

# 贵金属和载体对催化剂催化脱氧裂化性能的影响

杜君臣<sup>1</sup>, 赵永彦<sup>2</sup>, 夏文正<sup>1</sup>, 陈玉保<sup>2</sup>, 陶峰<sup>1</sup>, 张爱敏<sup>1</sup>

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

(2. 云南师范大学, 云南 昆明 650500)

**摘要:** 采用浸渍法制备了一系列分别负载活性组分 Pt, Pd, Ru 的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体催化剂和分别以固体酸  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的 Pd 催化剂。通过 XRD、HRTEM、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD、BET 等分析表征技术和以油酸甲酯为模型化合物的反应体系, 考察了贵金属及载体性质对催化剂催化加氢脱氧性能和催化裂化性能的影响。结果表明: 贵金属及其粒子大小是影响催化剂催化加氢脱氧活性的主要因素; 载体的酸强度、酸量是影响催化剂催化裂化性能的主要因素。同时, 该性能也受比表面积和孔结构特征的影响; Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在系列催化剂中表现出了良好的催化加氢脱氧活性和最佳的催化裂化活性。

**关键词:** 贵金属; 载体; 催化剂; 加氢脱氧; 加氢裂化

**中图分类号:** O643.3; TQ517.2; TG146.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)09-2210-06

随着国际航协 2020 年实现碳排放零增长和 2050 年比 2005 年碳排放减少 50% 等承诺的推出, 以及欧盟征收碳排放费等政策的出台, 通过油脂加氢来制备低碳、环保、经济附加值高的航空生物煤油被认为是生物燃油发展的主要方向<sup>[1,2]</sup>。美国 UOP 公司<sup>[3]</sup>和美国能源与环境研究中心 (EERC)<sup>[2]</sup>先后在第二代生物柴油制备技术上开发了先油脂加氢脱氧制直链烷烃, 再使直链烷烃加氢裂化异构化的两段式航空生物煤油制备技术。然而, 该技术存在工艺流程长、设备成本高、氢耗大、能耗大且过程热量得不到有效利用等问题。为此, 课题组设计了一条于一个反应器内先后实现加氢脱氧和加氢裂化的新思路, 不仅可将加氢脱氧反应放出的热量提供给加氢裂化反应, 而且可解决两段式制备技术中存在的诸多问题。然而, 该技术思路能否顺利实施的关键是在整个反应过程中发挥催化作用的催化剂。

目前, 用于油脂加氢脱氧的催化剂主要有传统的硫化 NiMo, CoMo 催化剂<sup>[4-8]</sup>和 Pt, Pd 等贵金属催化剂<sup>[9-13]</sup>。前者在使用过程中因需不断加入硫化剂以维持催化剂的硫化结构, 使得操作过程复杂, 且不可避免地会对生物燃油造成硫污染<sup>[14]</sup>; 后者由于优异的加氢活性呈现出较好的脱氧选择性。相比于硫化催化剂, 贵金属催化加氢脱氧因以脱羧 (或脱羰) 反应为主, 其氢耗比单纯的脱氧反应氢耗低 70%~90%<sup>[15]</sup>。此外, 通过调

配贵金属催化剂载体的酸性可将长链烷烃裂化异构化, 有效降低油品的 C/H 比<sup>[16]</sup>。课题组的研究目标是开发出一种既具有高效催化加氢脱氧活性又具有较高加氢裂化选择性的贵金属催化剂, 从而实现一步法制备航空煤油的技术路线。本实验以油酸甲酯为模型化合物, 通过研究贵金属活性组分及所负载载体的种类及性质变化对贵金属催化剂的活性及选择性的影响, 为理想催化剂的开发和调控提供依据。

## 1 实验

试剂油酸甲酯为天津精细化工研究所产品; Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SiO<sub>2</sub> 含量为 45%)、USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (USY 含量为 20%) 均为自制。

