

Ni₂P/ SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的制备、表征及其对 4,6-二甲基二苯并噻吩加氢脱硫反应的催化性能

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: 以硅酸钠为原料, 以大孔 Al₂O₃ 为基载体, 采用水解沉积法制备了 SiO₂-Al₂O₃ 复合载体. 进而以非晶态镍基合金为前驱体, 在低温下通过 PH₃ 处理制备了 Ni₂P/ SiO₂-Al₂O₃ 催化剂. 用 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜、电感耦合等离子体发射光谱和 N₂ 吸附技术对复合载体和催化剂进行了表征, 并以 4,6-二甲基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. 结果表明, 在 -Al₂O₃ 载体表面引入 SiO₂ 能够明显减少 -Al₂O₃ 表面四配位的 Al³⁺ 离子, 从而减弱 Ni₂P/ SiO₂-Al₂O₃ 催化剂中 Ni₂P 和 -Al₂O₃ 载体表面的强相互作用. 加入适量的 SiO₂ 后, SiO₂-Al₂O₃ 复合载体仍能保持大孔 -Al₂O₃ 载体孔结构的优势. 在实验范围内, Ni₂P/ SiO₂-Al₂O₃ 催化剂表现出很好的加氢脱硫性能.

关键词: 磷化镍; 氧化硅; 大孔氧化铝; 复合载体; 4,6-二甲基二苯并噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Characterization of Ni₂P/ SiO₂-Al₂O₃ and Its Catalytic Performance for Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene

SONG Limin, LI Wei*, ZHANG Minghui, TAO Keyi

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

Abstract: A series of SiO₂-Al₂O₃ composite supports were prepared by simple hydrolysis and deposition of Na₂SiO₃·9H₂O on macropore Al₂O₃. Ni₂P/ SiO₂-Al₂O₃ catalysts were prepared by treating amorphous Ni alloys supported on SiO₂-Al₂O₃ with phosphine at a low temperature. The as-obtained samples were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, and N₂ adsorption. The presence of SiO₂ decreased the amount of four-complexing Al³⁺ ions on the surface of Al₂O₃ and weakened the strong interaction between the Al₂O₃ support and Ni₂P. The SiO₂-Al₂O₃ composite support still kept the pore structure of macropore Al₂O₃ when the content of SiO₂ was proper in the composite supports. Ni₂P/ SiO₂-Al₂O₃ catalysts showed good activity for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene under the experimental conditions.

Key words: nickel phosphide; silica; macropore alumina; composite support; 4,6-dimethyldibenzothiophene; hydrodesulfurization

近年来,随着各个国家环保组织对燃油中硫含量的要求日益严格,针对油品的新型脱硫催化剂如

碳化物、氮化物和磷化物^[1~3]已经成为研究热点. 大量的研究表明,磷化镍尤其是 SiO₂ 负载的磷化镍

收稿日期: 2006-08-14. 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: weilu@nankai.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20403009); 教育部科学技术研究重点项目(105045).

催化剂具有优秀的加氢脱硫活性^[4~10]. 工业上传统的油品脱硫催化剂载体是大孔 γ - Al_2O_3 . 如果磷化镍催化剂以 γ - Al_2O_3 为载体, 在制备过程中磷化镍很容易与 γ - Al_2O_3 载体表面发生强烈相互作用而生成 AlPO_4 ^[11]. 这会导致活性组分的损失甚至催化剂表面织构的破坏, 使催化剂活性下降, 从而限制了磷化镍催化剂在加氢工业中的应用.

