup>[27,28]</sup>用具有keggin结构的12-钼磷酸作为前体比使用 $\text{MoO}_3$ 为前体时,在低的温度下得到了较小粒子的 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 。化学气相沉淀法(CVD)是一种很有效的制备高担载量催化剂的技术。

### 1.3.2 过渡金属氮化物的生成机理

关于过渡金属氮化物生成机理的研究对于金属氮化物催化剂的制备及其工业应用都具有非常重要的理论意义。但由于对氮化物的研究整体还处于初级阶段,有关生成机理方面的研究相对较少。

Volpe和Boudart<sup>[24]</sup>采用电镜观察 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 反应过程,通过 $\text{MoO}_3$ 片晶透过率的减少来观察它发生的变化。发现 $\text{MoO}_3$ 向低价态转变发生在630 K左右,在620 K以下 $\text{MoO}_3$ 基本上不发生变化。随着 $\text{MoO}_3$ 和 $\text{NH}_3$ 反应温度的升高, $\text{Mo}_2\text{N}$ 首先在平行于 $\text{MoO}_3(120)$ 晶面上生成和延伸,但所得固体的表面形貌并未发生变化,最终产物 $\text{Mo}_2\text{N}$ 的形貌和 $\text{MoO}_3$ 类似。最终产物中, $\text{Mo}_2\text{N}$ 的(100)面与 $\text{MoO}_3$ 片晶的(010)方向平行,即 $(100) \text{ Mo}_2\text{N} // (010) \text{ MoO}_3$ 。因此,由 $\text{MoO}_3$ 到 $\text{Mo}_2\text{N}$ 是经过局部规整反应进行的。Volpe和Boudart<sup>[24]</sup>在不同温度中止反应对所得产物进行了XRD分析,结果表明,在660 K, $\text{MoO}_3$ 的晶相结构消失,有 $\text{MoO}_2$ 和另一新相生成。由于这一新相含Mo、O和N,因此为氮氧化物。从XRD的衍射峰强度分析,此时氮氧化物的含量要高于 $\text{MoO}_2$ 。Zhang等<sup>[29]</sup>利用XRD、BET、FTIR和XPS等手段分析了 $\text{MoO}_3$ 在不同氮化温度下的产物。XRD结果如图1-2所示,在673 K时开始出现新相: $\text{H}_{0.3}\text{MoO}_3$ 和 $\text{MoO}_2$ ;  $\text{MoO}_3$ 物相在773 K反应后(图1-2c)完全消失, $\text{MoO}_2$ 则成为主要物相,并有 $\gamma\text{-Mo}_2\text{O}_x\text{N}_{1-x}$ 物种出现,BET结果显示该温度下得到的产物比表面积较 $\text{MoO}_3$ 增加了两个数量级。可见,773 K对于从 $\text{MoO}_3$ 到 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 的局部规整反应是一很关键的温度点。当氮化温度达到973 K并维持2 h后,如图1-2所示, $\text{MoO}_2$ 和 $\text{Mo}_2\text{O}_x\text{N}_{1-x}$ 的衍射峰均消失,给出很完整的 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ 的衍射峰。相应的XPS测定结果表明,随氮化温度的升高,低价态Mo物种的比例不断增加。

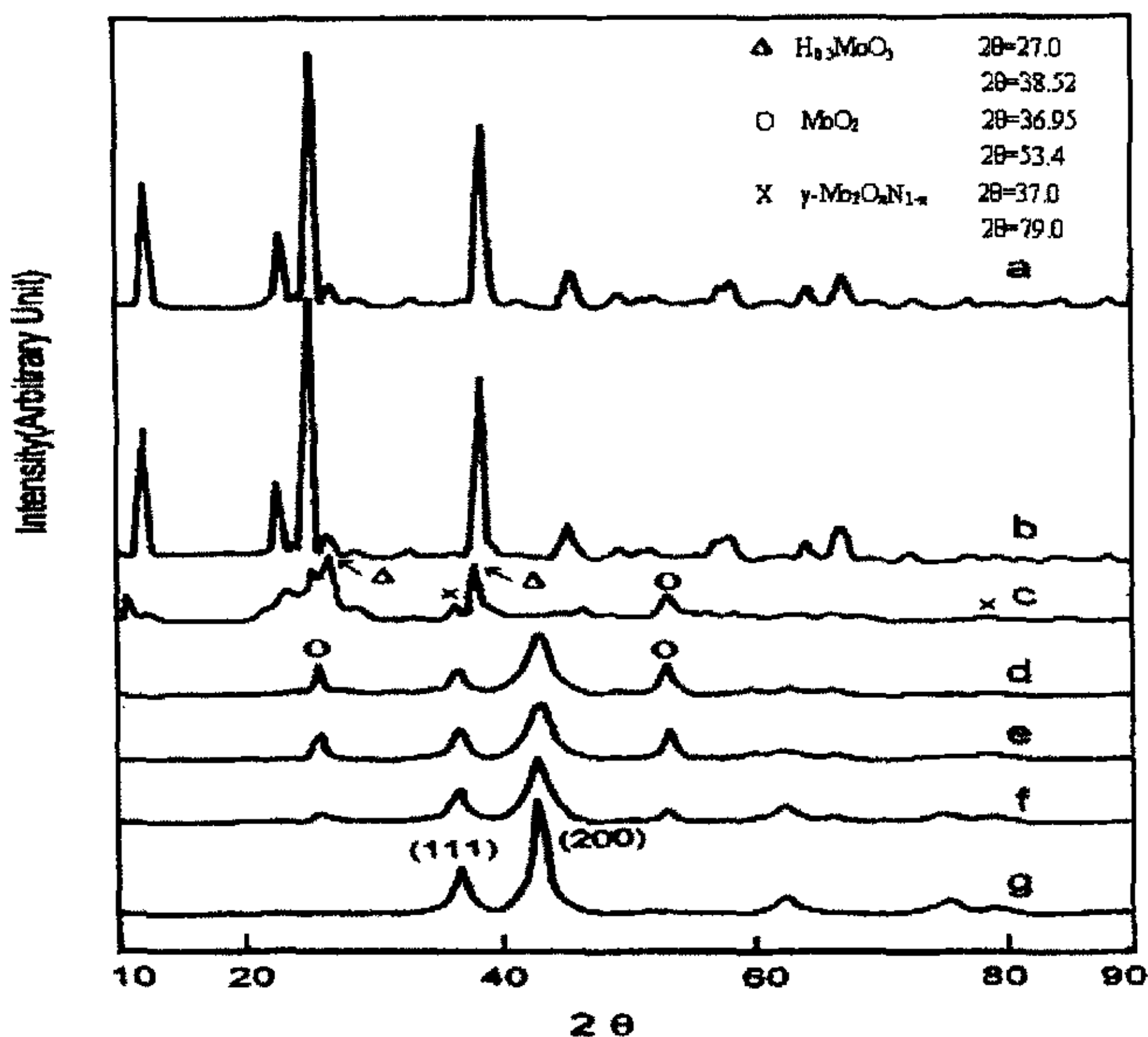
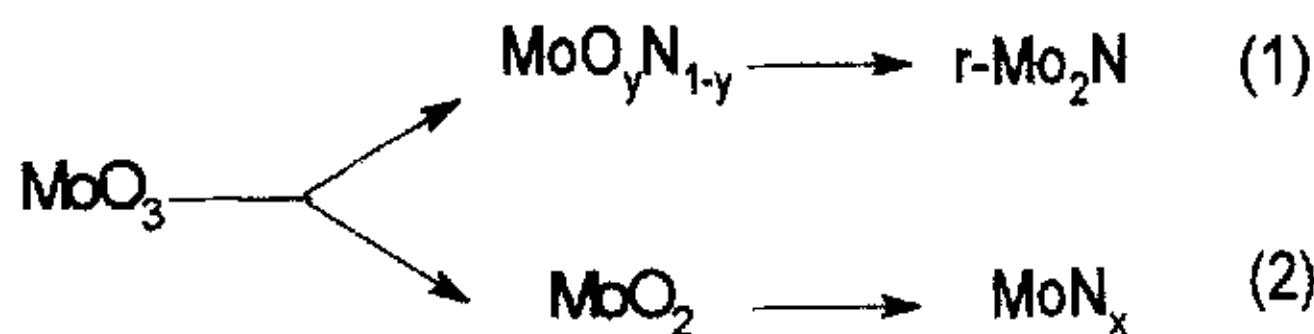


图 1-2 以MoO<sub>3</sub>为前体采用不同氮化温度制备的氮化物样品的XRD谱图。

Figure 1-2 XRD profiles of the samples prepared from MoO<sub>3</sub> at different nitridation temperatures.

(a) RT, (b) 573 K, (c) 673 K, (d) 773 K, (e) 873 K, (f) 973 K, (g) 973 K, 2 h.

Vople<sup>[24]</sup>和 Jagers et al<sup>[30]</sup>研究发现，NH<sub>3</sub> 程序升温还原 MoO<sub>3</sub> 过程存在两个平行的反应途径。反应途径（1）中出现了一个呈面心立方(fcc)的氮氧化物 Mo<sub>2</sub>O<sub>y</sub>N<sub>1-y</sub> 过渡态，表征结果证实它同 MoO<sub>3</sub>、γ-Mo<sub>2</sub>N 呈假同晶形。因此反应途径（1）被认为是一个局部规整反应，它是产生高比表面积 γ-Mo<sub>2</sub>N 的重要过程。在 MoO<sub>3</sub> 向 γ-Mo<sub>2</sub>N 的氮化过程中，MoO<sub>3</sub> 晶相中的氧被氮逐步取代转化成 γ-Mo<sub>2</sub>N，γ-Mo<sub>2</sub>N 首先在平行于 MoO<sub>3</sub> (120) 晶面上生成和延伸，固体 MoO<sub>3</sub> 的外形依然保持不变。虽然某些晶面发生收缩，MoO<sub>3</sub> 体积减少 65%，但是 MoO<sub>3</sub>



由实心固体逐步形成孔道相联的多孔体，形成了高比表面积。生成的  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  的 (100) 晶面平行于  $\text{MoO}_3$  (010) 晶面。而反应途径 (2) 不是局部规整反应过程，因此产生的过渡金属氮化物比表面积较低。

Jeong-Gil Choi<sup>[32,33]</sup>的研究也发现了  $\text{Mo}_2\text{O}_y\text{N}_{1-y}$  过渡态的存在。此外，在  $\text{MoO}_3$  的氮化过程中有  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  ( $x < 0.34$ ) 过渡态的生成，这类反应中间物种对形成最终产物  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  比表面积的高低同样起着举足轻重的作用。 $\text{MoO}_3$  是由八面体配位的  $\text{MoO}_6$  通过共用边角而组成的层状结构，层与层之间相对松散，在升温初始阶段如果保持较慢的升温速率， $\text{NH}_3$  分解生成的 H 原子就可以插入到两层  $\text{MoO}_6$  之间，就有足够的时间在  $\text{MoO}_3$  体相中的扩散和渗透，在  $\text{MoO}_3$  分解成  $\text{MoO}_2$  之前生成  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  ( $x < 0.34$ )。并且，这个反应发生在  $\text{Mo}_2\text{O}_y\text{N}_{1-y}$  生成之前，在 650-700 K 之间同样是个局部规整反应<sup>[32,33]</sup>。他们还认为  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  ( $x < 0.34$ ) 向  $\text{Mo}_2\text{O}_y\text{N}_{1-y}$  的转变表面上看总体形态没变，仍是假同晶形，但是从严格意义上说不应该算是局部规整反应，因为此反应阶段采用较快的升温速率对高比表面积的生成反而更为有利。对此可以解释为：快速的升温使其没有充足的时间发生原子扩散和形体改变，其原理类似于无定形材料制备过程中使用的快速冷却。这种观点与 Vople 和 Boudart<sup>[24]</sup>的观点略有不同。由此，他们提出了如图 1-3 所示的反应机理模型：当反应经过  $\text{H}_x\text{MoO}_3$  ( $x < 0.34$ ) 和  $\text{Mo}_2\text{O}_y\text{N}_{1-y}$  过渡态两个局部规整反应时，可生成高比表面积的  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ，形态为多孔体单晶，其粒度为纳米级；若反应经由  $\text{MoO}_2$  和 Mo 过渡态时，则只能生成中、低比表面积的  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ，呈多晶颗粒状。

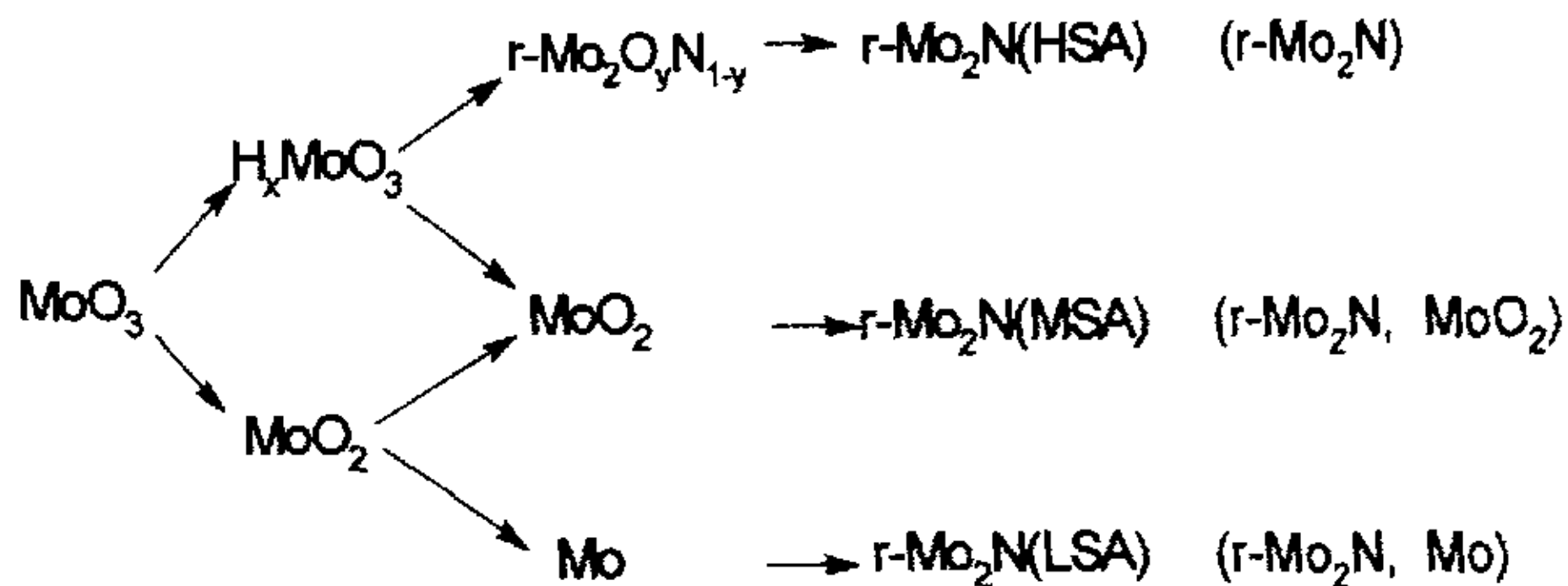


图 1-3 采用  $\text{NH}_3$  和  $\text{MoO}_3$  反应合成  $\text{Mo}_2\text{N}$  的可能反应机理。

Figure 1-3 A possible mechanism of the synthesis of  $\text{Mo}_2\text{N}$  from the reaction of  $\text{MoO}_3$  with  $\text{NH}_3$ . HAS, high surface area; MSA, medium surface area; LSA, low surface area.



Wise和Markel<sup>[34]</sup>通过监测尾气组成,发现在由MoO<sub>3</sub>到 $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N的合成过程中,高温时有99.88%的NH<sub>3</sub>发生分解为N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>,而NH<sub>3</sub>的分解反应对床层温度影响甚大,即使只有0.1 g反应物也是如此。他们把测得的NH<sub>3</sub>分解动力学数据应用到反应器的一个二维传热和传质模型中来计算床层中不同位置的温度变化。结果表明,由于NH<sub>3</sub>分解反应使传热受到阻碍,很难通过NH<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub>反应批量合成高比表面积的二氮化钼。他们建议采用H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气取代NH<sub>3</sub>来解决这一问题。随即他们报道了采用H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气成功地合成了比表面积达150 m<sup>2</sup>/g的 $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N<sup>[35]</sup>。他们发现最终产物的比表面积取决于反应过程中尾气中水的浓度,水汽浓度越高,产物的比表面积越低,而在反应气中添加水也有同样的结果,他们认为水的存在促使了中间产物和最终产物的水热烧结或晶格流化,从而导致比表面积降低,因此应采用高的气体空速和低的升温速率,使反应速率减慢,水尽快移走。与NH<sub>3</sub>相比,H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气作为氮化气具有很多优点,如可在较低温度下较容易地达到高的比表面积(氮化最终温度比使用NH<sub>3</sub>低约50 K),100%的合成气经过干燥后可循环使用,克服了使用NH<sub>3</sub>时由于NH<sub>3</sub>的分解而造成的巨大的温度梯度,且无污染。显然,使用氢氮混合气作为氮化气为合成大批量的高比表面积的 $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N提供了可能,但是其制备成本相对较高。因此,如何在温和的条件下低成本地制备出批量的高比表面积的金属氮化物仍然是今后研究的一个重要方向。

## 1.4 过渡金属氮化物的催化性能

自1985年Volpe等<sup>[29]</sup>首次在程序升温条件下使MoO<sub>3</sub>与NH<sub>3</sub>反应制备出大比表面积的 $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N以来,高比表面积的 $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N作为新型催化材料引起了人们极大的研究兴趣。由于它具有类贵金属的催化性质,许多研究者<sup>[1,3,36,37]</sup>对其在加氢、氢解、F-T合成、NH<sub>3</sub>合成与分解和HDS、HDN等反应中的催化活性进行了一些卓有成效的研究。

### 1.4.1 氨分解催化性能

氨的多相催化合成与分解一直是人们广泛研究的重要反应之一。有关它的研究涉及基础理论和工业应用两方面。氨的合成成功地解决了人工固氮的难题,为世界提供了重要的氮肥原料。另外,氨的合成还为生产各种硝酸衍生物提供原料。国内外许多研究者对它的深入研究,对整个催化科学以及相关学科的发展都做出

了巨大的贡献。

同时, 氨分解的研究在理论上也具有十分重要的意义。众所周知, 催化剂对正、逆两个方向都发生同样的影响, 对正方向反应优良的催化剂也应为逆反应的催化剂。所以借氨分解反应条件简单易操作等优点, 对其进行深入研究, 了解其活性组分的作用状态、化学环境以及助剂和载体等在催化氨分解中的作用机理, 从而从理论上为新型氨合成催化剂的制备以及氨合成反应机理的研究提供许多有益的信息。

另外, 除了基础理论研究的需要外, 氨分解的研究在工业实际应用中也是非常必要的。随着社会的发展, 人们对环境的要求越来越高。含氮废气作为一种污染物, 也引起了人们的重视。在煤气化联合循环发电(Integrated Coal Gasification and Combined-Cycle, IGCC)<sup>[38-46]</sup>、熔融碳酸盐电池(MCFC)<sup>[47-49]</sup>等技术中, 以及钢铁公司、焦化厂里都要用到高温煤气, 在高温焦炉炭化过程中, 除了较少的一部分转化为氰化氢和一些类似吡啶的物质<sup>[44-50]</sup>外, 有相当一部分的氮最终以氨的形式存在于高温煤气中, 氨含量有的可达 10000 ppmV<sup>[51-53]</sup>。尽管这部分氨其本身不会对环境造成太大的影响, 但是其强腐蚀性可造成煤气分配系统如焦炉加热线管和喷嘴、煤气主管、煤气风机等部位的堵塞, 另外其燃烧所形成的产物 NO<sub>x</sub> 还会对环境造成污染。为了达到排放标准又要保持热效率, 高温煤气使用前必须设法将氨脱除。当前可行的除氨方法只有阶段燃烧和氨的催化分解。阶段燃烧要对现有的工艺进行改造, 它的运用受到了一定的限制, 因而采用催化分解的方法, 将氨转化为无污染的 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 就成为了一种最为经济、有效的手段<sup>[54]</sup>。

氨分解制氢也是研究的一个重要方向。占地小, 操作简单, 投资少, 成本低。特别是对需要氢氮混合气或对氢、氮气不需要分离时则更显其优越性。采用变压吸附装置或金属氢化物装置进行氢、氮分离也可制得纯度达 99.999% 的氢气<sup>[55]</sup>。在能耗和投资成本上, 氨分解制氢法比水电解制氢法具有更明显的优势<sup>[56]</sup>。同时, 以氨作为氢源的新型燃料电池的研究已引起人们的密切关注<sup>[56,57,58]</sup>。

当前在氨分解工业上广泛使用的主要是金属镍催化剂。主要是由于铁催化剂抗毒性太差, 而贵金属催化剂由成本问题很难广泛应用。但是金属镍作为氨分解催化剂仍然存在着明显的缺点<sup>[59]</sup>, 第一: 其反应条件苛刻, 温度要 1273 K 以上, 压力 2-5 MPa。第二: 寿命短, 国产镍催化剂使用寿命一般在一年左右。这主要有以下原因: 1) 镍损耗; 2) 烧结损耗; 3) 抗毒性差。因此寻找新一代氨分解催



化剂势在必行。

据 Eur. Chem. News 报道<sup>[60]</sup>，丹麦 Haldon Epsøpe 实验室的研究小组发现，二元氮化物  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  和  $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$  在工业上相应条件下是有效和稳定的合成氨催化剂，并且在  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  加入铯可使其活性高于传统的铁催化剂，其活性是传统催化剂的两倍多。日本 Aika 教授在研究中发现了同样的结果<sup>[61]</sup>。

同样，人们发现过渡金属氮化物在氨分解反应中也有很高的活性。研究表明<sup>[62]</sup>，氮化钒和铁、铂的反应速率常数相近。Liang ChangHai 等<sup>[63]</sup> 研究报道了氮化物  $\text{MoN}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiMoN}_y/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有高的氨分解催化活性，在 923 K 时氨分解率达到 98.7% 和 99.8%。并且氮化物催化剂具有极强的抗 S 中毒能力。因此过渡金属氮化物极有希望成为新一代的氨分解催化剂。

#### 1.4.2 HDS 催化性能

加氢技术在第二次世界大战中得到发展以来，一直受着氢源的限制，发展缓慢。1949 年铂重整技术出现后，产生了廉价的副产氢气，以及由于对进料中的硫、氮含量小于  $1 \mu\text{g/g}$  的要求，给加氢技术的发展提供了契机，特别是加氢处理和加氢精制技术得到迅速发展。到 90 年代初，环保意识的增强促进了加氢技术的发展。1993 年的加氢总能力已达炼油能力的 47%。而我国在 1996 年底这个比例尚不足 25%<sup>[64]</sup>。

促使炼油过程中加氢精制工艺技术迅速发展的三大推动力是：1) 对轻质油品的需求量逐年增长，对燃料油的需求逐年下降；2) 原油质量日益变重、变差，但对产品质量的要求却更加严格，后续工艺对进料的要求也越来越苛刻；3) 环境保护越来越受到重视，对机动车辆排放尾气中  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  及芳烃含量等的限制更加苛刻，消除污染，生产环境友好产品已是大势所趋<sup>[65]</sup>。加氢精制技术已经成为石油炼制和石油化工领域里的重要加工手段之一。我国在石油加氢精制（催化剂及工艺）的开发和工业应用方面已取得了较大进展。

加氢技术的进步主要表现在催化剂及工艺技术的发展。相应催化剂的水平直接影响着加氢技术的先进性和经济性。加氢精制催化剂最早是采用纯的具有加氢功能的物质，如纯  $\text{WS}_2$ ，后来才逐步采用含有双组分的活性金属元素，共浸渍到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  载体上构成加氢催化剂。活性组分主要有  $\text{WNi}$ 、 $\text{MoNi}$ 、 $\text{MoCo}$ 、 $\text{MoCoNi}$ 、 $\text{WMoNi}$ 、 $\text{WMoNiCo}$  等，有时掺入少量 P、B、F 等助剂。其作用主要是

脱除馏分油中对使用性能和环保有害的硫、氮、氧等杂质。对于重油加氢脱金属催化剂而言，主要是采用不同孔分布的载体，如单峰或双峰的孔分布，主要活性组分仍为元素周期表中的 VI 和 VIII 族金属。

馏分油加氢精制催化剂在国内外是发展最迅速的一类催化剂，如美国 Criterion 公司和 Union 公司的脱硫脱氮催化剂均已发展到第七代(DN-801)<sup>[66]</sup> (HC-T)。每一代催化剂比上一代的活性都有提高，但提高的幅度越来越小，如表 1-3 所示。我国石油化工科学研究所和抚顺石油化工科学研究所也都开发出了性能优良的脱硫脱氮催化剂(RN-20, 481-5)。

自 1985 年 Volpe 等<sup>[29]</sup>首次在程序升温条件下使  $\text{MoO}_3$  与  $\text{NH}_3$  反应制备出大比表面积的  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  以来，过渡金属氮化物作为一种新型的催化材料在加氢精制方面表现出了优异的催化性能，无论从精制深度、稳定性还是环境友好方面都显示出了极大的优越性。成为加氢精制催化剂发展的一个重要方向。

表 1-3 美国 Unocal 公司加氢精制催化剂活性水平。

Table 1-3 Activity of hydroprocessing catalysts in America Unocal Company.

| 牌号        | 年代      | 相对活性 | 每一代之间<br>活性提高. % |
|-----------|---------|------|------------------|
| N-2       | 50 年代中期 | 110  | —                |
| HC-B      | 60 年代中期 | 190  | 73               |
| HC-D      | 70 年代初期 | 380  | 100              |
| HC-F      | 70 年代中期 | 480  | 26               |
| HC-H/HC-K | 80 年代初期 | 660  | 38               |
| HC-P/HC-R | 90 年代中期 | 760  | 15               |

#### 1.4.2.1 HDS 研究意义

随着石油的劣质化和环保法规对成品油中硫含量的严格限制，汽油和柴油的加氢脱硫(HDS)技术正在向着生产超低硫清洁燃料方向发展。如果汽、柴油在发动机中燃烧不完全，会导致 CO、烃类和挥发性有机物(HC 和 VOC)、烟炱、硫氧化物 ( $\text{SO}_x$ )、氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ )、颗粒物 (PM) 和有毒物等的排放，造成大

进周期内通过控制两个相邻的步进相序通电时间的长短，使得步进电机转子输出的角位移大小，在两个通电相序所对应两个离散的角度值之间连续可控。连续跟踪控制方法可以通过单片机或计算机中的跟踪控制算法持续实现，其基本控制思想由图 2-5 加以说明。

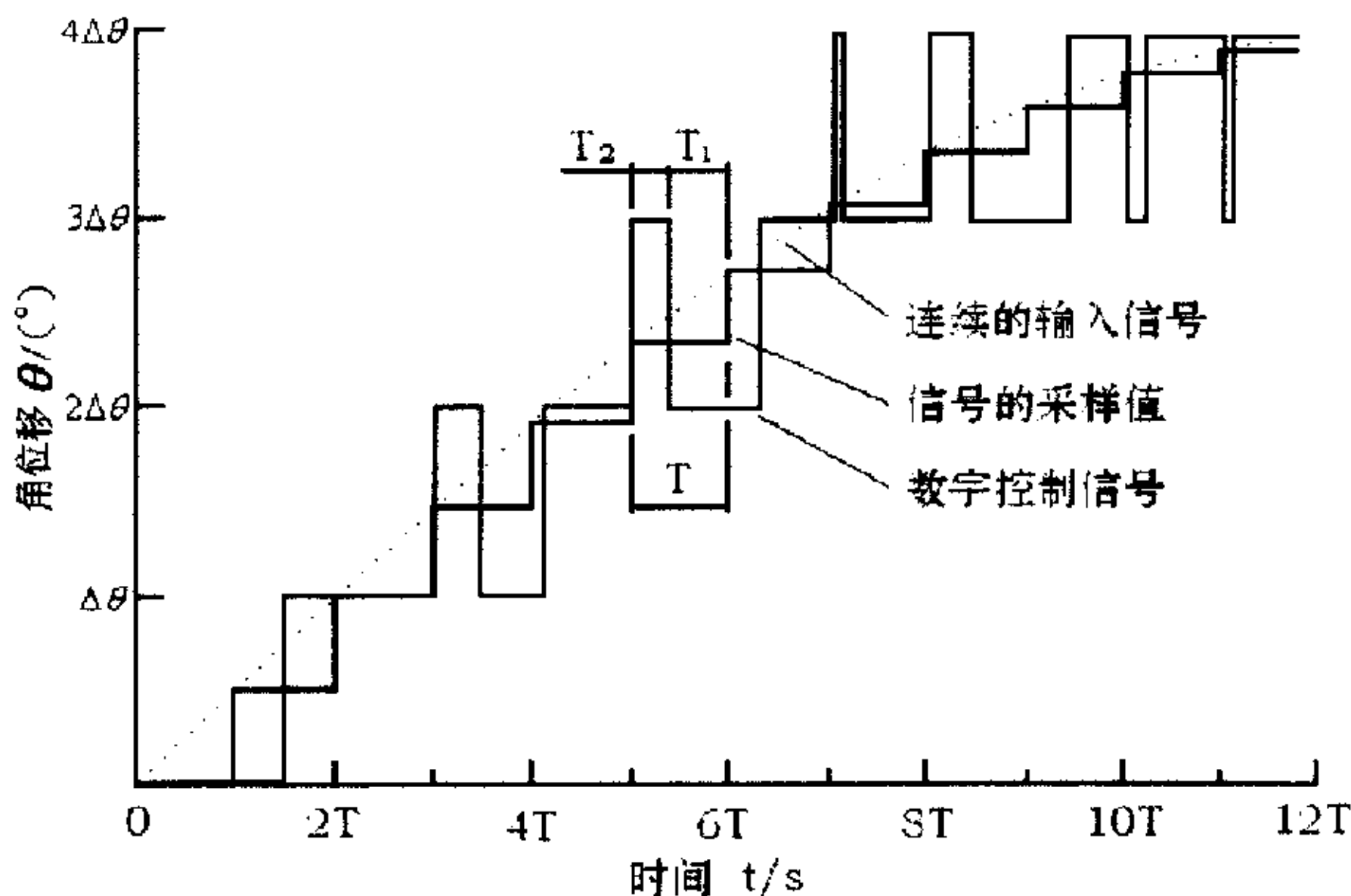


图 2-5 跟踪控制信号

图 2-5 中的虚线是步进电机所要跟踪的连续角位移信号；单片机或计算机通过其外围标准 I/O 口（串口或并口），以固定的时间间隔读取输入连续角位移信号的离散值，假设在第  $i$  个周期所得到的离散值为  $\theta(iT)$ ，并将其表示为  $\theta(iT) = \Delta\theta(N + a)$  ( $N$  为  $\Delta\theta$  与  $\theta(iT)$  的商， $a$  为余数)。  $\theta(iT)$  与上一个周期步进电机被控制停留的角位置进行比较，若相差大于一个步距角，则控制步进电机向前或向后运行一步；否则将一个步进周期分为两段  $T_1$  和  $T_2$ ，在  $T_1$  和  $T_2$  内先后分别对  $\Delta\theta N$  与  $\Delta\theta(N + 1)$  的角位移所对应的步进电机相序通电。通过这种方法控制步进电机的转子，对输入的角位移信号实现连续跟踪。

