

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Ni₂P/SBA-15 催化剂的结构及加氢脱硫性能

黄晓凡 季生福* 吴平易 刘倩倩 刘辉 朱吉钦 李成岳

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以硝酸镍为镍源, 磷酸氢二铵为磷源, 介孔分子筛 SBA-15 为载体, 用共浸渍法制备了含磷化镍前驱体的样品, 然后在氢气流中采用程序升温还原法, 制备了 Ni₂P 质量分数为 5%–40% 的 Ni₂P/SBA-15 催化剂. 用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附脱附、透射电子显微镜(TEM)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)等分析测试技术对催化剂的结构进行了表征, 以噻吩和二苯并噻吩(DBT)为模型化合物, 在微型固定床反应器上对催化剂的加氢脱硫(HDS)性能进行了评价. 结果表明, Ni₂P/SBA-15 催化剂中 SBA-15 的介孔结构依然存在, 活性组分 Ni₂P 具有良好的分散性, 但随 Ni₂P 含量的增加, 催化剂的比表面积、孔容和孔径均有明显减小. 当反应温度为 320 °C 时, Ni₂P 含量为 15%–25%(w)的催化剂就具有很好的加氢脱硫催化性能; 反应温度在 360 °C 以上时, 所有催化剂都具有优异的深度脱硫催化性能. Ni₂P/SBA-15 催化剂对二苯并噻吩的加氢脱硫(HDS)主要以直接脱硫机理(DDS)进行.

关键词: Ni₂P; SBA-15; 噻吩; 二苯并噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: O643

Structure and Hydrodesulfurization Performances of Ni₂P/SBA-15 Catalysts

HUANG Xiao-Fan JI Sheng-Fu* WU Ping-Yi LIU Qian-Qian

LIU Hui ZHU Ji-Qin LI Cheng-Yue

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract: The samples containing nickel phosphide precursors were synthesized by co-impregnation method using mesoporous molecular sieve SBA-15 as support, nickel nitrate as nickel source, and (NH₄)₂HPO₄ as phosphorus source. Then, the Ni₂P/SBA-15 catalysts with different Ni₂P contents were prepared by temperature-programmed reduction method in H₂ flow. The structure of the catalysts was characterized using X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption, transmission electron microscopy (TEM), and Fourier transform infrared (FTIR) techniques. The catalytic performances of hydrodesulfurization (HDS) were evaluated in a fixed-bed micro-reactor using thiophene and dibenzothiophene (DBT) as the model compounds. The results indicated that the mesoporous structure of SBA-15 was still preserved in the Ni₂P/SBA-15 catalysts. The active component Ni₂P was well dispersed on the surface of the catalysts. The BET surface area, pore volume, and pore diameter decreased obviously with the increase of Ni₂P loading. The Ni₂P/SBA-15 catalysts had the better catalytic performance at 320 °C when Ni₂P loading was from 15% to 25% (w, mass fraction). All of the catalysts showed an excellent deep HDS performance when reaction temperature was higher than 360 °C. The mechanism of the HDS of DBT was the main direct desulfurization (DDS) over the Ni₂P/SBA-15 catalysts.

Key Words: Ni₂P; SBA-15; Thiophene; Dibenzothiophene; Hydrodesulfurization

随着越来越严苛的环保法规对油品中硫含量的要求日益严格, 油品的深度加氢脱硫(HDS)已经成

Received: April 21, 2008; Revised: June 24, 2008; Published on Web: September 3, 2008.

*Corresponding author. Email: jjsf@mail.buct.edu.cn; Tel: +8610-64412054.

国家重点基础研究规划项目(973)(2006CB202503)和国家自然科学基金(20473009)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

为环保领域的一个重要课题. 传统的加氢脱硫催化剂多为 CoMo、NiMo 硫化物催化剂, 它们已经无法满足未来的需求, 因此迫切需要寻找新型高效的加氢脱硫催化剂. 20 世纪 70 年代以来相继出现了氮化物^[1,2]和碳化物^[3,4]催化剂的相关研究报导. 近年来, 过渡金属磷化物, 特别是磷化镍, 由于具有优异的加氢脱硫活性引起了人们的极大关注^[5-8]. 如 Oyama 等^[9]研究了 Ni₂P/KUSY 上(超稳 KY 型沸石)4,6-二甲苯二苯并噻吩(DMDBT)的 HDS 性能, 结果表明, Ni₂P/KUSY 催化剂的 HDS 活性远高于工业催化剂 Mo-Ni-S/Al₂O₃. Li 等^[10]研究了 SiO₂ 负载 MoP、Ni₂P 和 Mo-Ni-P 催化剂在二苯并噻吩(DBT)上的 HDS 性能, 结果显示, Ni₂P/SiO₂ 的 HDS 活性最高, 在 Mo-Ni-P/SiO₂ 催化剂中 Ni 组分发挥了主要作用, 且随着 Ni 含量的增加, 催化活性增加. Bussell 等^[11]研究了噻吩在 Ni₂P/SiO₂ 上的 HDS 性能, 结果显示, Ni₂P/SiO₂ 的 HDS 活性是 MoS/SiO₂ 和 Mo-Ni/SiO₂ 的 1.5–3.5 倍, 并且 Ni₂P/SiO₂ 催化剂还显示了优越的 HDS 稳定性.

