

## 由非晶态 Ni-P 低温制备 Ni<sub>2</sub>P 催化剂及其 对二苯并噻吩加氢脱硫的催化性能

宋立民, 李 伟, 张明慧, 陶克毅

(南开大学化学学院材料化学系新催化材料科学研究所, 天津 300071)

**摘要:** 以非晶态 Ni-P 合金为前驱体, 在低温下通过 PH<sub>3</sub> 处理制备了 Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并用 X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM)、电感耦合等离子体发射光谱、N<sub>2</sub> 吸附和 X 射线光电子能谱 (XPS) 进行了表征, 以二苯并噻吩为探针, 在小型连续流动固定床反应器上考察了催化剂的加氢脱硫性能。XRD 结果表明, 在 200 ~ 300 °C 范围内前驱体都可以完全转化为 Ni<sub>2</sub>P, 随着磷化温度的升高, 晶体结构变得越来越完整。TEM 观察发现, Ni-P 粒子和 Ni<sub>2</sub>P 粒子的平均尺寸都在 40 ~ 50 nm, 并且都能够高分散在 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上。XPS 结果表明, 不论是非负载还是 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载的 Ni<sub>2</sub>P, 表层主要为 Ni<sub>2</sub>P 和钝化层 Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>。Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在实验范围内表现出很好的二苯并噻吩加氢脱硫性能。

**关键词:** 非晶态合金; 磷化镍; 二苯并噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: O643

文献标识码: A

## Preparation of Ni<sub>2</sub>P Catalyst from Amorphous Ni-P at Low Temperature and Its Catalytic Performance for Dibenzothiophene Hydrodesulfurization

SONG Limin, LI Wei<sup>\*</sup>, ZHANG Minghui, TAO Keyi

(Institute of New Catalytic Materials Science, Department of Material Chemistry, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were successfully prepared by treating amorphous Ni-P alloys with phosphine at low temperature. The as-prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, N<sub>2</sub> adsorption, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XRD data showed that the amorphous Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursors could be completely transformed to crystalline Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 200-300 °C. The crystalline structure of Ni<sub>2</sub>P became more prominent with increasing phosphatization temperature. The results of TEM indicated that Ni-P and Ni<sub>2</sub>P particles were both 40-50 nm in diameter and were well dispersed on the supports. The XPS results suggested that the main components were Ni<sub>2</sub>P and Ni<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> on the surface of both Ni<sub>2</sub>P and Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts showed good activity for dibenzothiophene hydrodesulfurization under the experimental conditions.

**Key words:** amorphous alloy; nickel phosphide; dibenzothiophene; hydrodesulfurization

磷化镍催化剂因具有优秀的催化活性而备受国内外学者的关注<sup>[1-12]</sup>。磷化镍的传统制备方法是

将磷酸镍盐在氢气中程序升温还原, 该方法由于需要断裂磷酸盐中的磷氧键而终态温度较高<sup>[3,4]</sup>, 另

收稿日期: 2006-06-29。第一作者: 宋立民, 男, 1975 年生, 博士研究生, 讲师。

联系人: 李 伟。Tel: (022)23508662; E-mail: weili@nankai.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(20403009)和教育部科学技术研究重点项目(105045)资助。

外,制备过程中还需要严格的升温程序,很难实现工业化生产.因此,寻找条件温和并且操作简单的制备磷化镍催化剂的新方法已成为研究热点之一.最近 Yang 等<sup>[5]</sup>利用纳米镍通过磷化氢处理制备了 SiO<sub>2</sub> 负载的 Ni<sub>2</sub>P 催化剂,制备条件比较温和,并且催化剂具有较高的加氢脱硫活性.

在过去的几十年中,非晶态合金由于其亚稳态结构能够在较低温度下很容易转变成晶态物质而吸引了广大学者的关注<sup>[13,14]</sup>.鉴于非晶态合金的这个特点,如果采用纳米尺度的亚稳态非晶态合金替代磷酸盐前驱体,很有可能降低制备温度并且不需要严格的程序升温过程.

