

加氢催化剂中锐钛矿相 TiO₂ 含量的测定

XRD-021

摘要： TiO₂ 改性的 Al₂O₃ 载体，在加氢催化剂中获得了广泛的应用，其中 TiO₂ 的晶型和物相含量影响催化剂的加氢活性和选择性。本文使用岛津 XRD 衍射仪，使用 Si 粉作为内标测试加氢催化剂中的锐钛矿相 TiO₂ 的物相含量，通过配制校准物质确定了锐钛矿相对于硅粉内标的参比强度（K 值），并对 K 值法的适用范围做了讨论。类似的步骤可以拓展用于常规物相定量和加氢催化剂质量控制的工作。

关键词： 加氢催化剂 物相定量 K 值法 岛津 X 射线衍射仪

日益严格的环保立法要求对油品质量要求的不断提升，为加氢催化剂提供了巨大的市场^[1]。加氢催化剂的研发和生产实践表明，催化剂载体的性能也是影响催化剂性能的关键因素。与单独的 γ-Al₂O₃ 载体相比，选择 TiO₂ 改性的 Al₂O₃ 作为加氢催化剂的载体，可显著改善催化剂的性能，而载体 TiO₂ 的晶型和相含量是催化剂的加氢活性和选择性的关键因素^[2]。

TiO₂ 有三种晶型，分别为锐钛矿、金红石和板钛矿，其中板钛矿相不太稳定，工业上不常用到。对于加氢催化剂进行物相分析可知，其中的 TiO₂ 主要以锐钛矿型存在。综合文献报道，Al₂O₃ 在载体中主要以 γ 相或者非晶态存在^[3]。

XRD 是广泛应用的材料物相表征手段。加氢催化剂中锐钛矿的含量主要通过 X 射线衍射法测定。在各种仪器分析方法中，内标法常用于准确测定目标物的

含量，XRD 在物相分析上也可以采用内标法提高准确度。

本文使用岛津 XRD 衍射仪，使用 Si 粉作为内标测试加氢催化剂中的锐钛矿相 TiO₂ 的物相含量，并通过配置校准物质确定了锐钛矿相对于硅粉内标的参比强度（K 值）。K 值的物理意义见式（1），该参数将物相含量和衍射峰强度直接关联起来。

$$\frac{I_i}{I_{Si}} = K \cdot \frac{W_i}{W_{Si}} \quad (1)$$

式中：

I_i 为 TiO₂ 选定衍射峰的积分强度；

I_{Si} 为 Si 粉选定衍射峰的积分强度；

K 为参比强度（K 值）；

W_i 为 TiO₂ 物相含量；

W_{Si} 为 Si 粉含量；

实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器：	XRD-7000	发散狭缝：	1°
激发源：	CuKα, λ=0.15406 nm	防散射狭缝：	1°
单色化：	石墨单色器	接收狭缝：	0.3 mm
管压 / 管流：	40 kV / 40 mA	步长 / 时间：	0.02° / 2.4 s
扫描模式：	步进扫描 θ/2θ (Step-scan)	角度范围：	24.5 - 29.5°

1.3 校准样品的制备

锐钛矿和 NIST Si 粉分别使用天平精确称量各 100mg，倒入玛瑙研钵中，加入无水乙醇，湿法研磨 30 分钟。通风橱中干燥 3 小时，取适量倒入玻璃样品池，使用玻璃板轻轻压平，直接放入 XRD 仪器中测试。

1.4 催化剂样品的制备

催化剂载体 2.2472g，加入 Si 粉内标 0.2108g，同校准样品的做法，混匀备用。

■ 结果与讨论

2.1 衍射峰的选择

尽管 PDF 卡片上可以查到参比强度（K 值），但其参比物质是刚玉 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，虽然通过转化也可以得到 TiO_2 相对于 Si 粉的 K 值，但往往不同的 PDF 卡片给出的 K 值是有区别的，这意味着 PDF 卡片上的 K 值准确度未必可靠。为了提高准确度，最好在所使用的 XRD 仪器上测试 K 值。测试时，通常选择最强峰，若最强峰处衍射峰重叠严重，可以选择次强峰。

分别测试纯相锐钛矿（Anatase）与 Si 粉，衍射谱图如图 1 所示。Si 选择最强峰为（111）峰（ $2\theta = 28.44^\circ$ ），锐钛矿选择最强峰（101）峰（ $2\theta = 25.4^\circ$ ），并且互不重叠。

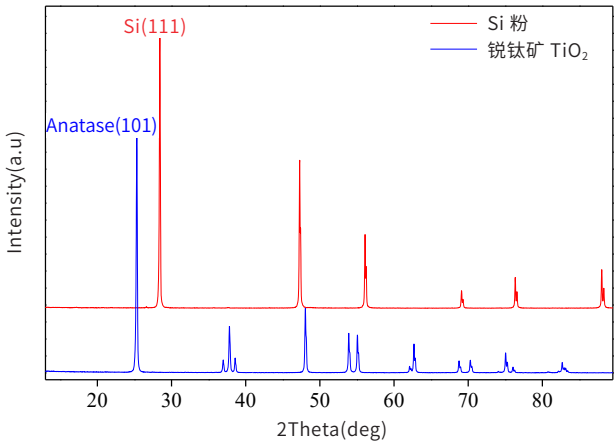


图 1 纯相锐钛矿与 Si 粉谱图叠加

2.2 校准样品的测试和 K 值的确定

校准样品的测试谱图如图 2 所示，经平滑和谱峰拟合，分别求出 I_{TiO_2} 和 I_{Si} ，代入式（1）求出参比强度 K 值，式中 W_{Si} 和 W_{TiO_2} 均取 50% 计算。

$$K = \frac{W_{\text{Si}}}{W_{\text{TiO}_2}} \cdot \frac{I_{\text{TiO}_2}}{I_{\text{Si}}} = \frac{98185}{110991} = 0.885 \quad (2)$$