不同载体的系列催化剂制备是按等体积浸渍法分别将  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体于等量等浓度的 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中充分浸渍, 在相同条件下烘干、焙烧, 分别制成理论 Pd 含量为 5% 的不同载体催化剂并分别以 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示。催化剂在使用前于 300 °C/1 MPa 的氢压下还原 3 h。

不同贵金属的系列催化剂制备是将等量的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, 分别于等量等浓度的 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 中充分浸渍后, 在相同条件下烘干、焙

收稿日期: 2014-09-21

基金项目: 国家自然科学基金 (21266032)

作者简介: 杜君臣, 男, 1988 年生, 硕士, 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68316562, E-mail: dujunchen.du@spm-catalyst.com

烧, 分别制成 Pd、Pt、Ru 理论含量为 5% 的不同活性组分催化剂并分别以 Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示。催化剂使用前于 300 °C/1 MPa 的氢压下还原 3 h。

采用日本理学 D/MAX-2000 型全自动 X 射线衍射仪对样品的相结构进行分析。辐射源为 Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 管电流 40 mA, 管电压 40 kV。采用荷兰 FEI 公司 Tecnai F30 型 300 kV 高分辨透射电子显微镜和能量色散 X 射线光谱仪对样品的形貌及成分进行分析。

采用美国康塔公司 CHEMBET 3000 型化学吸附仪进行 H<sub>2</sub>-TPR 的测试。将 100 mg 催化剂装于 U 形管中, 通入 Ar 气流 (流速 75 mL/min), 以 10 °C/min 速率升温至 200 °C 并维持 1 h, 进行预处理。冷却至室温, 用 10.2% H<sub>2</sub>/Ar 混合气 (流速 75 mL/min) 进行程序升温还原, 以 10 °C/min 速率升温至 800 °C, 用 TCD 检测器检测 H<sub>2</sub> 消耗。

采用美国康塔公司 CHEMBET 3000 型化学吸附仪进行 NH<sub>3</sub>-TPD 的测试。将 100 mg 催化剂载体装于 U 形管中, 通入 Ar 气流 (流速 75 mL/min), 以 10 °C/min 速率升温至 500 °C 并维持 1 h, 进行预处理。降温至 80 °C, 进行 NH<sub>3</sub> 气 (流速 75 mL/min) 吸附 1 h, 用 Ar 气 (流速 75 mL/min) 吹扫至基线平稳, 以 10 °C/min 速率升温至 600 °C, 用 TCD 检测器检测 NH<sub>3</sub> 脱附量。

采用美国 PE 公司 optima-5300DV 双向观察全谱直读等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 对贵金属含量进行分析。

采用美国康塔公司 NOVA2000 e 型比表面和孔隙度分析仪, N<sub>2</sub> 吸附温度为 77 K, 通过 BET 法计算比表面积、孔容和孔径, 孔径分布由脱附曲线用 DFT 法计算得到。

催化剂的催化活性评价在 100 mL 的高压反应釜中进行。12 g 的油酸甲酯为原料, 催化剂用量为 1.2 g, H<sub>2</sub> 压力为 3 MPa, 在 300 °C 下搅拌反应 6 h。最终反应产物通过 Agilent 7890A-GC/MS (色谱柱为 HP-5, 检测器为 FID) 进行分析。

将油酸甲酯的转化效率作为评价催化剂催化加氢脱氧性能的指标, 定义为  $C=[M_{(T_0)}-M_{(n)}]/M_{(T_0)}\times 100\%$ , 其中  $M_{(T_0)}$  和  $M_{(n)}$  分别为油酸甲酯反应前后的质量分数;

将 C<sub>9</sub>~C<sub>16</sub> 馏分在产物中所占百分比作为评价催化剂催化裂化性能的指标, 定义为  $S=\sum M(i)/[M_{(T_0)}-M_{(n)}]\times 100\%$ , 其中  $\sum M(i)$  为 C<sub>9</sub>~C<sub>16</sub> 馏分质量分数之和。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 XRD 表征