本文利用镍基非晶态合金为前驱体,以磷化氢为磷源,在较低温度下制备了磷化镍催化剂,并用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、电感耦合等离子体(ICP)发射光谱、N<sub>2</sub> 吸附和 X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂的体相和表面性质进行了表征,同时还考察了催化剂对二苯并噻吩(DBT)加氢脱硫反应的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用金属诱导化学镀方法<sup>[15]</sup>制备非晶态 Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 具体过程如下:将一定量的 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯,天津化学试剂三厂)、NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O(分析纯,中国医药上海化学试剂公司)和 CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O(分析纯,天津化学试剂一厂)溶于 300 ml 蒸馏水中,加热到 50 后加入一定量浸渍金属离子的无定形硅铝(工业级,天津化工研究院;组成为 SiO<sub>2</sub> 88%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12%)载体.反应 30 min 后,产生的非晶态 Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 黑色沉淀依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤,然后真空干燥备用.非负载 Ni-P 的制备过程与 Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相同,只是没有加入载体,而是加入了少量金属离子诱导反应进行.用作对比的 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备方法与上述相同.

将一定量上述前驱体装入石英管中,以氢气为载体气,以 15 ml/min 的速率通入 PH<sub>3</sub> 气体(自制),加热到一定温度(200~300)后反应 3 h,冷却至室温,用含 1%O<sub>2</sub> 的 N<sub>2</sub> 钝化 2 h,得到灰黑色粉末 Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂.非负载 Ni<sub>2</sub>P 和 Ni<sub>2</sub>P/

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备也与上述过程相同.

所有催化剂样品在 15 MPa 下压片,粉碎,过筛成 20~40 目备用.

### 1.2 催化剂的表征

样品的织构和形貌用日本电子 JEOL-2010-FEF 型高倍透射电子显微镜观察.样品的元素含量用美国 TJA 公司的 ICP-9000(M+N)型电感耦合等离子体发射光谱仪测定.样品的比表面积采用美国 Coulter 公司的 Omnisorp 100CX 型物理吸附仪测定, N<sub>2</sub> 为吸附质,液氮温度下进行吸附. XRD 测试在日本理学 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K 射线,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描速率 8.9 min. 样品结合能在 PHI 5300 ESCA 型 X 射线光电子能谱仪上测定,以 Mg K 射线为激发源,以 C 1s(*E<sub>b</sub>* = 284.6 eV)为能量参照.

### 1.3 催化剂的活性测试

催化剂的活性评价在小型连续流动固定床反应器中进行.将 1 ml 催化剂用相同目数石英砂稀释到 5 ml,反应前在 400 用 H<sub>2</sub> 预还原 3 h, H<sub>2</sub> 流速为 200 ml/min.反应模型化合物为含 0.5%二苯并噻吩的十氢萘溶液.典型的评价条件是:压力 3.0 MPa,空速 6 h<sup>-1</sup>,温度 320, H<sub>2</sub> 流速 60 ml/min.反应产物用山东鲁南仪器厂生产的 SP 2502 型气相色谱仪(OV101 毛细管柱, 30 m × 0.32 mm)进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 结果

图 1 是非负载和负载型非晶态 Ni-P 合金的 XRD 谱.图 1(1)在 2θ = 45.0° 有一个宽的弥散峰,结合 ICP 分析结果(Ni<sub>81</sub>P<sub>19</sub>)并与文献[16]对照证明是非晶态的 Ni-P 合金.

图 1(4)和(5)分别是 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体和 Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ni<sub>78</sub>P<sub>22</sub>)的 XRD 谱.对比图 1(1), (4)和(5)的谱图,虽然 Ni-P 和载体在 2θ = 45.0° 处的峰重叠,但如果仔细观察可以发现,图 1(5)在此处的峰强度比图 1(4)稍微强一些,因此可以说明 Ni-P 已经负载并高分散在载体上.图 1(2)和(3)分别是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Ni<sub>72</sub>P<sub>28</sub>)的 XRD 谱.它们也有与 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 类似的情况,后者也是在 2θ = 45.0° 处的峰强度比前者稍微强一些,说明 Ni-P 也已经负载并高分散在载体上.