传统的负载型磷化物催化剂多以 Al₂O₃ 为载体, 由于 Al₂O₃ 载体与催化剂前驱体之间易发生强烈的作用而生成 AlPO₄^[11], 在一定程度上会影响催化剂的 HDS 活性. SiO₂ 因为与前驱体间的作用较弱, 被认为是较好的载体. 而与 SiO₂ 相比, 介孔分子筛 SBA-15 具有均一的孔径分布、更大的比表面积和良好的水热稳定性^[12]. 因此, 以 SBA-15 作为催化剂载体可以提高催化剂的分散性, 从而提高催化剂的活性. Korányi 等^[13,14]分别以 SBA-15 和介孔碳(CMK-5)为载体制备了不同初始磷镍比的磷化镍催化剂, 发现以 SBA-15 为载体的催化剂的 HDS 活性高于以 CMK-5 为载体的催化剂, 并且比较了活性相 Ni₂P 与 Ni₁₂P₅ 的 HDS 性能, 结果显示 Ni₂P 催化剂的本征活性要高于 Ni₁₂P₅. 目前, 文献对 Ni₂P/SBA-15 催化剂中 Ni₂P 负载量对 SBA-15 介孔分子筛结构及其 HDS 性能的影响还没有相关报道. 本文采用程序升温还原法制备了一系列不同磷化镍含量的 Ni₂P/SBA-15 催化剂, 采用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附脱附、透射电子显微镜(TEM)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)等表征手段对催化剂的结构进行了表征, 并以噻吩和二苯并噻吩为模型化合物, 对催化剂的 HDS 性能进行了评价, 研究了磷化镍的负载量及温度对介孔分子筛 SBA-15 的结构和催化剂活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

介孔分子筛 SBA-15 参照文献方法^[12]合成. 在 35–40 °C 的条件下, 将三嵌段表面活性剂 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, AR, Aldrich)溶于适量去离子水, 向其中加入 4 mol·L⁻¹的 HCl(AR)、正硅酸乙酯(TEOS, AR), 保持剧烈搅拌 22 h, 将混合液转移到 Teflon 瓶中, 在 100 °C 的条件下晶化 24 h, 然后过滤、洗涤、干燥, 最后在 550 °C 下焙烧 6 h 除去模板剂, 即得到 SBA-15 介孔分子筛粉末.

催化剂前驱体的制备: 将一定量的硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O, AR)配成溶液, 按 P/Ni 摩尔比为 0.8 加入适量磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄, AR), 搅拌后得到黄色沉淀, 滴加少量稀 HNO₃ 至沉淀完全溶解, 得到绿色透明溶液. 向溶液中加入 SBA-15 介孔分子筛, 室温浸渍 12 h, 100 °C 烘干, 然后在 500 °C 下焙烧 6 h, 即得到磷酸盐催化剂前驱体.

程序升温还原法制备 Ni₂P/SBA-15 催化剂: 将得到的催化剂前驱体压片, 并筛分为 40–60 目的颗粒. 程序升温还原在直径为 6 mm 的石英管反应器中进行, 在 50 mL·min⁻¹ 的 H₂(99.999%)气流下, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率从室温升至 300 °C, 再以 1 °C·min⁻¹ 的速率升温至 650 °C, 并维持 2 h 后降至室温; 再用 1% O₂/Ar(50 mL·min⁻¹)混合气对催化剂钝化 2 h, 取出后用于催化剂的表征.

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 表征在 Bruker D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 辐射源, 波长 0.15406 nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA. 样品的比表面积和孔径分布在美国 Sorptomatic 1990 (Thermo Corp.)上测得, 样品在 300 °C 下脱气 4 h, 孔径分布统计采用 BJH 模式. TEM 采用日本 JEOL 1200EX 透射电镜测试(100 kV). FTIR 光谱测试在 Bruker Tensor 27 FTIR 红外光谱仪上完成, 用 KBr 稀释样品, 采用透射法检测, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数为 64 次, 扫描范围为 600–4000 cm⁻¹.