图 1 为各催化剂的 XRD 表征结果。由谱图可以看出, 所有  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体催化剂均出现明显的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶型衍射峰, 且均出现 Pt, Pd, Ru 的单质晶体衍射峰, 说明活性组分是以单质形式存在。Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂除出现  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰外, 还出现明显的 FAU 结构特征峰。此现象说明 USY 的添加并未改变其自身以及  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶型结构; Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂除存在 Pd 特征峰外, 还可看到 1 个明显的馒头型峰, 说明 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体是无定形硅铝结构。

根据谱图, 应用 Scherrer 公式对催化剂上贵金属晶粒尺寸进行估算, 结果见表 1。

#### 2.1.2 HRTEM 表征

图 2 为各催化剂的 TEM 表征结果。可以看出, Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 Pd 粒子分布最为均匀, Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂次之。在 Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 Pd 大小不一地分布在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 在 USY 分子筛上却未见明显的 Pd 颗粒。通过 EDX 进一步分析后发现, USY 分子筛中分布着微量的 Pd, 说明 Pd 可能以单原子状态被交换于 USY 分子筛的笼内; Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的 Pt 颗粒分布极不均匀, 部分 Pt 粒子未负载在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上, 以金属颗粒单分散状态存在。这主要是由于

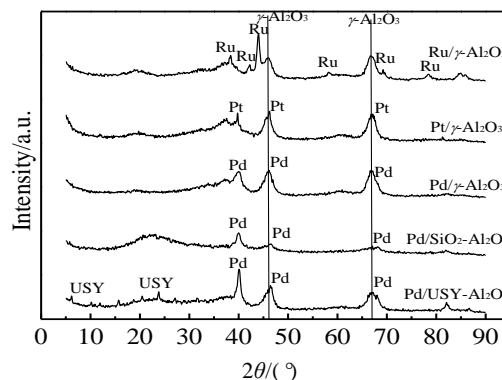


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of catalysts

表 1 催化剂上贵金属粒子的尺寸

Table 1 Particle size of precious metals over catalysts		
Catalyst	Crystallite size /nm	Particle size/nm
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4	4.4
Ru/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.0	190.5

Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8	7.6	Pd/USY-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.6	9.1
Pd/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1	10.8			