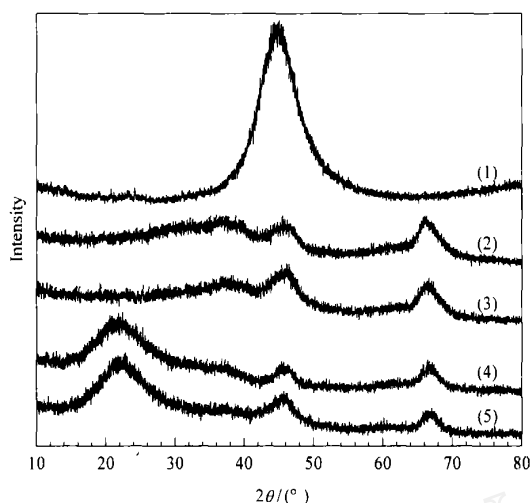


图 1 载体及非晶前驱体的 XRD 谱  
Fig 1 XRD patterns of supports and precursors  
(1) Ni-P, (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3) Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
(4) SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (5) Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 是 Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不同温度下通过磷化氢处理后的 XRD 谱. 图 2(4)是非负载非晶态 Ni-P 合金在 250 °C 下磷化后的 XRD 谱,样品的衍射峰出现在 2θ 为 40.6°, 44.5° 和 47.2° 的位置,与文献 [3,4] 相对照证明,产物为纯相 Ni<sub>2</sub>P. 图 2(1), (2) 和 (3) 是在 200 ~ 300 °C 下处理 Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 得到的 XRD 谱,除了载体的特征衍射峰外,其余衍射峰均与 Ni<sub>2</sub>P 相对应,因此,产物都为 Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

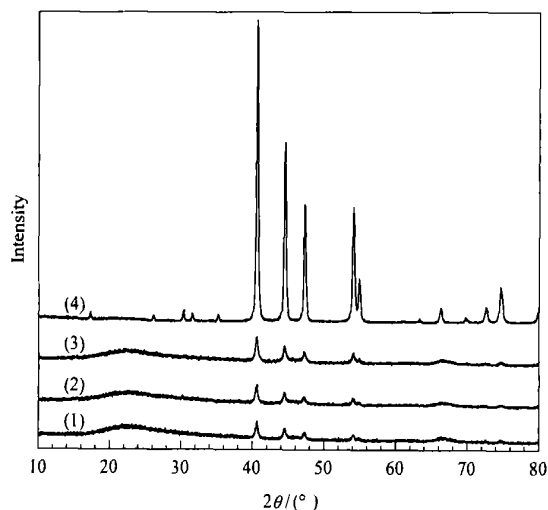


图 2 纯态 Ni<sub>2</sub>P 和不同温度下处理前驱体得到的 Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱  
Fig 2 XRD patterns of Ni<sub>2</sub>P and Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained at different temperatures  
(1) 200 °C, (2) 250 °C, (3) 300 °C, (4) Ni<sub>2</sub>P

与纯相 Ni<sub>2</sub>P 的 XRD 谱相比, Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Ni<sub>2</sub>P 的特征峰强度明显减弱,说明在 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上, Ni<sub>2</sub>P 能够很好地分散. 另外, Ni<sub>2</sub>P 的峰强度随磷化温度升高而增强,说明随着温度的升高, Ni<sub>2</sub>P 的晶相越来越完整.