活性时,发现第VIII族金属 Os, Ru, Ir 和 Rh 有最高的催化活性。有研究报道, $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  在噻吩加氢脱硫中也有很高的活性<sup>[68]</sup>。氮化物即使在有  $\text{H}_2\text{S}$  存在情况下稳定性也非常好。 $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  的活性是由于氮化物具有特别高的加氢功能。Markel 等<sup>[69]</sup>合成了高比表面的氮化钼 ( $108 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 并用于噻吩加氢脱硫反应中, 得出以下结论: 高比表面的  $\text{Mo}_2\text{N}$  在 673 K 和硫化条件下 ( $10\% \text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ) 是稳定的, 由纯的单晶组成, 低表面积的  $\text{Mo}_2\text{N}$  由多晶组成, 且包括少量的  $\text{MoN}$ , 在硫化、钝化条件下没有形成  $\text{MoO}_3$  或氧氮化物。动力学研究表明,  $\text{Mo}_2\text{N}$  的加氢脱硫速率与硫化钼系列催化剂类似。从产物分布可看出,  $\text{Mo}_2\text{N}$  催化噻吩脱硫直接生成了丁二烯、丁烷和丁烯。丁二烯快速转化为丁烯, 最终转化为热力学上的丁烷。 $\text{Mo}_2\text{N}$  表现出比钴镍硫化物催化剂更强的加氢活性。Logan 等<sup>[70]</sup>研究发现添加 Co 组份可以大大提高氮化钼催化剂的噻吩 HDS 催化活性, 他们认为 HDS 活性的提高和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相的生成有关。

#### 1.4.2.3 过渡金属氮化物的 HDS 催化反应机理

很多研究表明<sup>[71,72,73]</sup>, 氮化钼催化剂的 HDS 活性高于传统的硫化钼催化剂, 具有较好的工业应用前景。Nagai 等<sup>[74]</sup>研究了  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂的表面性质与 HDS 活性之间的关系, 发现催化剂的 HDS 活性随比表面积增加而降低, 这说明在  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  上的 HDS 反应活性是结构敏感的<sup>[75]</sup>。Bussell 小组<sup>[71,76]</sup>研究了噻吩在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的碳化钼、氮化相和硫化钼上的反应, 发现在 693 K, 噻吩 HDS 的活性为  $\beta$ -carbide  $>$   $\gamma$ -Nitride  $>$  Sulfide。通过 XRD 分析, HDS 反应前后碳化钼和氮化钼的晶相结构并未发生改变, 但他们的 CO 吸附结果表明在硫化条件下其表面已经被硫化。因此他们认为在噻吩 HDS 反应中, 负载型碳化钼和氮化钼催化剂的表面已经被硫化, 而其深层保持原有结构。

研究者对于  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂表面 HDS 的活性中心分布提出了不同的看法。Colling 等<sup>[77]</sup>认为在负载的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂上, 存在两种类型的活性中心, 一类位于二维类排基区域周边的活性中心, 该类活性中心具有较高的催化活性; 另一类活性中心与  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  的晶体有关, 其活性要低一些。两类活性中心的分布与催化剂的组成和氮化条件有关。Aegerter 等<sup>[71]</sup>认为在 HDS 反应条件下, 尽管  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  主体还保持其原有结构, 但其表面已被硫化, 高度分散在  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  颗粒表面上的硫化钼薄层是催化的活性中心。这种观点只是简单将氮化物作为硫化物活性相的

载体来解释,但作者认为在 HDS 条件下,硫取代钝化层中的氧而在催化剂表面生成了高度分散的硫氮化物,或者是硫的渗入修饰了氮化物表面结构使其具有更高的 HDS 活性,催化剂的活性中心并不是简单的硫化物。

### 1.4.3 HDN 催化性能

尽管在石油馏分中 N 的含量远小于 S 的含量,但 HDN 的反应难度大于 HDS,以及  $\text{NO}_x$  毒性更大,易使汽车尾气净化催化剂中毒。因此,HDN 仍是清洁燃料生产的关键技术之一。

Schlatter 等<sup>[78]</sup>最先报道了氮化钼对喹啉的 HDN 具有很高活性,与商业硫化态的  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂相当,是在结构和性质上都不同于传统工业预硫化  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的一种加氢精制催化剂,对于喹啉和煤液化液体燃料都有非常好的加氢活性。他们还考察了无论是否有载体存在,对于喹啉 HDN 反应,  $\text{Mo}_2\text{N}$  都比工业预硫化  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性好,易于生成丙基苯而不易生成丙基环基烷,氢耗明显降低,说明活性和选择性都好于工业加氢催化剂。Nagai 和 Miyao<sup>[79]</sup>详细研究了高温和高氢压下负载氮化钼对喹啉的 HDN 活性,发现其活性是相应硫化态和还原态催化剂的 31 倍和 28 倍。Ajoy Raje 等<sup>[80]</sup>利用硫含量低的煤液化汽油作为原料,研究加氢脱氮和加氢脱硫。比较了氮化钼、氧化铝担载的硫化钼和商品硫化  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在 633 K 下的催化活性。结果表明,氮化钼有很高的加氢脱氮脱硫活性。他利用自制的硫化钼和程序升温“局部规整反应”合成的氮化钼,在催化剂用量相同的情况下,比较了硫化钼和氮化钼的加氢脱氮活性,并对反应动力学和表观活化能的数据进行了分析。他认为,在催化剂量相同的条件下,硫化钼催化剂活性高于氮化钼,且温度越高,活性越高;但在低温条件下,氮化钼的活性高于硫化钼。另外,他们又研究了煤液化石油馏分中的单体硫化物和氮化物的成分<sup>[81]</sup>,结果表明,氮化物主要是苯胺、喹啉和吡啶,硫化物主要是硫、硫醇和噻吩类。带烷基的苯胺和带烷基的苯并噻吩是最难脱除的杂原子化合物。研究发现,对这些难脱除的有机氮化物和硫化物,氮化钼比硫化钼催化剂的脱除效果好;对于易脱硫和脱氮的组分,硫化钼的活性要高于氮化钼。

Li<sup>[82]</sup>比较了氮化钼与碳化钼选择性的差别,认为主要原因为 N 与 C 电负性的不同。由于 N 比 C 具有更强的电负性,  $\text{Mo}_2\text{N}$  会产生更多的 Lewis 酸中心,碱



载体来解释，但作者认为在 HDS 条件下，硫取代钝化层中的氧而在催化剂表面生成了高度分散的硫氮化物，或者是硫的渗入修饰了氮化物表面结构使其具有更高的 HDS 活性，催化剂的活性中心并不是简单的硫化物。

### 1.4.3 HDN 催化性能

尽管在石油馏分中 N 的含量远小于 S 的含量，但 HDN 的反应难度大于 HDS，以及  $\text{NO}_x$  毒性更大，易使汽车尾气净化催化剂中毒。因此，HDN 仍是清洁燃料生产的关键技术之一。

Schlatter 等<sup>[78]</sup>最先报道了氮化钼对喹啉的 HDN 具有很高活性，与商业硫化态的  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂相当，是在结构和性质上都不同于传统工业预硫化  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的一种加氢精制催化剂，对于喹啉和煤液化液体燃料都有非常好的加氢活性。他们还考察了无论是否有载体存在，对于喹啉 HDN 反应， $\text{Mo}_2\text{N}$  都比工业预硫化  $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂活性好，易于生成丙基苯而不易生成丙基环基烷，氢耗明显降低，说明活性和选择性都好于工业加氢催化剂。Nagai 和 Miyao<sup>[79]</sup>详细研究了高温和高氢压下负载氮化钼对喹啉的 HDN 活性，发现其活性是相应硫化态和还原态催化剂的 31 倍和 28 倍。Ajoy Raje 等<sup>[80]</sup>利用硫含量低的煤液化汽油作为原料，研究加氢脱氮和加氢脱硫。比较了氮化钼、氧化铝担载的硫化钼和商品硫化  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在 633 K 下的催化活性。结果表明，氮化钼有很高的加氢脱氮脱硫活性。他利用自制的硫化钼和程序升温“局部规整反应”合成的氮化钼，在催化剂用量相同的情况下，比较了硫化钼和氮化钼的加氢脱氮活性，并对反应动力学和表观活化能的数据进行了分析。他认为，在催化剂量相同的条件下，硫化钼催化剂活性高于氮化钼，且温度越高，活性越高；但在低温条件下，氮化钼的活性高于硫化钼。另外，他们又研究了煤液化石脑油馏分中的单体硫化物和氮化物的成分<sup>[81]</sup>，结果表明，氮化物主要是苯胺、喹啉和吡啶，硫化物主要是硫、硫醇和噻吩类。带烷基的苯胺和带烷基的苯并噻吩是最难脱除的杂原子化合物。研究发现，对这些难脱除的有机氮化物和硫化物，氮化钼比硫化钼催化剂的脱除效果好；对于易脱硫和脱氮的组分，硫化钼的活性要高于氮化钼。

Li<sup>[82]</sup>比较了氮化钼与碳化钼选择性的差别，认为主要原因为 N 与 C 电负性的不同。由于 N 比 C 具有更强的电负性， $\text{Mo}_2\text{N}$  会产生更多的 Lewis 酸中心，碱



性的胺类更容易在表面均匀吸附。Choi 等<sup>[83]</sup>研究了不同比表面积  $\text{Mo}_2\text{N}$  的吡啶加氢脱氮(HDN)性能。他们发现  $\text{Mo}_2\text{N}$  的催化活性远高于硫化态  $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 而且具有高的 C-N 键氢解选择性。不同比表面积之比活性是不同的, 其比活性与粒径和粒子的周边长度有关, 表明  $\text{Mo}_2\text{N}$  上的 HDN 反应是结构敏感的, 高活性的催化剂具有低比表面积, 大的粒径和周边长度。他们认为在  $\text{Mo}_2\text{N}$  上有两种催化活性位, 高活性位与  $\text{Mo}_2\text{N}$  粒子周边有关, 低活性位是在粒子上, 他们的  $\text{H}_2$ -TPD 结果与此一致。

#### 1.4.4 其它涉氢反应

过渡金属氮化物在除 HDS 和 HDN 外的其它涉氢反应中所展现出来的高催化活性和独特的选择性已经引起了人们广泛的注意, 尤其是其独特的选择性使氮化物在涉氢反应中具有诱人的应用前景。

据报道<sup>[84]</sup>, 新己烷氢解反应中,  $\beta\text{-W}_2\text{N}$  的转化率比最好的 0.5%(wt) $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂还要高。

二十世纪八十年代后期人们就发现  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  在氨合成和 CO 加氢反应中的活性比常规的贵金属 Ru 催化剂活性高(如表 1-5)<sup>[85,86,87]</sup>。M. K. Neylon 等<sup>[88]</sup>研究发现过渡金属氮化物具有高的乙醇氨化催化活性, 活性顺序如下:  $\text{VN} > \text{Mo}_2\text{N} > \text{W}_2\text{N} > \text{TiN} > \text{NbN}$ 。相同条件下过渡金属氮化物的乙醇氨化转化率远远高于负载 Pt 和 Ni 催化剂, 并且生成二乙胺、三乙胺的选择性也优于负载 Pt 和 Ni 催化剂。

李伟等<sup>[89]</sup>对  $\text{NiMoN}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂用于油品重芳烃饱和加氢进行了考察, 结果表明在缓和反应条件下,  $\text{NiMoN}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂能够使 165# 溶剂油(约含质量分数 10% 重芳烃)的重芳烃 100% 加氢, 具有极好的活性。

Y. Z. Li 等<sup>[90]</sup>对氮化钼上长链二烯烃( $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ )选择性加氢催化活性的研究结果表明: 高温高压下, 它们比工业上使用的负载钨催化剂有更好的催化活性; 经

表 1-5  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  之间的催化活性比较.

Table 1-5 Comparison of activity between  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  and  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

| 催化剂                               | 1. 氨合成反应(转化率, $\text{s}^{-1}$ ) | 2. CO 加氢反应           |
|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------|
| $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$      | $2.4 \times 10^{-3}$            | $5.0 \times 10^{-2}$ |
| $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | $0.81 \times 10^{-3}$           | $3.0 \times 10^{-2}$ |

过钝化和氢气预处理后,由于氧原子的电子修饰改变了表面钼物种的氧化态和其组份比,  $\text{Mo}^0$ 减少,  $\text{Mo}^{2+}$ 和 $\text{Mo}^{3+}$ 增加,而高价态钼的含量增加更有利于提高烯烃的选择性。

## 1.5 过渡金属氮化物的修饰

从五十年代起人们对单组元氮化物的性能进行了广泛的研究,结果表明它们的组成在较宽的范围内变动,具有适宜的空穴浓度,它们的物理特性对其化学组成相当敏感。用氧取代氮化物中的氮生成一种氮氧化物。或部分的使用其它金属取代氮化物中的金属都能较大程度的改变氮化物的物理性能和催化性能,因此这种化学组成敏感的主要原因可能是价电子数目的变化造成的。近年来使用金属或其它非金属原子对氮化物改性的例子越来越多。Oyama<sup>[91-93]</sup>等使用混合金属氧化物的方法合成了一系列双组元和三组元氮氧化物。这些氮氧化物都具有面心立方结构,加氢处理反应表明其中的 V-Mo-O-N 等均具有良好的活性和稳定性。大量多组元氮化物的出现为材料科学的应用和新催化剂的开发提供了越来越多的机遇。

## 1.6 钝化和再生处理对过渡金属氮化物性质的影响

氮化反应完成后得到的新鲜态氮化物催化剂,在室温条件下暴露于空气中会发生燃烧,从而使催化剂烧结,降低其比表面积。因此需要在室温下用含少量氧的惰性气体长时间吹扫进行钝化处理。另外,分子光谱<sup>[94,95]</sup>和光电子能谱<sup>[96]</sup>等的研究表明,钝化后再用氢还原的氮化钼和新鲜态的氮化钼之间在钼原子的价态和催化剂本身的酸碱性等方面都存在很大差别,因此对照研究新鲜态和钝化态以及钝化后再生态氮化物的表面性能和选择加氢特征具有重要的理论价值和实际意义。

### 1.6.1 钝化再生机理

研究发现<sup>[97]</sup>,新鲜  $\text{Mo}_2\text{N}$  表面存在大量  $\text{NH}_x(x=1-3)$ 和 H。其中吸附较弱的  $\text{NH}_x(x=1-3)$ 在 573 K 以下即可脱附,而与钼原子结合紧密的  $\text{NH}_x(x=1-3)$ 在 823 K 以上分解为  $\text{H}_2$ 和  $\text{N}_2$ 。这些  $\text{NH}_x(x=1-3)$ 和 H 的存在可能是新鲜催化剂燃烧的原因。在用 He- $\text{O}_2$ ( $\text{O}_2$ 的体积分数为 1%)混合气钝化时,氧化物占据原来  $\text{NH}_x(x=1-3)$ 的

位置，并与钼成键形成保护层。关于表面物种组成，文献中有两种观点，Choi 等<sup>[98]</sup>认为  $\text{Mo}_2\text{N}$  表层的钝化层为氮氧化钼，Nagai 等<sup>[99]</sup>认为该钝化层为无定形  $\text{MoO}_2$ 。杨树武等<sup>[100]</sup>采用 XPS 对钝化层进行了研究，结果显示钝化态的催化剂上有  $\text{Mo}^{6+}$  和  $\text{Mo}^{4+}$  存在，他们认为它们是以氮氧化物或无定形的  $\text{MoO}_2$  形式存在的。在低 Mo 担载量时，催化剂上的氮氧化物形式比较单一，而在高钼担载量时，钝化层中的氮氧化物的存在形式趋于复杂化。

郝志显等<sup>[101]</sup>采用了二烯吸附物种的程序升温反应对新鲜态和钝化态氮化物催化剂表面性能进行了研究，结果显示，即使经 823 K 氢处理，钝化态和新鲜态氮化钼仍然存在着较大的区别；在二烯吸附物种的程序升温反应中，钝化态氮化钼在几个不同的温度段均生成了裂解产物，其聚合和裂解性能远比新鲜态氮化钼复杂。由此可见，催化剂表面上形成的钝化层很难简单地使用氢气还原的方法

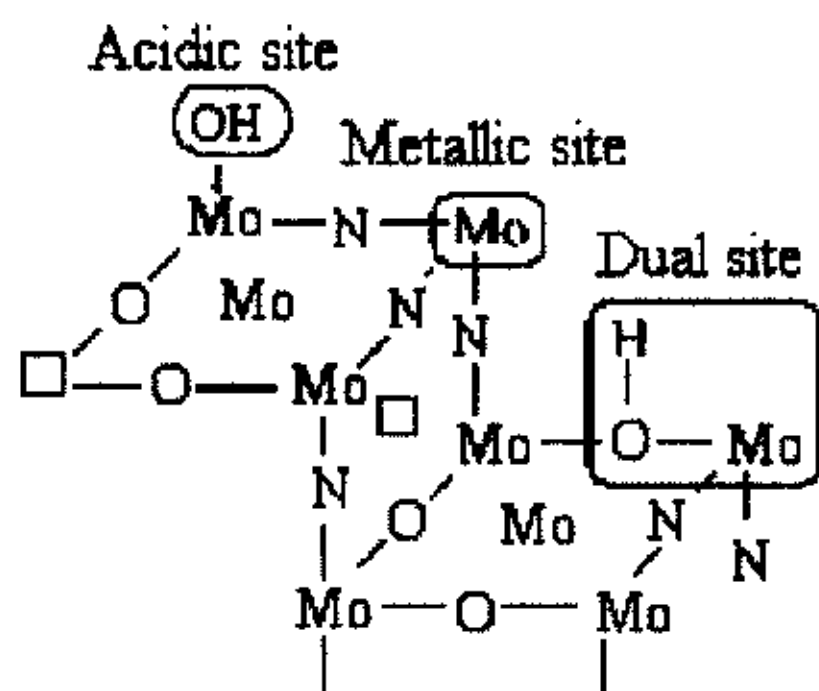


图 1-4 钝化态氮化钼催化剂上的活性位模型

Figure 1-4 The model of active sites on passivated  $\text{Mo}_2\text{N}$

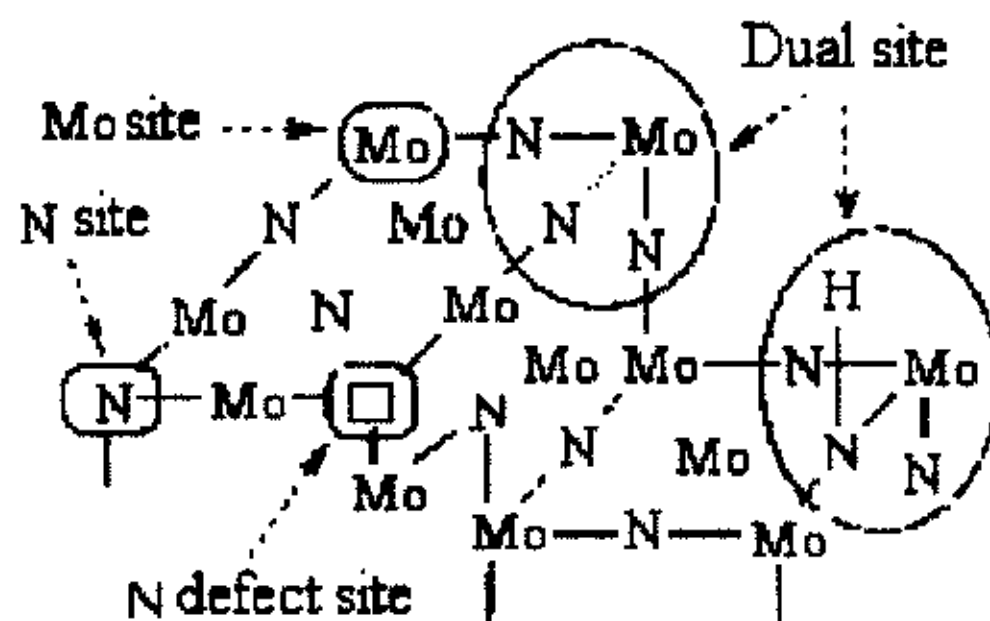


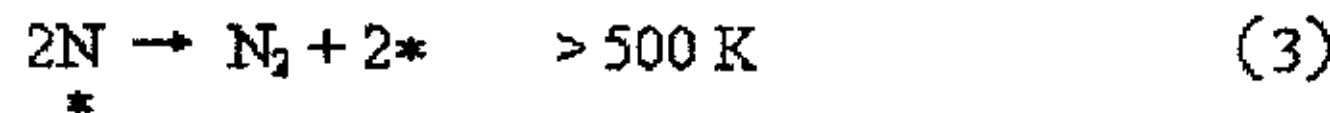
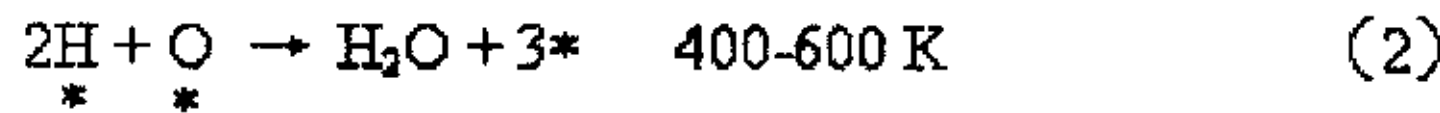
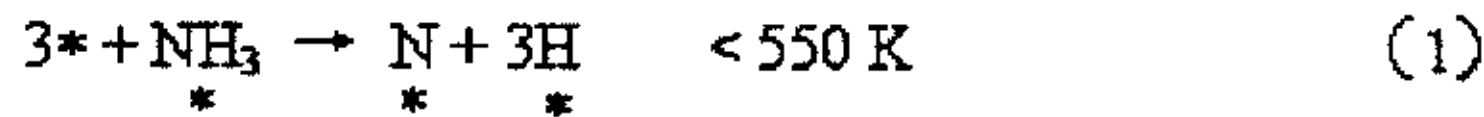
图 1-5 新鲜态氮化钼催化剂上的活性位模型。

Figure 1-5 The model of active sites on freshed  $\text{Mo}_2\text{N}$ .

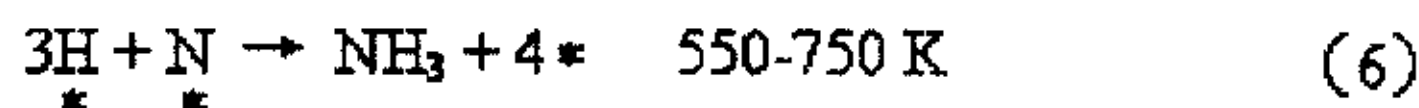
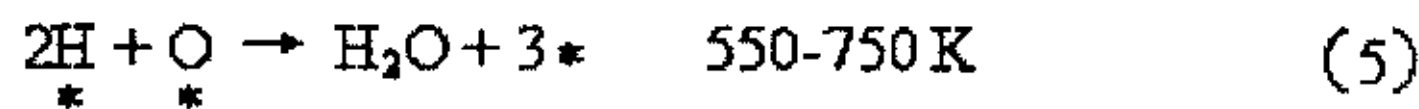
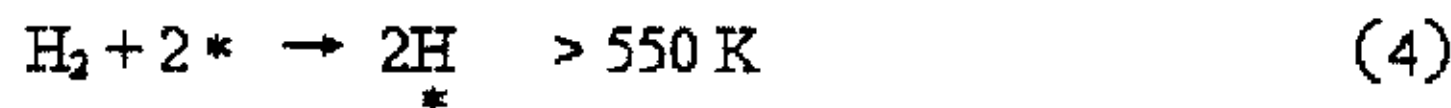
来除去。钝化过程中氧原子能够和由体相扩散到表面上的氢原子(这种氢原子是在氮化过程中产生的)发生反应生成表面羟基物种<sup>[102]</sup>。Miga 等<sup>[103]</sup>认为,除了酸性活性位以外,在钝化态的氮化钼上还存在着一种双功能活性位(dualsites),它是由氮化钼八面体晶格空隙中的氧和氢形成羟基,再和邻近的金属联合形成的,如图 1-4 和图 1-5 所示。

一些研究结果表明<sup>[104,105]</sup>,在用氢气程序升温还原钝化层的过程中,钝化层中的氧原子分两步被移去:a)在温度低于 550 K 时和氢、氮原子反应移去一部分,氢原子主要来源于氨分解产生的氢以及合成氮化物时表面残留的氢,氮原子主要来源于氨分解。b)在高温和气相中的氢反应将其完全移去。化学反应方程式可以总结如下:

低温还原:



高温还原:



### 1.6.2 钝化再生处理对氮化物催化性能的影响

由于新鲜态、钝化态和再生态氮化物的表面性能存在着较大的差异,而催化剂的表面组成与其催化活性密切相关,因此氮化物催化剂经过钝化/再生后其催化活性也发生了较大的改变。但是,到底那种状态催化剂的催化活性最好当前学术界还存在着争论。

一些研究者认为在 673 K 于  $\text{H}_2$  中活化处理,可以脱除表层氧,从而提高其催化活性<sup>[106-107]</sup>。Zhang 等<sup>[108]</sup>考察了不同后处理条件对其 HDS 和加氢反应(HYD)活性的影响,发现 HDS 和 HYD 的转化率按以下顺序降低:预还原( $\text{H}_2$ , 673 K)>无任何处理>预硫化(10% $\text{H}_2\text{S}$ +90% $\text{H}_2$ , 673 K)。Collin 等<sup>[109]</sup>的研究结果也表明,

$\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  对氧的吸附量随还原温度的提高和时间的增长而增加，这是由于氮氧化物钝化层与氢反应，逐渐转变成了密度较大的  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  或 Mo 金属。

周振华等<sup>[110]</sup>对  $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂还进行了预还原、预硫化和不处理，考查了三种预处理条件对催化剂活性的影响，并和  $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  商品催化剂进行了相同处理条件下的比较，结果如图 1-6 所示。对于  $\text{Mo}_2\text{N}$ ，不论 HDS 或 HYD 活性，都是预还原>不处理>预硫化，表明经预还原处理的  $\text{Mo}_2\text{N}$  催化剂具有最高活性。这可能是因为在预还原处理过程中  $\text{Mo}_2\text{N}$  表面钝化层受到  $\text{H}_2$  的还原去除，提高了催化活性位的效能。若对  $\text{Mo}_2\text{N}$  进行预硫化处理， $\text{Mo}_2\text{N}$  钝化层氧化物因发生了 O-S 交换反应，改变了其表面形态，有部分硫化物生成，而  $\text{Mo}_2\text{N}$  活性比硫化物要高得多。对于商品催化剂  $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其催化活性是预硫化>不处理>预还原。 $\text{Mo}_2\text{N}$  和  $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  商品催化剂相比较，经预还原处理的  $\text{Mo}_2\text{N}$  催化活性略低于硫化态的  $\text{NiCo-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  商品催化剂，但远大于预还原处理的  $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的商品催化剂活性。 $\text{Mo}_2\text{N}$  只需进行预还原处理就具有接近

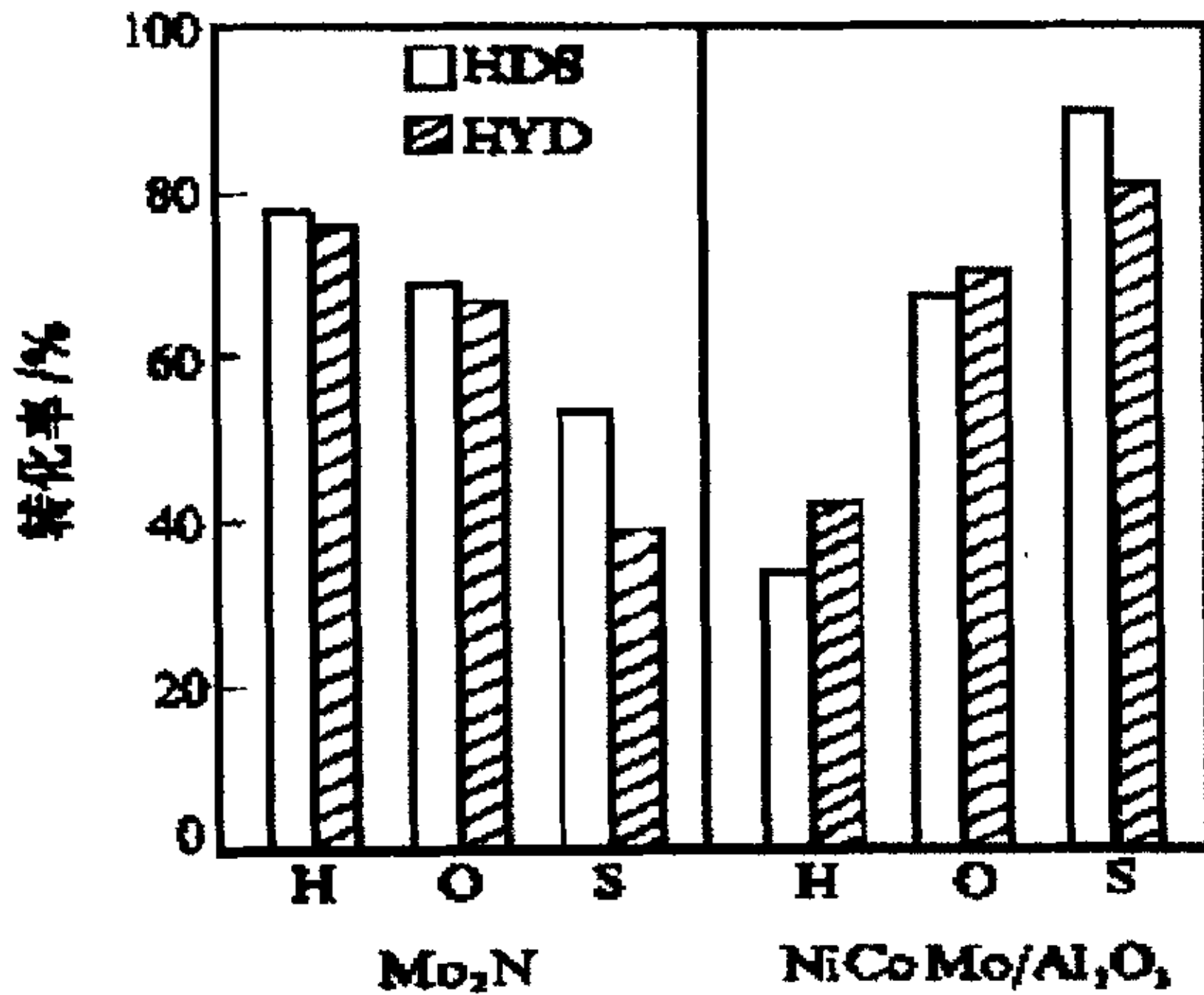


图 1-6 不同预处理的  $\text{Mo}_2\text{N}$  和  $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  间的 HDS、HYD 活性比较。

Figure 1-6 Activity comparison of HDS and HDN between  $\text{NiCoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mo}_2\text{N}$  of different pretreatment. H: pre-reduce; O: untreated; S: presulfuration



NiCoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 商品催化剂预硫化处理后的活性，显然可以避免预硫化处理带来的硫污染。

但是有一些研究者在研究中得出了不同的规律，龚树文等<sup>[111]</sup>考察了不同状态的  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>0.78</sub> 噻吩加氢脱硫活性，结果表明，还原预处理的  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>0.7</sub> 噻吩加氢脱硫活性要低于钝化态。因为 XRD 测试证明预处理后， $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>0.7</sub> 的整体物相并没有发生变化，所以催化性能的差异来自催化剂的表层性质的变化。柳云骥等<sup>[112]</sup>的二苯并噻吩 (DBT) HDS 研究结果发现，673 K 下 H<sub>2</sub> 还原处理催化剂的 DBT 转化率低于钝化及强化硫化的催化剂，强化硫化催化剂对 DBT 转化率没有明显影响。由此可以认为，钝化生成的氮氧化钼在还原处理时会生成低价钼，降低催化剂的活性，而强化硫化处理会使氮氧化钼变成高度分散在  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 催化剂表面的硫氮化钼，对催化剂活性影响不大。不同预处理条件下氮化钼催化剂上 DBT 的 HDS 结果列于表 1-6 和表 1-7 中。

柳云骥等<sup>[113]</sup>还考察氢还原预处理对氮化(钴)钼催化剂 CO 加氢性能的影响结果(表 1-8)发现：①无论是氮化钼还是氮化钴钼，加氢还原后催化剂的 CO 加氢活性明显降低；②钴的加入可以提高氮化钼催化剂的 CO 加氢活性；③与硫化钼相比，钝化态的氮化钼的加氢性能略低。这是因为氮化钼经钝化处理后，其表面结构中引入了氧原子，这时钝化态氮化钼的表面结构实际上是高度分散的氮氧化钼。在氢还原预处理后，氧原子与氢分子解离出的氢原子相结合形成了-OH，提高了催化剂的酸性，从而使催化剂的金属性 (加氢性能)有所降低。钴的助催化加氢作用，主要是由于钴具有较高的活化氢的能力，同时它对氢的吸附能力较弱，钴的加入提高了逸流氢的量，从而使催化剂的加氢性能得以提高。

总之，关于钝化再生处理对氮化物表面性质及催化性能的影响的研究较少，还没有形成一个完整的成熟的理论体系，还存在着许许多多的问题有待于进一步研究解决。



表 1-6 不同预处理条件下氮化钼催化剂上 DBT 的 HDS 结果.