1.3 催化剂的活性评价

噻吩和二苯并噻吩的加氢脱硫反应在微型固定床反应器中进行, 分别采用 0.1%(w)的噻吩正己烷溶液(硫含量为 1000 μg·g⁻¹)和 0.5%(w)的二苯并噻吩十氢萘溶液(硫含量为 1000 μg·g⁻¹)为模型反应物. 将 40–60 目的催化剂颗粒 0.3 g 装入直径为 9 mm 的不锈钢反应器中, 反应器两端用石英砂填充. 反应

温度为 300–380 °C, 反应压力为 3.0 MPa, 原料液流量为 0.1 mL·min⁻¹, 氢油比(氢气和模型油流量的比值)为 400. 反应前, 催化剂在 500 °C 下用 40 mL·min⁻¹ 的氢气预处理 3 h, 然后冷却至反应温度进行催化反应. 反应产物在 SP-2100 型气相色谱仪(北京北分瑞利分析仪器公司)上在线分析, 色谱柱为毛细柱(HJ. PONA, 50 m×0.20 mm×0.50 μm), 检测器为 FID 和 FPD, 以噻吩和二苯并噻吩的转化率作为催化剂活性的参数.

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为 SBA-15 和不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 样品的低角和高角 XRD 谱图. 从低角 XRD 谱图中可以看到, SBA-15 介孔分子筛在 0.86° 所具有的一个尖峰, 以及在 1.50° 和 1.73° 处的两个较弱峰, 分别对应着 SBA-15 的(100)、(110)和(200)三个衍射晶面, 显示了该样品的六方相孔道结构. 而在所有 Ni₂P/SBA-15 催化剂样品上, 均可以明显地观察到这三个特征峰, 表明 Ni₂P/SBA-15 催化剂仍然保持了 SBA-15 的介孔结构^[10], 说明在负载活性组分 Ni₂P 后, 分子筛的介孔结构仍然存在. 从图中还可以看到, 随着负载量的增加, 各样品(100)、(110)和(200)特征衍射峰强度也随之降低, 而当 Ni₂P 含量为 40% 时, 其特征衍射峰已很微弱. 这可能是由于 Ni₂P 含量较低时, 活性组分在分子筛孔道内高度分散, 对分子筛的介孔结构影响较小. 桂建舟等^[15]在研究 SBA-15 负载 Au 催化剂时发现, 由于 Au 原子的引入, SBA-

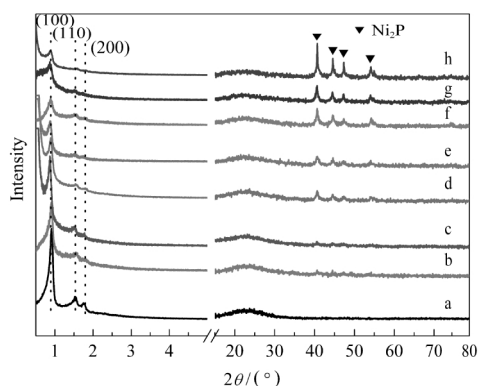


图 1 SBA-15 (a) 和不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 (b–h) 的低角和高角 XRD 谱图

Fig.1 Low angle and wide angle XRD patterns of SBA-15 (a) and Ni₂P/SBA-15 with different Ni₂P loadings (b–h)

(a) SBA-15; *w*(Ni₂P): (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%, (f) 25%, (g) 30%, (h) 40%

15 的(110)、(200)特征衍射峰的强度会降低. 作者认为是分子筛孔壁产生了一定的缺陷, 降低了介孔分子筛的规整度, 而其介孔结构并未破坏, Au 是高度分散在 SBA-15 分子筛上的. 由此可推测, Ni₂P/SBA-15 催化剂中 Ni₂P 是高度分散的.

在高角 XRD 谱图(图 1)中可以看到, 当负载量为 5% 和 10% 时的谱图和纯 SBA-15 的谱图非常相似, 并没有出现明显的 Ni₂P 特征峰, 说明 Ni₂P 在 SBA-15 介孔分子筛上的高度分散. 当 Ni₂P 含量为 15% 时, 在 2θ 为 40.6°、44.5°、47.2° 和 54.1° 处出现了微弱的衍射特征峰, 对照粉末衍射卡 (PDF# 03-0953) 和文献的结果^[16,17], 这可归属为 Ni₂P 的衍射特征峰, 说明在载体 SBA-15 上形成了纯 Ni₂P 晶相. 并且随着 Ni₂P 含量增加到 30%, 此特征峰强度也随之稍有增强, 而当 Ni₂P 含量为 40% 时, 特征峰强度变化较为明显.