图 3 是 Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不同温度下处理后的 XRD 谱. 从图上看,除了载体的特征峰外,主要的衍射峰均与 Ni<sub>2</sub>P 的主强峰相一致,因此产物中的活性相仍然都是 Ni<sub>2</sub>P. 与 Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (图 2) 的 XRD 谱相比, Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Ni<sub>2</sub>P 的峰明显展宽,说明负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的 Ni<sub>2</sub>P 粒子大小明显小于负载在 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上的粒子. 这也同时证明了用本文方法制备 Ni<sub>2</sub>P 催化剂时,载体对 Ni<sub>2</sub>P 粒子的大小具有重要影响,后面的 TEM 表征结果进一步证明了这一点.

对比不同温度下磷化得到的 Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱可以发现,当温度从 200 升高到 250 °C 时,样品中 Ni<sub>2</sub>P 的衍射峰强度是增加的,但当温度再进一步升高到 300 °C 时, Ni<sub>2</sub>P 的峰强度反而降低. 这是因为处理温度从 200 升高到 250 °C 时,样品中 Ni<sub>2</sub>P 的晶型越来越完整,因此 Ni<sub>2</sub>P 的峰强度逐渐增强;而当磷化温度进一步升高时,由于 Ni<sub>2</sub>P 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体发生了反应,导致 Ni<sub>2</sub>P 相损失,峰强度降低. 这一点文献 [17] 已有报道,在通过程序升温还原方法制备 Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的过程中,较高的温度使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 很容易与 Ni<sub>2</sub>P 反应形成磷酸铝,导致 Ni<sub>2</sub>P 相损失.

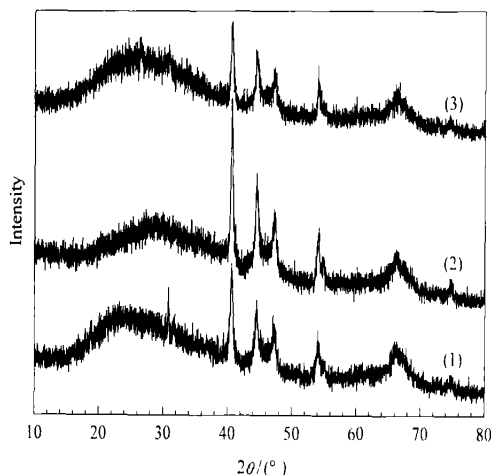


图 3 不同温度下处理前驱体得到的 Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱  
Fig 3 XRD patterns of Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained at different temperatures  
(1) 200 °C, (2) 250 °C, (3) 300 °C

## 2.2 XPS 结果

图 4 为  $\text{Ni}_2\text{P}$  和  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{P } 2p$  的 XPS 谱. 从图 4(a) 可以看出, 两者分别在 853.1 和 853.5 eV 处出现结合能峰, 归属于  $\text{Ni}_2\text{P}$  中的  $\text{Ni } 2p_{3/2}$ <sup>[18]</sup>. 该  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  结合能比文献[17, 18]中报道的金属 Ni 的结合能 (852.5 ~ 852.9 eV) 略高, 而比 NiO 中 Ni 的结合能 (853.5 ~ 854.1 eV) 略低, 说明  $\text{Ni}_2\text{P}$  中的 Ni 带部分正电荷 ( $0 < + < 2$ ).  $\text{Ni}_2\text{P}$  和  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{P } 2p$  的 XPS 谱在 129.4 和 129.5 eV 处出现结合能峰, 并伴有明显的宽化趋势, 说明是多种状态  $\text{P } 2p$  峰的合成, 但通常金属磷化物中  $\text{P } 2p$  的峰位在 128.5 ~ 129.5 eV 范围内<sup>[17, 18]</sup>, 因此可以判断此峰位包含  $\text{Ni}_2\text{P}$  中的  $\text{P } 2p$  峰. 该  $\text{P } 2p$  的结合能比文献[17, 18]报道的单质 P 的结合能 (130.2 eV) 略低, 说明 P 带部分负电荷 ( $\text{P}^-$ ), 即  $\text{Ni}_2\text{P}$  中的电子是从 Ni 向 P 转移.