Table 1-6 Effect of different pretreatment condition on catalytic performance of Mo<sub>2</sub>N.

| Pretreatment condition | X <sub>R</sub> (DBT)/% | S <sub>R</sub> /% |      |
|------------------------|------------------------|-------------------|------|
|                        |                        | BF                | CHB  |
| Passivated-nitride     | 100                    | 93.3              | 6.7  |
| Reduce-nitride         | 88                     | 67.7              | 32.3 |
| Sulfided-catalyst      | 97                     | 63.0              | 37.0 |

R-relative value

Reaction condition:  $\theta = 593 \text{ K}$ ,  $p = 3.0 \text{ Mpa}$ ,LHSV =  $12 \text{ h}^{-1}$ ,  $V(\text{H}_2)/V(\text{oil}) = 300$ 

表 1-7 不同预处理条件下氮化钴钼催化剂上 DBT 的 HDS 结果.

Table 1-7 Effect of different pretreatment conditions on catalytic performance of Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N.

| Pretreatment condition | X <sub>R</sub> (DBT)/% | S <sub>R</sub> /% |      |
|------------------------|------------------------|-------------------|------|
|                        |                        | BF                | CHB  |
| Passivated-nitride     | 100                    | 90.0              | 10.0 |
| Reduce-nitride         | 89                     | 73.0              | 27.0 |
| Sulfided-catalyst      | 96                     | 71.0              | 29.0 |

The reaction condition is the same as in Table 1-6.

表 1-8 加氢预处理与氮化(钴)钼加氢活性的关系.

Table 1-8 The relation between hydroprocessing pretreatment and the activity of cobalt Molybdenum bimetallic nitrides.

| 反应时间<br>t/min | Mo <sub>2</sub> N 加氢活性 |      | CoMoN <sub>x</sub> 加氢活性 |      | MoS <sub>2</sub> |
|---------------|------------------------|------|-------------------------|------|------------------|
|               | 钝化态                    | 还原态  | 钝化态                     | 还原态  | 加氢活性             |
| 0             | 3.95                   | 0.50 | 3.94                    | 1.88 | 5.10             |
| 5             | 5.01                   | 0.76 | 12.80                   | 2.49 | 5.40             |
| 10            | 7.60                   | 1.07 | 17.40                   | 4.33 | 8.60             |
| 15            | 9.50                   | 1.40 | 21.70                   | 5.59 | 10.40            |
| 20            | 11.10                  | 1.67 | 23.30                   | 6.42 | 14.10            |

## 1.7 立题依据和研究思路

过渡金属氮化物作为一种潜在的涉氢反应催化新材料,由于其具有优异的加氢性能和环境友好性已经引起了人们极大的关注。负载型过渡金属氮化物作为金属氮化物催化剂研究的重要方向之一,以其低负载量、大比表面和良好的机械性能等优点吸引着人们对其展开深入研究。但从前人的研究结果来看,仍然存在许多令人感兴趣的问题有待于进一步研究。如:1)载体对过渡金属氮化物催化性能的影响,如载体的比表面、表面酸碱性以及孔结构等与其负载的过渡金属氮化物的催化性能如何关联;2)助剂和浸渍顺序对过渡金属氮化物催化性能的影响;3)前人的研究结果表明钝化和再生能够显著影响金属氮化物的催化性能,但所有这些研究都是局限于在钝化再生一次的范围内,对于多次钝化和再生处理对金属氮化物表面活性相状态及其催化性能的影响,至今国内外还没有相关的研究报道。而这些对于指导氮化物催化剂的制备、性能开发及其最终走向工业应用都是非常关键的。

本文拟通过负载过渡双金属氮化物催化氨分解和催化噻吩 HDS 两个反应,并结合 XRD 和 BET 表征技术对载体、助剂和浸渍顺序、钴铝比例以及反应时间等影响过渡金属氮化物催化性能的基本因素进行初步研究。另外,针对氮化物催化剂本身的特殊性质,本文首次提出多次钝化与再生处理这一新命题,着重考察多次钝化再生处理对过渡金属氮化物催化氨分解反应和催化噻吩 HDS 反应活性的影响。结合 XRD、BET、TPSR-MS 和 TEM-EDS 等表征技术手段,对钝化再生处理对催化剂表面活性位状态和组成的影响及其与催化性能的关联规律进行初步探索。

## 参考文献

- [1] Kojima R., Aika K. I. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 219: 141.
- [2] Kojima R., Aika K. I. *Chem. Lett.*, **2000**, 514.
- [3] Janusz T. *Appl. Catal A: General*, **2000**, 197: 289.
- [4] Wang Y. H., Li W., Zhang M. H. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 215: 39.
- [5] Hagg G Z. *Phys. Chem.*, **1931**, 12: 33.
- [6] Brewer L. *Science*, **1968**, 161: 115.
- [7] Engel N. "Some New Viewpoints on the Metallic Bond", *Ingenioren*, N101, 193.
- [8] Oyama S. T. *Catal. Today*, **1992**, 15: 179.
- [9] Johansson L. I. *Surf. Sci. Reports*, **1995**, 21: 177.
- [10] Jansenand S. A., Hofmann R. *Surf. Sci.*, **1988**, 197: 474.
- [11] Li X. S., Zhang Y. J., Xin Q. *React. Kinetic and Catal. Lett.*, **1996**, 57: 177.
- [12] 李新生, 辛勤等, *物理化学学报*, **1995**, 11: 678.
- [13] Haddix G. W., Reimer J. A., Bell A. T. *J. Catal.*, **1987**, 108: 50.
- [14] Haddix G. W., Jones D. H., Reimer J. A. *J. Catal.*, **1988**, 112: 556.
- [15] Haddix G. W., Bell A. T., Reimer J. A. *Catal Lett.*, **1988**, 1: 207.
- [16] Ranhotra G. S., Bell A. T., Reimer J. A. *J. Catal.*, **1987**, 108: 24.
- [17] Haddix G. W., Bell A. T., Reimer J. A. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93: 5859.
- [18] U. S. Patent, 4333916, **1992**.
- [19] Iwama S., Hayakawa K., Arizumi T. *J. Crystal Growth*. **1984**, 66: 189.
- [20] Ronsheim P., Mazza A., Christensen A. N. *Plasma Chem. Plasma process*, **1981**, 1: 135.
- [21] Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P., *Combustion. Sci. Technol*, **1975**, 10: 195.
- [22] Oyama S. T. *Ph. D. Dissertation, Stanford University*, **1981**.
- [23] Volpe L., Boudart M. *J. Solid State Chem.*, **1985**, 59: 332.
- [24] Volpe L., Boudart M. *J. Solid State Chem.*, **1985**, 59: 348.
- [25] Volpe L., Boudart M. *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **1985**, 27: 515.
- [26] Kim J. H., Kim K. L. *Appl. Catal. A: General*, **1999**, 181: 103.
- [27] Li S., Lee J. S. *J Catal.*, **1996**, 162: 76.
- [28] Miyao T., Shishikura L., Matsuoka M. *Chem. Lett.*, **1996**, 561.
- [29] Zhang Y., Xin Q., Rodriguez-RaMos I. *Materials Research Bulletin*, **1999**, 34: 145.

- [30] Jagers C. H, Michaels J. N, Stacy A. M. *Chem. Mater*, **1990**, 2: 150.
- [32] Choi J. G, Brenner J. R, Collig C. W., *Catal. Today*, **1992**, 15: 201.
- [33] Choi J. G, Curl R. L., Thompson L. T. *J. Catal.*, **1994**, 146: 218.
- [34] Wise R. S., Markel E. J. *J. Catal.*, **1994**, 145: 335.
- [35] Wise R. S., Markel E. J. *J. Catal.*, **1994**, 145: 344.
- [36] Janusz T. *Appl. Catal. A: General*, **2000**, 197: 289.
- [37] Saito M., Anderson R. B. *J. Catal*, **1980**, 63: 438.
- [38] Hasegawa T., Sato M. *Combustion and Flame*, **1998**, 114: 246.
- [39] Chamber A., Yoshii Y., Inada T. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1996**, 74: Dec.
- [40] Hepola J. M., Carty G, Krishnan V. Wong. *Appl. Catal. B: Environmental*, **1999**, 20(3): 191.
- [41] Hepola J., Simell P. *Appl. Catal. B: Environmental*, **1997**, 14: 287.
- [42] Gobina E. N., Oklany J. S., Hughes R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34: 3777.
- [43] Mojtahedi W., Ylitalo M., Maunula T. *Fuel Processing Technol*, **1995**, 45: 221.
- [44] Mojtahedi W., Abbasian J. *Fuel*, **1995**, 74(11).
- [45] Wang W., Padban N., Ye Z. *Ind. Eng. Chem. Res*, **1999**, 38: 4175.
- [46] Simell P.A., Hepola J. O., Outi A. *Fuel*, **1997**, 76(12): 1117.
- [47] Joon K. *Journal of Power Sources*, **1996**, 61: 129.
- [48] 沈承, 曹广益, 朱新坚. *华东电力*, **2001**, 4: 1.
- [49] 杜森林, 卢洪德, 路连清. *化工进展*, **1994**, 1: 29.
- [50] Svoboda K. P. *Iron and Steel Engineer de*, **1990**, 42.
- [51] Leppalahti J., Koljonen T. *Fuel Processing Technol*, **1995**, 43: 1.
- [52] Leppalahti J., Simell P., Kyrkela E. *Fuel Processing Technol*, **1991**, 29: 43.
- [53] Leppalahti J., Kurkela E., Simell P. (Ed) *Advances in Ther Mochemical Conversion, Blackie and Professional Glasgow*, **1993**, 1: 160.
- [54] Krishnan G. N., Wood B. J., Sanjurjo A., DE88 001 01 2.
- [55] 奚永龙. *上海化工*, **1994**, 19(4): 9.
- [56] Jedynak A., Kowalczyk Z., zmigiel D. *Appl. Catal. A: General*, **2002**, 237: 223.
- [57] Chellappa A. S., Fischer C. M., Thomson W. J. *Appl. Catal. A: Ceneral*, **2002**, 227: 231.
- [58] Wojcik A., Middleton H., DaMopoulos I. *Journal of Power Sources*, **2003**, 5239: 1.

- [59] 罗延隶, 赵文忠, 张彦军. *燃料与化工*, **2000**, 31(4): 201.
- [60] *Eur. Chem. News*, 73(1923) (2000)46
- [61] Kojima R., Aika K. *Applied Catal. A: General*, **2001**, 215: 149-160.
- [62] Boudart M., Oyama S. T., Leclercq L. *Proc. 7<sup>th</sup> Int. Cong. Catal., Tokyo, 1980, T. Seiyama and K. Tanabe, Eds., vol. 1, p. 578, kodansha.*
- [63] Liang C. H., Li W. Z., Wei Z. B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39: 3694.
- [64] 石亚华, 张馨维, 李大东. *炼油设计*. **1996**, 4(26): 20.
- [65] 中国石化总公司技术开发中心. *法国石油研究院重油加工技术*, **1998**.
- [66] NPRA AM-94-39.
- [67] Pecoraro T. A., Chianelli R. R. *J. Catal.*, **1981**, 67: 430.
- [68] Markel E. J., Van J., Zee W. *J. Catal.*, **1990**, 126: 643.
- [69] Enzi L., et al. *J. Catal.*, **1996**, 162: 76.
- [70] Logan J. W., Heiser J. L., McCrea K. R. *Catal. Lett.*, **1998**, 56: 165.
- [71] Aegerter P. A., Quigley W. C., Simpson G. J. et al. *J. Catal.*, **1996**, 164(1): 109.
- [72] Nagai M., Miyao T., Tuboi T. *Catal. Lett.*, **1993**, 18(1-2): 9.
- [73] Sajkowski D. J., Oyama S. T. *Appl. Catal.*, **1996**, 134(2): 339.
- [74] Nagai M., Goto Y., Ishii H., et al. *Appl. Catal.*, **2000**, 192(2): 189.
- [75] Choi J. G., Brenner J. R., Thompson L. T. *J. Catal.*, **1995**, 154(1): 33.
- [76] McCrea K. R., Logan J. W., Tarbuck T. L. *J. Catal.*, **1997**, 171: 255.
- [77] Colling C. W., Thompson L. T. *J. Catal.*, **1996**, 146(1): 193.
- [78] Schlatter J. C., Oyama S. T., Metcalfe J. E. *Ind. eng. chem. res.*, **1988**, 27: 1648.
- [79] Nagai M., Miyao T. *Catal. Lett.*, **1992**, 15(1-2): 105.
- [80] Ajoy R., et al. *Applied Catalysis, A: General*, **1995**, 123: 230.
- [81] Liaw S., Ajoy R., et al. *Appl. Catal., A: General*, **1995**, 123: 251.
- [82] Li S., Lee J. S., Hyeon T. et al. *Appl. Catal.*, **1999**, 184: 1.
- [83] Choi J. G., Brenner J. R., Colling C. W. *Catal. Today*, **1992**, 15: 20.
- [84] Ribeiro F. H., Boudart M., Iglesia E. *J. Catal.*, **1991**, 130: 86.
- [85] Volpe L., Boudart M. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90(13): 48.
- [86] Ranhotra G. S., Tell B. A., Reimer J. A. *J. Catal.*, **1987**, 108(1): 24.
- [87] Patricia M. P., Tapan D. K., Burtron H. D. *Appl. Catal.*, **2003**, 251: 449.
- [88] Neylon M. K., Bej S. K., Bennett C. A. *Appl. Catal.*, **2002**, 232: 13.
- [89] 李 伟, 张明慧, 陈志飞. *石油化工*, **2002**, 31(7): 505.
- [90] Li Y. Z., Fan Y. N., He J., et al. *Chemical Engineering Journal*, **2004**, 99: 213.

- [91] Kapoor R., Oyama S. T. *J. Solid State Chem.*, **1992**, 99: 303.
- [92] Yu C. C., Ramanathan S., Sherif F. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98: 13038.
- [93] Yu C. C., Oyama S. T. *J. Solid State Chem.*, **1995**, 116: 205.
- [94] Yang S. W., Li C., Li Y. X. et al. *J. Catal.*, **1998**, 174(1): 34.
- [95] Yang S. W., Li C., Xu J. et al. *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102(36): 6986.
- [96] Wei Z. B., Grange P., DelMon B. *Appl. Surf. Sci.*, **1998**, 135(1-4): 107.
- [97] Wei Z. B., Xin Q., Grange P. *J. Catal.*, **1997**, 168(1): 176.
- [98] Choi J. G., Brenner J. R., Thompson L. T. *J. Catal.*, **1995**, 154(1): 33.
- [99] Nagai M., Miyao T. *Catal. Lett.*, **1992**, 15(1/2): 105.
- [100] 杨树武, 徐江, 阎卫宏等. *催化学报*, **1998**, 19(2): 125.
- [101] 郝志显, 吴自力, 魏昭彬等. *催化学报*, **2002**, 1(4): 367.
- [102] Kim H. S., Sayag C., Bugli G. et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 368: 3.
- [103] Miga K., Stanczyk K., Sayag C. et al. *J. Catal.*, **1999**, 183(1): 63.
- [104] Colling C.W., Choi J. G., Thompson L. T. *J. Catal.*, **1996**, 160: 35.
- [105] Choi J. G., Curl R.L., Thompson, L. T. *J. Catal.*, **1994**, 146: 218.
- [106] Oyama S. T. *Catal. Today*, **1992**, 15(2): 179.
- [107] 张耀君, 赵秀阁, 周振华等. *科学通报*, **1997**, 42(5): 488.
- [108] Zhang Y., Xin Q., Rodriguez R. et al. *Appl. Catal., A: General*, **1999**, 180(1-2): 237.
- [109] Coilling C. W., Choi J. G., Thompson L. T. *J. Catal.* **1996**, 160: 35.
- [110] 周振华, 张耀军, 闫卫宏等. *石油化工*, **1996**, 25: 689.
- [111] 龚树文, 陈皓侃, 李文等. *燃料化学学报*, **2003**, 31(6): 543.
- [112] 柳云骐, 刘晨光, 阙国和. *催化学报*, **2000**, 21(4): 337.
- [113] 柳云骐, 刘东, 刘晨光等. *石油大学学报*, **2001**, 25(3): 62.



## 第二章 实验部分

## 2.1 主要试剂及仪器

表 2-1 实验用主要试剂.

Table 2-1 Main reagents.

| 名称      | 分子式  | 分子量     | 纯度/含量    | 产地             |
|---------|--|---------|----------|----------------|
| 钼酸铵     | $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 1235.86 | AR≥99.0% | 鑫科股份合肥工业大学试剂厂  |
| 硝酸钴     | $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$                | 291.03  | AR≥99.0% | 汕头市光华化学厂       |
| 硝酸钾     | $\text{KNO}_3$   | 101.10  | AR≥99.0% | 上海化工高等专科学校试验工厂 |
| 硝酸铈     | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$                | 434.25  | AR≥98.0% | 中国医药集团上海化学试剂公司 |
| 硝酸镁     | $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$                | 256.41  | AR≥99.0% | 上海试剂四厂         |
| 硝酸铝     | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$                | 375.3   | AR≥99.0% | 上海振欣试剂厂        |
| 氧化铝     | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$                                     | —       | —        | 温州氧化铝厂         |
| 氧化镁     | $\text{MgO}$   | 40.30   | AR≥98.5% | 上海化学试剂公司       |
| 碳酸铵     | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$                                       | 96.0    | AR≥40.0% | 上海试剂四厂         |
| 硅胶      | $\text{SiO}_2$   | —       | —        | 青岛硅胶厂          |
| 噻吩      | $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$                                     | 84.0    | AR≥99.0% | ACROS DRGANICS |
| 甲醇      | $\text{CH}_3\text{OH}$   | 32.04   | AR≥99.9% | 上海陆都化学试剂厂      |
| 氧化钙     | $\text{CaO}$   | 56.08   | AR≥98.0% | 上海奉贤奉城试剂厂      |
| 钯 A 分子筛 | —  | —       | —        | 上海恒业分子筛有限公司    |
| 5A 分子筛  | —  | —       | —        | —              |
| 3A 分子筛  | —  | —       | —        | —              |

表 2-2 实验用主要仪器.

Table 2-2 Main apparatus.

| 名称      | 型号                                   | 产地            |
|---------|--------------------------------------|---------------|
| 质量流量控制器 | D07-11A/ZM                           | 北京七星华创流量计有限公司 |
| 马沸炉     | SX <sub>2</sub>                      | 上海浦东跃欣科学仪器厂   |
| 精密控温仪   | A1108PFK <sub>1</sub> L <sub>2</sub> | 厦门宇光电子技术有限公司  |
| 气相色谱仪   | GC-14B                               | SHIMADZU      |
| 质谱仪     | Omnistar-200                         | 瑞士安维公司        |
| 天平      | BS110S                               | 北京赛多利斯天平有限公司  |
| 粉末压片机   | FY-1                                 | 天津市科器高新技术公司   |

## 2.2 氮化物催化剂的制备

### 2.2.1 氧化物载体的制备

铝镁、铝钾复合氧化物载体采用共沉淀法制备。按比例称  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{KNO}_3$  配置成 2 mol/L 的水溶液, 加入沉淀剂  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (浓度为 250 g/L) 调节溶液 PH 至 8, 成胶、过滤后在室温下老化 24 h, 接着在 383 K 下的空气气氛中干燥过夜。然后在空气中高温焙烧 6 h, 焙烧温度 1073 K, 待冷却到室温时破碎, 筛选粒度为 30—40 目的作为载体使用。

### 2.2.2 负载过渡金属氮化物催化剂的制备

负载过渡金属氮化物催化剂由  $\text{NH}_3$  程序升温氮化其相应的氧化物前体制备。金属组分的负载采用等体积浸渍法。将  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液缓慢加入到  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水溶液中, 将混合液浸渍各种氧化物载体上, 然后在空气中放置过夜, 于 393 K 空气气氛下干燥 5 h、773 K 空气气氛下焙烧 4 h, 即得氧化物前体。所有样品 Mo 的负载量均为 10 wt%(以  $\text{MoO}_3$  计), 钴钼摩尔比分别为: 0.2、0.4、0.8 和 1.0。然后将氧化物前体压片、磨碎, 筛取 30—40 目的颗粒, 量取 1 mL 氧化物前驱体装入反应管, 通入依次经 3A 分子筛和氧化钙除氧脱水净化过的氨气 (流量 160 mL/min, 用质量流量计控制), 按照如图 2-3 所示的升温程序进行程序升温氮化, 氮化完成后, 于氨气气氛下冷却至室温。即得到新鲜态的负载金属氮化物催化剂 (记作 FN)。

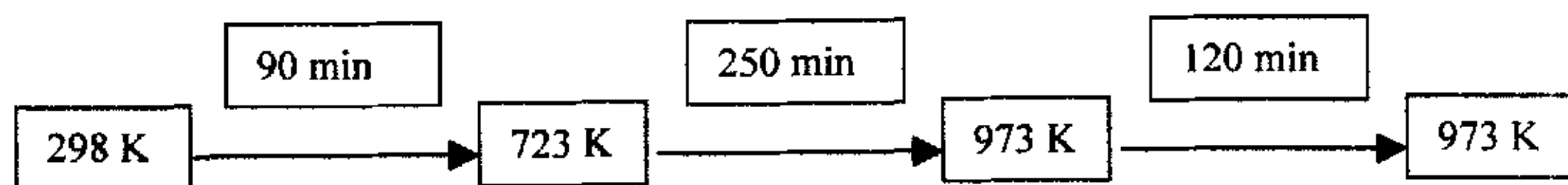


图 2-3 氮化升温程序.

Figure 2-3 Temperature-program of nitridation.

### 2.2.3 非负载过渡金属氮化物催化剂的制备

非负载过渡金属氮化物的前身态氧化物采用共沉淀法来制备, 根据它们的溶解度将  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  配制成饱和水溶液, 然后将

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的饱和水溶液加入到  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  饱和水溶液中生成沉淀，水浴蒸干液体，393 K 干燥 5 h，773 K 焙烧 4 h。钴钼摩尔比为  $\text{Co}:\text{Mo}=0.8$ 。程序升温氮化步骤同负载型氮化物催化剂的制备相同。

### 2.3 过渡金属氮化物催化剂的钝化与再生

对于制备的新鲜态金属氮化物催化剂，由于在制备过程中其表面吸附有氨分解产生的残留氮氢碎片 ( $\text{NH}_x$ 、H 等) 而显得异常活泼，和空气接触时表面会发生剧烈氧化而燃烧。因此无论是从工业应用还是实验室研究的角度考虑，在新鲜态氮化物样品暴露于空气前都需要用含少量氧的惰性气体对其进行钝化处理，使其表面形成一到两个分子层的氧化物保护膜。然后用再生气对其进行再生以除去氧化层。所以钝化和再生处理对于金属氮化物催化剂制备来说是一个重要的不可缺少的步骤。

新鲜态氮化物样品在  $\text{NH}_3$  中冷却至室温后，切换至含 1%  $\text{O}_2$  的  $\text{N}_2$  进行钝化， $\text{N}_2$  流量由质量流量计控制，流量 12 mL/min，钝化时间 12 h。再生处理在原位进行，分别采用净化干燥过的  $\text{NH}_3$  气和  $\text{H}_2/\text{N}_2(3:1)$  混合气作为再生气，进行程序升温再生，再生程序如图 2-4 所示，再生后的催化剂称为再生态氮化物催化剂。多次钝化和再生实验是以  $\text{NH}_3$  气作为再生气，即将第一次钝化再生后的催化剂接着再重复进行钝化再生处理。钝化后经过再生处理的样品记作 RN，再生一次的记作 RN-1，然后依次为 RN-2，RN-3 和 RN-4。钝化后不进行再生处理的氮化物催化剂样品称作钝化态氮化物催化剂，记作 PN，钝化一次的记作 PN-1，然后依次为 PN-1，PN-2，PN-3 和 PN-4。

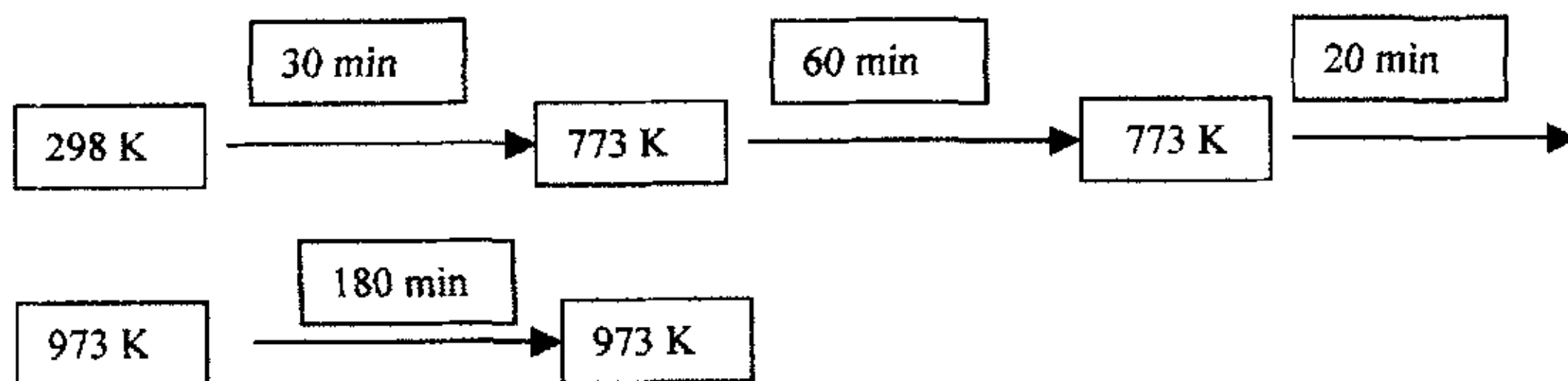


图 2-4 再生处理升温程序。

Figure 2-4 Temperature-program of regeneration treatment.

## 2.4 过渡金属氮化物催化剂的活性评价

### 2.4.1 氨分解活性评价

过渡金属氮化物催化剂的氨分解活性评价在常压固定床微分反应器中进行，反应装置如图 2-5 所示。自制石英反应管内径 6 mm，催化剂装量 1 mL，粒度为 30-40 目 (0.45-0.6 mm)，反应气为经 3A 分子筛和氧化钙脱水脱氧的纯氨气，反应温度 873 K，空速  $7600 \text{ h}^{-1}$ 。氨分解率分析采用硫酸中和法，指示剂为甲基红。

#### 活性测试原理

本实验中，催化剂的氨分解活性以氨分解速率来表示，采用硫酸溶液中和法标定。具体操作步骤如下：

用移液管准确量取浓度为  $N$  (mol/L) 的硫酸水溶液  $V$  (mL) 于试管中，加甲基红指示剂 2-3 滴，加蒸馏水稀释到半试管 (此时溶液显红色)，接在反应器的出口处，塞紧橡皮塞，记下流量计初读数，转动三通，使气体通过试管，同时按下秒表计时。当稀酸溶液变成黄色的瞬间，即转动三通放空并停止秒表，记下湿式流量计读数，减去其初读数后，即得余气体积数  $V_{\star}$ 。从秒表可知气体的吸收时间  $t$  (s)，由此即可计算出在一定压力、温度下的氨浓度和空速。

氨分解率和空速计算公式如下：

$$\eta = \frac{\frac{V_{\star} \times K}{2}}{\frac{V_{\star} \times K}{2} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 2N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 22.08} \times 100\%$$

$$S = \frac{\frac{V_{\star} \times K}{2} + V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 22.08}{V_{\text{催}} \times t_{\text{秒}}} \times 3600 \text{ h}^{-1}$$

其中，1)  $V_{\star}$ ：湿式流量计计量的氢氮混合气体积 (L)；

2)  $K$ ：测定氨浓度条件的气体体积换算成标准状态体积换算系数；

3)  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ： $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的体积数 (L)；

4)  $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ： $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的浓度 (N)；

5)  $V_{\text{催}}$ ：催化剂的体积数；

6)  $t_{\text{秒}}$ ：吸收时间； $K = \frac{P - P_{\text{H}_2\text{O}}}{760(1 + \frac{t}{273})}$

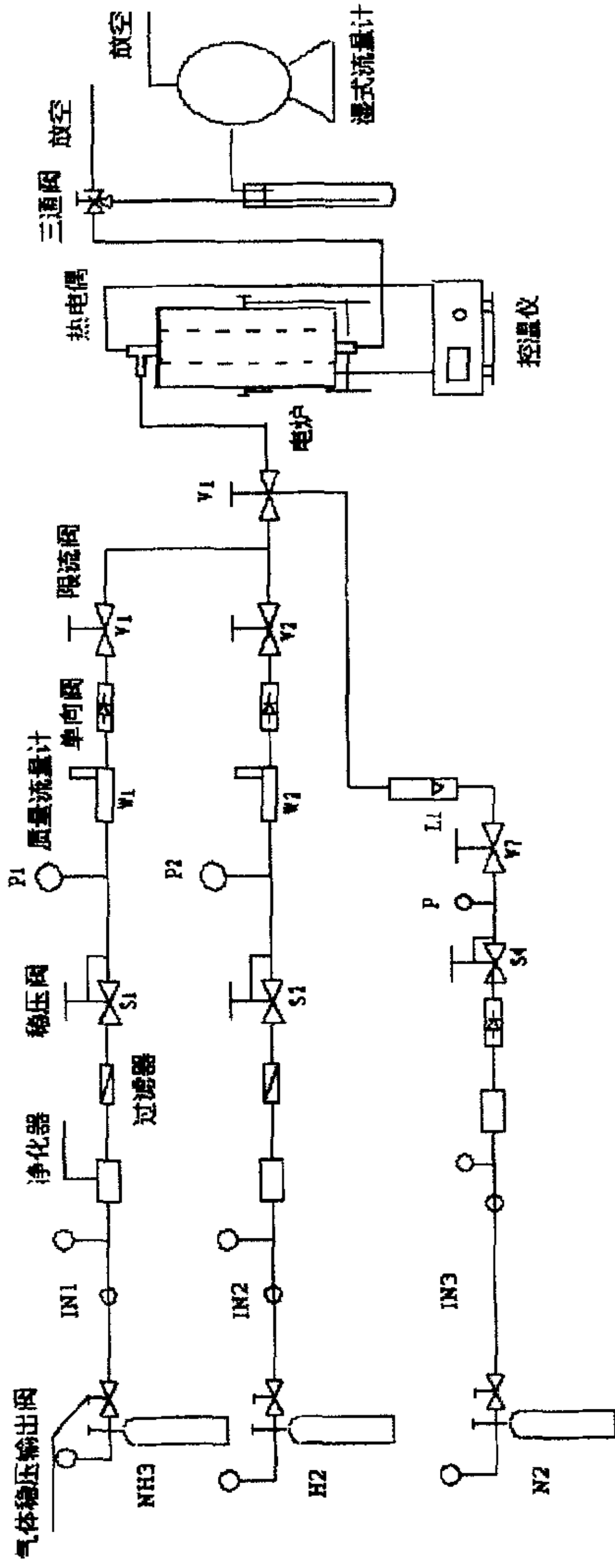


图 2-5 氨分解活性评价装置流程图.