本文通过水解沉积法合成了大孔 γ - Al_2O_3 担载 SiO_2 的复合载体 SiO_2 - Al_2O_3 , 并在低温条件下制备了 SiO_2 - Al_2O_3 负载的 Ni_2P 催化剂. 通过 X 射线衍射 (XRD)、红外光谱 (IR)、扫描电镜 (SEM)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 和 N_2 吸附技术对复合载体和催化剂进行了表征, 并考察了催化剂对 4,6-二甲基二苯并噻吩的加氢脱硫性能.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

复合载体 SiO_2 - Al_2O_3 通过水解沉积法制备. 将一定量的 NH_4NO_3 (分析纯, 天津化学试剂三厂) 加入到 100 ml 乙醇/水体积比为 1/2 的混合溶液中, 用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液的 pH 值到 8~9. 将所需量的拟薄水铝 (工业级, 天津化工研究院) 加入到上述溶液中, 打浆 30 min 后, 将浆液加热到 40℃, 再将一定浓度的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津化学试剂一厂) 水溶液以 1 ml/min 的速率加入到上述浆液中, 滴加完毕后, 再反应 2 h. 得到的白色沉淀依次用蒸馏水和无水乙醇洗涤, 过夜晾干, 再在 120℃ 下干燥 3 h, 550℃ 下焙烧 3 h. 复合载体 SiO_2 - Al_2O_3 简记为 $\text{SA}-x$, x 为复合载体中 SiO_2 的含量 (%).

SiO_2 载体也用上述方法制备, 只是在制备过程中不加拟薄水铝. γ - Al_2O_3 载体是直接 550℃ 焙烧上述拟薄水铝得到的.

$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA}-x$ 催化剂是利用镍基非晶态合金 ($\text{Ni-B}/\text{SA}-x$) 为前驱体, 在一定温度下通过磷化氢磷化得到的. 前驱体通过金属诱导化学镀方法制备^[12], 具体方法如下. 称取一定量的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津化学试剂三厂) 溶于 100 ml 蒸馏水中, 再加入一定量的络合剂. 稳定 20 min 后, 加入一定量的 KBH_4 (分析纯, 天津化学试剂一厂), 全部溶解后升温到 45℃, 加入一定量浸渍了 Ag^+ 离子的 $\text{SA}-x$ 复合载体. 反应 30 min 后, 得到的黑色沉淀分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤数次, 然后在 80℃ 下真空干燥 3 h. 所得前驱体装入石英管中, 以氢

气为载气, 以 15 ml/min 的速率通入 PH_3 气体 (自制), 加热到 275℃ 反应 3 h, 冷却至室温, 用含 1% O_2 的 N_2 钝化 2 h, 得到灰黑色粉末 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA}-x$. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法同上.

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

XRD 测试在日本 Rigaku D/Max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 辐射源, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 衍射角 2θ 范围 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $8^\circ/\text{min}$. 样品的形貌通过德国 LEO 1530 VP 型场发射扫描电镜观察. 样品的组成用美国 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_2 为吸附质, 液氮温度下进行吸附. 样品的红外光谱在 Bruker VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪上测定, KBr 压片.

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, 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_2 预还原 3 h, H_2 流速为 60 ml/min. 反应模型化合物为含 0.3% 4,6-二甲基二苯并噻吩的十氢萘溶液. 典型的评价条件是: 压力为 3.0 MPa, 原料流速为 9 ml/h, 温度 300~360℃, H_2 流速为 180 ml/min. 在第一个温度点反应稳定 3 h 后, 收集第 4 h 的样品, 产物用山东鲁南仪器厂生产的 SP 2502 型气相色谱仪 (OV 101 毛细管柱, 30 m \times 0.32 mm) 进行分析. 其后, 每个温度点稳定 1 h, 取第 2 h 的样品进行分析.

2 结果与讨论

2.1 复合载体的结构及表面性能

图 1 是不同载体的 XRD 谱. 图 1(5) 仅在 $2\theta = 22.0^\circ$ 处有一个宽的弥散峰, 说明是无定形的 SiO_2 . 从图 1(2) 到 (4) 可以看出, 随着 SiO_2 的负载量由 10% 逐渐增加到 30%, γ - Al_2O_3 在 $2\theta = 46.5^\circ$ 和 66.0° 处的特征峰强度明显减弱, 而 SiO_2 在 $2\theta = 22^\circ$ 左右 (由于 SiO_2 与 γ - Al_2O_3 的相互作用, SiO_2 的特征峰有一些偏移) 特征峰的强度明显增强. 这说明 SiO_2 的引入对 γ - Al_2O_3 载体有明显的修饰作用.