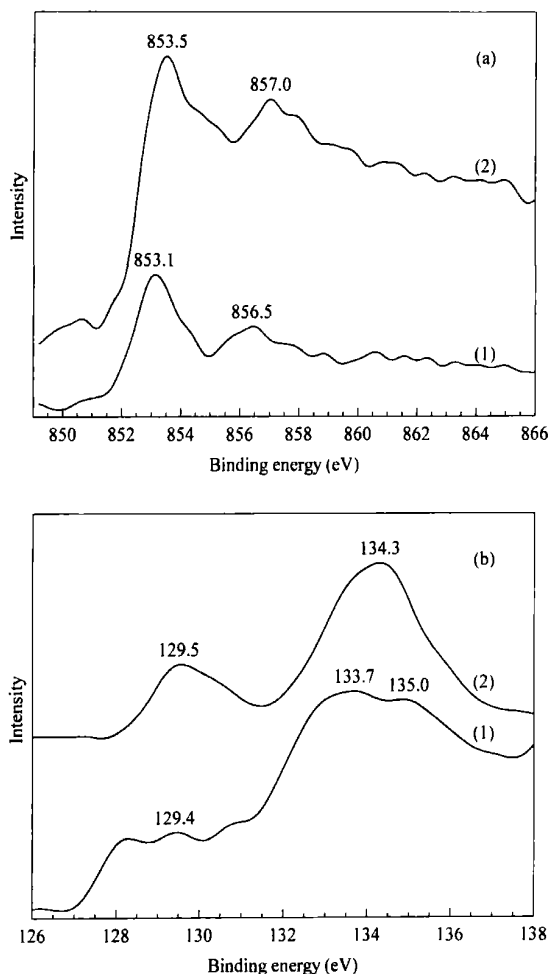


图 4  $\text{Ni}_2\text{P}$  和  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 XPS 谱

Fig 4 XPS spectra of  $\text{Ni}_2\text{P}$  (1) and  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2)  
(a)  $\text{Ni } 2p_{3/2}$ , (b)  $\text{P } 2p$

在非负载  $\text{Ni}_2\text{P}$  中,  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{P } 2p$  的 XPS 谱在 856.5 和 133.7 eV 位置出现的结合能峰分别归属于  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{P}^{5+}$ , 这个结果也与文献[18]报道的值相一致. 结合制备过程, 由于样品都要经过微量氧气的钝化过程 (因为样品表面吸氢, 直接暴露在空气中很容易着火并严重破坏其表面结构), 因而样品表面被轻度氧化成  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ . 相似的结合能峰 (857.0 和 134.3 eV) 也在  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  中出现, 但  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  在 134.3 eV 处的  $\text{P } 2p$  XPS 谱明显展宽, 在其高结合能处有一肩峰, 说明除了钝化层  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  中的  $\text{P}^{5+}$ <sup>[18]</sup> 外, 样品表面还有其它高价态的 P 存在. 这一现象也在非负载  $\text{Ni}_2\text{P}$  中出现, 它在 135.0 eV 处的高结合能峰就证明了这一点. 分析原因, 其可能是钝化过程中生成的表面产物.

## 2.3 TEM 结果

图 5 是不同样品的 TEM 照片. 图 5(a) 和 (b) 为非晶前驱体  $\text{Ni-P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的电镜照片. 从图 5(a) 中可以很清楚地看出,  $\text{Ni-P}$  粒子大小为 40 ~ 50 nm, 并且很好地分散在载体上. 为了看清楚前驱体的非晶本质, 将粒子进一步放大 (图 5(b)), 图中没有发现明显的晶格线, 证明前驱体是非晶态物质. 图 5(b) 中的选区电子衍射为一个弥散的环, 这进一步说明前驱体的非晶特点. 图 5(c), (d) 和 (e) 为  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  的电镜照片. 从图 5(c) 中可以看到,  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子被高分散在载体上.  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子与前驱体中的  $\text{Ni-P}$  粒子相比, 大小没有明显变化, 也为 40 ~ 50 nm 左右 (图 5(d)). 图 5(e) 是一个  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子的高分辨 TEM 照片, 图中的晶格间距为 2.03 nm, 对应着  $\text{Ni}_2\text{P}$  的 (201) 晶面, 这进一步验证了磷化物是晶态  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

