

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.01.004

柠檬酸改性金属磷化物对 4,6-二甲基二苯并噻吩加氢脱硫性能

张磊^{1,2}, 贺黎文¹, 和法端¹, 郑世富¹, 何明阳^{1,2}, 唐天地^{1,2}

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室(常州大学), 江苏 常州 213164)

摘要:研究了柠檬酸(CA)对磷化物催化剂(Ni_2P , MoP 和 WP)的加氢脱硫性能的影响,并通过 N_2 吸附、XRD、TEM 和 H_2 -TPR 等表征手段分析 CA 对载体的质构性质、磷化物活性相形貌以及金属-载体之间的相互作用的影响。在 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的催化反应中,引入 CA 提高了 Ni_2P 和 MoP 催化剂的本征活性。如 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 和 $\text{MoP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$, 其催化转换频率分别为 $6.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $1.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 优于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ ($5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) 和 MoP/SiO_2 ($1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 而引入 CA 降低了 WP 催化剂的加氢脱硫活性。结果表明,引入 CA 增强了金属 Ni 或 Mo 与 SiO_2 载体之间的相互作用,提高磷化物活性相的分散度,暴露更多的活性位点,导致催化活性增加,而对于 WP 催化剂却未观察到此现象。此外, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 也具有较高的表观催化性能,对 4,6-DMDBT 的转化率为 87.2%, 高于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂(77.8%)。

关键词:加氢脱硫; 金属磷化物; 柠檬酸; 4,6-二甲基二苯并噻吩

中图分类号:TE 62

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)01-0020-09

Study of Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over Metal Phosphide Catalysts Modified by Citric Acid

ZHANG Lei^{1,2}, HE Liwen¹, HE Faduan¹, ZHENG Shifu¹, HE Mingyang^{1,2}, TANG Tiandi^{1,2}

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The influence of the citric acid (CA) on the hydrodesulfurization (HDS) performance of the metal phosphide catalyst was studied. A series of characterization methods including N_2 adsorption,

收稿日期:2020-10-25。

基金项目:江苏省高等学校自然科学研究面上资助项目(18KJB530002);江苏省“六大人才高峰”高层次人才资助项目(2018-XCL-100)。

作者简介:张磊(1986—),男,河北深州人,博士,讲师。E-mail: lqzhang@cczu.edu.cn

引用本文:张磊,贺黎文,和法端,等. 柠檬酸改性金属磷化物对 4,6-二甲基二苯并噻吩加氢脱硫性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(1): 20-28.

XRD, TEM, and H_2 -TPR were used to analyze the effect of CA on the textural properties, the morphology of metal phosphide active phase, and metal-support interaction. An activity test for the HDS of the 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) demonstrated that the catalytic activity of the Ni_2P and MoP catalysts were improved by the addition of CA. The obtained turnover frequencies for Ni_2P/SiO_2 -CA and MoP/ SiO_2 -CA were $6.2 \times 10^{-4} s^{-1}$ and $1.8 \times 10^{-4} s^{-1}$, respectively, higher than that Ni_2P/SiO_2 ($5.8 \times 10^{-4} s^{-1}$) and MoP/ SiO_2 ($1.4 \times 10^{-4} s^{-1}$) catalysts without CA. By contrast, no enhancement was obtained for the supported WP catalyst. The characterization results suggested that the addition of CA into the Ni or Mo species impregnation solution could strengthen the metal-support interaction, resulting in the metal phosphide active phase with good dispersion, which was not observed for the WP catalyst. Then, the more exposure of the active sites for metal phosphide catalyst could enhance the catalytic performance. Also, the apparent catalytic activity for Ni_2P/SiO_2 -CA in the HDS of the 4,6-DMDBT was 87.2%, much higher than that of Ni_2P/SiO_2 catalyst (77.8%).