图 2 是 $\text{SA}-x$ 的 IR 谱. 在 468 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-O 弯曲振动峰, 1080 cm^{-1} 处吸收峰对应

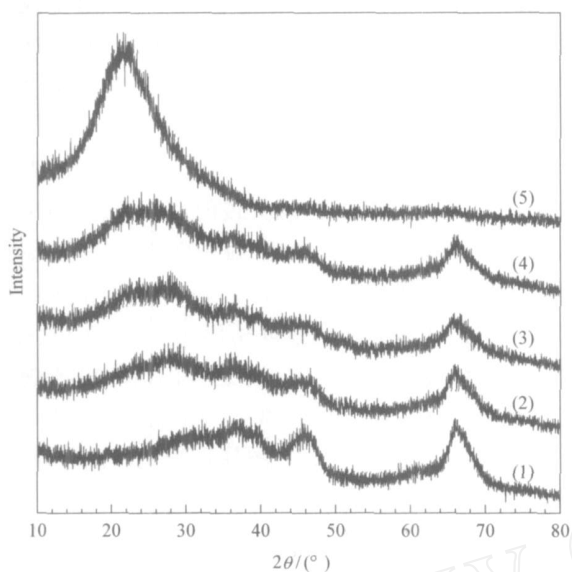


图 1 不同载体的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different supports

(1) $-\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) SA-10, (3) SA-20, (4) SA-30, (5) SiO_2
(SA- x — $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite support with a SiO_2 content of x (%).)

看,在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上负载 SiO_2 后再负载 Ni_2P , 可以减弱 Ni_2P 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体的强相互作用,从而抑制表面副产物 AlPO_4 的生成.

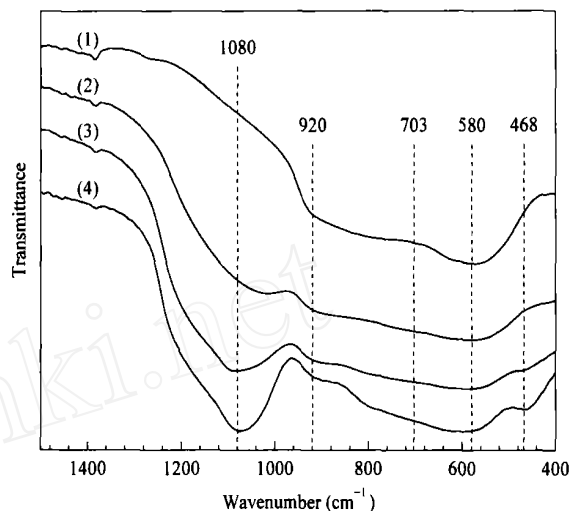


图 2 不同载体的 IR 谱

Fig 2 IR spectra of different supports

(1) $-\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) SA-10, (3) SA-20, (4) SA-30

于 Si-O-Si 的伸缩振动,随着复合载体中 SiO_2 含量的增加,这两处吸收峰的强度逐渐增强(图 2(2)~(4)). Si-O-Si 伸缩振动峰的位置由于 SiO_2 含量的不同有所飘移,这是因为 Si-O-Si 键的振动受 Al^{3+} 离子和质点重排的影响^[13],说明 SiO_2 的引入使复合载体中已经存在 Si-O-Al 键. 在较低频区 580 cm^{-1} 处的吸收峰为六配位 AlO_6 的伸缩振动峰^[14],随着复合载体中 SiO_2 含量的提高,该峰强度没有明显变化. 而在高频区 $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是由四配位的 AlO_4 振动^[14]引起的,随着 SiO_2 含量的增加,该峰强度明显减弱. 说明 SiO_2 的引入可以减少 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体表面四配位的 Al^{3+} 离子,而配位不饱和的四配位 Al^{3+} 正是 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体和所负载金属组分之间强相互作用的活性中心. 因此,从这一点上