为了考察载体对  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子大小及形貌的影响, 给出了  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子的电镜照片, 如图 5(f) 所示. 从图中可以看出,  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子也能够很好地分散在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上,  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子的大小仅 30 nm 左右, 明显小于  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  上  $\text{Ni}_2\text{P}$  粒子的尺寸. 这说明用本文方法制备催化剂时, 不同的载体对粒子的尺寸有重要影响.

## 2.4 活性评价结果

用于活性评价的  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂都是在 250 °C 下磷化得到的. 催化剂及其前驱体的 BET 比表面积和 Ni 的百分含量列于表 1. 不论是  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  还是  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 其比表面积都比相应的非晶前驱体小很多.

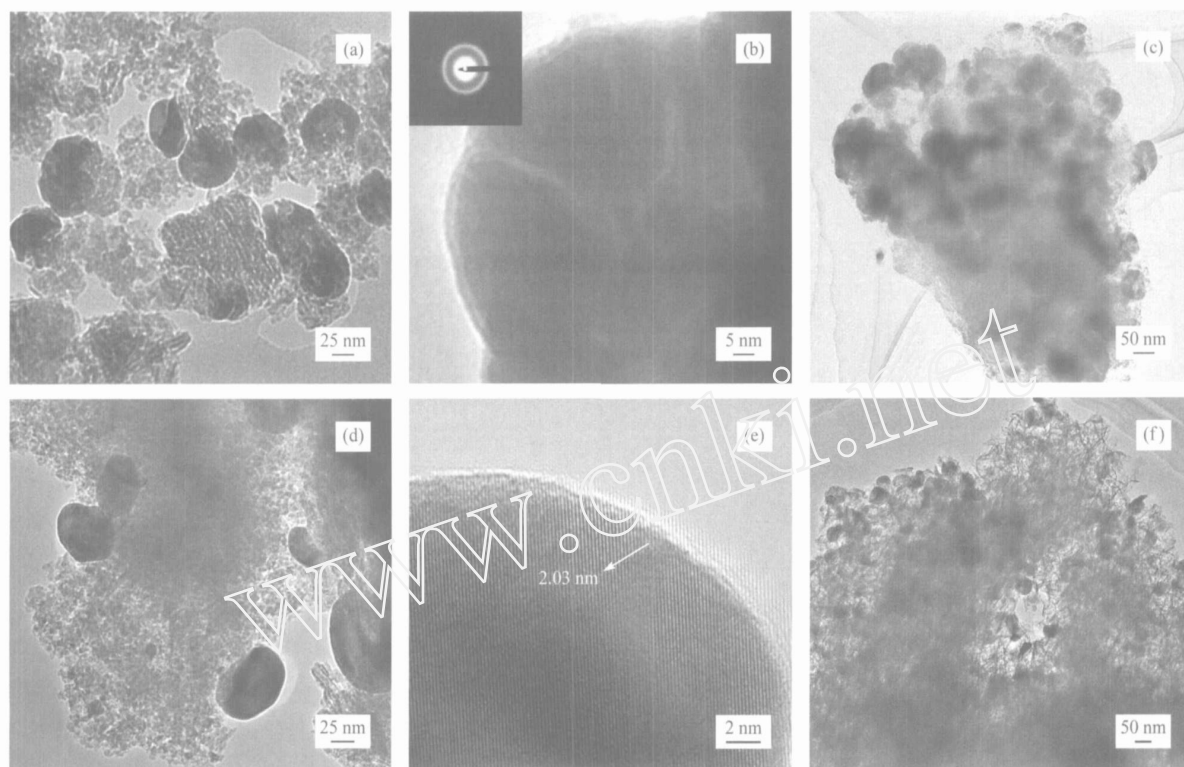


图 5 不同样品的 TEM 照片

Fig 5 TEM images of different samples

(a) and (b) Ni-P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c), (d) and (e) Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (f) Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