2.2 氮气吸附-脱附等温线

图 2 为 SBA-15 和 Ni₂P/SBA-15 样品的氮气吸附/脱附等温线(A)和孔径分布图(B). 氮气吸附脱附

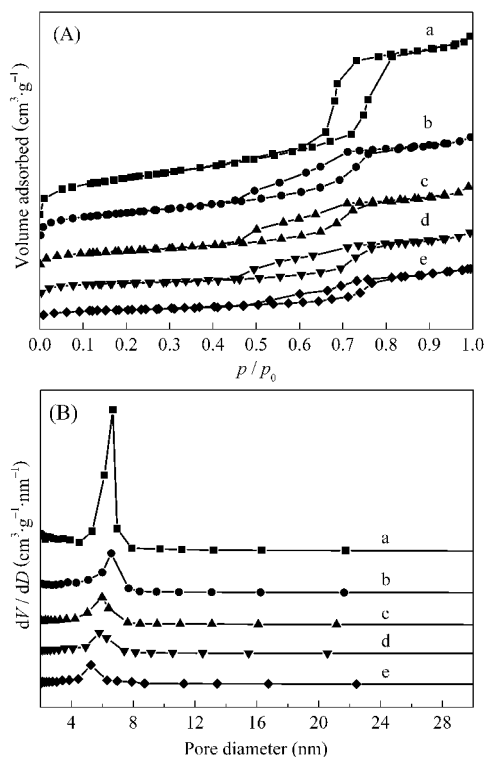


图 2 SBA-15(a) 和不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 (b–e) 的氮气吸附-脱附等温线(A)及孔径分布图(B)

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distributions (B) of samples SBA-15 (a) and Ni₂P/SBA-15 (b–e)

(a) SBA-15; *w*(Ni₂P): (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%, (e) 40%

表 1 SBA-15 和不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 的孔结构参数

Table 1 Pore structure properties of samples SBA-15 and Ni₂P/SBA-15 with different Ni₂P loadings

Sample	w(Ni ₂ P)(%)	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{por} /(cm ³ ·g ⁻¹)	D _{por} /nm
SBA-15	—	674	1.12	6.7
Ni ₂ P/SBA-15	10	458	0.68	6.6
	20	334	0.50	6.0
	30	256	0.39	5.8
	40	165	0.33	5.3

S_{BET}: BET surface area; V_{por}: total pore volume; D_{por}: pore diameter

等温线显示, SBA-15 样品呈现出 IUPAC 定义的第 IV 类吸附脱附等温线, 是典型的介孔材料的吸附类型, 且等温线具有一个明显的 H1 型滞后环, 这是介孔中的毛细管凝聚现象. 相同的现象也可以在其他所有的 Ni₂P/SBA-15 催化剂样品上观察到, 说明在负载活性组分后, 样品仍然保持了 SBA-15 介孔分子筛的介孔结构, 这也与前面低角 XRD 的表征结果一致. 与载体 SBA-15 分子筛相比, 在引入活性组分 Ni₂P 后, 等温线的滞后环向低相对压力方向移动, 表明催化剂的孔径有所减小. 表 1 是不同样品的孔结构参数. 载体 SBA-15 的比表面积为 674 m²·g⁻¹, 孔容为 1.12 cm³·g⁻¹, 孔径为 6.7 nm. 由表 1 可以看出, 随着 Ni₂P 含量的增加, 催化剂的比表面积、孔容和孔径逐渐减小, 当 Ni₂P 含量为 40% 时, 催化剂的比表面积、孔容和孔径变化最为明显, 分别降低到 165 m²·g⁻¹、0.33 cm³·g⁻¹ 和 5.3 nm. Korányi 等^[14]认为这是由于活性组分进入了介孔分子筛的孔道中, 由于活性组分晶粒的变大, 部分阻塞了分子筛孔道所致, 这也与前面的 XRD 表征结果一致.

2.3 TEM 表征

图 3 为不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 样品的 TEM 图. 由图中可以清晰地看到催化剂样品长程有

序的介孔排列和较厚的孔壁. 说明在引入活性组分 Ni₂P 后, 催化剂样品仍然保持了良好的介孔结构, 分子筛的孔道结构并没有被破坏.