Key words: hydrodesulfurization; metal phosphide; citric acid; 4,6-DMDBT

催化加氢精制是燃料油加工过程中非常重要的工艺手段。近些年来,日益恶化的大气环境使人们对燃油中的硫含量倍加关注^[1-3]。因此,世界各国制定了越来越严格的燃油标准。中国已于 2019 年在全国范围内实施国 VI 燃油标准,其中硫含量低于 $10 \mu g/g$ 。为满足低成本超低硫清洁燃油的生产,设计制备高性能的加氢精制催化剂一直是炼油工业中的研究热点^[4-5]。

近些年来,新型过渡金属磷化物催化剂(Ni_2P , MoP 和 WP)不仅具有较高的加氢能力,而且具有良好的抗积碳、抗中毒能力,在油品加氢精制领域表现出优异的催化性能,甚至优于传统的金属硫化物催化剂,引起业内广泛关注^[6-7]。例如,STINNER^[8]和 PHILLIPS^[9]等分别研究了 MoP 催化剂对丙基苯胺和噻吩的加氢脱氮和加氢脱硫性能,其催化活性远高于 γ -氧化铝($\gamma-Al_2O_3$)负载的 MoS_2 催化剂。STINNER^[10]和 ZUZANIUK^[11]等研究了多种磷化物催化剂(Co_2P , Ni_2P , WP, MoP, $CoMoP$ 和 $NiMoP$)对苯胺类化合物的加氢脱氮活性,结果表明 MoP 催化剂具有最高的本征催化活性。而 OYAMA 等^[12-13]对多种金属磷化物催化剂的加氢脱硫和脱氮性能进行比较,催化活性顺序 Ni_2P 大于 MoP 和 WP,后两者相当。其中,氧化硅(SiO_2)负载的 Ni_2P 催化剂在真实油品中具有非常好的活性和稳定性。一般地,金属催化剂的催化性能与载体的表面性质、表面积等性质密切相关。研究表明, SiO_2 和 $\gamma-Al_2O_3$ 负载的 MoP 催化剂在活化过程中表现不同的还原行为^[14]。对于 MoP/ SiO_2 催化剂,还原成无定型 Mo-P 相后直接形成 MoP 相;而在 MoP/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂上,首先 MoO_x 物种需要经历 $MoO_3 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$ 还原过程,然后与还原的 P 形成 MoP 相^[14]。这主要与磷酸盐-氧化铝之间较强的相互作用有密切关系。因此,以氧化硅为载体,可以在温和的条件下制备出性能更好的磷化物催化剂。进一步采用高比表面积的氧化硅载体负载磷化物催化剂时,能够获得颗粒尺寸较小、活性位点暴露更多的磷化物催化剂,在 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的加氢脱硫反应中具有更高的活性和稳定性^[15-16]。此外,前期研究工作以纳米丝光沸石片为载体负载 Ni_2P 催化剂,与 SiO_2 和 MCM-41 相比,沸石表面的酸性羟基、独特的微孔结构有利于形成高分散的、尺寸极小的 Ni_2P 颗粒,对 4,6-DMDBT 具有优异的催化性能^[4]。

另一方面,通过改变磷化物催化剂的制备方法,同样能够减小其颗粒尺寸、暴露更多的活性位点,提高催化活性。例如,当用磷化氢(PH_3)作为磷源还原磷化 NiO/SiO_2 时,在较低的还原温度($350^\circ C$)就可以得到颗粒尺寸较小 Ni_2P 活性相;同时也可以避免使用 $\gamma-Al_2O_3$ 时磷酸盐与载体之间的强相互作用^[6,17]。但是, PH_3 是一种剧毒且易燃的气体,限制了其进一步应用。因此,制备磷化物催化剂一般用