图 3 是 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和复合载体的 SEM 照片. 从图中可以看出, $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和复合载体具有相似的微观形貌,都是由 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下的不规则粒子松散堆积而成,并且每个粒子之间都形成了很多微米级的孔隙. 如果仔细观察,每个不规则粒子都是由许多更小的粒子聚集而成,这些小的粒子之间以及内部也都布满了微小的孔道. 对比 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和复合载体的 SEM 照片,随着复合载体中 SiO_2 含量的增加,组成微米级颗粒的粒子变得更小,这些微小粒子堆积得也更加密集,它们之间的孔隙也变得越来越小. 主要原因是在复合载体的形成过程中, SiO_2 粒子的生成阻止了 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面微米级颗粒中更小粒子的团聚. 另外, SiO_2 粒子负载在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面也能够使其表面结构更加致密.

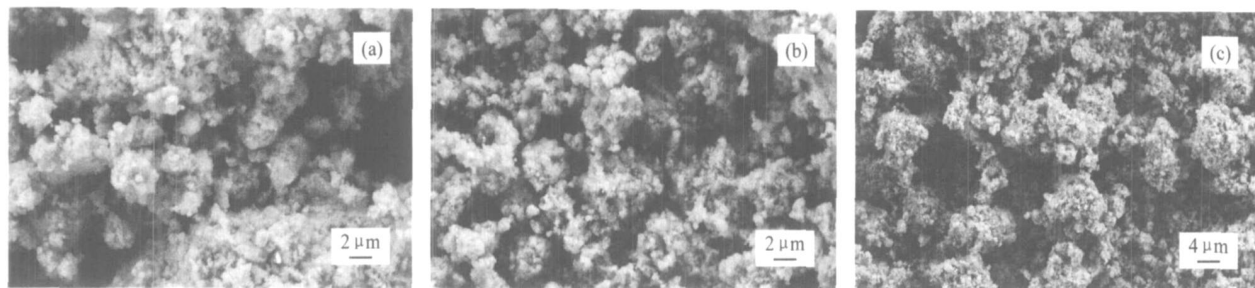


图 3 不同载体的 SEM 照片

Fig 3 SEM images of $-\text{Al}_2\text{O}_3$ (a), SA-10 (b), and SA-30 (c) supports

表 1 给出不同载体的比表面积、比孔容和平均孔径以及复合载体中 SiO_2 的实际含量. 从表中可以看出, 单纯 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体的比表面积高达 $313 \text{ m}^2/\text{g}$, 而复合载体的比表面积随着 SiO_2 含量的增加逐渐减小. 主要原因是 SiO_2 的引入堵塞了 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体表面的部分孔道, 导致复合载体的比表面积有递减趋势. 相对于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体, 复合载体的比孔容和平均孔径也都有明显降低的趋势, 其原因同上. 对比 SA-10 和 SA-20, SA-10 的比孔容和平均孔径相对于 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相差并不是很大, 而 SA-20 的比孔容和平均孔径却明显减小. 很显然 SA-10 仍然保持着大孔 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体孔结构的优势, 因而依然能够适用于油品的催化反应.

表 1 载体的结构性性质
Table 1 Textural properties of different supports

Support	SiO_2 content (%)	BET surface area (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (cm^3/g)
$-\text{Al}_2\text{O}_3$	—	313	13.40	1.05
SA-10	10.3	268	8.22	0.85
SA-20	20.5	210	5.19	0.58
SiO_2	—	14	2.96	0.05

2.2 催化剂的物相组成

图 4 是非负载 Ni-B、复合载体 SA-10 和前驱体 Ni-B/SA-10 的 XRD 谱. 图 4(3) 在 $2\theta = 45.0^\circ$ 处有一个宽的弥散峰, 结合 ICP 分析结果 ($\text{Ni}_{79}\text{B}_{21}$) 并对照文献 [12], 证明这是非晶态 Ni-B 合金的典型特征峰. 另外, 在 $2\theta = 22.0^\circ$ 处有一个微弱的弥散峰, 根据文献 [15] 可以归属于硼氧化物的特征峰. 这是由于采用液相法制备非晶态合金时, 产物被微弱的