根据 TEM 图, Ni₂P/SBA-15 催化剂的孔径约为 6–8 nm 左右, 与 N₂ 吸附-脱附测试得到的结果基本一致. 图中黑色条纹是分子筛的孔壁, 颜色较浅的条纹是分子筛的孔道, 而颜色较深的黑色阴影则是聚集的 Ni₂P 颗粒. 当负载量较低时, 如图 3(B) 所示, 分子筛孔道保持良好, 图中黑色阴影部分非常少, 说明 Ni₂P 均匀地分散在分子筛孔道中, 活性组分在分子筛孔道中的分散性良好. 但随着 Ni₂P 含量的增大, 如图 3(C) 所示, 可以看到一些较大颗粒的 Ni₂P, 虽然规整的介孔排列仍然存在, 但是其分散性较 Ni₂P 含量低的催化剂样品稍差, 这也与前面的 XRD 表征结果一致.

2.4 FTIR 表征

图 4 为 SBA-15 和 Ni₂P/SBA-15 催化剂样品的红外光谱图. 可以看出, 所有样品在 1082 和 802 cm⁻¹ 两处都具有吸收峰, 这分别是由骨架 Si—O—Si 的不对称和对称伸缩振动所引起的, 而 1082 cm⁻¹ 处的峰和 1100–1300 cm⁻¹ 之间的肩峰对应着 Si—O—Si 的协同伸缩振动, 这是由孔道表面硅骨架的部分有序性造成的. 图中还可以看出, SBA-15 介孔分子筛与 Ni₂P 含量较低的 Ni₂P/SBA-15 催化剂在 960 cm⁻¹ 左右都有一个较弱的吸收峰, Wang 等^[18]认为在 960 cm⁻¹ 附近的吸收峰是由于分子筛表面非缩聚 Si—OH 的振动引起的. 可以看到, 随着 Ni₂P 含量的增加, 此吸收峰强度逐渐减小, 而当 Ni₂P 含量为 40% 时, 此吸收峰已经很微弱, 这可能是由于金属原子进入分子筛孔壁, 形成了 Si—O—M 键, 消耗了分子筛表面的 Si—OH 所致.

2.5 催化剂的活性评价结果

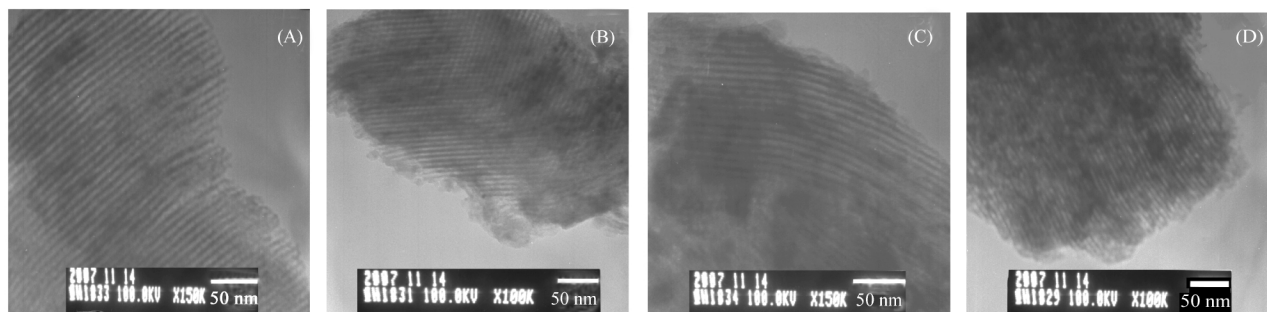


图 3 SBA-15 (A) 和不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 (B–D) 的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of samples SBA-15 (A) and Ni₂P/SBA-15 with different Ni₂P loadings (B–D)

w(Ni₂P): (B) 10%, (C) 20%, (D) 30%

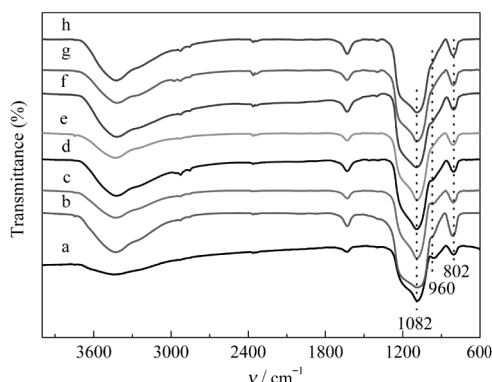


图4 SBA-15 (a)和不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 (b-h) 的 FTIR 谱图

Fig.4 FTIR spectra of samples SBA-15 (a) and Ni₂P/SBA-15 with different Ni₂P loadings (b-h)

(a) SBA-15; *w*(Ni₂P): (b) 5%, (c) 10%, (d) 15%, (e) 20%, (f) 25%, (g) 30%, (h) 40%