金属磷酸盐程序升温还原法,因磷酸盐中 P—O 键较强,只能在高温下(550~950 °C)才能将其还原。然而较高的还原温度导致磷化物颗粒尺寸较大、催化活性较低。相关研究表明,在催化剂制备过程中引入络合剂能够减小颗粒尺寸、改善活性相的分散度,提高催化剂的催化性能^[18-19]。例如,将络合剂如乙二胺四乙酸等引入到金属硫化物催化剂的制备过程中,获得的催化剂具有更多的活性高、分散度好的 CoMoS II 活性相,呈现优异的加氢活性^[20]。然而,在制备金属磷化物催化剂过程中引入络合剂的报道相对较少,而且主要集中在柠檬酸(CA)改性制备体相的 Ni₂P 催化剂。SMITH 等^[21]报道了在制备体相 Ni₂P 催化剂时,引入 CA 后得到的 Ni₂P 催化剂颗粒尺寸较小,比表面积提高,改善其催化性能。以 SiO₂作为载体,在制备 Ni₂P,MoP 和 WP 催化剂的过程中引入 CA,以 4,6-DMDBT 加氢脱硫反应为模型反应,研究 CA 对不同负载型磷化物催化剂(Ni₂P,MoP 和 WP)的活性相形貌以及加氢脱硫活性的影响。

1 实验部分

1.1 试 剂

六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)、四水合钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O)、磷酸氢二铵((NH₄)₂HPO₄)和偏钨酸铵((NH₄)₆W₇O₂₄ · 6H₂O),分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;二氧化硅(SiO₂,青岛硕远硅胶科技有限公司);十氢萘(98%,成都联合化工有限公司);4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT,百灵威科技有限公司);柠檬酸(CA,生化科技股份有限公司)。

1.2 催化剂制备

催化剂用等体积浸渍的方法制备,具体过程如下:称取一定质量的(NH₄)₂HPO₄、金属前驱体和 CA 溶于一定量的蒸馏水中形成浸渍液,然后缓慢滴在所需质量的 SiO₂载体粉末上。其中,金属(M 为 Ni,Mo 或 W)的负载量为 1.02 mmol/g, $n(M):n(P):n(CA)$ 为 1:2:2。所得催化剂样品在室温下放置 12 h,100 °C 烘箱中干燥 12 h,然后将干燥的催化剂样品在 5 t 压力下压片成型、压碎过筛 250~380 μm,最后在空气气氛中 500 °C 煅烧 3 h,所制备的催化剂标记为 Ni₂P/SiO₂-CA,MoP/SiO₂-CA 和 WP/SiO₂-CA。作为比较,不加入 CA 制备的催化剂标记为 Ni₂P/SiO₂,MoP/SiO₂ 和 WP/SiO₂。

1.3 催化剂表征

X-射线多晶粉末衍射(XRD)在 RIGAKU Ultima IV 型设备上完成。通过谢勒公式计算磷化物相的颗粒尺寸, $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$,其中 K 为常数,取 0.9, λ 为 X 射线的波长, β 为衍射峰的半峰宽, θ 为布拉格角。氮气吸脱附等温线在液氮温度(77 K)、Tristar 3020 设备上完成。吸附前,对样品在 200 °C 下抽真空脱气处理 6 h,采用 Brunner-Emmet-Teller(BET)的方法计算样品的比表面积,采用 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)的方法计算样品的孔径分布,采用 t -Plot 的方法计算样品的孔体积。还原催化剂的 $n(P)/n(M)$ 比例在电感耦合等离子体发射光谱仪上(Dptima2100DV)获得。程序升温还原(H₂-TPR)是在化学吸附仪(Micromeritics ASAP 2920)上完成。催化剂的透射电镜(TEM)照片是在 JEM-2100 型电镜上获得。

1.4 活性评价

催化剂活性评价是在高压固定床微反应装置上完成,反应器长度 600 mm,内径 6 mm。反应前,将 0.05 g 煅烧的催化剂(250~380 μm)与 1.5 g 的 SiC(250~380 μm)充分混合均匀后装入反应器的恒温