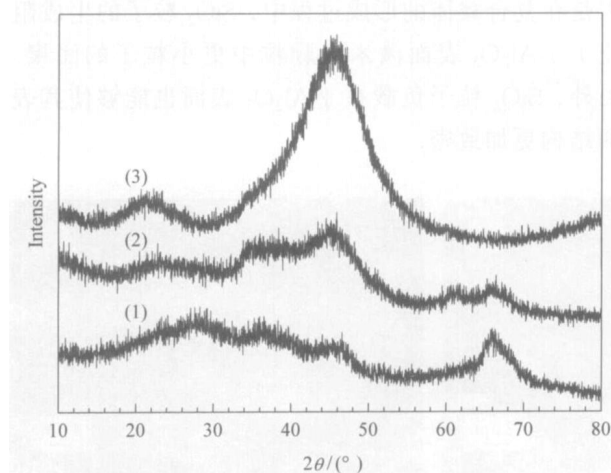


图 4 载体及非晶前驱体的 XRD 谱

Fig 4 XRD patterns of support and precursors
(1) SA-10, (2) Ni-B/SA-10, (3) Ni-B

氧化是不可避免的. SA-10 在 $2\theta = 45.0^\circ$ 出现载体的特征峰, 仔细对比可以发现, Ni-B/SA-10 在 $2\theta = 45.0^\circ$ 的特征峰强度比 SA-10 稍强一些. 这说明 Ni-B 已经负载并高分散在载体上.

图 5 是不同催化剂的 XRD 谱. 图 5(4) 在 2θ 为 40.6° , 44.5° 和 47.2° 出现尖锐的特征峰, 对照文献 [4], 证明产物是纯相 Ni_2P . 对于图 5(1) ~ (3), 除了载体的特征峰, 其它衍射峰都归属于 Ni_2P 相. 尽管这 3 个催化剂的磷化温度相同, 但是活性相 Ni_2P 的衍射峰强度却明显不同, 从图 5(1) 到 (3), 峰强度依次减弱. 这主要是由于载体与活性相 Ni_2P 相互作用的结果. SiO_2 与 Ni_2P 的作用最弱, $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 Ni_2P 的作用最强, SA-10 与 Ni_2P 的作用居中. 从这一点来看, 在 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体表面负载 SiO_2 确实能够明显减弱 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 Ni_2P 的相互作用.

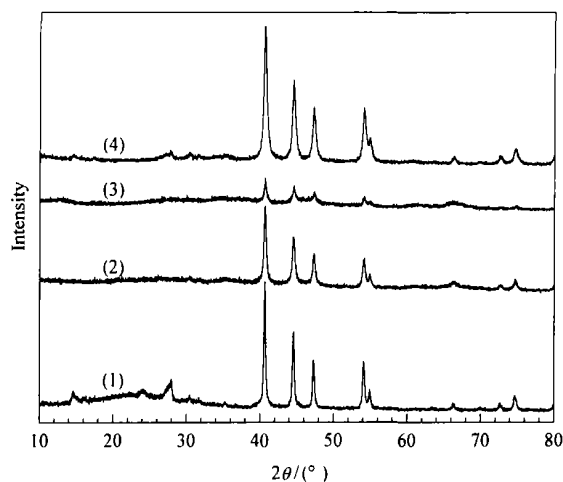


图 5 不同催化剂和纯态 Ni_2P 的 XRD 谱

Fig 5 XRD patterns of different catalysts and bulk Ni_2P
(1) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, (2) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-10}$, (3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (4) Ni_2P

2.3 催化剂的活性评价结果

图 6 示出了催化剂对 4,6-二甲基二苯并噻吩加氢脱硫的催化活性. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-10}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-20}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-30}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中实际 Ni 的含量都为 16%. 从图 6 上看, 5 个催化剂的加氢脱硫活性都随反应温度的升高而升高. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-10}$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-20}$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-30}$ 的活性随载体中 SiO_2 含量的增加而略有升高, 并且它们的活性明显高于以 SiO_2 和 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂, 这说明 SiO_2 的引入不仅能够阻止活性相 Ni_2P 与 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体间的相互作用, 而且也能够有效的改善催化剂的加氢脱硫活性.