Figure 2-5 The diagram of the test unit for evaluating ammonia decomposition.



(式中  $P$  为大气压 (毫米汞柱);  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  为水的饱和蒸汽压 (毫米汞柱);  $T$  为湿式流量计的温度)

氨分解反应速率由下式计算得出:

$$r = \frac{S_V \eta}{1000 \times 22.08 \times W_{\text{cat}}} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

**注意事项:**

- 1) 压力误差在  $\pm 0.1$  MPa 之内;
- 2) 温度误差在  $\pm 1$  K 之内;
- 3) 余气体积不少于 2 L;
- 4) 两次分析余气体积误差小于 1%, 余气体积绝对值误差不大于 0.02 L;
- 5) 氨浓度分析平行性不大于 0.3% (绝对值)。

#### 2.4.2 噻吩 HDS 活性评价

**反应条件:**

噻吩 HDS 活性测试与氨分解活性测试相同, 在常压固定床微分反应器中原位进行。反应流程装置如图 2-6 所示。储存槽中噻吩体积维持在 100 mL, 于冰水中保持 273 K, 用纯的  $\text{H}_2$  气通入储存槽, 通过鼓泡将噻吩带出, 通过质量流量计控制  $\text{H}_2$  的流量为 30 mL/min。  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2=2.88\%$ 。催化剂装量: 0.2 g,  $V_{\text{cat}}$ : 0.35 mL, 30-40 目。

**噻吩转化率测定:**

采用岛津 GC-14B 气相色谱对反应产物进行在线分析, 气动六通阀自动进样。10%SE-30 填充柱, 白色硅烷担体, FID 检测器, 柱温 373 K, 检测器 533 K, 进样口 633 K。面积外标法定量。

**转化率计算公式:**

$$X\% = \frac{(A_{\text{前}} - A_{\text{后}})}{A_{\text{前}}} \times 100\%$$

式中:  $A_{\text{前}}$ , 反应前噻吩峰面积;

$A_{\text{后}}$ , 反应后噻吩峰面积

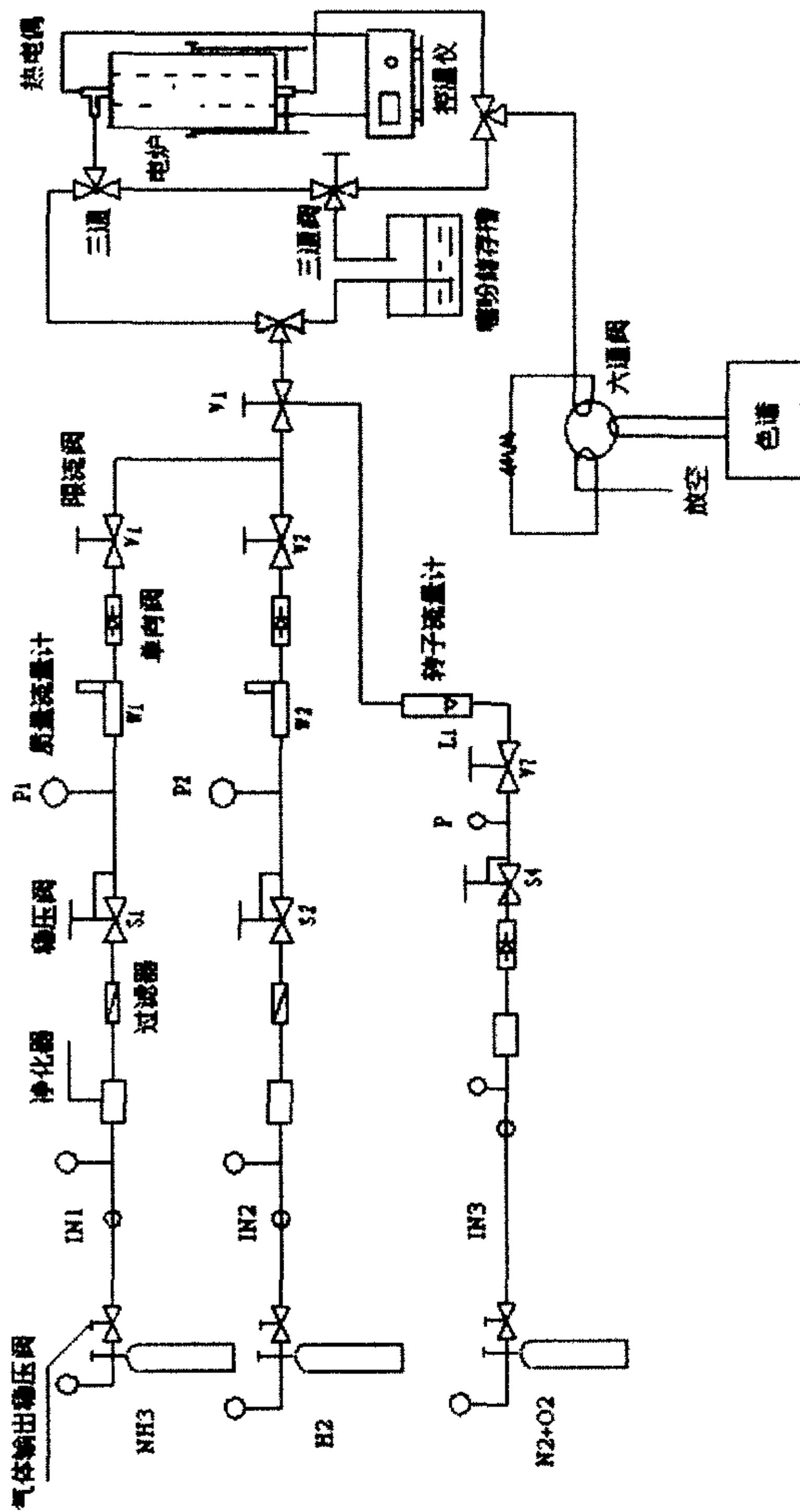


图 2-6 噻吩加氢脱硫活性测试流程图.

Figure 2-6 The diagram of the test unit for evaluating HDS of  $C_4H_4S$ .

反应速率公式：
$$R = \frac{FX}{m}$$

式中： $F$ ，反应物的摩尔流量

$X$ ，为转化率

$m$ ，催化剂装量

## 2.5 催化剂的表征

### 2.5.1 XRD 表征

催化剂的物相表征采用 XRD 测试。新鲜态金属氮化物催化剂制备完成后，用 Ar 气吹扫过夜，然后在 Ar 气氛下将其倒入液体石蜡中密封，避免与空气接触被氧化。XRD 测试时将其取出磨碎即可。仪器为 Thermo X'TRA 粉末 X 射线衍射仪 Cu K $\alpha$  辐射。

### 2.5.2 BET 表征

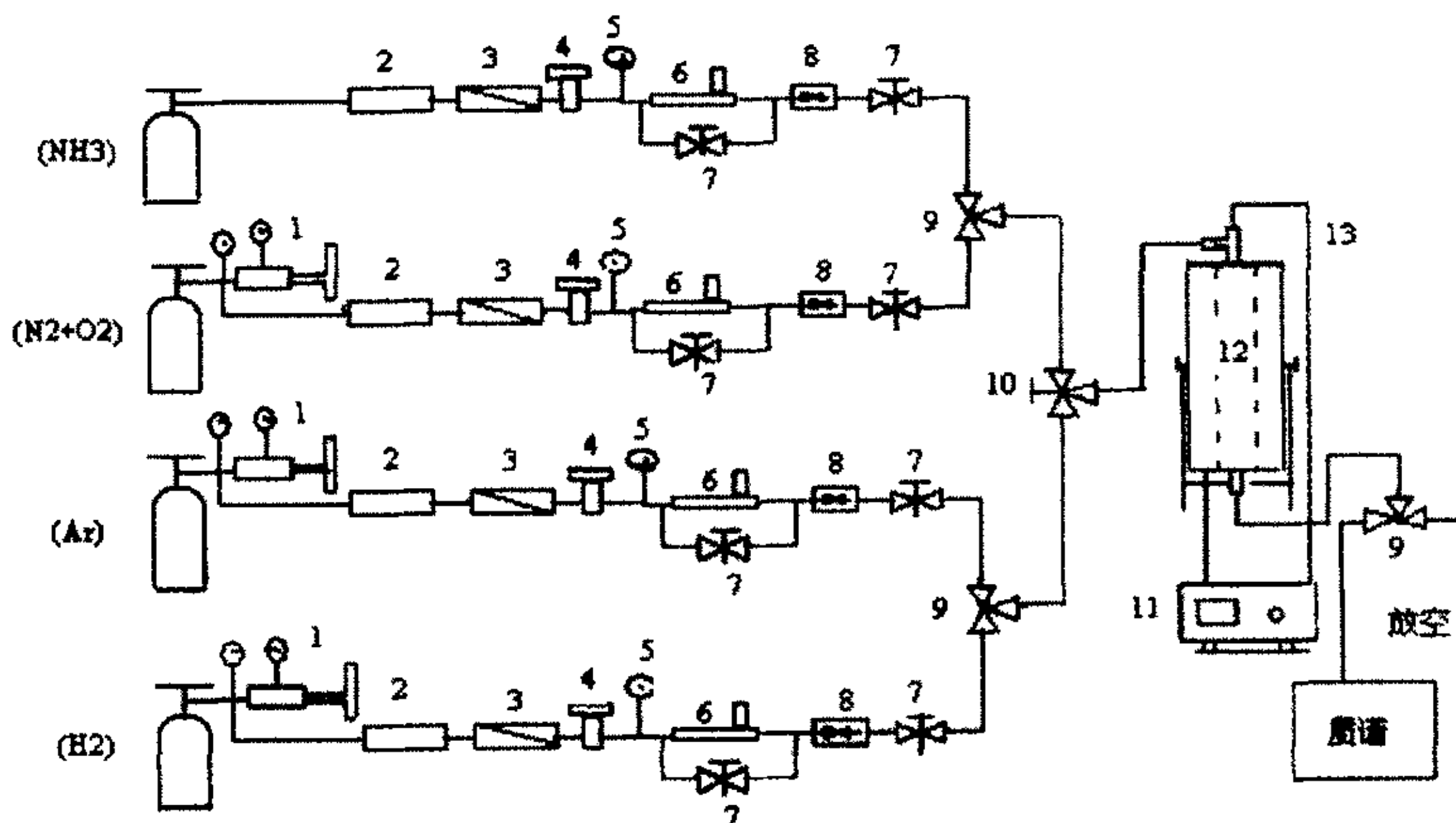
BET 比表面积、孔容和孔径分布在 NOVA-1000e 型物理吸附仪上测定，N<sub>2</sub> 为吸附气。

### 2.5.3 TPSR-MS、TPD-MS 表征

TPSR-MS、TPD-MS 表征在原位进行。将 100 mg 的新鲜态或再生态氮化物催化剂样品在 Ar 气氛下原位加热到 673 K，恒温 1 h 移去样品表面的杂质和水分，然后冷却至室温。切换为氢氩混合气(H<sub>2</sub>/Ar = 1:20 (v/v%))，氩气流量 40 mL/min，以 10 K/min 的升温速率将样品加热到 1173 K 做 H<sub>2</sub>-TPSR-MS，做 TPD-MS 实验时将氢氩混合气换为纯氩气即可。这里的氢氩气均经过 5A 分子筛、钯 A 分子筛和硅胶的除水除氧纯化处理。所用质谱仪为 Omistar 200 四极质谱。尾气中不同组分的荷质比分别为 H<sub>2</sub>( $m/z=2$ )，NH<sub>3</sub>( $m/z=17$ )，H<sub>2</sub>O( $m/z=18$ )，N<sub>2</sub>( $m/z=28$ )。装置流程图如图 2-7 所示。

### 2.5.4 TEM-EDS 表征

负载型过渡金属氮化物的 TEM-EDS 表征在 JEM-2010 透射电镜和 OXFORD INCA 能谱仪上进行，TEM 操作电压 200kV。



1. 减压阀 2. 净化器 3. 过滤器 4. 稳压阀 5. 压力表 6. 质量流量计 7. 两通阀  
8. 单向阀 9. 三通 10. 三通阀 11. 温控仪 12. 电炉 13. 热电偶

图 2-7 TPSR-MS、TPD-MS 原位表征实验流程图.

Figure 2-7 The diagram of TPSR-MS and TPD-MS experiment in situ.

### 第三章 负载型过渡双金属氮化物氨分解催化性能研究

氨的催化合成与分解一直是催化界广泛研究的重要反应之一，对它的研究主要涉及理论研究和工业应用两个方面。理论方面，氨催化分解与合成的研究对于整个催化学科的发展都具有重要的意义。氨分解的研究在工业实际应用中也是非常必要的，工业尾气中的氨分解，氨解制氢以及以氨作为新型燃料电池的氢源等。

对于氨分解反应而言，金属镍、铁以及贵金属都具有较高的催化活性。但是，由于铁的抗毒性太差，而贵金属成本较高。因此，当前工业上广泛使用的氨分解催化剂主要以金属镍作为活性组分。而金属镍作为氨分解催化剂仍然存在着一些缺点<sup>[1]</sup>，如反应条件苛刻，寿命短等。过渡金属氮化物在许多涉氢反应<sup>[2-4]</sup>中都表现出了优异的催化性能，自从 Bourdard 在 1985 年采用  $\text{NH}_3$  的程序升温反应制备出大比表面积的  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  以来，关于过渡金属氮化物的基础研究已经引起了人们的广泛关注。然而，其制备条件苛刻，而且成本较高，这些限制了非负载金属氮化物在工业上的广泛应用。且从成本及稳定性考虑，都难以同负载型催化剂相比，负载金属氮化物具有低负载量、大比表面和良好的机械性能等优点已经在许多反应中得到了验证<sup>[5,6,7]</sup>。并且，人们也发现负载双组分过渡金属氮化物对氨合成和分解也具有优异的催化性能<sup>[5,7,8]</sup>。因此，对负载双金属氮化物氨分解催化性能进行考察，并通过该反应来进一步研究金属氮化物表面活性位状态及催化作用规律具有十分重要的理论及现实意义。

本章采用  $\text{NH}_3$  的程序升温氮化法制备出了一系列负载和非负载过渡金属氮化物。通过 XRD、BET 技术，考察了不同载体对负载钴钼双金属氮化物氨分解催化活性的影响；助剂和再生条件对氨分解催化活性的影响；采用原位 TPD-MS 以及  $\text{H}_2$ -TPSR-MS 手段对新鲜态负载钴钼双金属氮化物表面的物种和组成，以及多次钝化和再生处理对其表面组成和活性位状态进行了初步探索，并和其氨分解催化活性进行了关联。

#### 3.1 载体对双金属氮化物氨分解催化性能的影响

##### 3.1.1 非负载和负载催化剂的氨分解催化性能比较



非负载和负载双金属氮化物催化氨分解反应速率图 3-1 所示。可以看出, 负载催化剂的氨分解速率远远高于非负载的催化剂。但不同载体负载的样品氨分解速率有较大的差异, 尤其是铝镁复合氧化物载体  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$ , 当  $\text{Al}:\text{Mg}=1:3$  时其氨分解速率高达  $0.9319 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 但是它与  $\text{Al}$  和  $\text{Mg}$  的比例具有密切的联系。这些结果充分表明, 载体的性质对双金属氮化物的催化性能有非常大的影响, 载体的表面酸碱性、比表面积大小和孔径分布等性质是造成不同载体负载双金属氮化物催化剂氨分解活性存在显著差异的重要因素。为了进一步研究这些因素对双金属氮化物的催化性能的影响, 找出载体表面与双金属氮化物的相互作用规律, 作者有针对性地选择了其负载氮化物催化活性较高的两种载体  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3)$ , 以及工业上最常用并且在金属氮化物文献中报道较多的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体来进行研究。

图 3-2 是三种载体空白实验以及与它们对应的负载双金属氮化物  $\text{NH}_3$  分解催化活性比较。可以看出, 负载氮化物的氨分解活性远远高于对应载体本身的活性。同时, 载体的氨分解活性顺序为:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al}(\text{Mg})\text{O}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3)$ , 而它们对应的负载双金属氮化物氨分解活性顺序为:  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{Al}(\text{Mg})\text{O}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3) > \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO} > \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这说明载体本身的活性对氨分解反应的活性与其负载双金属氮化物的氨分解活性并没有必然的联系。

### 3.1.2 XRD 和 BET 表征

图 3-3 是非负载双金属氮化物和  $\text{MgO}$  负载氮化物以及  $\text{MgO}$  载体的 XRD 图谱。为了进行比较, 作者引入了 zur Loye 和合作者<sup>[9]</sup>由纯  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  样品所得到的 XRD 图谱 (图 3-3 的顶部)。对于非负载  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  催化剂, XRD 特征峰出现在  $23.0, 32.9, 35.7, 40.2, 42.8, 46.6, 49.8, 65.04$  和  $72.8^\circ$ , 这些位置和文献报导的  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的 XRD 图谱完全一致。这结果表明在本实验条件下采用氨程序升温氮化法完全可以制备出钴钼双金属氮化物催化剂。但是除了  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的特征峰以外, 在  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的 XRD 图谱中还可以看到其它少量的小峰, 它们和 XRD 样品库里的  $\text{Co}$ (card no. 15-0806,  $44.2^\circ$ )和  $\text{Mo}_2\text{N}$ (card no.24-0768,  $37.9^\circ$ )一致。表明在钴钼双金属氮化物的制备中氮化产物并不是完全的  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相, 其中含有少量的  $\text{Co}$  相和  $\text{Mo}_2\text{N}$  相<sup>[10]</sup>。对于  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}$  样品, 除了  $\text{MgO}$  载体的特征峰外并没有明显的氮化物特征峰。这主要是由于氮化物的负载量较低, 而且氮化后晶粒变

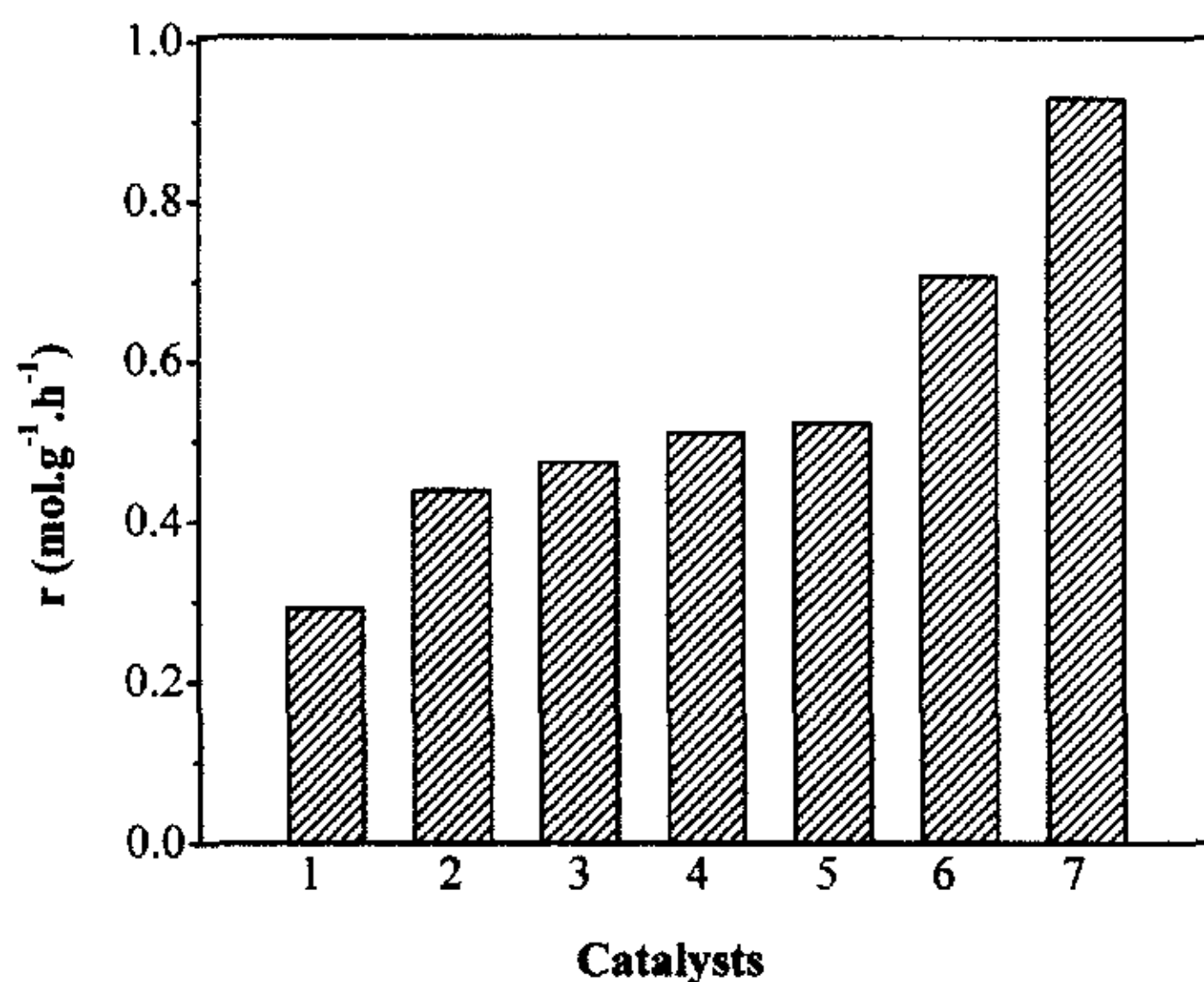


图 3-1 非负载和不同载体负载的双金属氮化物的  $\text{NH}_3$  分解活性比较.

Figure 3-1 Comparison of  $\text{NH}_3$  decomposition activity on unsupported and supported nitrides.

1.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ; 2.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{Al}(\text{K})\text{O}$  (Al:K=2:1); 3.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  (Al:Mg=3:1);  
4.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 5.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/$ 硅胶; 6.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}$ ; 7.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  (Al:Mg=1:3)

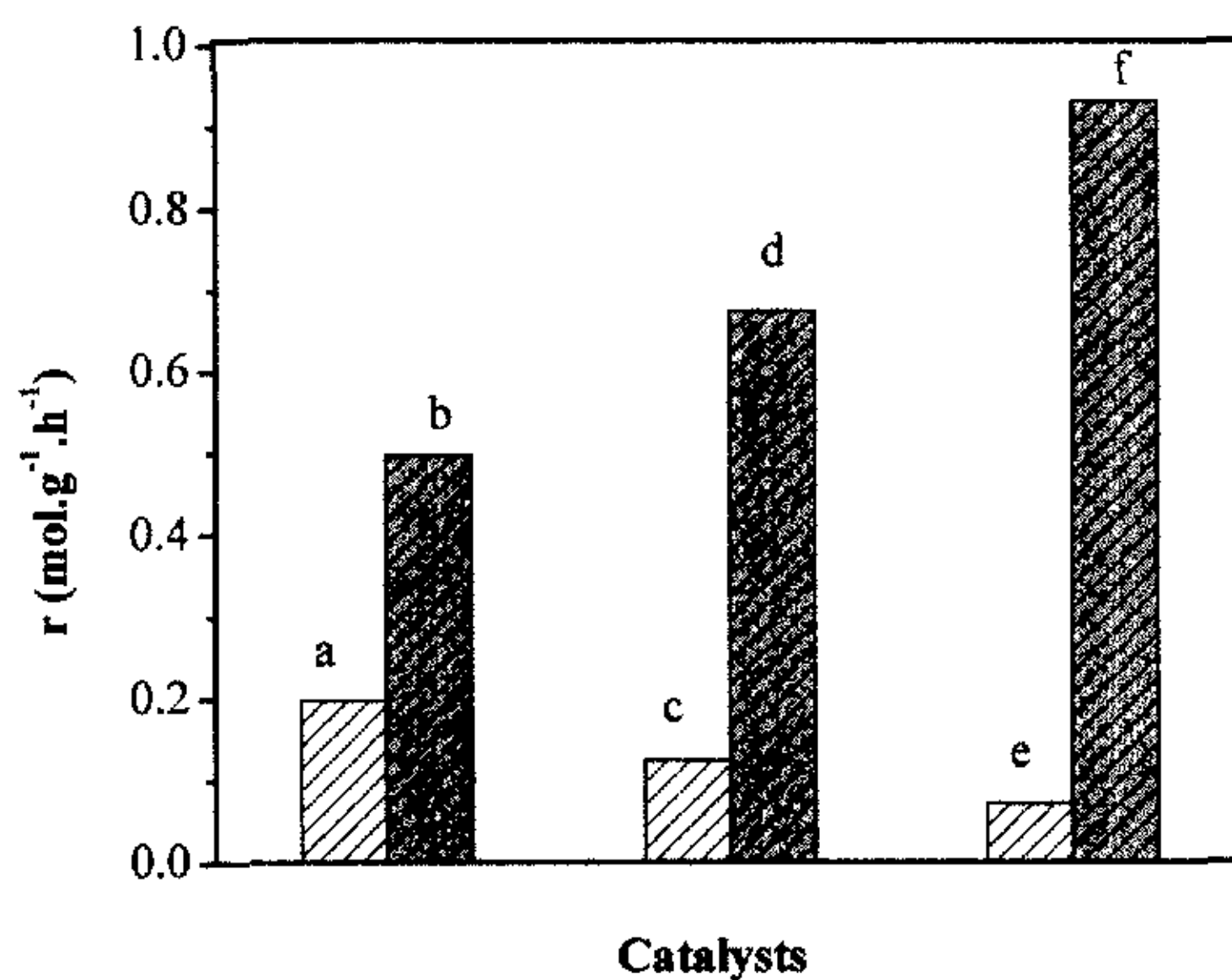


图 3-2 载体和其对对应负载双金属氮化物的  $\text{NH}_3$  分解的活性比较.

Figure 3-2 Comparison of  $\text{NH}_3$  decomposition activity on supports and supported nitrides.

- a.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; c.  $\text{MgO}$ ; d.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}$ ;  
e.  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  (Al:Mg=1:3); f.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  (Al:Mg=1:3)

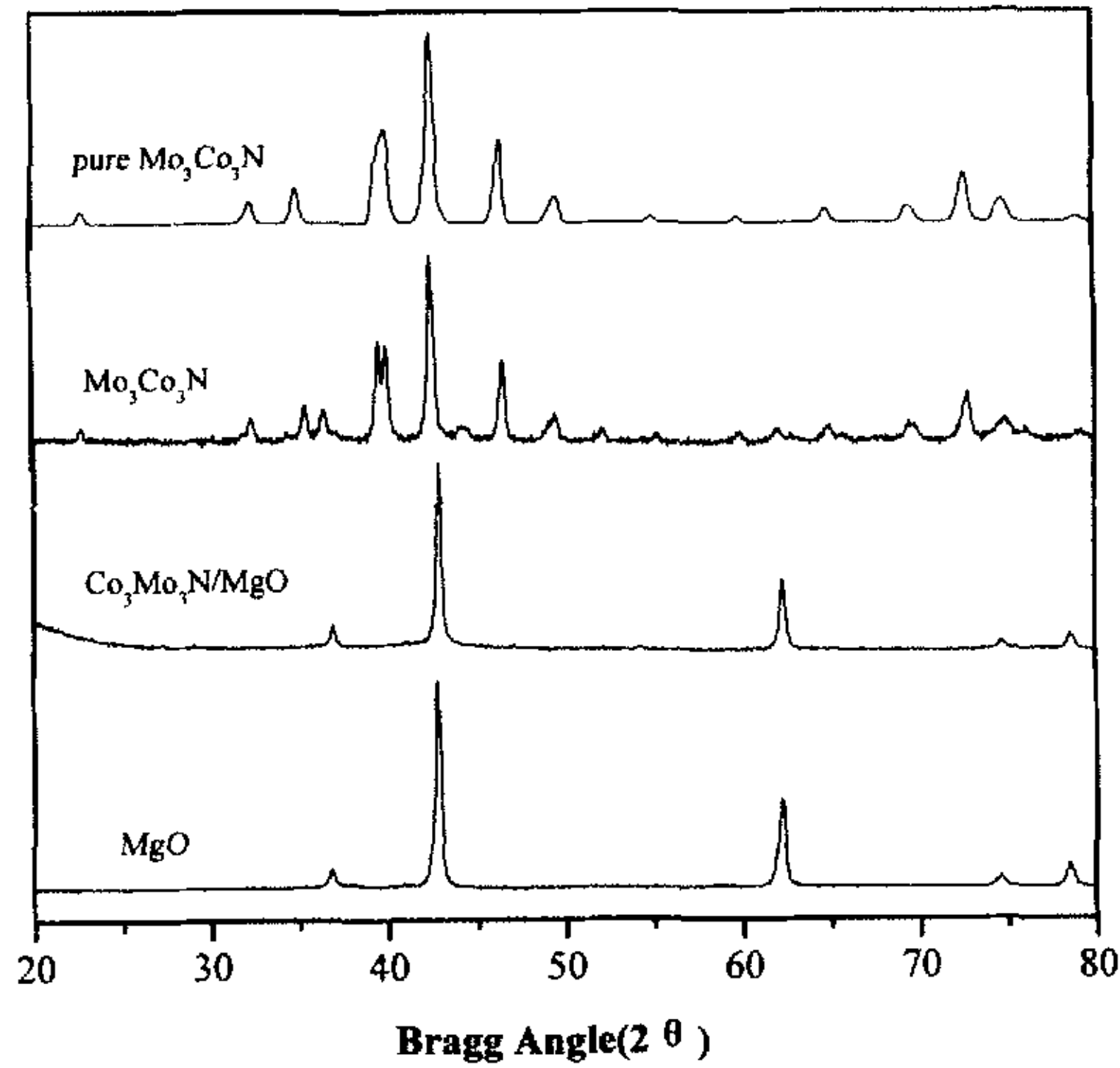


图 3-3 非负载双金属氮化物、MgO 负载氮化物、MgO 载体及纯态  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的 XRD 图谱。  
 Figure 3-3 X-ray diffraction patterns for the freshed  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ,  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}$  and MgO support  
 A simulated XRD pattern for  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  is included for comparison purposes.