区内。催化剂活化过程:在 H_2 气氛中(100 mL/min),将催化剂从室温以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至目标温度并保持 3 h,其中 Ni_2P 催化剂的活化温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$, MoP 和 WP 催化剂的活化温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。测试条件:以 4,6-DMDBT 的十氢萘溶液为进料液,其质量分数为 0.5%,反应温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,反应压力为 5.0 MPa, H_2 流量为 50 mL/min,重时空速为 $50\sim 110\text{ h}^{-1}$ 。每隔 1 h 取样,采用 Agilent 7890B 气相色谱对原料液和反应液进行分析。根据文献报道,4,6-DMDBT 的加氢脱硫反应为假一级反应^[22-23],在消除传质效应对催化反应的影响下,其反应速率常数(k_{HDS} , $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$)和催化转换频率(TOF, s^{-1})计算公式为:

$$k_{\text{HDS}} = -\frac{F}{W} \ln(1-x) \quad (1)$$

$$\text{TOF} = \frac{F \times x}{W \times M \times D_c} \quad (2)$$

式中: x 为 4,6-DMDBT 分子的转化率,%; F 为反应液中 4,6-DMDBT 的物质的量流量, $\mu\text{mol}/\text{s}$; W 为催化剂的装填量,g; k_{HDS} 为加氢脱硫反应的速率常数, $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$; D_c 为催化剂的分散度,%; M 为单位催化剂上所含有的金属量, $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。

2 结果与讨论

图 1 是磷化物催化剂的 XRD 图。从图可知, SiO_2 为载体的催化剂上均能检测到对应的磷化物相的特征衍射峰。对于 Ni_2P 催化剂,在 $2\theta=40.8^\circ, 44.6^\circ$ 和 47.3° 出现 Ni_2P 相的特征衍射峰(图 1(a), PDF: 03-0953)^[13];对于 MoP 催化剂, $2\theta=32.2^\circ, 43.1^\circ$ 检测到 MoP 相的特征衍射峰(图 1(b), PDF: 24-771)^[13];对于 WP 催化剂,在 $2\theta=21.1^\circ, 28.7^\circ, 31.1^\circ, 42.8^\circ$ 和 43.2° 观察到明显的 WP 相的特征衍射峰(图 1(c), PDF: 29-1364)^[13]。通过对比发现, SiO_2 负载的 Ni_2P 和 MoP 催化剂,在浸渍液中加入 CA 后,获得的磷化物相的衍射峰强度有所降低,意味着磷化物颗粒尺寸变小;与此相反,对于 WP 催化剂,引入 CA 后, WP 相的特征衍射峰的峰强度显著增加,意味着形成了颗粒尺寸相对较大的 WP 相。进一步,利用谢勒公式计算催化剂上磷化物相的颗粒尺寸,见表 1。对于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 和 $\text{MoP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 催化剂,其磷化物相的颗粒尺寸分别为 6.3, 3.1 nm, 小于未加入 CA 的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (7.8 nm) 和 MoP/SiO_2 (3.8 nm) 催化剂;而 $\text{WP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 催化剂其颗粒尺寸为 11.4 nm, 大于未加入 CA 的 WP/SiO_2 (9.8 nm) 催化剂。上述结果表明,对于 Ni_2P 和 MoP 催化剂,加入 CA 有利形成尺寸相对较小的磷化物活性相颗粒,但是对于 WP 催化剂,CA 的加入反而形成了颗粒尺寸相对较大的 WP 相。进一步,假设磷化物颗粒为规则的球体,利用公式 $D_c = 6 \times (v_m/a_m) \times 1/D$ 计算每个催化剂上的磷化物相的分散度,其中 D_c 代表催化剂分散度; v_m 为磷化物相中单个金属原子的所占体积, nm^3 ; a_m 磷化物相中为单个金属原子所占的面积, nm^2 ; D 为 XRD 分析获得的磷化物颗粒的平均尺寸, nm;根据文献报道^[24-25], Ni_2P , MoP 和 WP 催化剂的 v_m 值分别为 0.035, 0.028, 0.04 nm^3 , a_m 值分别为 0.099, 0.103, 0.104 nm^2 。每个催化剂的分散度计算结果见表 1。对于 Ni_2P 和 MoP 催化剂,CA 的加入后,其磷化物相的分散度分别从 0.27 和 0.42 提高到 0.33 和 0.52;而对于 WP 催化剂,其分散度有所降低,从 0.25 减小至 0.21。此外,还原后催化剂上的金属/磷比例均小于浸渍液中的比例,这是因为催化剂在还原过程中部分磷以 PH_3 形式挥发掉^[24]。