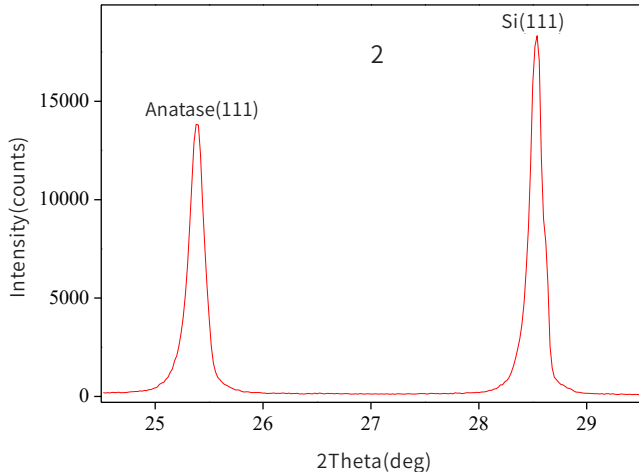


图 2 校准样品衍射谱图

2.3 实际催化剂载体样品的锐钛矿相 TiO₂ 含量

实际催化剂载体得到的谱图如图 3 所示。

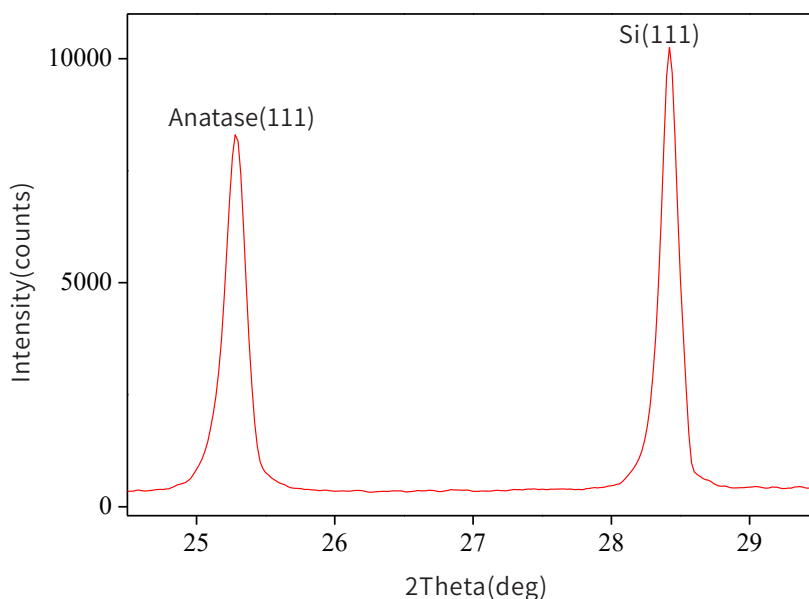


图 3 实际催化剂载体衍射谱图

经过平滑和谱峰拟合，分别求出 I_{TiO_2} 和 I_{Si} ，代入式 (1)，很容易求出加入内标后的混合物中锐钛矿相 TiO₂ 的含量。需要注意的是，这个含量是含有 Si 粉内标的混合物中的含量。很容易推算出，原催化剂载体锐钛矿相 TiO₂ 的含量。各物理量数值见表 2。

表 2 催化剂载体中锐钛矿相含量的计算

M_{Si} (g)	$M_{\text{Si}} + \text{催化剂}$ (g)	W_{Si}	I_{Si} (counts)	I_{TiO_2} (counts)	K	掺内标的混合 物中 TiO ₂ 含量	原催化剂中 TiO ₂ 含量
0.2108	2.458	8.58%	62363	61513	0.885	9.56%	10.46%

2.4 进一步的讨论

(1) K 值法只使用了某个特定峰来求物相含量，方法简便易行。但不适合于存在严重择优取向的情况。一般来说，Si 粉、TiO₂ 的择优取向并不明显，使用 K 值法可以获得较为满意的结果，对于针状或者片状粉末颗粒，往往择优取向严重，此时应用 K 值法会导致较大的误差。

(2) K 值法测试中，内标的加入量尽量接近目标物相的含量，这样可以避免基体吸收效应的影响。对于完全未知的样品，这可能需要两次测试才能做到。在生产实际中，往往配方是固定的，所以目标物相 TiO₂ 的大致含量往往是已知的，并不需要做两次测试。

■ 结论

本文使用岛津 XRD 衍射仪，通过配置校准物质确定了锐钛矿相对于硅粉内标的参比强度（K 值），并利用该 K 值确定了加氢催化剂中的锐钛矿相 TiO_2 的物相含量，最后就 K 值法的适用范围和注意事项做了讨论。类似的步骤可以拓展用于常规物相定量和加氢催化剂质量控制的工作。

■ 参考文献

- [1] 杨琅, 江吉周, 陈国涛, 等. 国内外汽柴油加氢催化剂的技术进展 [J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(4): 7-11, 17.
- [2] 田永亮, 任志鹏, 张谦温. Ni/TiO₂-Al₂O₃ 裂解汽油一段选择加氢催化剂的研究 [J]. 石油化工, 2009, (11): 58-61.
- [3] 范国宁, 韩萍. X 射线衍射 K 值法测定加氢催化剂及载体中二氧化钛的含量 [J]. 化学工程师, 2014, 28(11): 24-26, 68.