表 1 前驱体及催化剂的比表面积和 Ni 含量

Table 1 Specific surface area and Ni loading of precursors and catalysts

Sample	BET specific area (m <sup>2</sup> /g)	Ni loading (%)
Ni-P/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	225	8.20
Ni <sub>2</sub> P/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	135	8.20
Ni-P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	228	13.46
Ni <sub>2</sub> P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	183	13.46

为了考察载体对催化剂活性的影响,对比研究了两个催化剂的活性. 由于催化剂表面存在钝化层,评价前的还原温度也将对催化剂的活性有重要影响.

图 6 为还原温度对催化剂活性的影响. 从图中可以看出, Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂不论在 400 还是在 500 还原,其加氢脱硫活性都是在 3 h 时达到稳定,并且在实验范围内活性没有明显波动. 两个催化剂在 500 还原后的活性明显优于 400 还原后的催化活性,但是 Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化活性在 4 h 后已开始下降. 这是因为在较高的制备及评价温度下,活性相 Ni<sub>2</sub>P 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生反应而导致活性组分流失. 这与 XRD 结果相一致.

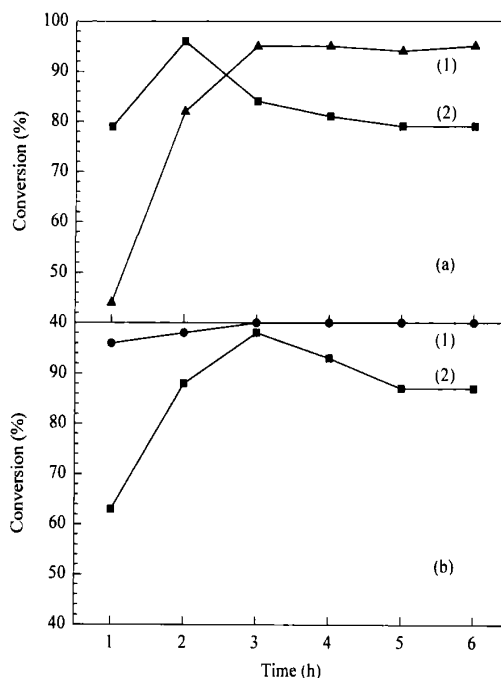


图 6 还原温度对催化剂加氢脱硫活性的影响

Fig 6 Effect of reduction temperature on the activity of Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) and Ni<sub>2</sub>P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) for dibenzothiophene hydrodesulfurization  
Reduction temperature: (a) 400, (b) 500

图 7 是反应温度对催化剂活性的影响. 从图中可以看出, 两催化剂的加氢脱硫活性都随反应温度的升高而升高, 但是  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  上 DBT 的转化率在 340 °C 已经达到 100%, 而  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  还不到 90%, 前者的活性明显优于后者. 另外, 两个催化剂上的反应产物都为联苯、环己基苯和四氢二苯并噻吩, 其中联苯的选择性高达 70% 以上, 而四氢二苯并噻吩仅占 5% 以下. 说明在这个反应中, 二苯并噻吩主要是先脱硫生成联苯, 然后再加氢形成环己基苯. 因此, 对于二苯并噻吩, 催化剂主要是采用直接脱硫的方式进行脱硫.