图 2 给出了不同磷化物催化剂 N_2 吸脱附等温线及其孔径分布图。显然,每个样品在相对饱和压力 0.6~1.0 区间呈现明显的滞后环,表明催化剂中存在介孔结构。根据国际上 IUPAC 关于滞后环类型的分类,属于 H2 型滞后环,主要来自于颗粒之间的间隙孔。对应地,样品的孔径大小主要集中在 12.0~13.0 nm。表 1 给出了标准状况下 SiO_2 载体及其催化剂的比表面积(S_{BET})、介孔表面积(S_{ext})和孔体积(V_{tot})。由表可知,与 SiO_2 载体相比,引入磷化物催化剂后,样品的表面积、孔体积和平均孔径大小均有

所降低,表明磷化物颗粒占据了载体的部分孔体积,同时堵塞了载体的部分孔道。进一步比较发现,对于不同类型的磷化物催化剂,无论加入 CA 与否,均具有相近的 S_{BET} , S_{ext} 和 V_{tot} 以及孔径大小,这表明 CA 的引入并不影响催化剂的质构性质。

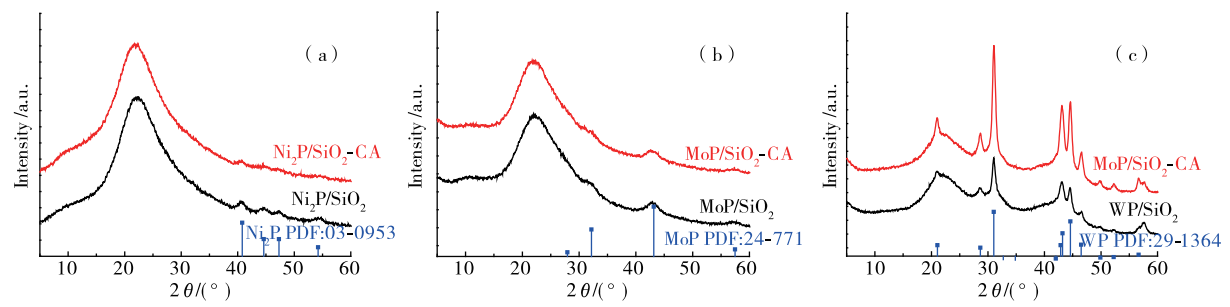


图 1 不同磷化物催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different metal phosphide catalysts

表 1 SiO₂ 载体与负载磷化物催化剂的质构性质、磷化物颗粒尺寸及分散度

Table 1 Textural properties, phosphide particle size, and dispersion of the support and catalysts

样品 ¹⁾	比表面积/(m ² · g ⁻¹)	外表面积/(m ² · g ⁻¹)	孔体积/(cm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/nm	D^2 /nm	D_c ³⁾	$n(\text{M})/n(\text{P})$ ⁴⁾
SiO ₂	254	231	0.89	10.8			
Ni ₂ P/SiO ₂	210	189	0.55	9.1	7.8	0.27	1/1.62
Ni ₂ P/SiO ₂ -CA	207	184	0.59	10.2	6.3	0.33	1/1.64
MoP/SiO ₂	163	150	0.66	12.7	3.8	0.42	1/1.43
MoP/SiO ₂ -CA	163	142	0.57	11.7	3.1	0.52	1/1.46
WP/SiO ₂	173	165	0.63	11.4	9.8	0.25	1/1.32
WP/SiO ₂ -CA	169	160	0.63	11.1	11.4	0.21	1/1.35