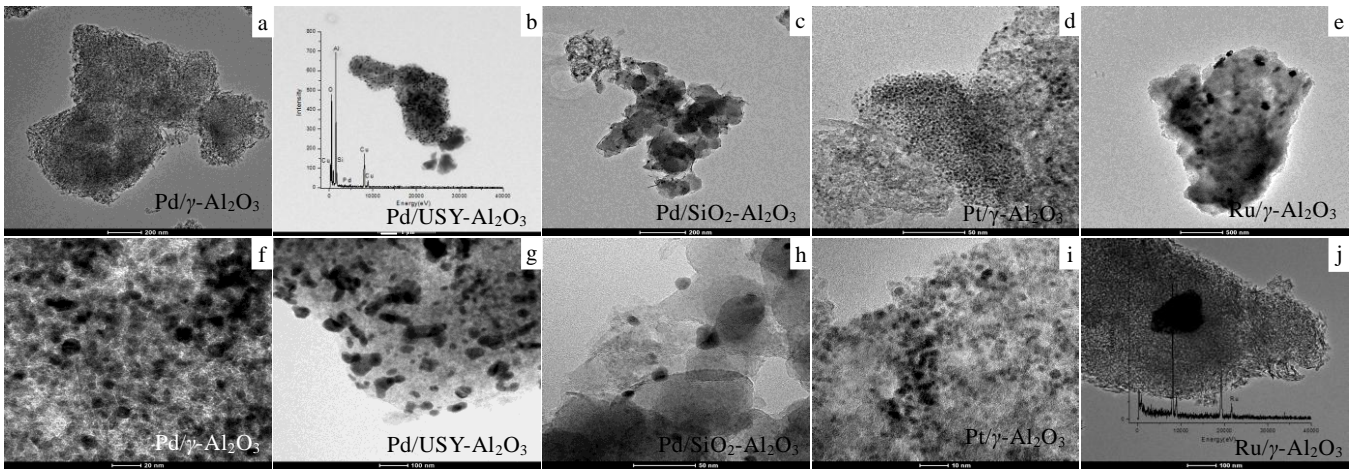


图 2 催化剂 TEM 照片及 EDX 能谱

Fig.2 TEM images, EDX spectra of catalysts: (a, f) Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b, g) Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c, h) Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d, i) Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (e, j) Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 极不稳定，多以二聚体存在；Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 Ru 则以大颗粒零星地分布于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

通过 TEM 表征将各催化剂上贵金属的颗粒大小与通过 X 射线分析计算所得结果进行了对比（如表 1）。结果发现，二者存在一定的偏差。这是因为以 XRD 测得的为平均晶粒尺寸，而以 TEM 测得的为局部区域颗粒的尺寸。若局部粒子发生团聚，以两种分析方法得到的结果就会出现很大的偏差。如 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分析结果的巨大偏差即应由此现象造成。

### 2.1.3 H<sub>2</sub>-TPR 表征

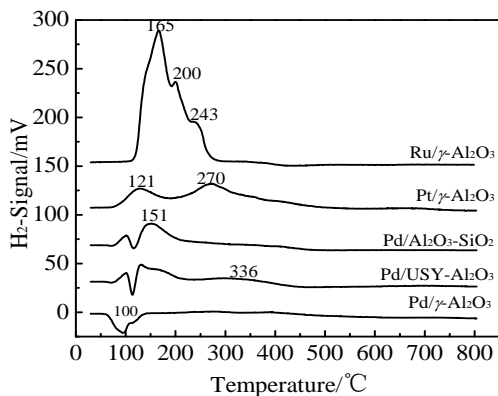
图 3 为系列未活化催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱。从图上可以看出，不同贵金属的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体催化剂表现出各不相同的峰形且峰温位置也各异，而不同载体的 Pd 催化剂除峰温存在些许差异外，峰形基本相同。由此说明，活性组分对催化剂性能的影响程度远远超出载体对催化剂性能的影响程度，而 3 种贵金属的性质差

图 3 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Fig.3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of catalysts

异也决定了其还原性能的差异。Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 100 °C 出现 1 个大的氢脱附峰，说明金属 Pd 极其活泼，使其在室温下既被还原；Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 121 和 270 °C 分别出现 1 个耗氢峰，结合 TEM 表征，认为 121 °C 耗氢峰为未负载在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上且与载体无相互作用的单分散 PtO 的还原峰，270 °C 耗氢峰为与载体有相互作用的小颗粒 PtO 还原峰。Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂则表现出极强的耗氢能力，在 100~300 °C 之间存在 1 个又宽又高的 3 峰重叠峰，结合 TEM 表征，认为可能是由粒子团聚后形成的成核效应造成。

对于活性金属与载体的相互作用强度，可以通过 H<sub>2</sub>-TPR 还原峰对应的温度高低判断，峰温越高，金属-载体相互作用越强。由谱图不难看出，系列不同载体催化剂的金属-载体相互作用的强弱顺序依次为 Pd-(USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)>Pd-(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)>Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。



### 2.1.4 NH<sub>3</sub>-TPD 表征

为了探究载体的酸强度和酸量，对催化剂载体进行了 NH<sub>3</sub>-TPD 表征（图 4），并采用 Gaussian 去卷积对 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线进行拟合，结果如表 2 所示。在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分峰拟合过程中，拟合后的第 1 个脱附峰出现在 206 °C，其可归因于弱酸酸性位，350 °C 的谱线未拟合出峰形，呈直线型，故不认为 350 °C 以后有酸性位。而 USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在拟合后均在 200 °C 左右