小导致氮化物的 XRD 峰较为弥散，以致于在常规的检测条件下检测不到。

三种载体的 BET 数据如表 3-1 所示。可以看出载体  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  ( $\text{Al}:\text{Mg}=1:3$ ) 的比表面积和总孔容都小于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体而大于 MgO 载体，但是和 MgO 载体比较接近。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和 MgO 载体的平均孔径相当接近，而  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  ( $\text{Al}:\text{Mg}=1:3$ ) 的平均孔径却明显大于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和 MgO 载体。因此，载体  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  ( $\text{Al}:\text{Mg}=1:3$ ) 兼具有  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体和 MgO 载体的双重性质。杨锡尧等<sup>[11]</sup> 研究也发现铝镁复合氧化物  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}$  具有和 MgO 一样的晶体结构，具有比 MgO 大而稳定的比表面，既有类似 MgO 的碱性性质又有类似  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的酸性性质。结合三种载体负载双金属氮化物的氨分解活性数据： $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{Al}(\text{Mg})\text{O}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3) > \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO} > \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  可以发现载体表面的酸碱性对其负载氮化物催化剂的氨分解活性有较大的影响，酸性太强或碱性太强都不利于催化剂表面氨分解活性中心的形成。同时，载体表面的孔结构也是影响负载氮化物氨分解催化性能的一个重要因素。可能大孔更有利于双金属氮化物上氨分解反应的进行。载体  $\text{Al}(\text{Mg})\text{O}(\text{Al}:\text{Mg}$

表 3-1 不同载体的 BET 数据.

Table 3-1 BET parameters of different supports.

|  | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | MgO     | Al(Mg)O (Al:Mg=1:3) |
|--|--------------------------------|---------|---------------------|
| Surface Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )     | 121.4                          | 26.58   | 50.24               |
| Total pore volume ( $\text{cc}/\text{g}$ ) | 0.3944                         | 0.08554 | 0.1410              |
| Average pore Radius ( $\text{\AA}$ )       | 64.96                          | 64.36   | 93.26               |

=1:3)负载氮化物的高氨分解活性可能是由于它特殊的表面性质和独特的孔结构对其负载氮化物表面氨分解活性相的生成更有利。

### 3.2 助剂和浸渍顺序对双金属氮化物氨分解性能的影响

活性组份浸渍顺序对 Co、Mo 双金属氮化物催化剂的氨分解活性影响如图 3-4 所示。结果表明，不同的浸渍顺序对金属氮化物的催化性能有一定的影响。在相同的制备条件下，对于新鲜态的 Co、Mo 双金属氮化物催化剂，先浸渍 Co 然后再浸渍 Mo 的催化剂具有最高的活性，共浸渍的 Co、Mo 催化剂的活性次之，而先浸渍 Mo 后浸渍 Co 的催化剂活性最低。由此可以推测，由于金属 Co 活化氢的能力较强而吸附氢的能力较弱，当后浸渍 Co 时在催化剂表面 Co 的含量较高，它对氨分解产物  $\text{H}_2$  的活化作用较强不利于氨分解正向反应的进行；当后浸渍 Mo 时，由于 Mo 对氨分解产物  $\text{H}_2$  的吸附能力较强有利于氨分解正向反应的进行。同时，分步浸渍可以防止两活性组份间在载体上的竞争吸附，以达到提高活性物质质量分数的目的<sup>[12]</sup>。但是经氧化气钝化的样品再在氢氮气中 873 K 下再生 3 h，催化剂活性顺序发生了变化。先浸渍 Co 后浸渍 Mo 的催化剂活性最低，先浸渍 Mo 后浸渍 Co 的催化活性次之，共浸渍的活性最高。该实验结果表明，金属 Co、Mo 氮化物不但氧化还原性能存在明显的差别，而且 Co 和 Mo 金属态时的氨分解活性也一定存在着明显的区别。由此可以得出，尽管可以利用不同金属之间的协同效应实现双金属氮化物催化剂的氨分解活性比单金属氮化物更高的目的<sup>[5]</sup>，但是由于不同金属氮化物之间活性、氧化还原性能等存在着明显的区别，双金属氮化物催化剂的浸渍顺序和金属含量的比例将是影响催化性能的重要因素。

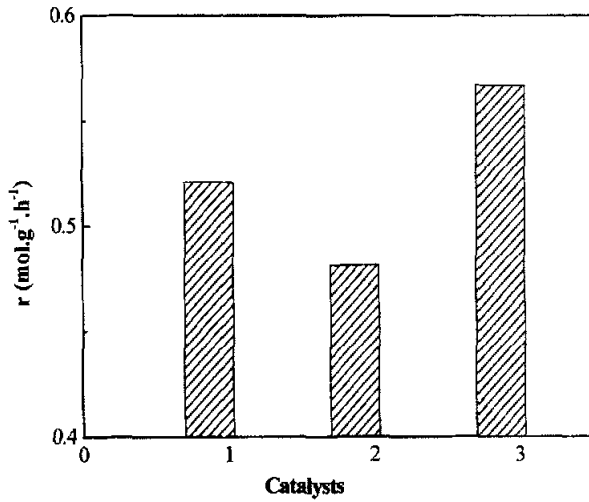


图 3-4 浸渍顺序对双金属氮化物氨分解催化性能的影响.

Figure 3-4 Effect of the order of impregnation on the activity of ammonia decomposition for bimetallic nitrides.

1.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Co/Mo=0.8) Co, Mo 共浸渍
2.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Co/Mo=0.8) 先 Mo 后 Co
3.  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Co/Mo=0.8) 先 Co 后 Mo

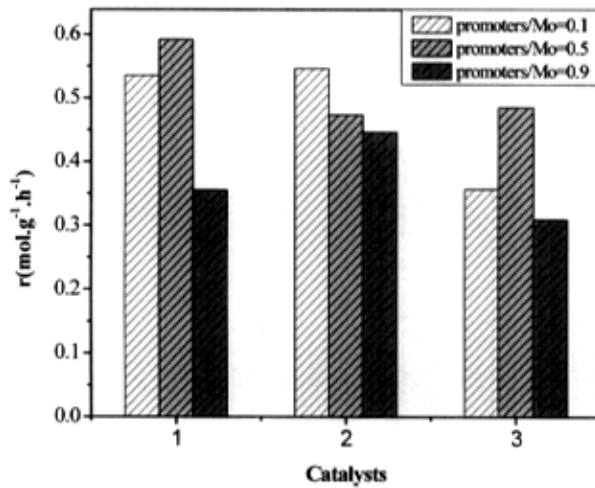


图 3-5 助剂对双金属氮化物氨分解催化性能的影响.

Figure 3-5 Effect of the promoters on the activity of ammonia decomposition for bimetallic nitrides.

1.  $\text{KCo}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Co/Mo=0.8)
2.  $\text{BaCo}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Co/Mo=0.8)
3.  $\text{CeCo}_3\text{Mo}_3\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Co/Mo=0.8)



在许多催化剂体系中，助催化剂发挥着极其重要的作用。Aika 等<sup>[13]</sup>研究表明，在合成氨反应中，添加碱金属 Cs 显著地提高了  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的合成氨活性。本文系统地考察了金属组分 K、Ba 和 Ce 对 Co、Mo 双金属氮化物催化剂的氨分解性能的影响，实验结果如图 3-5 所示。可以发现，无论采用何种浸渍顺序制备的 Co、Mo 双金属催化剂，添加 K、Ba 或 Ce 金属组分后，它们的氨分解活性都没有明显提高，个别甚至降低了催化活性。由此推断，添加的金属组分可能覆盖了 Co、Mo 双金属氮化物的活性中心，影响了金属氮化物的暴露。提高金属组分的添加量引起催化剂活性不断下降的趋势的实验结果进一步表明添加的金属组分覆盖了金属氮化物的暴露表面是引起催化活性下降的原因。因此，负载型金属氮化物催化剂活性中心的充分暴露是实现其高活性的一个重要途径。

### 3.3 再生条件对双金属氮化物氨分解性能的影响

高表面高活性的金属氮化物催化剂在空气中极易被氧化。从工程角度，考察金属氮化物的再生条件对其活性的影响规律等同研究氮化物的负载化一样也有

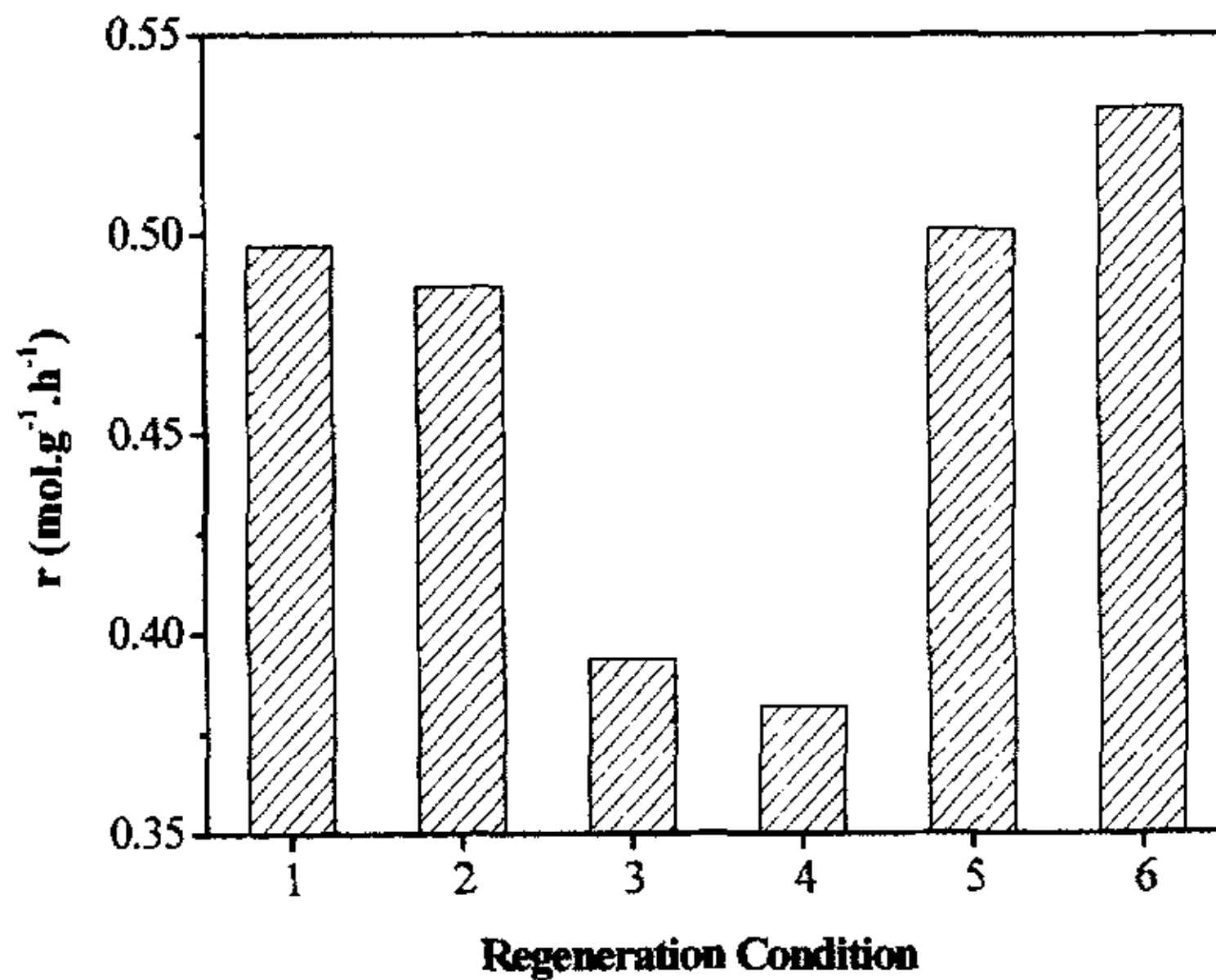


图 3-6 再生条件对催化剂氨分解活性的影响。

Figure 3-6 Effect of the regeneration condition on the activity of ammonia decomposition for bimetallic nitrides

1. 新鲜态; 2. 氮化 5 h; 3. 钝化后  $\text{H}_2/\text{N}_2$  873 K 还原; 4. 钝化后  $\text{NH}_3$  873 K 还原;
5. 钝化后  $\text{NH}_3$  973 K 还原; 6. 钝化后  $\text{H}_2/\text{N}_2$  973 K 还原

十分重要的现实意义。作者以工业上最常用的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,考察了不同再生气和再生温度对金属氮化物催化性能的影响。图 3-6 是使用氧化气钝化处理后在不同温度和再生气中再生后的催化剂活性及其与新鲜态催化剂的比较图。实验结果表明,再生温度是影响再生催化剂活性的关键,即无论是 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 气还是 $\text{NH}_3$ 作为再生气,在 873 K 下再生获得的催化剂的活性都比新鲜态的催化剂活性低;而在 973 K 下再生的催化剂的活性都比新鲜态的活性高。同时,再生气氛也是影响催化剂活性的一个重要因素。无论 873 K 还是 973 K 再生, $\text{NH}_3$ 作为再生气时活性高于 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 气作为再生气。作者认为产生上述现象的原因是:1) 873 K 下被钝化的金属氮化物不能重新恢复到氮化物的状态,而可能是生成了金属态;而金属态的催化活性明显低于其对应氮化物的活性;2) 在 973 K 下再生,被钝化的金属氮化物不但可以恢复到金属氮化物的状态,而且由于在再生过程金属氮化物的活性中心发生了重构现象,产生了更加活泼的活性中心<sup>[10]</sup>;3)  $\text{NH}_3$ 作为再生气对活性中心的重构更为有利。

### 3.4 多次钝化再生处理对双金属氮化物氨分解性能的影响

制备的新鲜态金属氮化物催化剂对氧非常敏感,一旦暴露于空气中就极易和氧发生反应使催化剂烧结,降低其比表面积。因此,新鲜态金属氮化物接触空气前通常需要用含少量氧的惰性气体长时间缓慢钝化处理。使用前需要重新进行再生。关于钝化和再生对于双金属氮化物性能的影响前人已经做了一些研究。发现一些 $\text{NH}_x$ 和 H 物种被强烈吸附在金属氮化物表面,在钝化过程中这些物种被移去并在氮化物催化剂表面形成氧化物薄膜保护层<sup>[14]</sup>。同时,由于在钝化再生处理过程中催化剂表面得到了修饰<sup>[15]</sup>,钝化和再生处理后氮化物催化剂的性能也得到了提高<sup>[16-18]</sup>。然而,所有的这些研究都是集中在单次钝化再生处理对氮化物催化剂性能的影响上面。至于多次钝化再生处理对过渡金属氮化物催化剂性能的影响,至今还没有人进行过研究和探索。

本节通过 $\text{NH}_3$ 程序氮化法制备了一系列氧化镁负载的氮化钴钼催化剂,利用TPSR-MS和TPD-MS原位表征技术研究了多次钝化和再生处理对钴钼双金属氮化物催化剂表面吸附物种以及表面活性位性能的影响,并和其氨分解催化性能进行了关联。

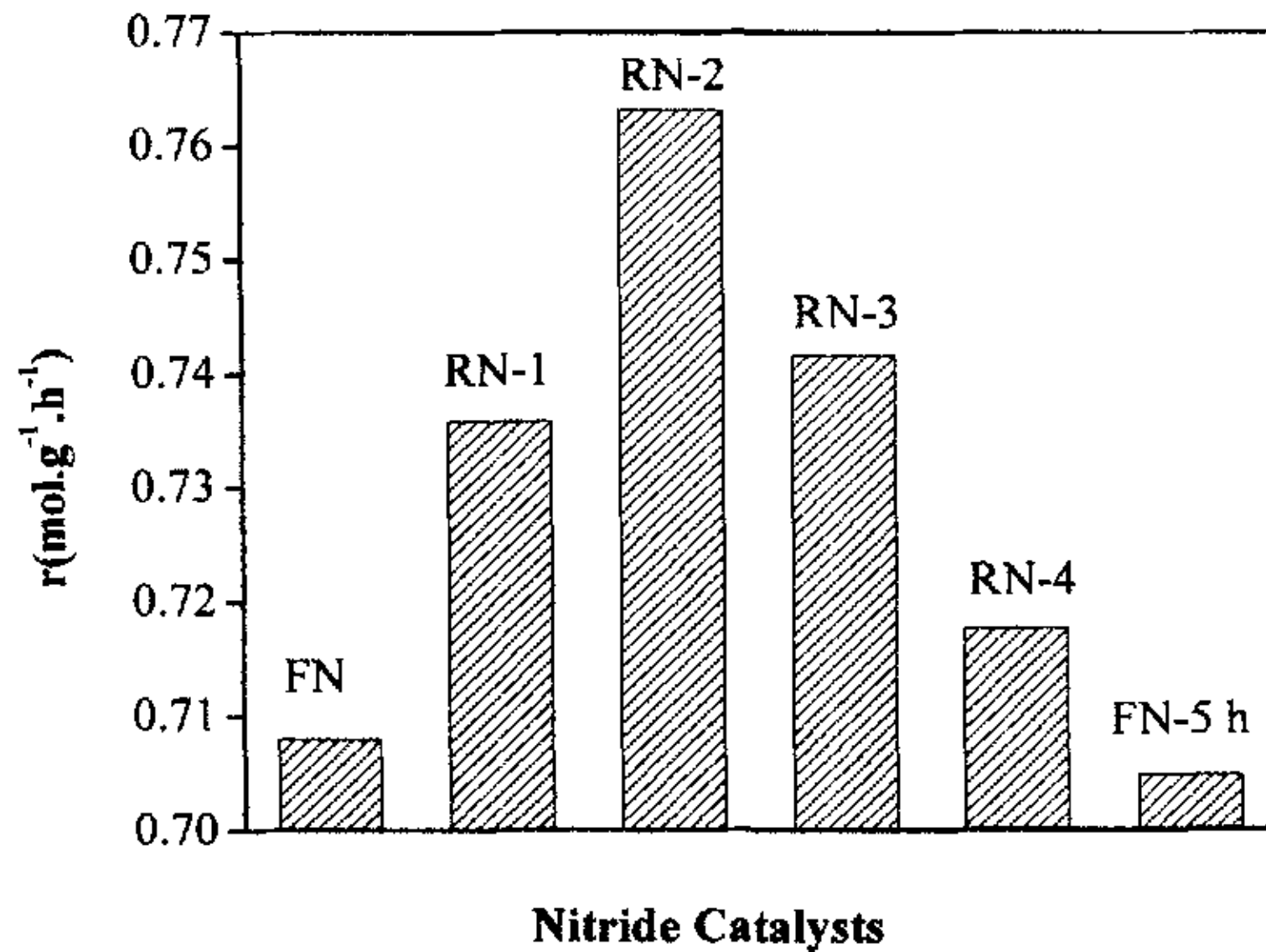


图 3-7 氮化物催化剂的氨分解速率 (FN, RN-1, RN-2, RN-3, RN-4 and FN-5 h).

Figure 3-7 The rate of NH<sub>3</sub> decomposition for nitrides catalysts  
(FN, RN-1, RN-2, RN-3, RN-4 and FN-5 h).

#### 3.4.1 双金属氮化物氨分解催化性能评价

多次钝化再生处理对负载钴钼氮化物催化剂氨分解催化性能的影响如图 3-7 所示。由图可以看出：随着钝化和再生处理次数的增加，负载双金属氮化物催化剂的氨分解催化活性逐渐提高，当钝化再生处理两次后，其氨分解催化活性最高，然后活性又逐渐降低。由于新鲜制备的氮化物催化剂是程序升温到 973 K 后恒温 2 h，钝化后再生处理时是程序升温到 973 K 后恒温 3 h，为了排除氮化不完全因素的影响，作者制备了程序升温到 973 K 后直接恒温 5 h 的催化剂样品(记作 FN-5 h)。从图 3-7 中可以看出样品 FN-5 h 的氨分解活性与新鲜态催化剂 (FN) 相比并没有提高。这结果表明延长氮化时间并不能提高催化剂的氨分解活性。因此，可以推测在钝化再生处理过程中负载双金属氮化钴钼催化剂样品的表面性质和活性位可能得到了修饰或重构。

#### 3.4.2 新鲜态氮化钴钼的表面物种和组成

新鲜态 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N/MgO 样品的 TPD-MS 谱图如图 3-8 所示，728 K 的 N<sub>2</sub> 脱附峰可以归属于 TPD 过程中 NH<sub>x</sub> 物种的分解和重排，如反应 (1) 所示。因为氮化

物本身就是一种优异的加氢催化剂，它对 H 具有优异的吸附和传递功能。因此，NH<sub>x</sub> 分解所产生的 H 进入催化剂的次表层或晶格中然后在更高的温度脱附出来 [19,20]。相应的在图 3-8 中高温段可以看到一个较宽的 H<sub>2</sub> 脱附峰。这些实验结果表明，有相当一部分 NH<sub>x</sub> 物种强烈吸附在催化剂表面，在 Ar 流中 673 K 吹扫并不能将其移去。新鲜态 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N/MgO 样品的 TPSR-MS 谱图如图 3-9 所示，图中在 728 K 没有出现 N<sub>2</sub> 的脱附峰，而是在 523 K 和 623-843 K 两个位置出现了 NH<sub>3</sub> 的脱附峰，同时可以观察到与 NH<sub>3</sub> 的脱附峰相对应的位置出现了 H<sub>2</sub> 的消耗峰。为了对这两个峰进行归属，作者在和图 3-9 同样的实验条件下做了 Co/MgO 和 Mo<sub>2</sub>N/MgO 上的 TPSR-MS 实验，实验结果如图 3-10 所示。由图中可以看出，吸附在 Co/MgO 上的 NH<sub>x</sub> 物种和 H<sub>2</sub> 反应生成 NH<sub>3</sub> 的脱附峰大约在 523 K，吸附在



Mo<sub>2</sub>N/MgO 上的 NH<sub>x</sub> 物种和 H<sub>2</sub> 反应生成 NH<sub>3</sub> 的脱附峰大约在 700 K 左右。

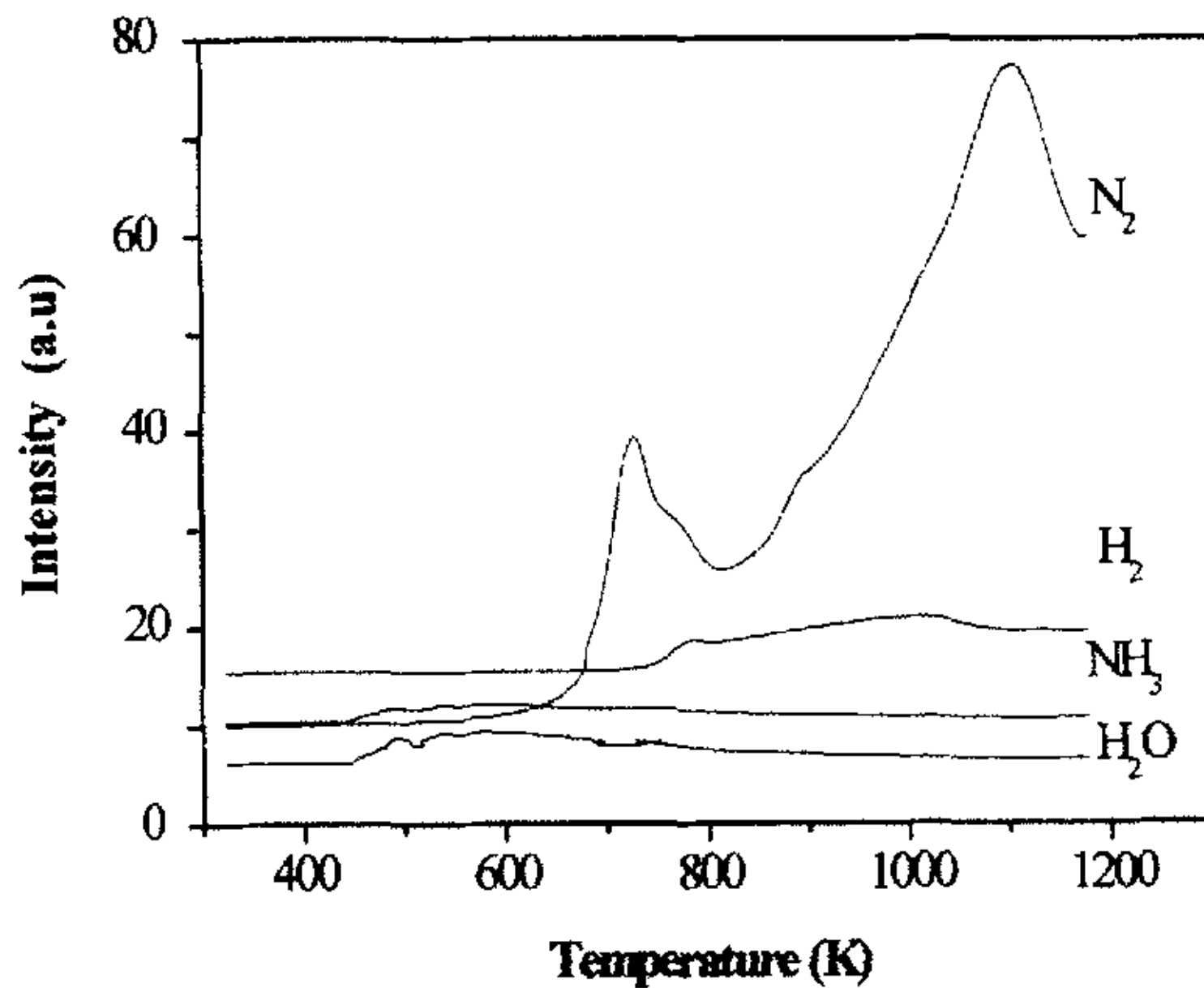


图 3-8 新鲜态氮化物催化剂的 TPD-MS 图谱。

Figure 3-8 TPD-MS profile of the freshed nitrides (FN) catalyst.

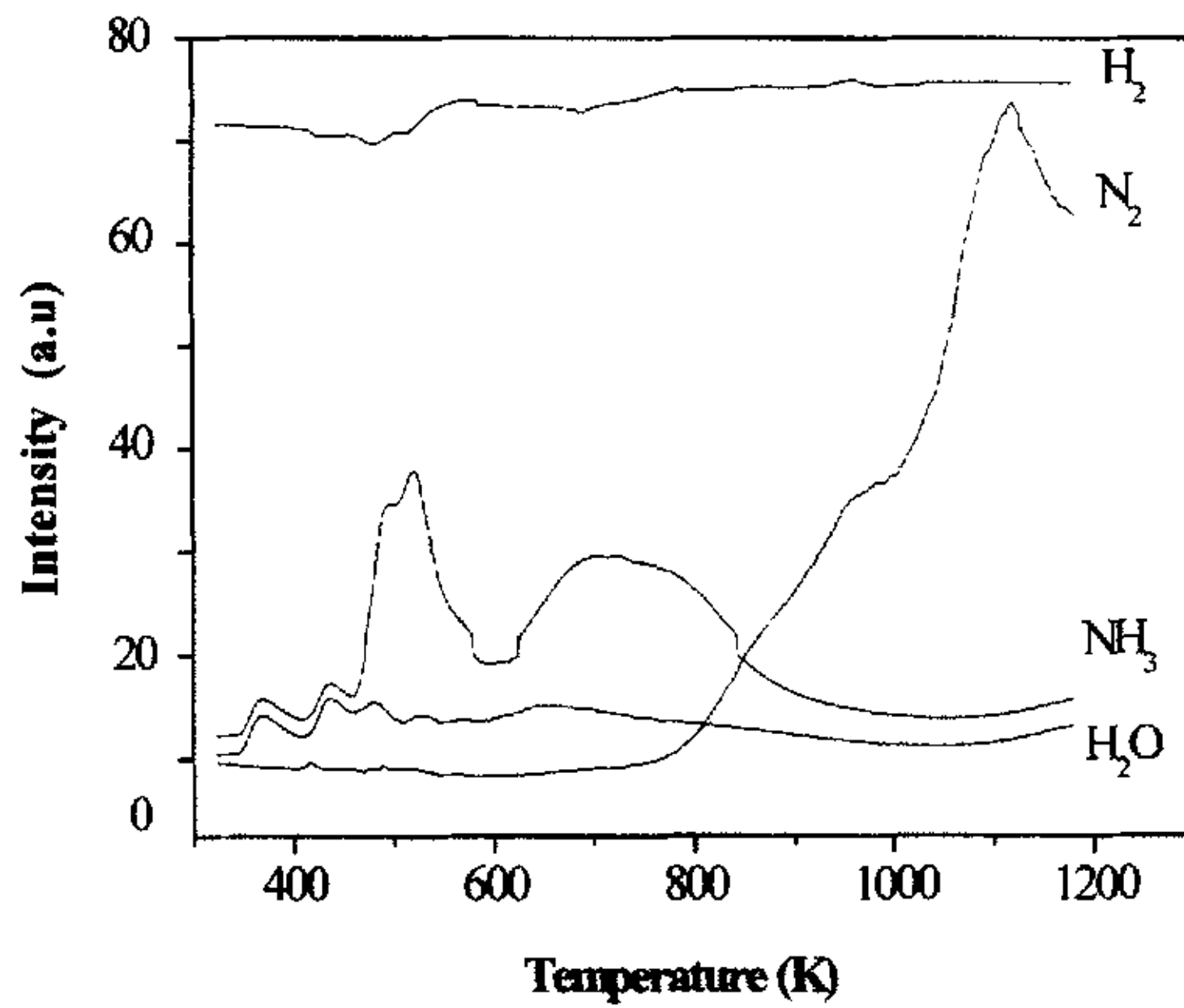


图 3-9 新鲜态氮化物催化剂的 TPSR-MS 图谱.

Figure 3-9 TPSR-MS profile of the freshed nitrides (FN) catalyst.