说明:1)5 t 压力成型;2)谢勒公式计算;3)分散度;4)金属与磷的物质的量之比。

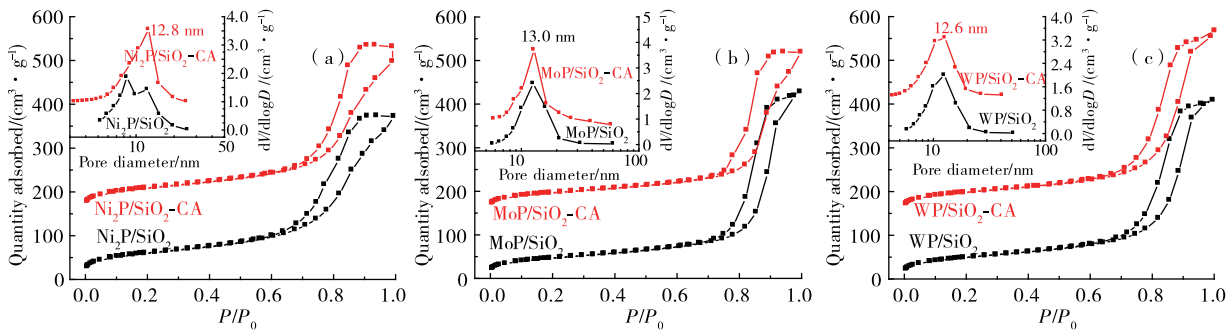


图 2 不同磷化物催化剂的 N₂ 吸脱附等温线及孔径分布图

Fig.2 N₂ isotherms and pore size distribution of the SiO₂-supported metal phosphide catalyst

为研究 CA 对磷化物前驱体物种还原行为的影响,对煅烧后的催化剂进行 H₂-TPR 分析,如图 3 所示。对于 Ni₂P 催化剂,Ni₂P/SiO₂ 主要出现在 598 °C 和 770 °C 两个还原峰(图 3(a)),分别归属于 Ni 和 P 物种的还原^[4];而引入 CA 后,Ni 和 P 物种的还原同时发生,仅检测到 1 个还原峰(772 °C),说明 CA 的加入提高了 Ni 物种的还原温度;同时发生 Ni 与 P 物种的还原意味着,还原的 Ni 物种能够及时与 P 原子相互作用,形成分散度较好的 Ni₂P 活性相,这与 XRD 的分析结果相一致,加入 CA 有利于形成颗粒尺寸较小的 Ni₂P 相。对 MoP 催化剂,观察到 4 个还原峰,分别出现在低温区(400~500 °C)和高温

区(600~900 °C),其还原行为相对较复杂,如图 3(b)所示。根据文献报道^[26],低温区的还原峰(442 °C 和 504 °C)主要归属于多聚态六配位(如 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$)和独立的四配位(如 MoO_4^{2-})的 Mo 物种的还原,其还原过程为 $\text{Mo}^{6+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^{4+}$;而在高温区的还原峰主要归属于 Mo 物种的深度还原(720 °C, $\text{Mo}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^0$)以及磷物种的还原(810 °C, $\text{P}^{5+} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}^0$)。通过比较 MoP/SiO_2 和 $\text{MoP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 催化剂的还原曲线发现,在低温区有相同的还原行为;而在高温区,CA 的加入提高了 Mo 物种的还原温度(715 °C \rightarrow 743 °C),且部分 Mo 物种与 P 物种的还原发生重合(图 3(b))。与 MoP/SiO_2 催化剂相比,Mo 物种较高的还原温度促使 $\text{MoP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 催化剂上形成分散度较好的 MoP 活性相。对 WP 催化剂,如图 3(c)所示,在 WP/SiO_2 和 $\text{WP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 低温区和高温区检测到还原峰。低温区的还原峰(480 °C)主要归属于多聚态六配位的 W 物种的还原,其还原过程为 $\text{W}^{6+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{W}^{4+}$;高温区的还原峰(745 °C)主要是由 W 物种的深度还原($\text{W}^{4+} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{W}^0$)^[27]以及磷物种的还原引起的($\text{P}^{5+} + 5\text{e}^- \rightarrow \text{P}^0$),比较发现两个催化剂具有相似的还原行为,与 CA 的加入无关。