出现第1个脱附峰, 450 °C左右出现第2个脱附峰, 前者可归因于弱酸酸性位, 后者可归因于强酸酸性位。而对催化剂载体的酸量计算结果(表2)表明: 在弱酸酸性位, 酸量依次为  $\text{USY-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 强酸酸性位, 酸量依次为  $\text{USY-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。依据脱附温度的高低, 同样可以看到催化剂载体的酸强度依次为

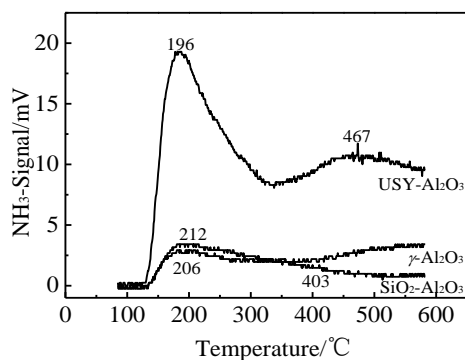


图4 载体的  $\text{NH}_3$ -TPD 拟合曲线

Fig.4  $\text{NH}_3$ -TPD fitting profiles of supports

表2 酸性数据  
Table 2 Acidic data

Support	Peak (I) temp. (°C) of $\text{NH}_3$ -TPD (mmol/g)	Peak (II) temp. (°C) of $\text{NH}_3$ -TPD (mmol/g)*
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	206 (0.052)	—
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	212 (0.092)	403 (2.007)
$\text{USY-Al}_2\text{O}_3$	196 (0.288)	467 (23.879)

\*The values exhibit the temperature and adsorption amount of the peak (II) in  $\text{NH}_3$ -TPD

$\text{USY-Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。此排序与金属-载体的相互作用强度排序高度一致, 说明载体酸量越大, 酸性越强, 金属与载体的相互作用越强。

### 2.1.5 贵金属分析

通过 ICP-AES 测得的催化剂中的实际贵金属含量如表3所示。贵金属含量在 4.30%~4.91%之间, 均小于理论负载量, 其中以 Ru 的负载量最小, 偏差最大(约为 14%)。这主要是由于  $\text{RuO}_x$  不稳定, 在焙烧或还原过程中会造成一定程度的挥发<sup>[17]</sup>。

### 2.1.6 比表面积及孔结构表征

载体和催化剂的比表面和孔结构信息如表3所示。相比于空白  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体, 负载 Pt, Pd, Ru 之后

的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  基催化剂, 比表面积, 孔容和孔径均明显下降。这说明贵金属负载会占据部分  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体孔道。Pd 负载的 3 种固体酸催化剂中 Pd/USY- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的比表面积最大。这主要由于 USY 分子筛有较多的微孔孔道, 其对比表面积的贡献较大。图5为 Pd 基催化剂的孔径分布图。由图可见, 3 种催化剂均呈现出一定的微介孔孔分布, 而 Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  和 Pd/USY- $\text{Al}_2\text{O}_3$  微孔孔分布要大于 Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

## 2.2 催化反应性能

表3 载体和催化剂的物化性质

Table 3 Physicochemical properties of supports and catalysts

Support and catalyst	Actual metal content, $\omega/\%$	Surface area/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Pore volume/ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Average pore diameter /nm
USY- $\text{Al}_2\text{O}_3$		304	0.3904	2.96
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		204	0.3929	3.86
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$		273	0.4870	3.50
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.91	178	0.3007	3.39
Ru/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.30	197	0.3813	3.78
Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.83	183	0.3879	3.85
Pd/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.79	225	0.4281	3.75
Pd/USY- $\text{Al}_2\text{O}_3$	4.91	285	0.4180	2.93