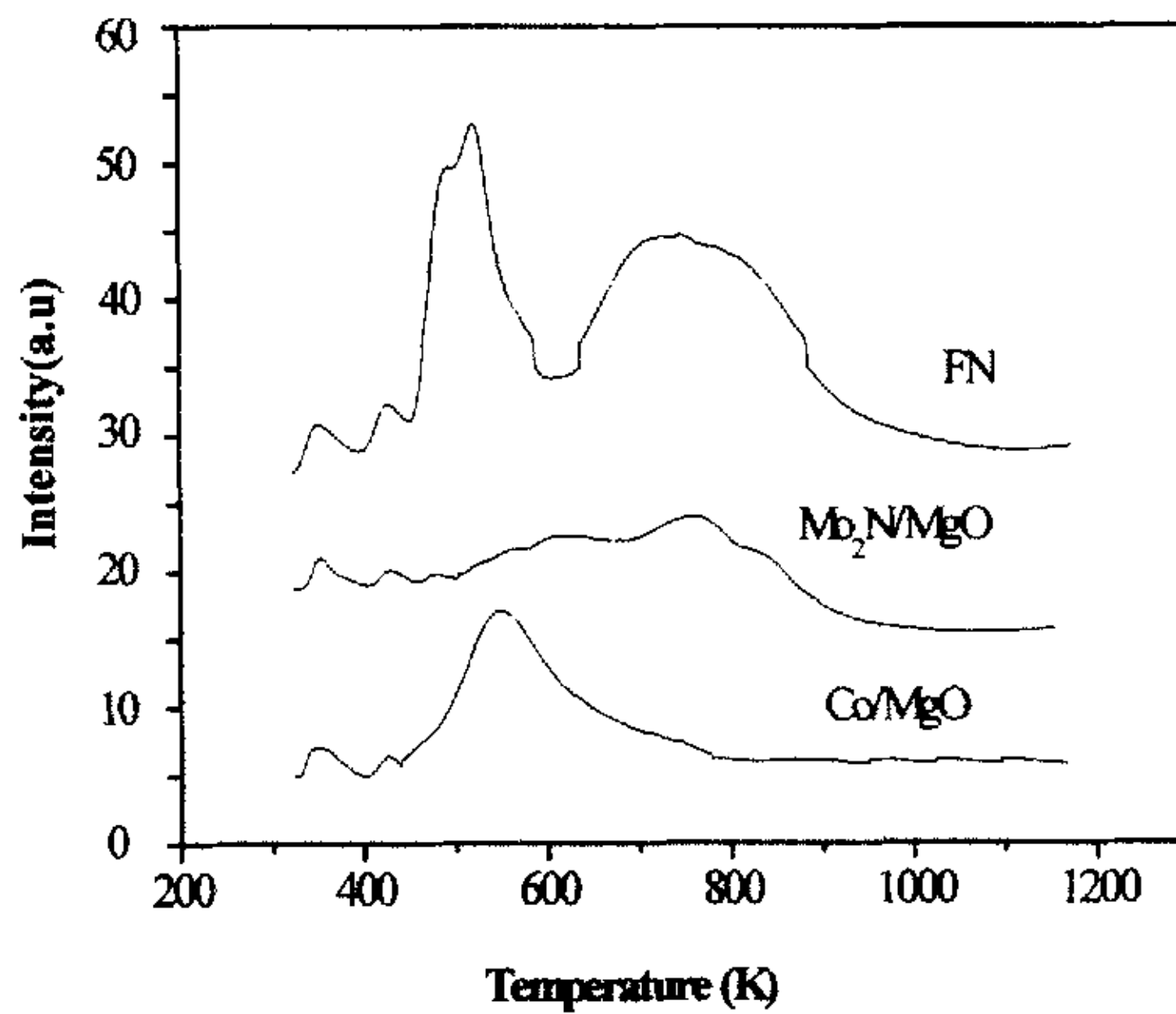


图 3-10 样品 FN、 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MgO}$  和  $\text{Co}/\text{MgO}$  上的  $\text{NH}_3$  TPSR-MS 脱附曲线.

Figure 3-10 TPSR-MS desorption curves of  $\text{NH}_3$  of FN,  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MgO}$  and  $\text{Co}/\text{MgO}$  catalysts.



因此, 523 K 的  $\text{NH}_3$  的脱附峰可以归属于吸附在 Co 位上的  $\text{NH}_x$  物种和  $\text{H}_2$  反应所生成的  $\text{NH}_3$ , 623-843 K 的宽峰可以归属为吸附在  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  上的  $\text{NH}_x$  物种和  $\text{H}_2$  反应所生成的  $\text{NH}_3$  的拟合峰。至于图 3-9 和图 3-10 中峰温和峰位置的差别可能是由于 Co/MgO 和  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MgO}$  所处的化学环境不同所造成的。而 TPD 实验中是  $\text{N}_2$  脱附, TPSR 实验中脱附的却是  $\text{NH}_3$  的原因可能是由于  $\text{NH}_3$  在低温阶段的分解服从 Temkin-Pyzhev 机理<sup>[21]</sup>, 根据此机理在  $\text{H}_2$  存在下  $\text{NH}_x$  的分解受到强烈抑制, 反应(1)不能发生, 而是发生反应(2)。对于氨分解而言  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相比 Co 和  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  更加活泼<sup>[22,23]</sup>, 所以  $\text{H}_2$  和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  上的  $\text{NH}_x$  物种反应所生成  $\text{NH}_3$  的脱附出现在更高的温度。图 3-9 中在 948 K 出现的  $\text{N}_2$  肩峰一般可归属为  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  晶相结构的转变峰( $\gamma\text{-Mo}_2\text{N} \rightarrow \beta\text{-Mo}_2\text{N}_{0.78} + 0.11 \text{N}_2$ )<sup>[24]</sup>。在 1118 K 出现的  $\text{N}_2$  峰归属为  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的晶相结构转变峰( $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N} \rightarrow \text{Co}_2\text{Mo}_3\text{N}_x$ )<sup>[25]</sup>。和图 3-8 相比图 3-9 中  $\text{N}_2$  脱附峰的温度有所提高。这些结果表明, 在  $\text{H}_2$  气氛下  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  晶相结构的转变温度向着更高的方向发展。

### 3.4.3 多次钝化还原处理对金属氮化物表面性质的影响

$\text{H}_2$ -TPSR 实验中多次钝化还原处理对氮化物样品的  $\text{NH}_3$  脱附曲线的影响如图 3-11 所示。新鲜态氮化物被钝化和再生后, 在 523 K 的  $\text{NH}_3$  脱附峰几乎消失, 同时 623-843 K 的宽峰变得更小了。并且宽峰的起始温度变高了, 这和图 3-12 中 FN 和 RN-1 样品在 TPD 实验中  $\text{N}_2$  脱附峰的变化趋势相一致。随着进一步的钝化和再生处理, 宽峰的变得更小且起始温度变得更高。当钝化还原处理次数为两次时, 宽峰变为最小且起始温度达到最高值(从 623 -843 K 到 663 -850 K)。  $\text{NH}_3$  脱附峰的强度和温度随钝化和再生处理次数的变化规律表明: 钝化和再生处理将影响双金属氮化物的表面状态和活性位, 或者 Co,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  三种晶相之间的比例关系, 其中 Co 和  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  所占的百分比降低,  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  所占的百分比提高, 这一点从  $\text{NH}_3$  的脱附曲线的变化可以得到证明。

FN, RN-1, RN-2, RN-3 和 RN-4 样品在  $\text{H}_2$ -TPSR 实验中的  $\text{N}_2$  脱附曲线如图 3-13 所示。图中可以看出肩峰的温度和强度的变化规律和图 3-11 中  $\text{NH}_3$  脱附曲线的变化规律具有一致性。这些结果证明  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  的晶相结构的转变以及其和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相之间的比例都高度依赖于钝化和再生处理。对于 RN-2 样品  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的比率被降到了最低值。因为双金属氮化物样品制备时  $\text{Co}/\text{Mo}=0.8$ ,

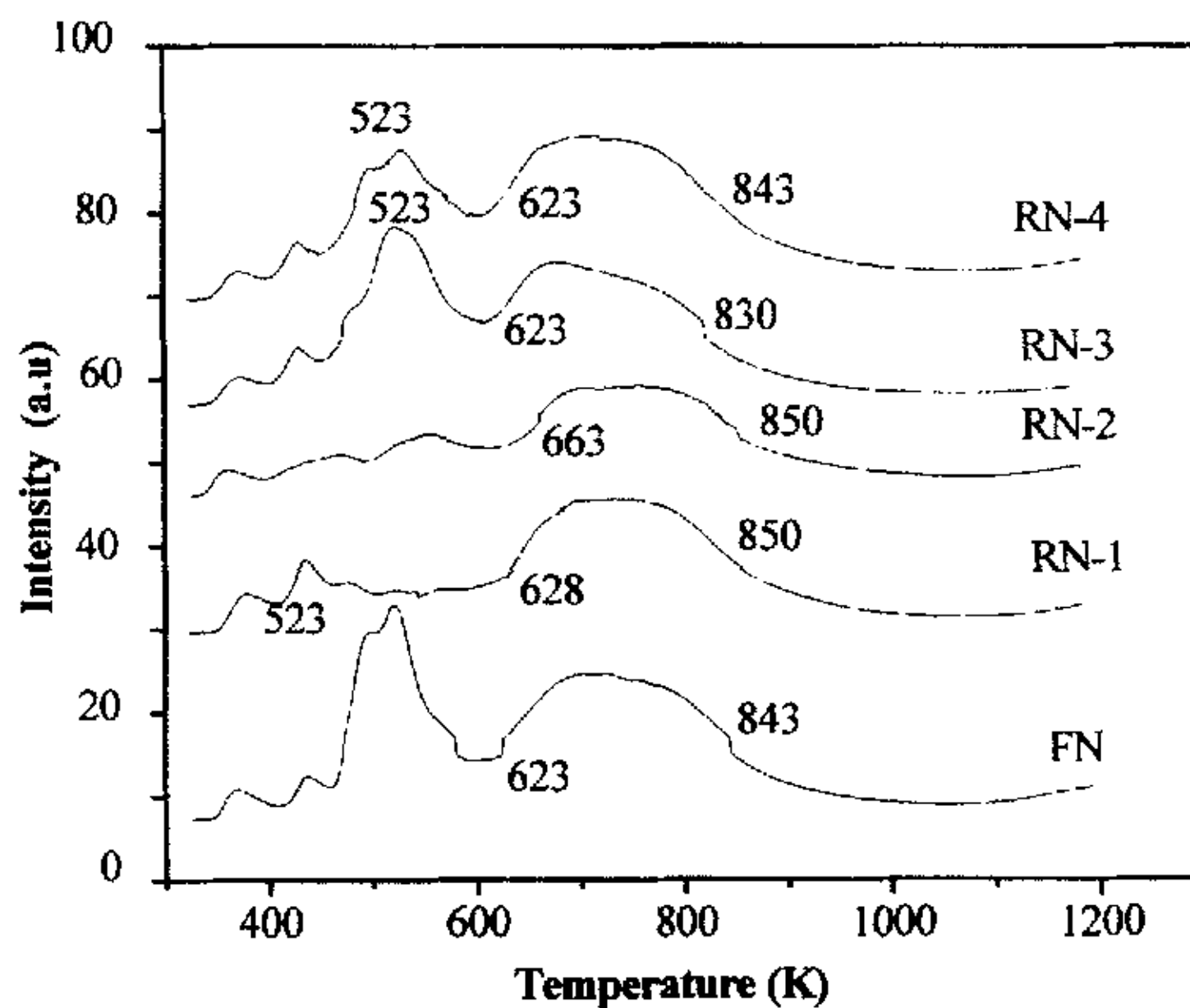


图 3-11 不同氮化物样品的  $\text{NH}_3$  TPRS-MS 脱附曲线.

Figure 3-11 TPRS-MS desorption curves of  $\text{NH}_3$  from nitrides catalysts.

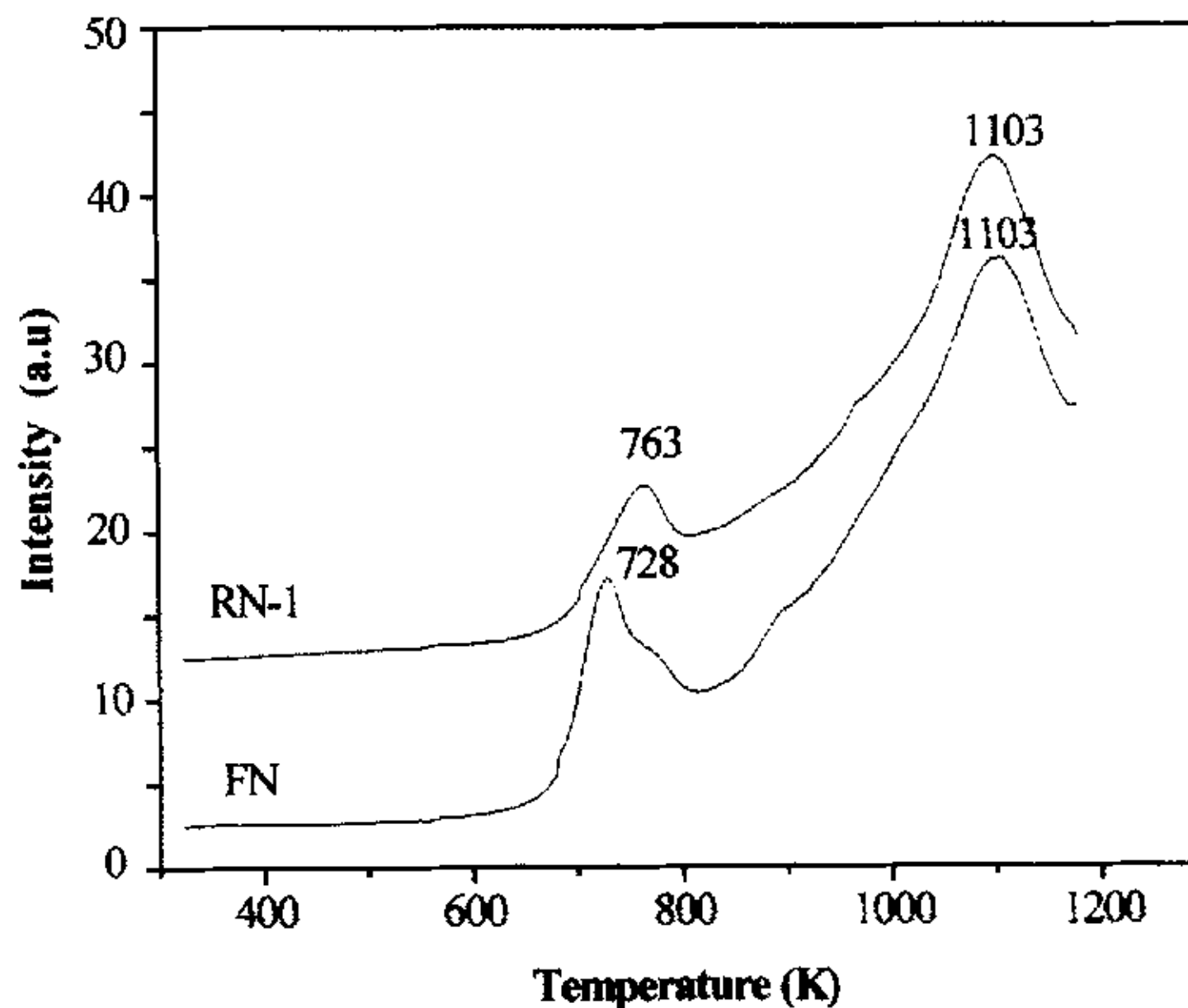


图 3-12 不同氮化物样品的  $\text{N}_2$  TPD-MS 脱附曲线.

Figure 3-12 TPD-MS desorption curves of  $\text{N}_2$  from nitrides catalysts.

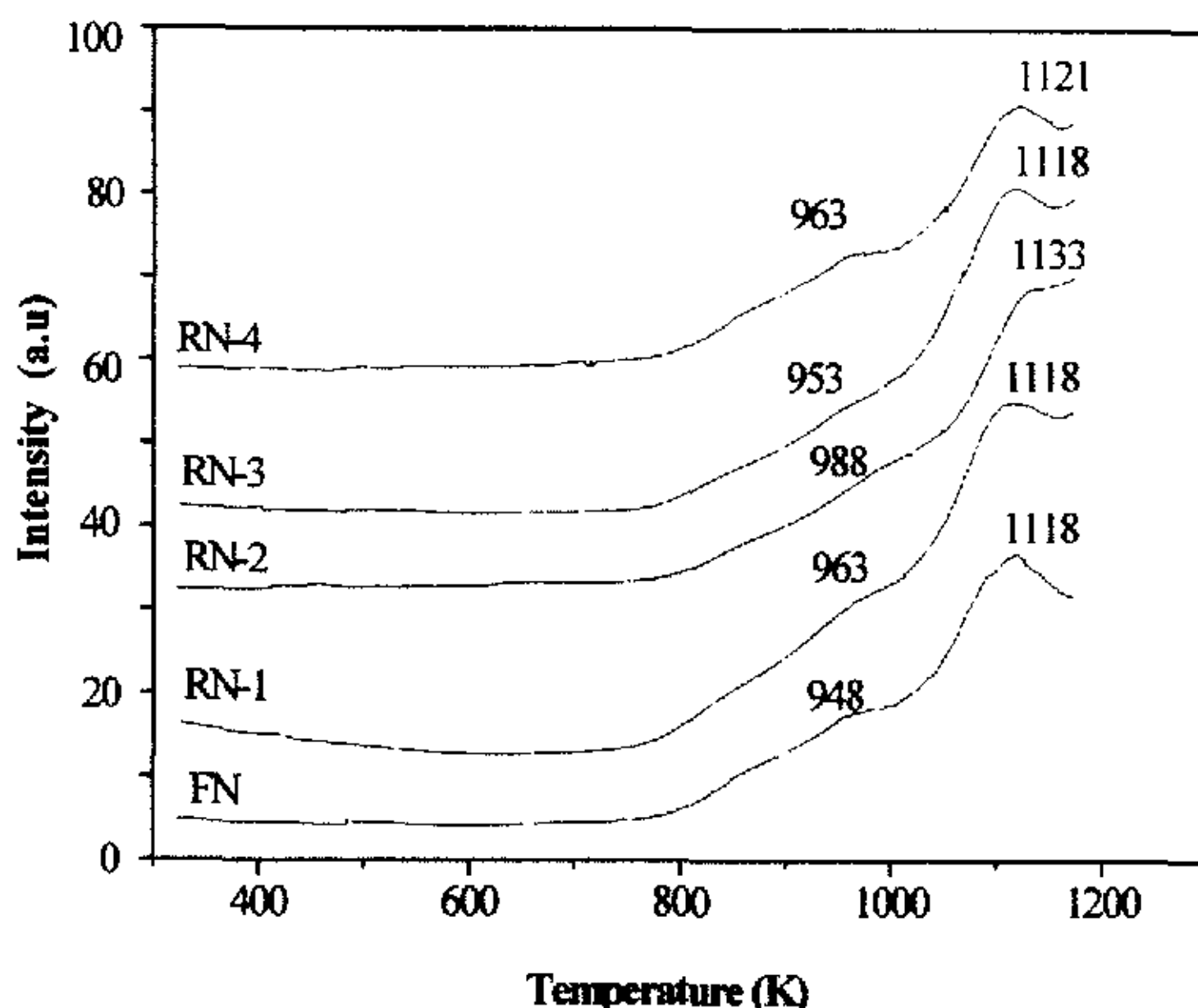
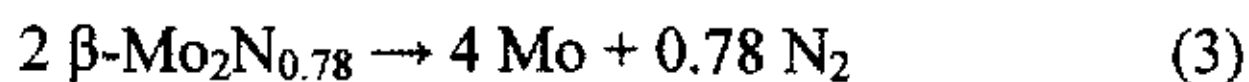


图 3-13 不同氮化物样品的  $N_2$  TPSR-MS 脱附曲线。

Figure 3-13 TPSR-MS desorption curves of  $N_2$  from nitrides catalysts.

因此不可能全部转化为  $Co_3Mo_3N$ 。新鲜态氮化物在原位钝化时将在其表面形成一层氮氧化物薄膜 ( $Co-Mo-O-N$ )<sup>[28]</sup>。这种过渡态双金属氮氧化物薄膜的形成可能有利于在用  $NH_3$  再生的过程中  $Co$  和  $Mo_2N$  相向  $Co_3Mo_3N$  的转变。从图中还可以看到, 随着钝化和再生处理次数的增加,  $Co_3Mo_3N$  的晶相转变温度从 1118 K 到 1133 K, 表明在第二次钝化和再生处理后双金属氮化物变的更加稳定了。由于在  $H_2$  气氛下  $\gamma-Mo_2N$  和  $Co_3Mo_3N$  分解为金属的温度一般都在 1173 K 以上<sup>[17, 26, 27]</sup>, 所以在本实验中没有观察到它们分解的  $N_2$  释放峰。下面列出了前面所涉及的几个反应:



结合  $NH_3$  分解活性规律可以发现:  $NH_3$  脱附峰和  $N_2$  脱附峰的变化趋势和  $NH_3$  分解活性的变化趋势相一致。这些结果表明, 钝化和再生处理将影响氮化物催化剂样品的表面状态, 活性位以及  $Co$ ,  $\gamma-Mo_2N$  和  $Co_3Mo_3N$  之间的比例关系。在第

二次钝化和再生处理后,得到了活泼,稳定的氮化物表面以及最佳的 Co,  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N 和 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N 之间比例, 它们对氨分解具有最高的活性。

### 3.5 本章小结

本章主要考察了负载型钴钼双金属氮化物催化剂的氨分解催化性能, 并采用 XRD、BET 以及 TPD-MS 和 TPSR-MS 等技术手段对其进行了表征研究, 得到如下结论:

1. 由 XRD 结果可知, 本实验采用的 NH<sub>3</sub> 程序升温氮化法完全可以制备出双金属氮化物催化剂, 且制备出的双金属氮化物中可能含有少量的 Co 和  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N。

2. 载体表面的酸碱性对其负载氮化物催化剂的氨分解活性有较大的影响, 酸性太强或碱性太强都不利于催化剂表面氨分解活性中心的形成。同时, 载体表面的孔结构也是影响负载氮化物氨分解催化性能的一个重要因素。大孔可能更有利于双金属氮化物上氨分解反应的进行。在所考察的 6 种载体中, 载体 Al(Mg)O (Al:Mg=1:3) 负载氮化物催化剂具有最高的氨分解活性, 可能是由于它特殊的表面性质和独特的孔结构对其负载氮化物表面氨分解活性相的生成更有利。

3. 尽管可以利用不同金属之间的协同效应实现双金属氮化物催化剂的氨分解活性比单金属氮化物更高的目的, 但是由于不同金属氮化物之间活性、氧化还原性能等存在着明显的区别, 双金属氮化物催化剂的浸渍顺序和金属含量的比例将是影响催化性能的重要因素。

4. 添加 K、Ba 或 Ce 金属组分后氮化物的氨分解活性没有提高, 个别甚至降低了催化活性。由此推断, 添加这些金属组分可能覆盖了 Co、Mo 双金属氮化物的活性中心, 影响了金属氮化物的暴露。提高金属组分的添加量引起催化剂活性不断下降的趋势的实验结果进一步表明添加的金属组分覆盖了金属氮化物的暴露表面是引起催化活性下降的原因。因此, 负载型金属氮化物催化剂活性中心的充分暴露是实现其高活性的一个重要途径。

5. 再生温度是影响再生催化剂活性的关键。同时, 再生气氛也是影响催化剂活性的一个重要因素。

6. 通过多次钝化再生处理对负载双金属氮化物氨分解催化活性的影响研究发现, 一些 NH<sub>x</sub> ( $x \leq 3$ ) 物种被强烈吸附在氮化物催化剂表面, 在 673 K Ar 气中吹扫不能将其除去, 它在低温区的分解服从 Temkin-Pyzhev 机理; 钝化和再生处

理显著影响了负载双金属氮化物催化剂的表面状态和活性中心组成。随着钝化再生的进行,Co相和 $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N相逐渐减少,它们通过钝化过程中生成的Co-Mo-O-N中间物种逐渐演变为Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N相,结合氨分解催化性能,可以认为在第二次再生后Co, $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N和Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N的比例达到了最佳,具有最高的氨分解催化活性。



## 参考文献

- [1] 罗延隶, 赵文忠, 张彦军. *燃料与化工*, **2000**, 31(4): 201.
- [2] Volpe L., Boudart M. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90: 4874.
- [3] Ramanathan S., Oyama S. T. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99: 16365.
- [4] Lee K. S., Abe H., Reimer J. A. *J. Catal.*, **1993**, 139: 34.
- [5] Liang C. H., Li W. Z., Wei Z. B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39: 3694.
- [6] Nagai M., Miyao T. *Catal. Lett.*, **1992**, 15: 105.
- [7] Lu C. S., Li X. N., Zhu Y. F. *Chin. Chem. Lett.*, **2004**, 15: 105.
- [8] Kojima R., Aika K. *Appl. Catal.*, **2001**, 215: 149.
- [9] Jackson S. K., Layland R. C., zur Loye H-C. *J. Alloys Comp.*, **1999**, 291: 94.
- [10] Qi X. Y., Xiong G., Yang S. W. *Chem. J. of Chinese Universities*, **1998**, 19(10): 1645.
- [11] Yang X. Y., Ren S. L., He H. J. *Molecular Catal.*, **1996**, 10(2): 88.
- [12] 王萍, 周志军等. *石油化工高等学校学报* **2003**, 16(2): 13.
- [13] Kojima R., Aika K. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, 218: 121.
- [14] Wei Z. B., Xin Q., Grange P. *J. Catal.*, **1997**, 168: 176.
- [15] Yang S. W., Li C., Xu J. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102: 6986.
- [16] Choi J. G., Brenner J. R. et al. *Catal. Today*, **1992**, 15: 201.
- [17] Lee K. S., Abe H. et al. *J. Catal.*, **1993**, 139: 34.
- [18] Oyama S. T. *Catal. Today*, **1992**, 15: 179.
- [19] Wei Z. B., Xin Q., Grange P. *Solid State Ionics.*, **1997**, 101-103: 761.
- [20] Colling C. W. *Ph. D. Dissertation, University Michigan*. **1995**.
- [21] Oyama, S. T. *J. Catal.*, **1992**, 133: 358.
- [22] Kojima R., Aika K. I. *Appl. Catal A: General*, **2001**, 215: 149.
- [23] Nagai, M., Kusagaya, T., Miyata, A., *Catal. Today*, **1998**, 43: 249.
- [24] Coilling C. W., Choi J. G., Thompson L. T. *J. Catal.*, **1996**, 160: 35.
- [25] Li Y., Zhang Y., Raval R. *Catal. Lett.*, **1997**, 48: 239.
- [26] Nagai M., Goto Y., Uchino O. *Catal. Today*, **1998**, 45: 335.
- [27] Nagai M., Kusagaya T., Miyata A. *J. Catal.*, **2000**, 191: 28.

## 第四章 负载型过渡双金属氮化物噻吩 HDS 催化性能研究

随着社会的发展,人们对环境保护的要求越来越高,各国不得不对燃料油产品的质量,特别是硫含量严格限制。这些清洁燃料的生产都与加氢脱硫技术的发展密切相关。当前,汽油和柴油的加氢脱硫(HDS)技术正在向着生产超低硫清洁燃料方向发展。

长期以来,工业上实际应用的加氢脱硫催化剂大多数是以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体,个别也见以  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  为载体,以  $\text{MoO}_3$  或  $\text{WO}_3$  为主要活性组分,添加  $\text{CoO}$  或  $\text{NiO}$  为助剂的多组分硫化态催化剂<sup>[1]</sup>。但是当前的这些硫化态催化剂在脱硫深度、稳定性等方面表现并不尽如人意,尤其是对于一些难以脱除的硫组分,如二苯并噻吩等其脱硫效果较差。并且硫化态催化剂在制备过程中包含一个硫化过程,不可避免的,该过程所排放的硫对环境造成了污染。硫化态催化剂已经不能满足日益严格的环境法规的要求。在当前的技术水平下,改进的办法包括:提高传统催化剂的使用量,减少日产值和增加氢气的消耗量等。但是值得注意的一点就是,所用的这些改进都将使成本提高。一个理想的解决方法就是采用新型的多功能催化剂来代替当前反应器中正在使用的传统催化剂。

1990年,Markel等<sup>[2]</sup>首次将  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  应用于催化 HDS,发现其具有很高的催化活性。近年来,为探索该类氮化物材料作为 HDS 催化剂在工业上应用的可能性,许多研究者对  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  的制备方法<sup>[3-5]</sup>、表面性质<sup>[6-7]</sup>、催化性能<sup>[5-8]</sup>等进行了深入的研究,并开展了氮化物催化剂负载化研究<sup>[9-11]</sup>,还通过添加各种助剂的方法以进一步改善催化剂的性能<sup>[12-15]</sup>。过渡金属氮化物作为一种新型的加氢催化剂具有许多不可替代的优点,它活性稳定,具有较高的断裂 C-S 键, C-N 键选择性,特别是对于难以脱除的硫化物和氮化物就越显其优越性。另外,过渡金属氮化物在制备过程中省去了硫化态催化剂的硫化步骤,避免了对环境造成污染,具有环境友好性。

本章通过  $\text{NH}_3$  的程序升温氮化法制备了一系列  $\text{MgO}$  负载的钴钼双金属氮化物,初步考察了载体、钴钼比例和反应时间对其催化噻吩 HDS 反应活性的影响,采用 TEM-EDS 表征探讨了多次钝化再生处理对再生态和钝化态氮化物噻吩 HDS 催化活性的影响。

#### 4.1 过渡金属氮化物催化剂的噻吩 HDS 催化活性

为了考察负载型过渡双金属氮化物催化剂在噻吩 HDS 反应中的催化活性, 本实验在相同的实验条件下(反应温度 633 K, 反应稳定 2 h 后测其活性)测试了空白, 氧化镁负载钴钼氧化物前驱体以及氧化镁负载钴钼氮化物条件下的噻吩 HDS 活性。所有实验都在原位条件下进行, 实验结果如图 4-1 所示。

从图中可以看出, 在 633 K 温度下空白实验时噻吩的热裂解速率非常小, 要远远低于钴钼氧化物前驱体和钴钼双金属氮化物的脱硫速率。同时, 负载双金属氮化物的脱硫速率又高于其相应氧化物前驱体的脱硫速率。表明, 负载型双金属氮化物催化剂具有较高的 HDS 催化活性。在相近的实验条件下, Keith R 于 693 K 的反应温度下测得相近 Mo 负载量的  $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的噻吩 HDS 反应速率为  $298 \text{ nmol} \cdot \text{Th} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>[16]</sup>, 低于本实验所制得的催化剂。而氧化物前驱体也具有较高的脱硫活性的原因可能是在 HDS 反应过程中, 产物  $\text{H}_2\text{S}$  中的 S 元素取代了钴钼氧化物表面的部分 O, 使氧化物被部分硫化在氧化物表面形成了硫化物或硫氧化物。而硫化钴钼本身就是一种工业上广泛应用的噻吩 HDS 催化剂<sup>[5,6]</sup>。

#### 4.2 载体对双金属氮化物噻吩 HDS 催化性能的影响

在石油加氢精制反应中, 负载型氮化物作为噻吩 HDS 催化剂, 其性能比相应的负载型硫化物更优越<sup>[1,16,17]</sup>。因此在 HDS 反应中使用负载型金属氮化物已是研究氮化物催化体系的重要方向之一。负载型氮化物可以通过负载氧化物前体再通过程序升温氮化方法得到, 使用载体可以使活性组分得到更好的利用以及更好地控制表面积和孔尺寸分布, 这种化合物更适用于工业应用。

本实验考察了  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgAlO}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3)$  四种载体负载的双金属氮化物的 HDS 活性。实验反应温度 633 K, 反应稳定 2 h 后在原位测其 HDS 活性。实验结果如图 4-2 所示。从图中可以看出, 不同载体负载钴钼双金属氮化物的 HDS 活性顺序为:  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{SiO}_2 < \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO} < \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgAlO}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3)$  和相应的氨分解活性顺序并不一致。由于不同载体负载的金属氮化物催化剂其比表面积、孔结构和分布以及表面活性位状态、酸碱性等许多影响催化剂活性的性质有较大的差异, 氨分解活性顺序与噻吩 HDS 活性顺序的差异说明氨分解反应和噻吩 HDS 反应对负载型氮化物催化剂表面性质的要求不同。因此评价过渡金属氮化物催化剂在涉氢反应中的催化活性并不能以

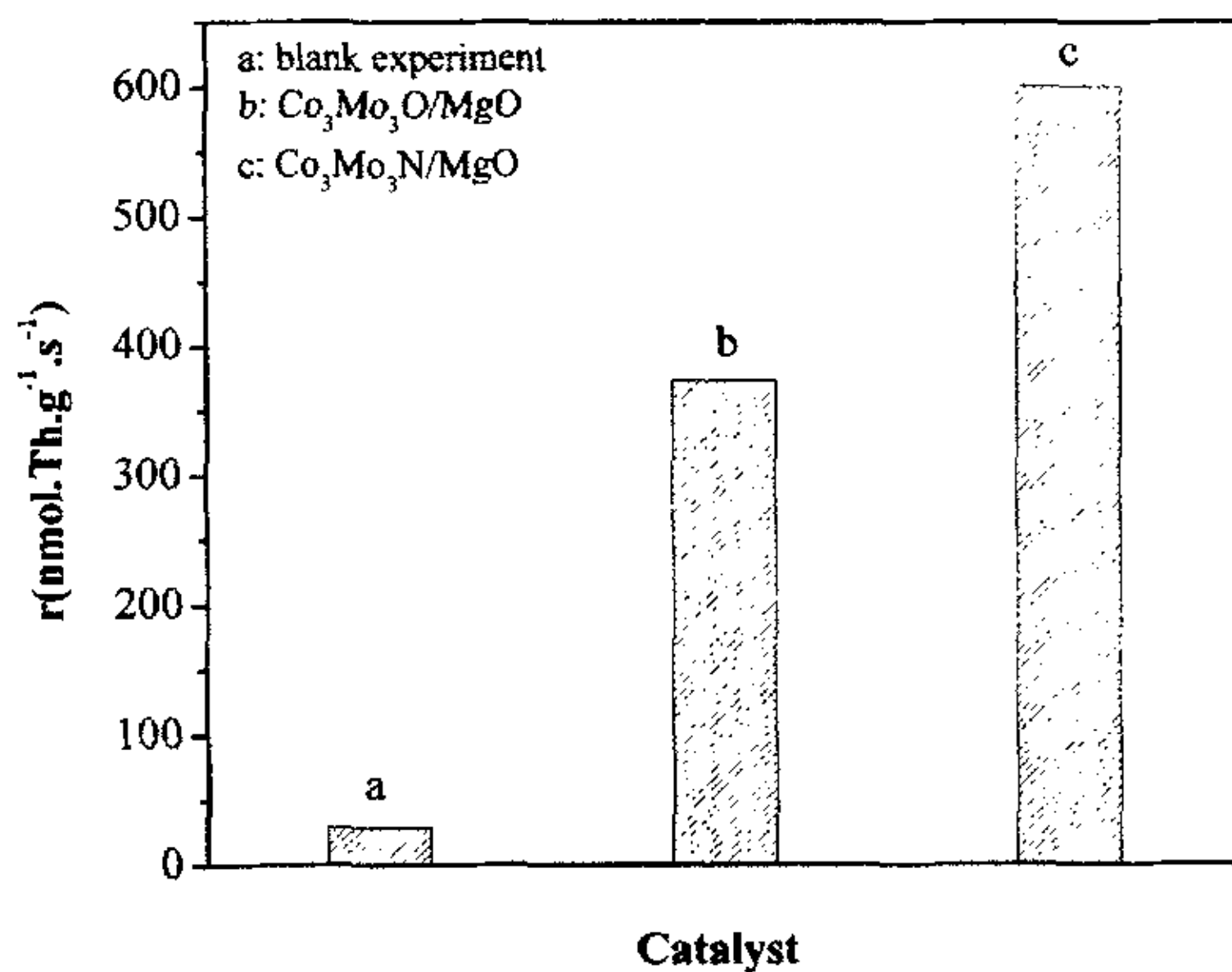


图 4-1 空白实验、Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>O/MgO 和 Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N/MgO 间的噻吩 HDS 活性比较.