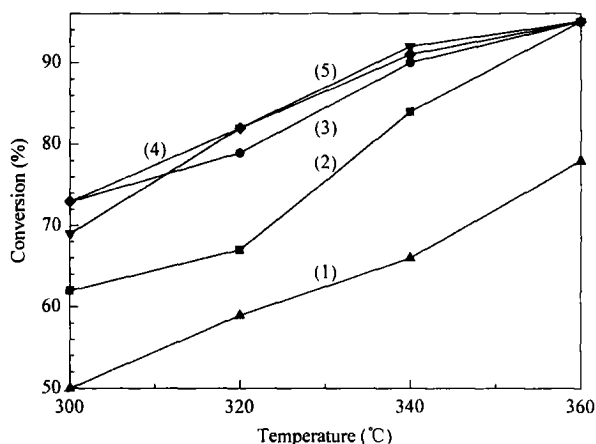


图 6 不同催化剂对 4,6-二甲基二苯并噻吩的加氢脱硫活性
 Fig 6 Catalytic activity of different catalysts for hydrodesulfurization of 4,6-dimethylthiophene
 (1) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (2) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, (3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-10}$,
 (4) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-20}$, (5) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SA-30}$

另外,该反应的主要产物是二甲基联苯、甲基环己基甲苯和二甲基联环己烷,这个结果与文献[16]相一致。产物分析说明 4,6-二甲基二苯并噻吩是按照直接脱硫和加氢两条路线进行的,但产物中二甲基联苯的选择性相对较低,这可能是 4,6-二甲基二苯并噻吩中两个甲基产生的空间位阻所致^[16]。

3 结论

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体将 SiO_2 和 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种载体的优势相结合,这样既可以充分发挥 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 的高脱硫活性,也可以利用在 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面分散的 SiO_2 减弱 Ni_2P 与 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的强相互作用。复合载体仍保持了大孔 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体孔结构的优势,因而依然适用于油品的加氢脱硫反应。 SiO_2 的引入明显减少了 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面四配位的 Al^{3+} 离子,有效抑制了表面副产物的生成,减少了 Ni_2P 相的损失,从而有效改善了磷化镍催化剂的加氢脱硫活性。

参 考 文 献

- 1 刘武灿,何兴娇,卢春山. 工业催化(Liu W C, He X J, Lu Ch Sh. *Ind Catal*), 2005, **13**(3): 1
- 2 魏昭彬,赵秀阁,辛勤. 催化学报(Wei Zh B, Zhao X G, Xin Q. *Chin J Catal*), 2000, **21**(4): 305
- 3 Oyama S T. *J Catal*, 2003, **216**(1-2): 343
- 4 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
- 5 李翠清,李凤艳,孙桂大,李成岳,王洪学,魏永亮. 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
- 6 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, Xu N P, Wang Y R. *J Chem Eng Chin Univ*), 2005, **19**(5): 625
- 7 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
- 8 Yang S F, Liang C H, Prins R. *J Catal*, 2006, **237**(1): 118
- 9 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
- 10 Shu Y Y, Lee Y-K, Oyama S T. *J Catal*, 2005, **236**(1): 112
- 11 Sawhill S J, Layman K A, Van Wyk D R, Engelhard M H, Wang C M, Bussell M E. *J Catal*, 2005, **231**(2): 300
- 12 Wu Zh J, Zhang M H, Ge Sh H, Zhang Zh L, Li W, Tao K Y. *J Mater Chem*, 2005, **15**(46): 4928
- 13 王志明,王昊. 玻璃纤维(Wang Zh M, Wang H. *Fiber Glass*), 2000, (1): 6
- 14 Tarte P. *Spectrochim Acta A*, 1967, **23**(7): 2127
- 15 He Y G, Qiao M H, Hu H R, Pei Y, Li H X, Deng J F, Fan K N. *Mater Lett*, 2002, **56**(6): 952
- 16 Abu I I, Smith K J. *J Catal*, 2006, **241**(2): 356

(Ed ChRH)