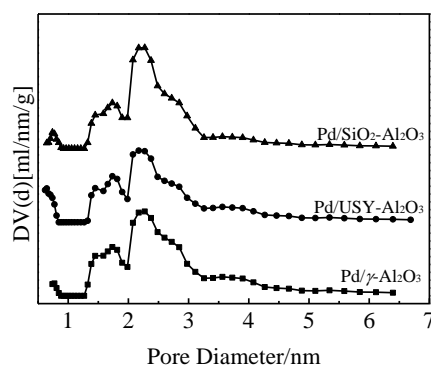


图5 Pd 催化剂的孔径分布图

Fig.5 Pore size distribution of Pd-based catalysts

### 2.2.1 催化加氢脱氧性能

油酸甲酯在不同催化剂上的加氢脱氧转化率如图6所示。由图可以看出, 系列催化剂催化油酸甲酯加氢脱氧的转化率顺序依次为  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{USY-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 且 3 种贵金属负载催化剂的催化转化效率相差较大。说明活性组分的种类是影响催化剂催化转化效率的主要因素, 且 Pd

与其它 2 种贵金属相比表现出更高的催化活性。而 Pd 催化剂催化转化效率的排序与 Pd 粒子大小排序的高度一致性表明, Pd 粒子越小, 越有利于提高催化转化效率。这主要由于活性组分粒子越小, 粒子表相原子越大, 活性原子利用率越高。载体的改变也对催化剂的催化转化效率产生了一定的影响, 主要体现在载体对金属-载体相互作用强度的影响上。一方面, 载体会对贵金属的分散和吸附作用产生影响, 从而间接影响贵金属在载体上的分布和颗粒大小; 另一方面, 载体与贵金属之间强的相互作用, 可能使贵金属上电

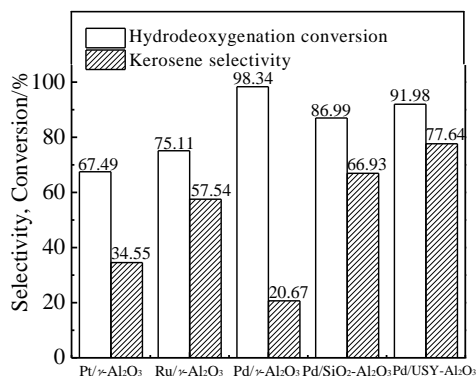


图 6 催化剂的催化性能

Fig.6 Catalytic performance over different catalysts

子产生转移, 从而影响其对反应物的吸附性能和催化活性。

### 2.2.2 催化裂化性能

油酸甲酯在不同催化剂催化作用下所得 C9~C16 馏分情况如图 6 所示。由图可以看出, 该馏分在产物中所占比例大小顺序依次为 Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pd/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。此现象说明, 在同一载体上, 活性组分的种类是影响催化剂催化裂化性能的主要因素, 而对不同载体相同贵金属的催化剂, 载体的种类和性能是主要影响因素, 且载体的影响程度远高于这 3 种贵金属的影响程度。从 3 种载体的酸强度排序和酸量排序与催化剂的催化裂化性能排序高度一致的现象可充分说明, 载体的酸量越大, 酸强度越强, 催化剂催化裂化的活性越高。此外, 系列催化剂的催化裂化的活性顺序也与其比面积的排序保持了较好的一致性, 说明催化剂的比表面积也是影响该性能的重要因素之一。而从孔径数据来看, 催化剂的孔结构特征应是造成该结果的主要原因。

## 3 结 论

1) 贵金属及其粒子的大小是影响催化剂催化加氢脱氧活性的主要因素, 在贵金属相同的情况下, 粒子大小对催化加氢脱氧性能作用明显。

2) 在贵金属相同的情况下, 载体的酸强度、酸量是影响催化剂催化裂化异构化性能的主要因素。此外, 比表面积也对该性能产生重要影响, 此影响应主要源于催化剂的孔结构特征。

3) Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在系列催化剂中不仅表现出良好的催化加氢脱氧活性而且表现出最佳的催化裂化活性。