Figure 4-1 Comparison of HDS catalytic activity among blank experiment, Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>O/MgO and Co<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N/MgO catalysts.

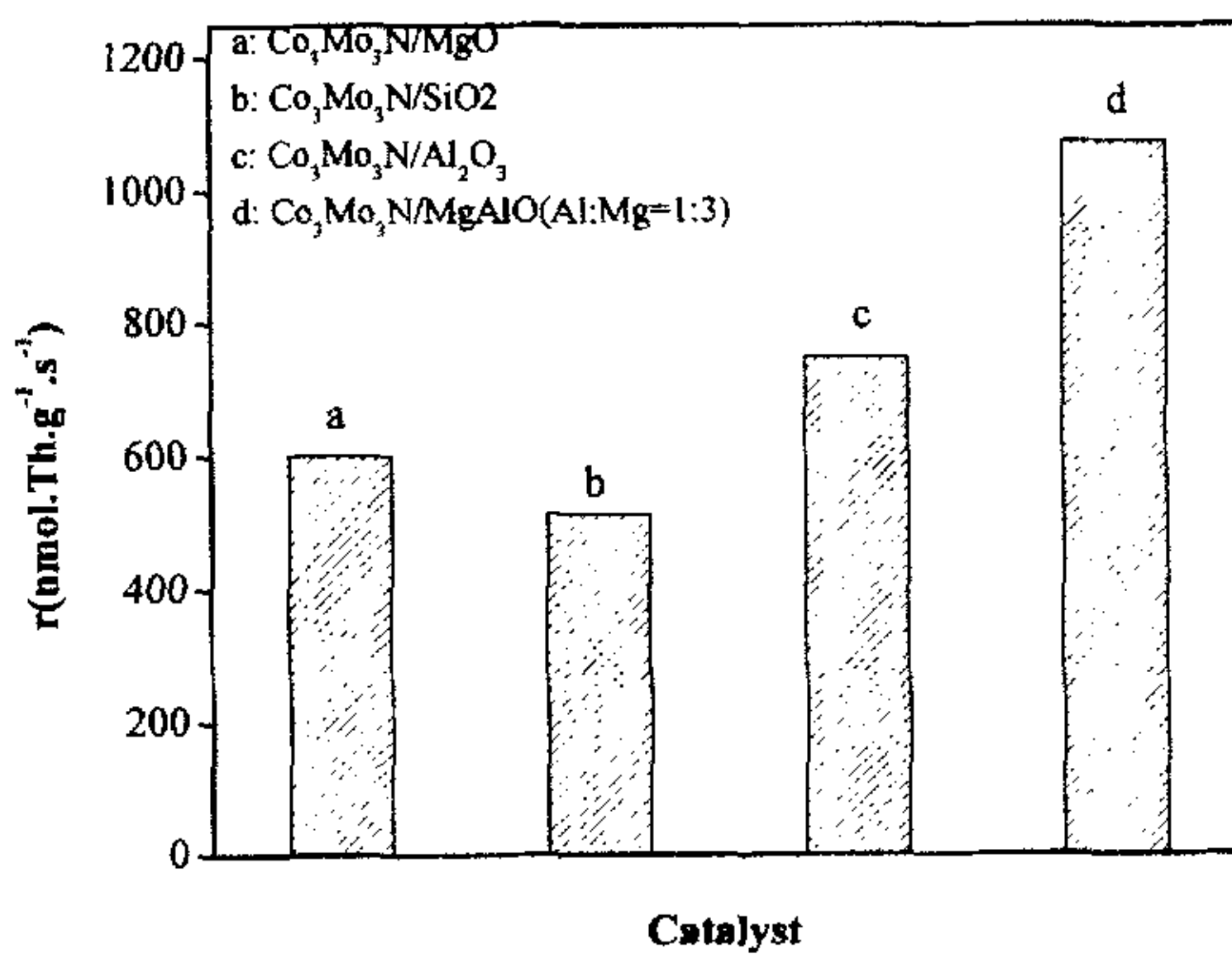


图 4-2 载体对氮化物催化噻吩 HDS 反应活性的影响.

Figure 4-2 Effect of supports on HDS catalytic activity of bimetallic nitrides.

简单的一个反应来衡量。另外,从图 4-2 中也可以看出,以自制的镁铝复合氧化物  $MgAlO(Al:Mg=1:3)$  为载体的钴钼双金属氮化物对于氨分解反应和噻吩 HDS 反应都具有最好的催化活性。这主要是由于镁铝复合氧化物自身具有独特的物化性质:独特的孔结构,适宜的酸碱性等。

### 4.3 钴钼比例对双金属氮化物噻吩 HDS 催化性能的影响

钴是硫化钼基加氢催化剂的助剂,钴的加入会大大提高硫化钼催化剂的 HDS 性能。在氮化钼催化剂中引入第二金属,提高氮化钼催化剂的稳定性和催化活性,也就在人们的期望之中。对于氨分解反应而言,当  $Co:Mo=0.8$  时钴钼双金属氮化物具有最高的氨分解活性<sup>[18]</sup>。但是,对于噻吩 HDS 反应是否具有同样的规律呢?为此本节实验考察了不同钴钼比例的双金属氮化物的噻吩 HDS 催化活性。实验结果如图 4-3 所示,由图可以看出:当钴加入量较少时,随着钴加入量的增加,氮化物的噻吩 HDS 活性随之提高,当  $Co:Mo=0.8$  时其活性达到了最高值,然后再提高钴的添加量活性反而开始下降。前人在硫化钴钼催化剂的研究中,有两种观点解释钴的协同效应<sup>[19]</sup>。一种观点是以 Delmon 为代表的氢溢流理论,认为钴活化氢的能力较强,但吸附氢的能力较弱,氢在钴的活化中心活化后会溢流到钼的活性位上,溢流氢提高了催化剂的活性。另一种观点是以 Topsoe 为代表

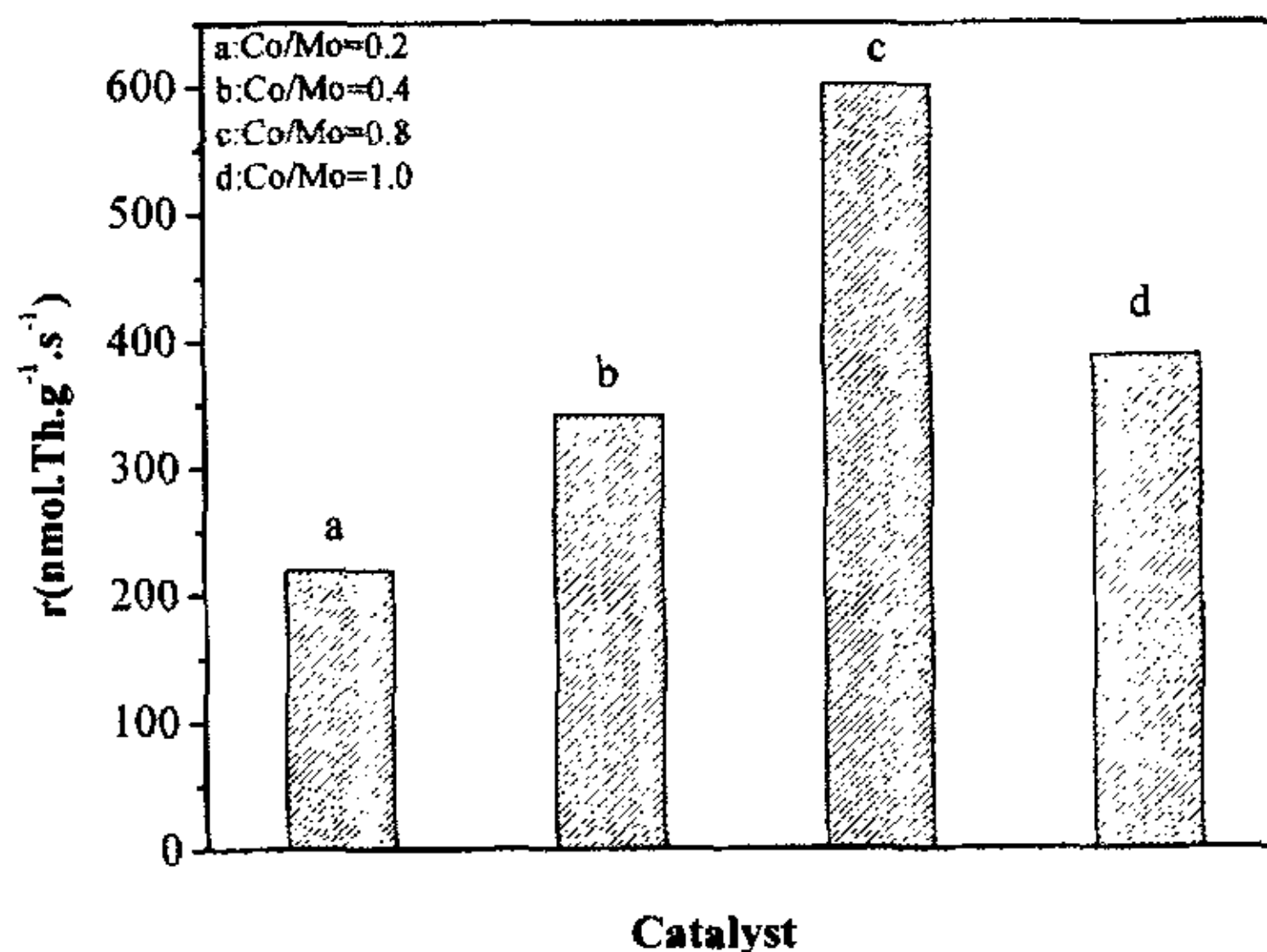


图 4-3 钴钼比例对双金属氮化物催化噻吩 HDS 反应活性的影响。

Figure 4-3 Effect of the ratio of Co to Mo on HDS catalytic activity of nitrides.



的“CoMoS”催化活性相理论，认为 Co 和 Mo 在硫化后形成新相，这种新相有高的加氢脱硫性能。关于氮化钴钼中钴的协同作用很少有文献报道。Hada 等人<sup>[20]</sup>认为氮化钴钼催化剂的高活性可能与  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  新相的形成有关。但是，当钴的含量过高时，氮化物活性略又有所降低，考虑到高的钴含量会使氮化钴钼催化剂的比表面积减小，而小的比表面积会降低氮化钴钼催化剂的 HDS 性能。氮化钴钼催化剂中钴的助剂作用是两方面因素共同作用的结果。但是，本实验中当 Co:Mo=1.0 时其噻吩 HDS 活性反而低于 Co:Mo=0.8 时的活性，表明负载双金属氮化物催化剂的噻吩 HDS 活性相并不是完全的  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相，一些其它钴钼相的适量存在可能使其具有更高的 HDS 催化活性。

#### 4.4 多次钝化再生处理对双金属氮化物噻吩 HDS 催化性能的影响

钝化和再生处理对氮化物催化剂噻吩 HDS 反应活性的影响，前人已经做了一些研究，但是这些研究都是在钝化和再生一次的基础上开展。多次钝化和再生处理对负载型过渡双金属氮化物噻吩 HDS 活性的影响还没有人进行过该方面的研究。并且关于新鲜态、钝化态还是再生态氮化物催化剂哪一个具有更好 HDS 活性，学术界还没有取得一致的观点。该方面研究的开展有助于进一步认识过渡金属氮化物催化剂活性相的组成及其催化作用机理，为其工业化打下坚实的理论基础。

本文 3-4 节研究了多次钝化和再生处理对负载过渡双金属氮化物催化剂氨分解催化活性的影响。结果发现，随着钝化再生处理次数的增加，氮化物催化剂的氨分解活性逐渐提高，在第二次钝化和再生处理后其氨分解活性达到了最高值。其氨分解活性的提高主要是源于氮化物催化剂的表面组成和性质在钝化再生处理后发生了变化。为了考察对于噻吩 HDS 反应是否也存在同样的规律，本节实验首先测试了多次钝化和再生处理后，再生态氮化物催化剂的噻吩 HDS 活性。实验结果如图 4-4，反应温度 633 K，反应稳定 2 h 后测试活性。从图 4-4 中可以看出，多次钝化和再生处理后再生态氮化物催化剂的噻吩加氢脱硫反应速率一直下降。由于本实验中的 HDS 活性测试是按下面的程序进行的：新鲜态氮化物催化剂制备完成后测试其 HDS 反应速率，然后经过钝化再生处理后测试再生态样品的 HDS 反应速率，依次反复进行。因此考虑到 HDS 反应过程是否会对氮化物表面产生影响，引起表面状态改变，从而导致钝化和再生处理后催化活性下降。

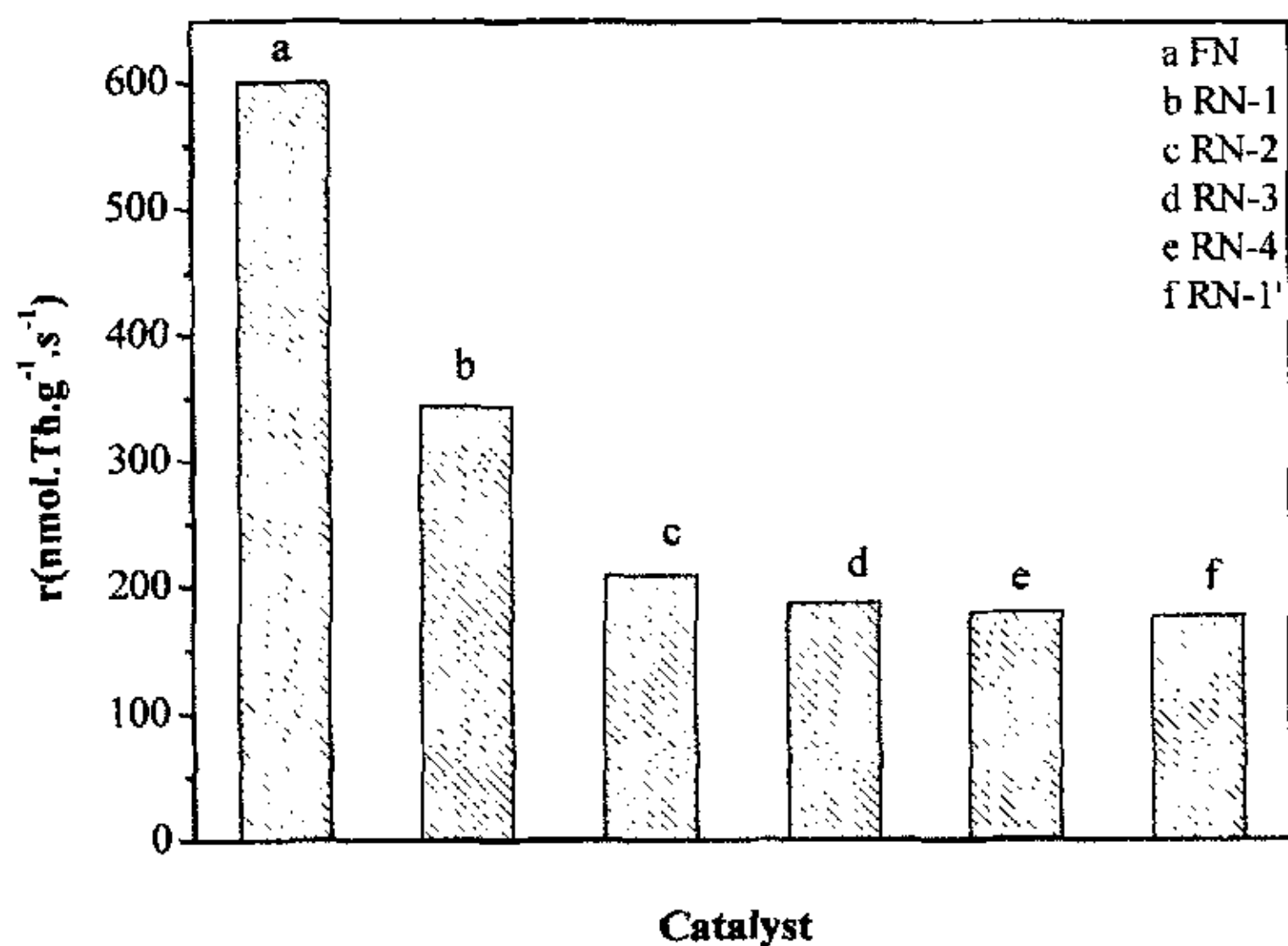


图 4-4 多次钝化再生处理对再生态氮化物催化噻吩 HDS 活性的影响.

Figure 4-4 Effect of multi-treatments of passivation and regeneration on HDS activity of regeneration nitrides.

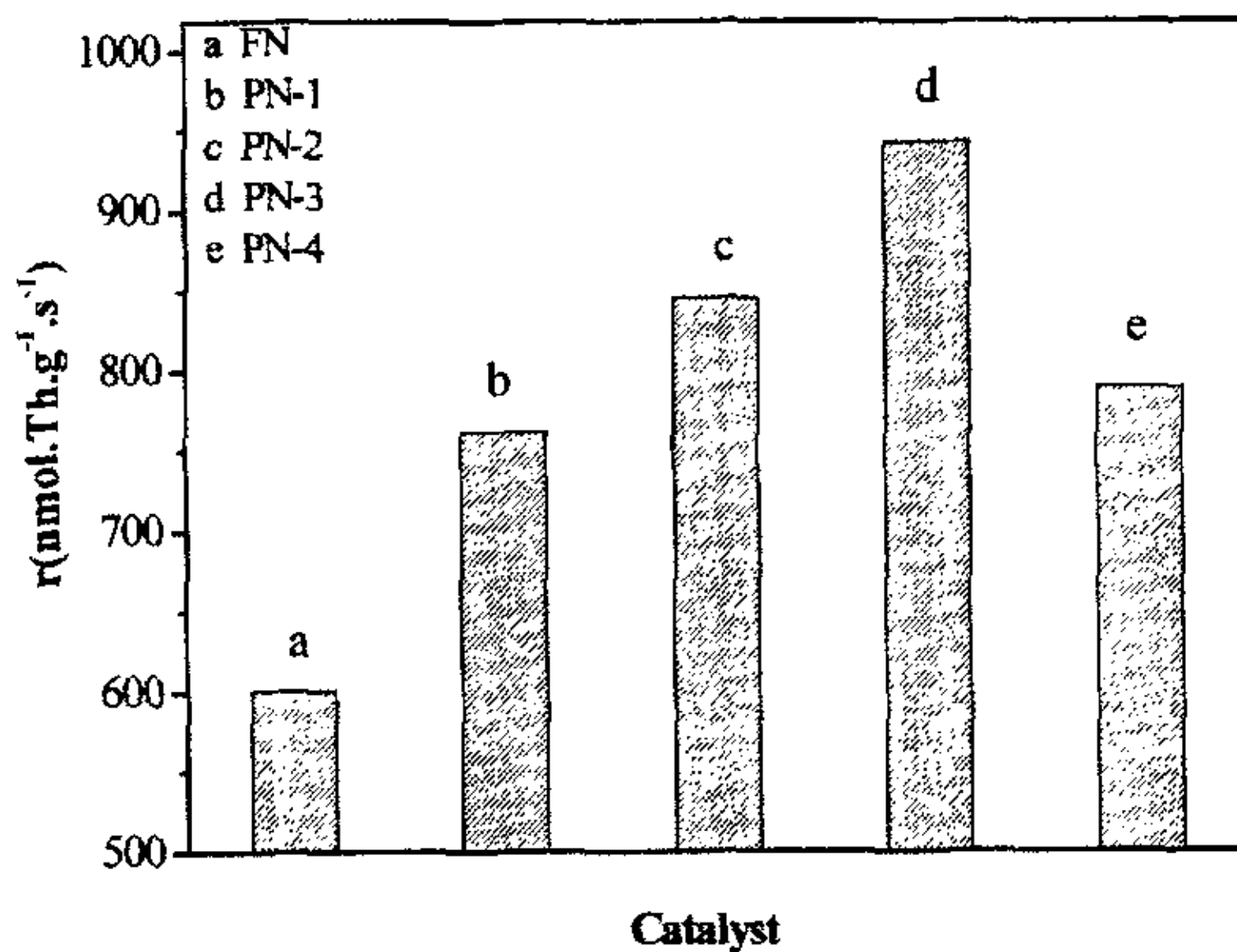


图 4-5 多次钝化再生处理对钝化态氮化物催化噻吩 HDS 反应活性的影响.

Figure 4-5 Effect of multi-treatments of passivation and regeneration on HDS activity of passivated nitrides.

因此作者直接制备了钝化再生处理一次后的氮化物催化剂样品 (RN-1') 并测试其 HDS 活性。结果发现 HDS 反应速率并没有提高。这些实验结果证明, 对于再生态氮化物催化剂样品而言, 钝化和再生处理并不能提高其噻吩 HDS 催化活性, 钝化和再生处理引起了氮化物表面状态的变化, 但这些变化对于再生态氮化物样品而言可能并不利于催化剂上面噻吩 HDS 反应的进行。

有文献报道<sup>[21,22,23]</sup>, 认为钝化态氮化物催化剂具有更高的噻吩 HDS 催化活性。为此, 本实验测试了多次钝化再生处理对钝化态氮化物催化剂噻吩 HDS 催化活性的影响, 实验结果如图 4-5 所示, 催化剂样品都是直接制备处理完成后再测其活性。由图中可以看出, 随着钝化再生处理的进行, 噻吩 HDS 反应速率逐渐提高, 再生处理两次, 即第三次钝化处理后噻吩 HDS 反应速率达到了最大值, 再经过钝化再生处理, HDS 反应速率又开始下降。钝化态氮化物样品催化噻吩 HDS 反应活性较高的原因可能是: 1) 由于钝化处理在氮化物表面形成了一薄层氮氧化物, 在噻吩 HDS 反应过程中, 解离的氢原子和表面氧结合形成-OH, 增加了氮化物催化剂表面的酸性, 提高了其 HDS 性能<sup>[24]</sup>。2) HDS 反应产物  $H_2S$  更容易取代钝化层中的氧原子而在氮化物表面形成高度分散的硫氮化物, 而其对 HDS 具有高的催化活性, 或是 S 元素的渗入引起了活性中心状态的变化。3) 多次钝化再生处理改变了负载双金属氮化物催化剂的表面组成和结构, 使上面两步反应更容易发生。

#### 4.5 反应条件对双金属氮化物 HDS 催化性能的影响

在对钝化态氮化物催化剂样品噻吩 HDS 反应性能研究时发现, 在 633 K 的反应温度下, 随着反应时间的延长, 钝化态氮化物样品的噻吩 HDS 活性不断增加。因此, 本节实验考察了反应时间对新鲜态氮化物样品以及多次钝化和再生后钝化态氮化物样品噻吩 HDS 催化活性的影响, 实验结果如图 4-6 所示。可以看出, 各个样品的起始活性相差不大; 对于新鲜态氮化物样品, 噻吩 HDS 反应速率随反应时间的延长而提高, 在 10 h 后反应速率趋于稳定; 随着钝化再生次数的增加, 噻吩 HDS 反应速率随反应时间提高的速率逐渐加快, 反应达到稳定的时间也逐渐缩短。再生处理两次, 即第三次钝化处理后, 该氮化物样品 (PN-3) 在反应 4 h 后即达到稳定状态, 并且其噻吩 HDS 反应速率远远高于新鲜态氮化物样品。作者推测, 噻吩 HDS 反应速率随时间的增加可能是由于在 HDS 反应过

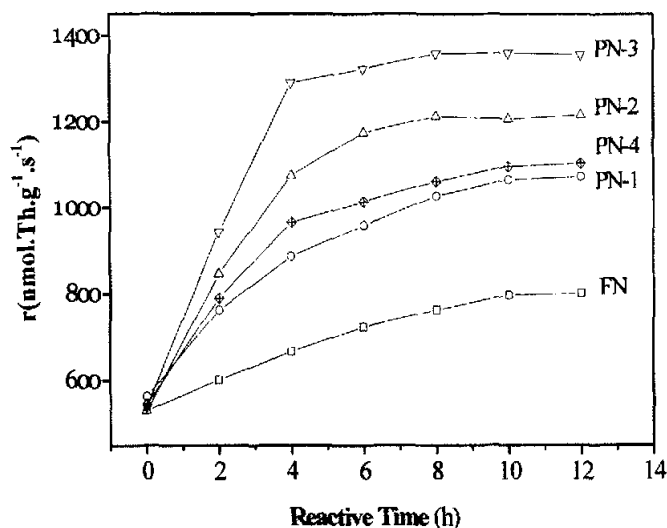


图 4-6 反应时间对新鲜态和钝化态氮化物催化噻吩 HDS 反应活性的影响。

Figure 4-6 Effect of reactive time on HDS activity of freshed and passivated nitrides.