图5为不同负载量的 Ni₂P/SBA-15 催化剂对噻吩的加氢脱硫(HDS)活性图。由图中可以看到,在 300 °C 时,当 Ni₂P 含量为 5% 时,催化剂活性最差,噻吩转化率为 53%,随着 Ni₂P 含量的增加,噻吩转化率先增高,当 Ni₂P 含量为 25% 时,噻吩转化率最高为 93%,再增加 Ni₂P 负载量,活性反而下降。当温度从 300 °C 升高至 360 °C 时,噻吩转化率随负载量的变化也有着相同的规律,在 320 °C 时, Ni₂P 含量为 25% 的催化剂上噻吩转化率可达 98%。根据前面的表征结果,这可能是由于当负载量较低时,虽然活性组分在载体上的分散性较好,但是活性组分数量较少,从而影响了催化剂的活性。而当负载量高于 25% 时,由于活性组分在分子筛上的分散较差,导致

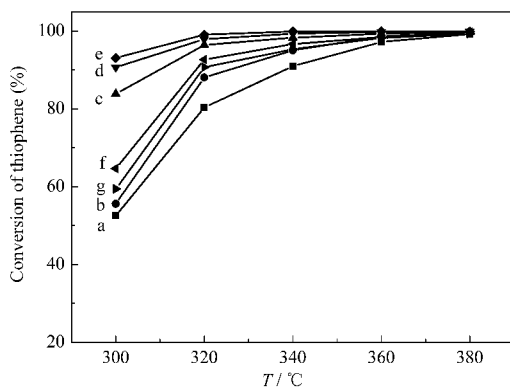


图5 不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 催化剂对噻吩的加氢脱硫(HDS)活性

Fig.5 Catalytic activity of Ni₂P/SBA-15 with different Ni₂P loadings for hydrodesulfurization (HDS) of thiophene

w(Ni₂P): (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%, (f) 30%, (g) 40%

活性中心 Ni₂P 晶粒变大,影响了催化剂的催化活性。李灿等^[19]在研究 Ni₂P/SiO₂ 对 DBT 的 HDS 性能时也得到类似的研究结果。并且由 BET 的测试结果可知,当 Ni₂P 含量过高时,催化剂的比表面积下降明显。以上这些因素都不利于其催化活性的提高。

由图5中还可以看出,在低温段,当温度由 300 °C 升高至 360 °C 时,转化率随负载量的变化有上述规律。而在高温段,即温度高于 360 °C 时,不同负载量催化剂的活性区别已不明显,在温度达到 380 °C 时,所有催化剂样品上的噻吩均接近完全转化。这可能是由于,在温度较低时反应速率较低,负载量对转化率的影响较大,因此转化率随负载量的变化有上述规律。而在温度较高时,反应速率快,转化率高,负载量对转化率的影响不明显。

图6是不同负载量的 Ni₂P/SBA-15 对 DBT 的加氢脱硫活性图。由图中可以看到, Ni₂P/SBA-15 催化剂对 DBT 的加氢脱硫与噻吩的 HDS 有着基本一致的规律,在 300 °C 时, Ni₂P 含量为 5% 的催化剂活性最差, DBT 转化率仅为 32%,随着 Ni₂P 含量的增加, DBT 转化率逐渐增高,当 Ni₂P 含量为 25% 时, DBT 转化率最高为 75%,再增加 Ni₂P 负载量,活性反而逐渐下降。随着温度的升高,所有催化剂上的 DBT 转化率都增高,但 DBT 转化率随负载量的变化仍然遵循上述的规律。在 320 °C 时, Ni₂P 含量为 25% 的催化剂上 DBT 转化率可达到 88%。在温度高于 360 °C 时,除 Ni₂P 含量为 5% 和 10% 的催化剂外,其他所有催化剂上的 DBT 均接近完全转化,说明催化剂在温度较高时,在 DBT 上的 HDS 性能同样十

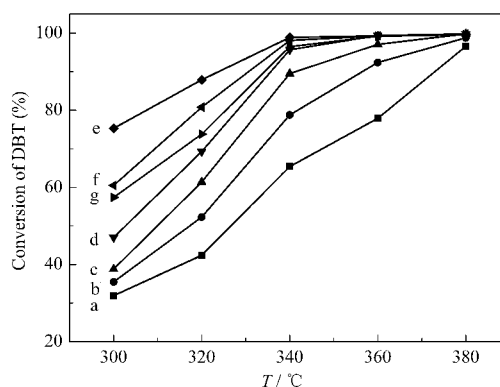


图6 不同 Ni₂P 含量的 Ni₂P/SBA-15 催化剂对二苯并噻吩(DBT)的加氢脱硫活性

Fig.6 Catalytic activity of Ni₂P/SBA-15 with different Ni₂P loadings for hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT)

w(Ni₂P): (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%, (f) 30%, (g) 40%