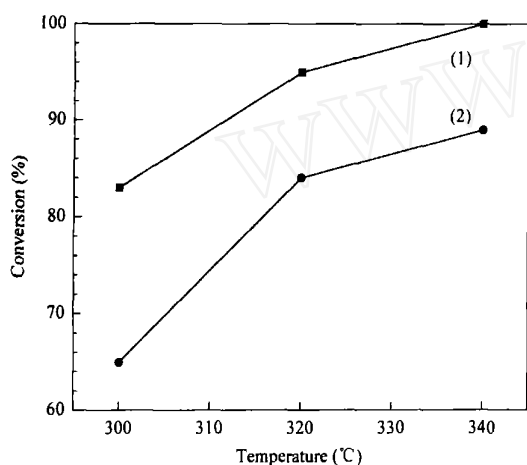


图 7 反应温度对催化剂加氢脱硫活性的影响

Fig 7 Effect of reaction temperature on the activity of  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) and  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2) for dibenzothiophene hydrodesulfurization

### 3 结论

利用非晶态 Ni-P 合金为前驱体, 在较低温度下成功制备了非负载及负载型  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂, 活性相  $\text{Ni}_2\text{P}$  能够高分散在载体上. 不论是非负载还是  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  负载的  $\text{Ni}_2\text{P}$ , 其表层都主要为  $\text{Ni}_2\text{P}$  和钝化层  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ , 载体对催化剂活性相粒子的尺度有很大影响. 在实验范围内, 无定形硅铝负载的  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂表现出很好的二苯并噻吩加氢脱硫活性.

### 参 考 文 献

- Oyama S T. *J Catal*, 2003, **216**(1-2): 343
- 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 (Sun F X, Wei Zh B, Ying P L, Sun X P, Jiang Z X, Tian F P, Yang Y X, Li C. *Chin J Catal*), 2004, **25**(9): 685
- Sun F X, Wu W Ch, Wu Z L, Guo J, Wei Zh B, Yang Y X, Jiang Z X, Tian F P, Li C. *J Catal*, 2004, **228**(2): 298
- Wang A J, Ruan L F, Teng Y, Li X, Lu M H, Ren J, Wang Y, Hu Y K. *J Catal*, 2005, **229**(2): 314
- Yang Sh F, Liang Ch H, Prins R. *J Catal*, 2006, **237**(1): 118
- 李翠清, 李凤艳, 孙桂大, 李成岳, 王洪学, 鞠永亮. 分子催化 (Li C Q, Li F Y, Sun G D, Li Ch Y, Wang H X, Ju Y L. *J Mol Catal (China)*), 2005, **19**(1): 22
- 王远强, 余夕志, 陈长林, 徐南平, 王延儒. 高校化学工程学报 (Wang Y Q, Yu X Zh, Chen Ch L, Xun N P, Wang Y R. *J Chem Eng Chin Univ*), 2005, **19**(5): 625
- Lee Y K, Oyama S T. *J Catal*, 2006, **239**(2): 376
- Yang Sh F, Liang Ch H, Prins R. *J Catal*, 2006, **241**(2): 465
- Shu Y Y, Lee Y K, Oyama S T. *J Catal*, 2005, **236**(1): 112
- Abu I I, Smith K J. *J Catal*, 2006, **241**(2): 356
- Oyama S T, Wang X, Lee Y K, Chun W J. *J Catal*, 2004, **221**(2): 263
- Lu K, Liu X D. *Nanostruct Mater*, 1995, **6**(1-4): 445
- 卢柯. 金属学报 (Lu K. *Acta Metal Sin*), 1994, **30**(1): B1
- Wu Zh J, Zhang M H, Ge Sh H, Zhang Zh L, Li W, Tao K Y. *J Mater Chem*, 2005, **15**(46): 4928
- Li H, Li H X, Dai W L, Wang W J, Fang Z G, Deng J F. *Appl Surf Sci*, 1999, **152**(1-2): 25
- Sawhill S J, Layman K A, Van Wyk D R, Engelhard M H, Wang Ch M, Bussell M E. *J Catal*, 2005, **231**(2): 300
- Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. *J Catal*, 2003, **215**(2): 208

(Ed ChRH)