程中，解离的 H 原子和钝化层中的 O 结合生成-OH，以及产物 H<sub>2</sub>S 中的 S 取代钝化层中的 O 两步反应不能即可发生，需要一定的时间来进行反应。经过钝化和再生处理后钝化态氮化物样品 HDS 反应速率随时间增长加快，可能是由于钝化和再生处理改变了负载双金属氮化物催化剂表面组成以及活性位的状态，这些改变有利于上面两步反应的发生。

#### 4.6 TEM-EDS 表征

图 4-7 是以 MgO 为载体的系列样品的 TEM 图：A(氧化物前驱体)、B(FN)、C (PN-1)、D (PN-1 反应后)、E (PN-2)、F (PN-2 反应后)。图 4-8 是与 TEM 图相对应的 EDS 图。EDS 图中 C 和 Cu 两种元素的信号峰是由于 EDS 测试时是将样品放置在碳膜和铜网上面进行的。为了辨别载体与活性组分，作者选取图 4-7 中样品 C 做其高分辨 TEM 图，如图 4-9 所示，图中浅色的(1)区域可以看到明显得晶列分布，经过测量计算发现其晶列间距为 0.208 nm，与 MgO 的 XRD 表征所得晶列间距数据 0.211 nm 非常接近，表明其为 MgO 载体。图中深色的(2)区域没有观察到明显得晶列形状，另外，由于原子序数较高的元素在 TEM 图中颜色较深，而且活性组分的量要远远少于载体的量，因此 TEM 图中大量的灰白

色棉絮状物为载体 MgO, 黑色区域表示钴钼金属氧化物(图 A 中)和氮化物(图 B-F 中), 可以看出其较好的附着在 MgO 载体上。从 6 张 TEM 图中可以发现黑色区域主要分为两种情况, 1) 单个大颗粒及大颗粒团聚体, 2) 分散的小颗粒。结合 EDS 分析结果发现在单个大颗粒及大颗粒团聚体处金属钴钼比在 1.0 左右 (a:1.03, c:0.92, e:0.90, g:1.08, i:0.97, k:1.02), 小颗粒区域金属钴钼比在 0.3 左右 (b:0.38, d:0.30, f:0.32, h:0.34, j:0.30, l:0.28)。

对于样品 A, 根据作者 XRD 实验结果及文献报导钴钼双金属氧化物主要成分为  $\text{CoMoO}_4$  和  $\text{MoO}_3$ , 且前者的量和晶粒大小都大于后者<sup>[25]</sup>, 因此样品 A 的 TEM 图中大颗粒区域主要由  $\text{CoMoO}_4$  组成, 小颗粒区域主要由  $\text{MoO}_3$  和少量  $\text{CoO}$  组成。将样品 B 和 A 的 TEM 图结合考察发现, 颗粒大小、形状及分散情况没有明显变化, 从 EDS 结果发现与样品 A 相比 B 中 O 元素的含量明显减少, O 与 Mg 的比例接近 1.0, 说明钴钼氧化物中的 O 已经被 N 元素所取代。由于程序升温氮化是一个局部规整反应, 因此颗粒形貌上没有明显变化, 氮化后由  $\text{CoMoO}_4$  生成  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ , 由  $\text{MoO}_3$  生成  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{CoO}$  可能变为金属 Co。由于 EDS 的检测器对 N 元素的特征 X 射线不敏感, 当样品中 N 元素含量相对较少时在 EDS 分析中很难检测到 N 信号。因此样品 B 的 TEM 图中大颗粒区域主要由  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  组成, 小颗粒区域主要由  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和少量的 Co 组成, 这和 Kenichiro Hada<sup>[26]</sup>的研究结果相一致。样品 C 是由样品 B 直接钝化而得, 钝化反应是一个缓慢的氧化反应, 它只在氮化物的表面进行, 而不改变其深层结构, 因此样品 C 的 TEM 图与 B 相比, 颗粒大小、形状及分散情况没有明显变化。样品 D 是由样品 C 经过噻吩 HDS 反应后而得, 从其 TEM 图中可以发现大颗粒区域没有明显变化, 而在小颗粒  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和 Co 周围出现了大颗粒, 即在 HDS 反应过程中  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和 Co 部分转变生成了  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相。另外在样品 D 的 EDS 分析中发现了 S 元素的存在, 这就进一步证明了作者前面的推测: 在 HDS 反应过程中  $\text{H}_2\text{S}$  中的 S 逐渐取代钝化层中的 O 而在氮化物表面形成了一薄层具有高 HDS 活性的硫氮化物。从样品 E 和样品 F 的 TEM 图中可以发现与前面样品相比它们的大颗粒区域的分布明显变得更均匀、分散。另外发现了和样品 D 同样的现象: 大颗粒区域没有明显变化, 而在小颗粒  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和 Co 周围出现了大颗粒; 样品 F 的 EDS 分析中同样发现了 S 元素的存在。这些结果表明: 钝化和再生反应都是在催化剂的表面进行, 并不改变其深层结构; 钝化-再生-钝化循环处理可以减少氮化物  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  在载体

上的聚积,使其分布更加均匀,从而提高其噻吩 HDS 催化活性;钝化后再生处理以及加氢脱硫反应环境都有利于  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和 Co 向  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相转变。另外,前面推测在噻吩 HDS 反应过程中钝化态氮化物表面-OH 的形成提高了 HDS 活性,但是在 EDS 测试中没有发现 H 元素的存在,该方面还需要进一步研究。

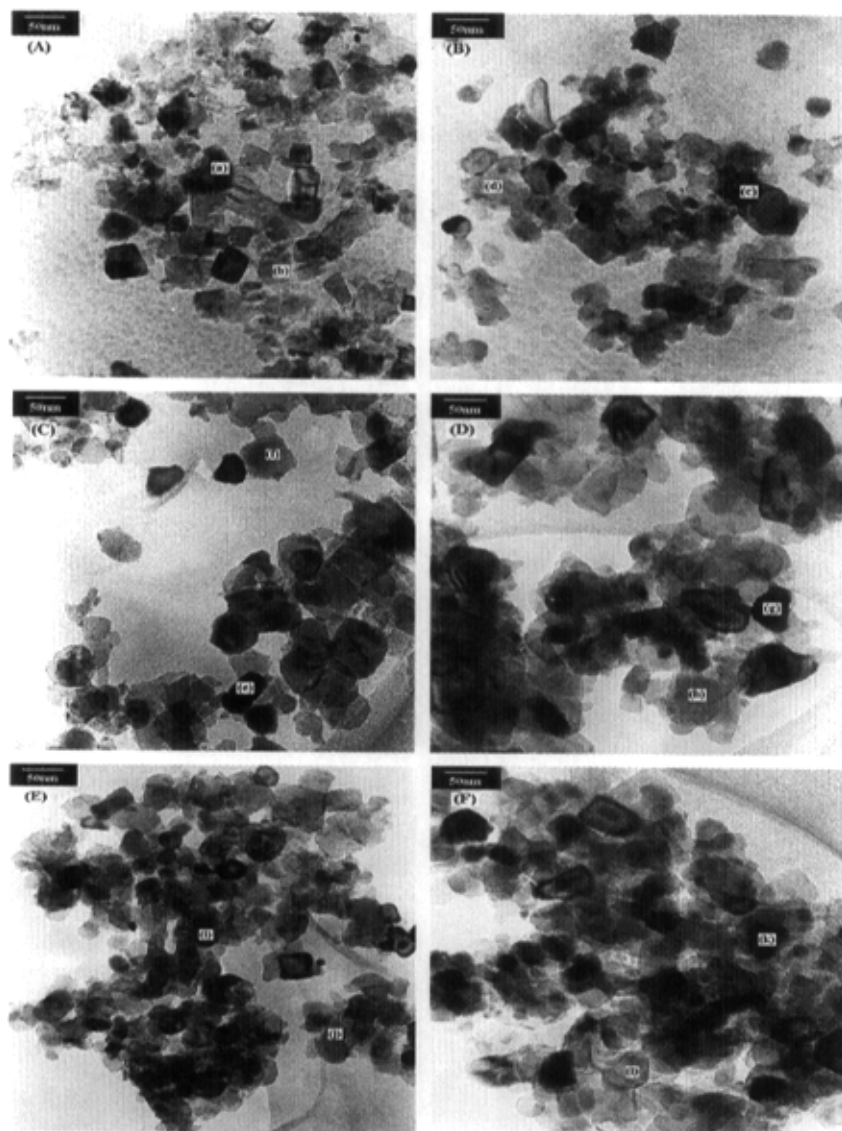
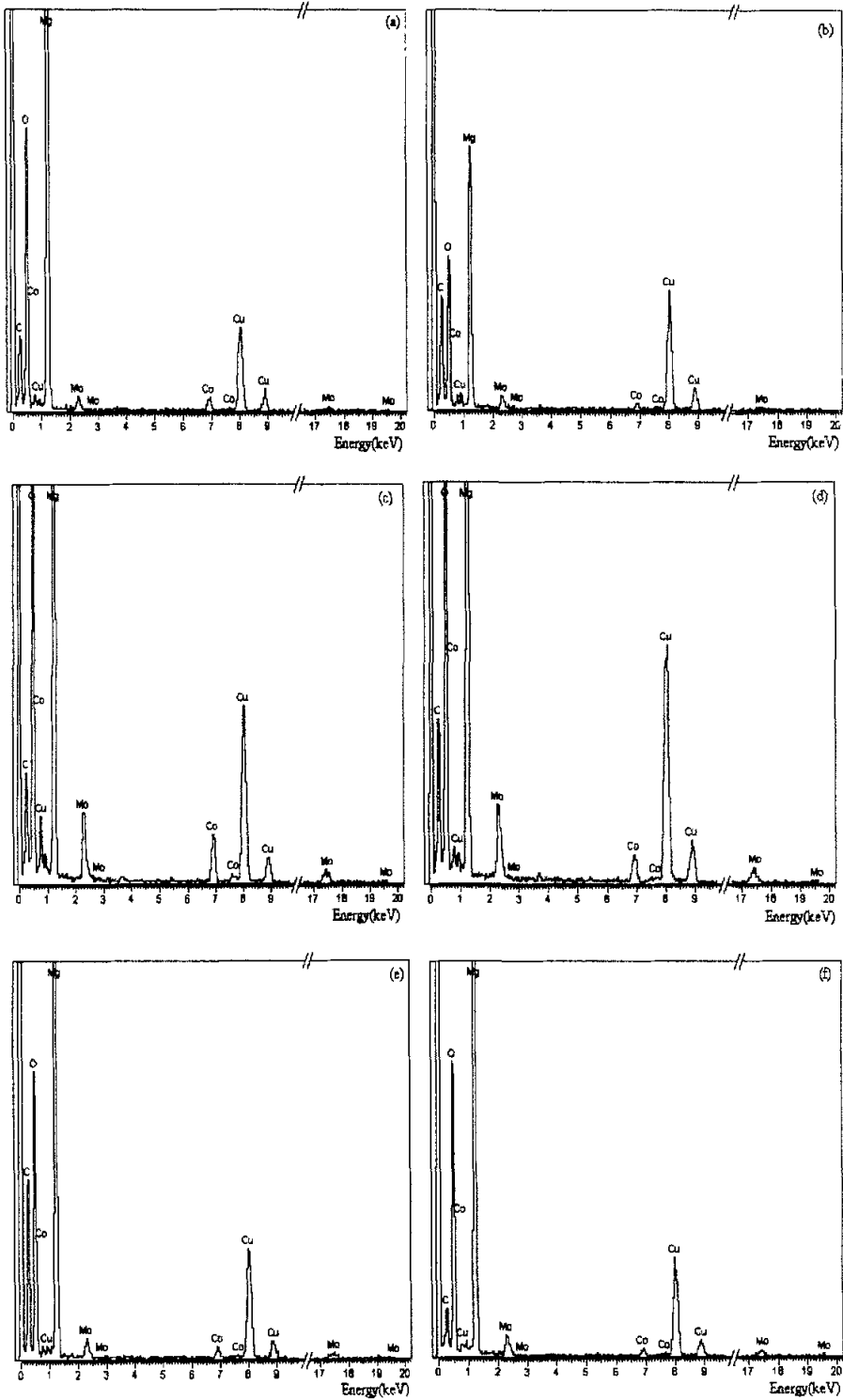
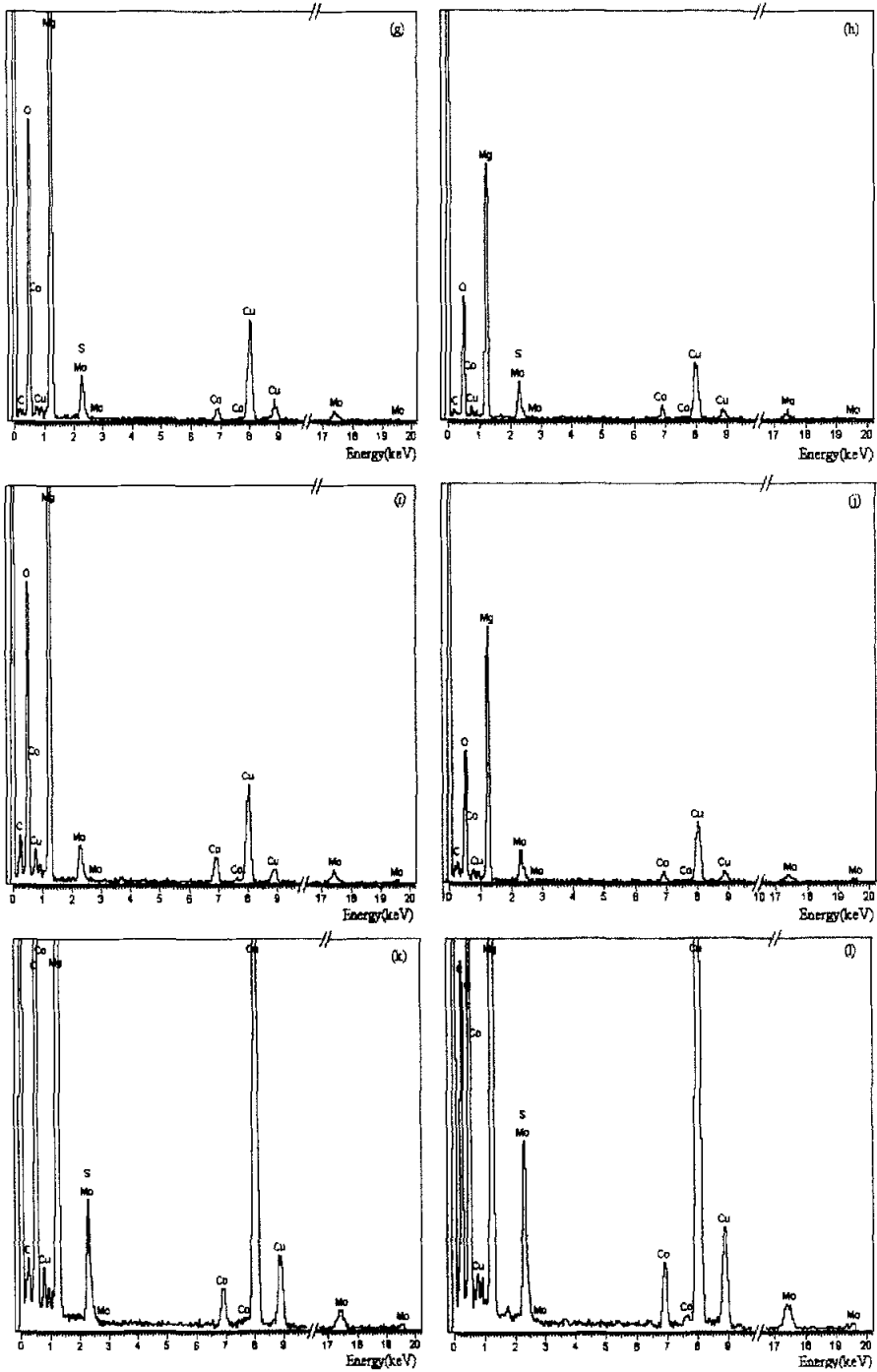


图 4-7 氮化物样品的 TEM 图

Figure 4-7 TEM micrographs of (A) oxide precursor, (B) FN, (C) PN-1, (D) PN-1 after reaction, (E) PN-2, (F) PN-2 after reaction







4-8 与 TEM 图相对应的 EDS 图

Figure 4-8 EDS spectra of (A)oxide precursor, (B)FN, (C)PN-1, (D)PN-1 after reaction, (E)PN-2, (F)PN-2 after reaction. The letters (a)-(f) correspond to particles indicated in Figure 4-7.

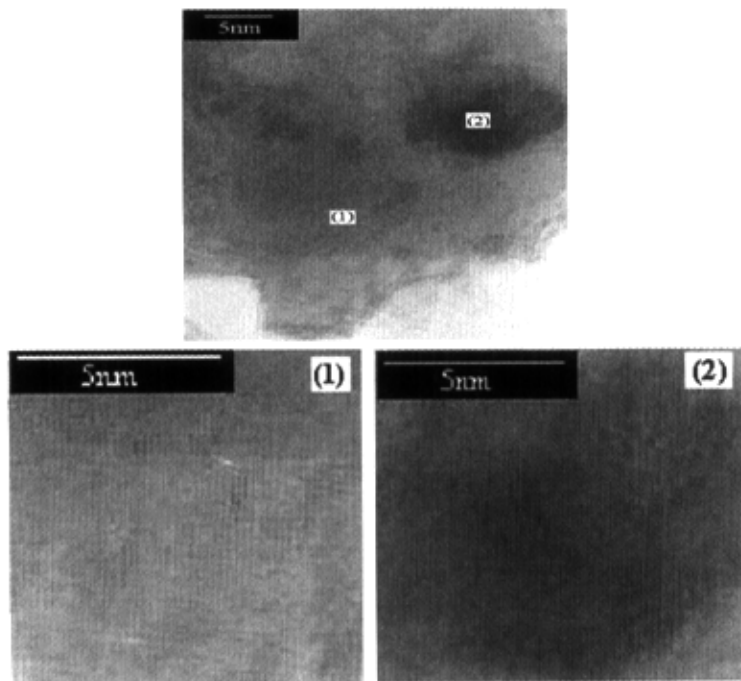


图 4-9 负载双金属氮化物样品 C 对应的高分辨 TEM 图。

Figure 4-9 High TEM micrographs of supported bimetallic nitrides correspond to sample C.

#### 4.7 本章小结

本章主要针对负载型钴钼双金属氮化物催化剂的噻吩 HDS 催化性能展开研究。得到如下结论：

1. 钴钼双金属氮化物催化剂的噻吩 HDS 催化活性明显高于其对应的氧化物前驱体。其对应氧化物前驱体具有一定活性的原因是由于在噻吩 HDS 反应过程中，产物  $H_2S$  中的 S 元素取代了钴钼氧化物表面的部分 O，使氧化物被部分硫化，在氧化物表面形成了具有 HDS 活性的硫化物或硫氧化物。

2. 不同载体负载钴钼双金属氮化物的 HDS 活性顺序为： $Co_3Mo_3N/SiO_2 < Co_3Mo_3N/MgO < Co_3Mo_3N/Al_2O_3 < Co_3Mo_3N/MgAlO(Al:Mg=1:3)$ 。与其催化氨分解的活性顺序并不相同，表明噻吩 HDS 与氨分解两个反应对氮化物催化剂表面活性位状态、酸碱性等表面性质的要求不同。镁铝复合氧化物  $MgAlO(Al:Mg=1:3)$  为载体的钴钼双金属氮化物对于氨分解反应和噻吩 HDS 反应都具有最好的催化

活性。这主要是由于镁铝复合氧化物自身具有独特的物化性质：独特的孔结构，适宜的酸碱性等。

3. 当 Co:Mo=0.8 时，钴钼双金属氮化物催化剂具有最高的噻吩 HDS 催化活性。钴的协同作用可能是多方面因素共同作用的结果，负载钴钼双金属氮化物催化剂的噻吩 HDS 活性相并不是完全的  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相，一些其它钴钼相的适量存在可能使其具有更高的 HDS 催化活性。

4. 对于再生态氮化物催化剂样品而言，钝化和再生处理并不能提高其噻吩 HDS 催化活性，钝化和再生处理引起了氮化物表面状态的变化，但是这些变化对于再生态氮化物样品而言可能并不利于催化剂上面噻吩 HDS 反应的进行。

钝化态氮化物催化剂经过多次钝化再生处理后的 HDS 活性明显上升，并且随着反应时间的增加其活性明显增加，随着钝化再生处理次数的增加，其活性随时间增加的速率明显加快。结合 TEM-EDS 实验结果可知：HDS 反应过程中 S 取代钝化层中的 O 而在氮化物表面形成高度分散的硫氮化物，而其具有高的 HDS 催化活性，或是 S 元素的渗入引起了活性中心状态的变化。而钝化再生处理影响了负载双金属氮化物催化剂的表面组成和结构，使上面的过程更容易发生；钝化后再生处理以及加氢脱硫反应环境促使部分  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和 Co 向  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相转变。钝化-再生-钝化循环处理可以减少氮化物  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  在载体上的聚积，使其分布更加均匀，从而提高其噻吩 HDS 催化活性；

## 参考文献

- [1] Paul A.A., Wes W. C. Q., Garth J. S. *J. Catal.*, **1996**, 164: 109.
- [2] Markel E. J., vanZee J. W. *J. Catal.*, **1990**, 126(2): 643.
- [3] Trawczy S. *Catal. Today*, **2001**, 65(2-4): 343.
- [4] Wise R. S., Markel E. J. *J. Catal.*, **1994**, 45(2): 344.
- [5] Zhang Y., Xin Q., Rodriguez R. *Appl. Catal., A: General*, **1999**, 180(1-2): 237.
- [6] Aegerter P. A., Quigley W. W. C., Simpson G. J. *J. Catal.*, **1996**, 164(1): 109.
- [7] Kim D. S., Park H. K., Yoo J. K. *Appl. Catal., A: General*, **1997**, 150(1): 21.
- [8] Nagai M., Goto Y., Sasuga H. *Journal of the European Ceramic Society*, **1997**, 17(15-16): 1983.
- [9] Nagai M., Miyao T., Tuboi T. *Catal. Lett.*, **1993**, 18(1-2): 9.
- [10] Nagai M., Nakauchi R., Ono Y. *Catal. Today*, **2000**, 57(3-4): 297.
- [11] Sajkowski D. J., Oyama S. T. *Appl. Catal. A: General*, **1996**, 134(2): 339.
- [12] Kim D. W., Lee D. K., Ihm S. K. *Catal. Lett.*, **1997**, 43(1-2): 91.
- [13] Yu C. C., Ramanathan S., Oyama S. T. *J. Catal.*, **1998**, 173(1): 1.
- [14] Ramanathan S., Yu C. C., Oyama S. T. *J. Catal.*, **1998**, 173(1): 10.
- [15] Chu Y., Wei Z. B., Yang Sh. *Appl. Catal. A: General*, **1999**, 176(1): 17.
- [16] McCrea K. R., Logan J. W., Tarbuck T. L. et al. *J. Catal.*, **1997**, 171: 255.
- [17] 王萍, 周志军, 田晓飞等. *石油化工高等学校学报*, **2003**, 16(2): 13.
- [18] Lu C. S., Li X. N., Zhu Y. F. *Chin. Chem. Lett.*, **2004**, 15(1): 105.
- [19] Grange P., Vanhaeren X. *Catal. Today*, **1997**, 36: 375.
- [20] Hada K., Nagai M., Omi S. *J. Phys Chem., B*, **2001**.
- [21] 龚树文, 陈皓侃, 李文等. *燃料化学学报*, **2003**, 31(6): 543.
- [22] 柳云骐, 刘晨光, 阙国和. *催化学报*, **2000**, 21(4): 337.
- [23] 柳云骐, 刘东, 刘晨光等. *石油大学学报*, **2001**, 25(3): 62.
- [24] 柳云骐, 刘晨光, 阙国和. *燃料化学学报*, **2000**, 28(2): 129.
- [25] 柳云骐, 刘晨光, 阙国和. *石油学报*, **2000**, 16(1): 66.
- [26] Hada K., Tanabe J., Omi S. et al. *J. Catal.*, **2002**, 207: 10.

## 第五章 结论与展望

### 5.1 本文结论

本文较系统的研究了负载型钴钼双金属氮化物催化剂在氨分解和噻吩 HDS 两个反应中的催化性能, 结合 XRD、BET、TPSR-MS 和 TEM-EDS 等技术手段对其进行了表征研究, 得到如下结论:

1. 由 XRD 结果可知, 本实验采用的  $\text{NH}_3$  程序升温氮化法完全可以制备出双金属氮化物催化剂, 且制备出的双金属氮化物中含有少量的  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和 Co。

2. 载体表面的酸碱性对其负载氮化物催化剂的氨分解活性有较大的影响, 酸性太强或碱性太强都不利于催化剂表面氨分解活性中心的形成。同时, 载体表面的孔结构也是影响负载氮化物氨分解催化性能的一个重要因素。可能大孔更有利于双金属氮化物上氨分解反应的进行。不同载体负载钴钼双金属氮化物的 HDS 活性顺序与其催化氨分解的活性顺序并不相同, 表明噻吩 HDS 与氨分解两个反应对氮化物催化剂表面活性位状态、酸碱性等表面性质的要求不同。但在所考察的几种载体中, 镁铝复合氧化物  $\text{MgAlO}(\text{Al}:\text{Mg}=1:3)$  为载体的钴钼双金属氮化物对于氨分解反应和噻吩 HDS 反应都具有最好的催化活性, 可能归结于它特殊的表面性质和独特的孔结构对其负载氮化物活性相的生成更有利。

3. 尽管可以利用不同金属之间的协同效应实现双金属氮化物催化剂的氨分解活性比单金属氮化物更高的目的, 但是由于不同金属氮化物之间活性、氧化还原性能等存在着明显的区别, 双金属氮化物催化剂的浸渍顺序和金属含量的比例将是影响催化性能的重要因素。

4. 添加 K、Ba 或 Ce 金属组分后氮化物的氨分解活性没有提高, 个别甚至降低了催化活性。由此推断, 添加这些金属组分可能覆盖了 Co、Mo 双金属氮化物的活性中心, 影响了金属氮化物的暴露。提高金属组分的添加量引起催化剂活性不断下降的趋势的实验结果进一步表明添加的金属组分覆盖了金属氮化物的暴露表面是引起催化活性下降的原因。因此, 负载型金属氮化物催化剂活性中心的充分暴露是实现其高活性的一个重要途径。

5. 再生温度是影响再生催化剂活性的关键。同时, 再生气氛也是影响催化剂活性的一个重要因素。



6. 多次钝化再生处理对负载双金属氮化物氨分解催化活性的影响研究发现, 一些  $\text{NH}_x$  ( $x \leq 3$ ) 物种被强烈吸附在氮化物催化剂表面, 在 673 K Ar 气中吹扫不能将其除去, 它在低温区的分解服从 Temkin-Pyzhev 机理; 钝化和再生处理显著影响了负载双金属氮化物催化剂的表面状态和活性中心组成。随着钝化再生的进行, Co 相和  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  相逐渐减少, 它们通过钝化过程中生成的 Co-Mo-O-N 中间物种逐渐演变为  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相, 结合氨分解催化性能, 可以认为在第二次再生后 Co,  $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$  和  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  的比例达到了最佳, 具有最高的氨分解催化活性。

7. 钴钼双金属氮化物催化剂的噻吩 HDS 催化活性明显高于其对应的氧化物前驱体。其对应氧化物前驱体也具有一定活性的原因是由于在噻吩 HDS 反应过程中, 产物  $\text{H}_2\text{S}$  中的 S 元素取代了钴钼氧化物表面的部分 O, 使氧化物被部分硫化在氧化物表面形成了具有 HDS 活性的硫化物或硫氧化物。

8. 当 Co:Mo=0.8 时, 钴钼双金属氮化物催化剂具有最高的噻吩 HDS 催化活性。钴的协同作用可能是多方面因素共同作用的结果, 负载钴钼双金属氮化物催化剂的噻吩 HDS 活性相并不是完全的  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  相, 一些其它钴钼相的适量存在可能使其具有更高的 HDS 催化活性。

9. 对于再生态氮化物催化剂样品而言, 钝化和再生处理并不能提高其噻吩 HDS 催化活性, 钝化和再生处理引起了氮化物表面状态的变化, 但是这些变化对于再生态氮化物样品而言可能并不利于催化剂上面噻吩 HDS 反应的进行。

钝化态氮化物催化剂经过多次钝化再生处理后的 HDS 活性明显上升, 并且随着反应时间的增加其活性明显增加, 随着钝化再生处理次数的增加, 其活性随时间增加的速率明显加快。结合 TEM-EDS 实验结果可知: HDS 反应过程中 S 取代钝化层中的 O 而在氮化物表面形成高度分散的硫氮化物, 而其具有高的 HDS 催化活性, 或是 S 元素的渗入引起了活性中心状态的变化。而钝化再生处理影响了负载双金属氮化物催化剂的表面组成和结构, 使上面的过程更容易发生; 钝化-再生-钝化循环处理可以减少氮化物  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  在载体上的聚积, 使其分布更加均匀, 从而提高其噻吩 HDS 催化活性;

## 5.2 展望

过渡金属氮化物作为一种潜在的加氢催化新材料, 由于其具有优异的加氢性能和环境友好性已经引起了人们极大的关注。负载型过渡金属氮化物作为金属氮

化物催化剂研究的重要方向之一，以其低负载量、大比表面和良好的机械性能等优点吸引人们对其展开深入研究。但整个研究还处在初步阶段，尤其是国内对于金属氮化物催化剂的研究还较少，本文通过对负载型金属氮化物催化剂的氨分解性能和噻吩 HDS 催化性能进行研究，获得了初步的成果，但作者认为还有许多问题亟待解决。

1. 载体与金属氮化物组分的相互作用机理，载体的表面构造和表面物理化学性质对其负载金属氮化物催化性能的影响规律，以及金属氮化物在载体表面的分布状态等都需要进一步深入研究。尤其是金属氮化物在载体表面的分布状态，表面活性相构造等问题，由于金属氮化物组分在载体表面的高度分散，采用常规的检测方法检测不到，需要设计特殊的实验方案，借助特别的表征技术如 EXAFS 等对其进行深入研究。

2. 进一步深入研究钝化再生处理条件如：钝化气组成、钝化气流量、钝化时间和钝化温度，再生温度和再生升温速率等对负载型金属氮化物表面组成、结构的影响并与其催化性能进行关联，找出其影响规律，获得对金属氮化物催化剂活性中心的进一步认识，为直接制备高活性金属氮化物催化剂提供理论基础。

3. 过渡金属氮化物催化剂在 HDS 方面展现出了极大的优越性，但关于该方面的研究主要集中在催化性能方面，下一步需要对金属氮化物表面 HDS 反应机制，催化机理展开深入研究，为金属氮化物催化剂的工业应用提供理论依据。

4. 由于过渡金属氮化物在许多涉氢反应中都具有优异的催化性能，因此寻找其它适合的反应，充分挖掘利用过渡金属氮化物催化剂的优越性，对于该新型催化剂的开发具有非常重要的意义。而且，在该方面还具有巨大的研究空间。

## 致 谢

本论文工作是在李小年教授的悉心指导和关怀下完成的。首先在此表示衷心的感谢！李老师渊博的学识、崇高的敬业精神、对科学前沿敏锐独到的洞察力以及良好的大局观，在本人完成论文的过程中给予了极大的帮助。使我受益匪浅。这些高贵的精神财富将使我终身受益。先生的学者风范和做人也将是我一生研究治学的楷模！

在论文的完成过程中，刘化章教授也给予了许多关怀与指导，刘老师的长者风范，崇高的敬业精神和严谨的治学态度将使我终身受益，在此表以深深的感谢！

在实验过程中卢春山、马磊老师给予了经常性的探讨和帮助，在此表示感谢！

感谢郑遗凡老师在 XRD 表征方面给予的帮助，感谢浙江大学曾跃武老师在 TEM-EDS 表征方面给予的帮助！

感谢我的师弟师妹：白赢、李仲良、梁秋霞等的帮助和支持！

感谢我的同窗，厉嘉云、李晓飞、胡晓敏、林杰等给予的帮助和关心，使我愉快地度过了这美好的三年研究生生活。

最后特别感谢我的父母和我的亲人，是他们给了我生活上莫大的支持和帮助，使我得以顺利完成学业。

刘武灿

二零零五年五月

## 硕士期间论文发表情况

- 1 Wucan Liu, Xiaonian Li, Chunshan Lu, Lei Ma, Yizhi Xiang, and Huazhang Liu. .  
Effect of Multi-Treatment of Passivation and Regeneration on the Properties of  
 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}/\text{MgO}$  Catalyst, *Chinese Chemical Letters* (Submitted).
- 2 刘武灿, 卢春山, 马磊, 项益智, 李小年. 负载双组份过渡金属氮化物催化剂  
的研究. *石油化工*. **2004**, 33: 390.
- 3 刘武灿, 卢春山, 马磊, 项益智, 李小年. 负载双组份过渡金属氮化物的研究.  
*第一届全国化学工程与生物化工年会论文集 (光盘版)*. **2004**.
- 4 刘武灿, 何兴娇, 卢春山. 金属氮化物/碳化物催化剂加氢性能研究进展. *工业  
催化*. **2005**, 13(3): 1.
- 5 Xiaonian LI, Chunshan LU, Wucan LIU, Yizhi XIANG, Lei MA, Huazhang LIU.  
Performance of Supported Bimetallic Nitrides for Ammonia Decomposition. *13<sup>th</sup>  
International Congress on Catalysis*. (11 to 16<sup>th</sup>, July, **2004**).
- 6 卢春山, 马磊, 刘武灿, 李小年. 制备条件对  $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  氮化物催化剂氨  
分解活性的影响. *石油化工*. **2004**, 33: 1388.
- 7 卢春山, 马磊, 刘武灿, 李小年.  $\text{Co}_x\text{Mo}_y\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  氮化物催化剂的制备及氨分  
解催化性能研究. *第一届全国化学工程与生物化工年会论文集(光盘版)*. **2004**.

## 作者简介

刘武灿，男，河南洛阳人，1978年1月出生。2002年7月毕业于南昌航空工业学院环境工程专业，获工学学士学位。同年考取浙江工业大学工业催化研究所硕士研究生，就读工业催化专业，主要从事过渡金属氮化物催化剂研究。