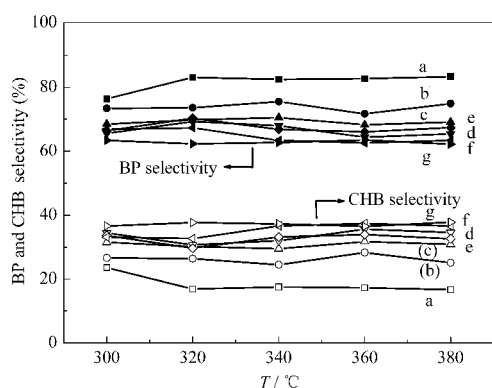


图7 不同 Ni_2P 含量的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂上 DBT 脱硫反应的产物联苯(BP)和环己基苯(CHB)的选择性

Fig.7 Biphenyl (BP) and cyclohexylbenzene (CHB) selectivities of hydrodesulfurization of DBT catalyzed by $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ with different Ni_2P loadings

$w(\text{Ni}_2\text{P})$: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%, (f) 30%, (g) 40%

分优异. Oyama 等^[20]给出了工业 $\text{MoNiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 DBT 的加氢脱硫活性, 在温度为 $370\text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 3.1 MPa 的条件下, DBT 转化率为 78%. 对比 $\text{MoNiS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性可见, 本文所制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂具有较高的 HDS 催化活性.

图7为不同负载量的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂上 DBT 脱硫反应的产物联苯(BP)和环己基苯(CHB)的选择性随反应温度的变化关系. 由图可以看出, 所有催化剂上 BP 的选择性都较高, 在 63% 以上, 并随着反应温度的升高, 选择性基本不变. 其中 Ni_2P 含量为 5% 的催化剂 BP 选择性最高, 并随负载量的增加, BP 选择性降低, 但在负载量高于 20% 时, 选择

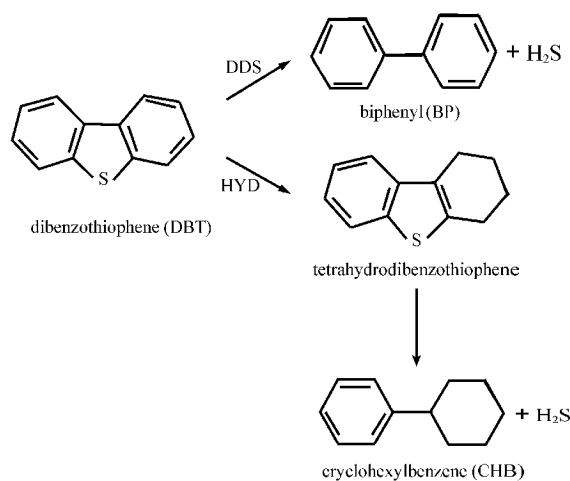


图8 DBT 在磷化物催化剂上的直接脱硫及加氢脱硫反应机理

Fig.8 Mechanisms of DDS and HYD of DBT on phosphide catalysts

DDS: direct desulfurization; HYD: hydrogenation desulfurization

性随负载量的变化已不明显, 说明负载量高于 20% 时, 负载量对催化剂的选择性影响不大. 由于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂上 DBT 脱硫反应的产物只有 BP 和 CHB, 所以 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂上 CHB 的选择性相对较低.

从以上的产物分布可以看出, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂上 DBT 加氢脱硫反应的机理可能是以直接脱硫为主, 因为目前 DBT 的 HDS 反应主要通过如图 8 所示的两种机理进行^[10], 直接脱硫机理 (DDS) 生成的产物为 BP, 先加氢后脱硫 (HYD) 生成的产物为 CHB. 图 7 表明, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂上 DBT 加氢脱硫反应的主要产物是 BP, 表明在该催化剂上 DBT 以直接脱硫机理 (DDS) 为主.