### 参考文献 References

[1] Tao Zhiping(陶志平). *Petroleum Processing and Petrochemicals*(石油炼制与化工)[J], 2011, 42(7): 91

[2] Yao Guoxin(姚国欣). *Sino-Global Energy*(中外能源)[J], 2011, 16(4): 18

[3] Holmgren J, Gosling C, Marinangeli R *et al. Hydrocarbon Processing*[J], 2007, 86(9): 67

[4] Simacek P, Kubička D, Šebor G *et al. Fuel*[J], 2009, 88(3): 456

[5] Liu Y, Sotelo-Boyaś R, Murata K *et al. Energy & Fuels*[J], 2011, 25(10): 4675

[6] Liu Yunqi(柳云骐), Chen Weichao(陈为超), Zhou Weidong(周卫东) *et al. Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2009, 38(3): 273

[7] Sankaranarayanan T M, Banu M, Pandurangan A *et al. Biore-source Technology*[J], 2011, 102(22): 10 717

[8] Kubička D, Bejblova M, Vlk J. *Topics in Catalysis*[J], 2010, 53(3-4): 168

[9] Kubičková I, Snáře M, Eränen K *et al. Catalysis Today*[J], 2005, 106(1): 197

[10] Li Qiyi(李其义), Wan Lei(万磊), Zhang Suping(张素平) *et al. Petrochemical Technology*(石油化工)[J], 2011, 40(9): 954

[11] Morgan T, Grubb D, Santillan-Jimenez E *et al. Topics in Catalysis*[J], 2010, 53(11-12): 820

[12] Kikhtyanin O V, Vostrikova L A, Urzhuntsev G A *et al. Studies in Surface Science and Catalysis* [J], 2008, 174: 1227

[13] Kikhtyanin O V, Rubanov A E, Ayupov A B *et al. Fuel*[J], 2010, 89(10): 3085

[14] Zuo Hualiang(左华亮), Liu Qiying(刘琪英), Wang Tiejun(王铁军) *et al. Journal of Fuel Chemistry and Technology*(燃料化学学报)[J], 2012, 40(9): 106

[15] Du Junchen(杜君臣), Zhang Aimin(张爱敏), Xia Wenzheng(夏文正) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2014, 45(9): 9008

[16] Wang Congxin(王从新), Liu Qianhe(刘千河), Liu Xuebin(刘

雪斌) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 2013, 34(6): 1128

*Metallurgy*(贵金属冶金学)[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 267

[17] Lu Yiyuan(卢宜源), Bin Wanda(宾万达). *Precious Metals*

## Effects of Precious Metals and Supports on Catalytic Hydrodeoxygenation and Hydrocracking Performance over Catalysts

Du Junchen<sup>1</sup>, Zhao Yongyan<sup>2</sup>, Xia Wenzheng<sup>1</sup>, Chen Yubao<sup>2</sup>, Tao Feng<sup>1</sup>, Zhang Aimin<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(2. Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

**Abstract:** Several  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported active metal (Pt, Pd, Ru) catalysts and various Pd catalysts with various solid acid supports ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were prepared by impregnation, and effects of properties of precious metals and supports on hydrodeoxygenation and hydrocracking performance over catalysts were studied by XRD, HRTEM, H<sub>2</sub>-TPR, NH<sub>3</sub>-TPD, BET and other analytical characterization techniques and a reaction system with methyl oleate as model compounds. The results show that the metal properties of the active components and their sizes are decisive factors for hydrodeoxygenation conversion; the carrier acidity is extremely important for the product selectivity. In addition, the specific surface area and the pore structure of catalysts are also important factors; Pd/USY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in catalysts has a good catalytical hydrodeoxygenation activity and the best catalytical hydrocracking activity.

**Key words:** precious metals; support; catalyst; hydrodeoxygenation; hydrocracking

---

Corresponding author: Zhang Aimin, Ph. D., Researcher, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68316562, E-mail: aiming.zhang@126.com