3 结论

程序升温还原法制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂在负载活性组分 Ni_2P 后, 催化剂样品仍然保持良好的介孔结构. 在 Ni_2P 含量小于 15% 时, 没有出现 Ni_2P 的晶相衍射峰, 说明活性组分高度分散在介孔分子筛的孔道内部. Ni_2P 含量为 15% 时, 开始出现 Ni_2P 晶相, 并且随着 Ni_2P 含量的增加, 晶粒逐渐变大. Ni_2P 含量对催化剂比表面积及孔容和孔径有较大影响, Ni_2P 含量为 5% 的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂具有较大的比表面积和孔径; Ni_2P 含量为 40% 时, 催化剂的比表面积和孔容明显减小, 说明活性组分颗粒较大, 在分子筛上的分散性较差, 可能造成了部分孔道的堵塞. 负载量对催化剂活性影响明显, Ni_2P 含量为 25% 的催化剂具有最佳的催化活性. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂在较低温度时就具有很好的催化活性, 在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, Ni_2P 含量为 25% 的催化剂上噻吩和 DBT 转化率分别达到 98% 和 88%; 当温度高于 $360\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 所有催化剂上噻吩均接近完全转化, Ni_2P 含量为 15%–40% 的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 上 DBT 的转化接近完全转化, 显示了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 催化剂优异的深度加氢脱硫性能, 并且在 DBT 的加氢脱硫反应中主要以直接脱硫机理进行.

References

- Janusz, T. *Appl. Catal. A*, **2000**, *197*: 289
- Dhandapani, B.; Ramanathan, S.; Yu, C. C.; Frühberger, B.; Chen, J. G.; Oyama, S. T. *J. Catal.*, **1998**, *176*: 61
- Sajkowski, D. J.; Oyama, S. T. *Appl. Catal. A*, **1996**, *134*: 339
- Aegerter, P. A.; Quigley, W. W. C.; Simpson, G. J.; Ziegler, D. D.; Logan, J. W.; McCrea, K. R.; Glazier, S.; Bussell, M. E. *J. Catal.*,

- 1996, **164**: 109
- 5 Montesinos-Castellanos, A.; Zepeda, T. A.; Pawelec, B.; Lima, E.; Fierro, J. L. G.; Olivas, A.; de los Reyes, H. J. A. *Appl. Catal. A*, **2008**, **334**: 330
- 6 Abu, I. I.; Smith, K. J. *Appl. Catal. A*, **2007**, **328**: 58
- 7 Song, L. M.; Li, W.; Wang, G. L.; Zhang, M. H.; Tao, K. Y. *Catal. Today*, **2007**, **125**: 137
- 8 Yang, S. F.; Liang, C. H.; Prins, R. J. *Catal.*, **2006**, **237**: 118
- 9 Lee, Y. K.; Shu, Y. Y.; Oyama, S. T. *Appl. Catal. A*, **2007**, **322**: 191
- 10 Sun, F. X.; Wu, W. C.; Wu, Z. L.; Guo, J.; Wei, Z. B.; Yang, Y. X.; Jiang, Z. X.; Tian, F. P.; Li, C. *J. Catal.*, **2004**, **228**: 298.
- 11 Sawhill, S. J.; Layman, K. A.; van Wyk, D. R.; Engelhard, M. H.; Wang, C. M.; Bussell, M. E. *J. Catal.*, **2005**, **231**: 300
- 12 Zhao, D. Y.; Sun, J. Y.; Li, Q. Z.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 275
- 13 Korányi, T. I.; Vít, Z.; Nagy, J. B. *Catal. Today*, **2008**, **130**: 80
- 14 Korányi, T. I.; Vít, Z.; Poduval, D. G.; Ryoo, R.; Kim, H. S.; Hensen, E. J. M. *J. Catal.*, **2008**, **253**: 119
- 15 Gui, J. Z.; Du, J. L.; Liu, D.; Song, L. J.; Zhang, X. T.; Sun, Z. L. *Indus. Catal.*, **2006**, **14**: 56 [桂建舟, 杜建亮, 刘丹, 宋丽娟, 张晓彤, 孙兆林. 工业催化, **2006**, **14**: 56]
- 16 Song, L. M.; Li, W.; Zhang, M. H.; Tao, K. Y. *Chin. J. Catal.*, **2007**, **28**: 143 [宋立民, 李伟, 张明慧, 陶克毅. 催化学报, **2007**, **28**: 143]
- 17 Sawhill, S. J.; Phillips, D. C.; Bussell, M. E. *J. Catal.*, **2003**, **215**: 208
- 18 Wang, X. G.; Lin, K. S. K.; Chan, J. C. C.; Cheng, S. F. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 1763
- 19 Sun, F. X.; Wei, Z. B.; Ying, P. L.; Sun, X. P.; Jiang, Z. X.; Tian, F. P.; Yang, Y. X.; Li, C. *Chin. J. Catal.*, **2004**, **25**: 685 [孙福侠, 魏昭彬, 应品良, 孙秀萍, 蒋宗轩, 田福平, 杨永兴, 李灿. 催化学报, **2004**, **25**: 685]
- 20 Oyama, S. T.; Wang, X.; Requejo, F. G.; Sato, T.; Yoshimura, Y. *J. Catal.*, **2002**, **219**: 1