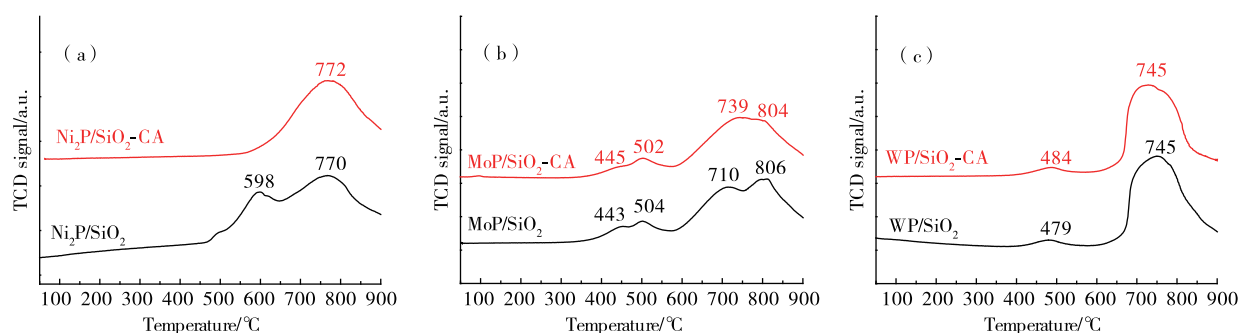
图 3 不同磷化物催化剂的 H_2 -TPR 还原曲线Fig.3 H_2 -TPR profiles of different metal phosphide catalysts

图 4 给出了 SiO_2 负载的不同磷化物催化剂的 TEM 照片。由图 4(a)和图 4(d)可以看出, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 上 Ni_2P 相的颗粒尺寸相对较大,而在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 上,其颗粒尺寸相对较小,表明加入 CA 有利于小颗粒 Ni_2P 活性相的形成;类似地,在 SiO_2 负载的 MoP 催化剂上也观察到了相同的现象,加入 CA 制备的 MoP 催化剂,其颗粒尺寸要小于未加 CA 制备的 MoP 催化剂,如图 4(b)和图 4(e)所示。而对于 WP 催化剂,在催化剂制备过程中加入 CA,WP 相的颗粒尺寸有所增大,如图 4(c)和图 4(f)所示。进一步,在每个催化剂上不同区域获取多张 TEM 照片,并对大约 210 个磷化物颗粒进行统计分析,如图 4 插图所示。对于 Ni_2P 和 MoP 催化剂,引入 CA 后磷化物相的颗粒尺寸减小且分布相对集中,两个催化剂上金属颗粒的平均尺寸分别为 5.6 nm 和 2.7 nm,分别小于未加入 CA 的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ (7.4 nm) 和 MoP/SiO_2 (3.4 nm) 催化剂。对于 WP 催化剂,引入 CA 后其平均颗粒尺寸为 10.9 nm,大于 WP/SiO_2 催化剂(10.0 nm)。上述结果与 XRD 结果基本一致。一般地,减少催化剂活性相的颗粒尺寸,能够提供更多的活性位点,有利于催化剂催化活性的提高^[4,16]。因此,引入 CA 后,减小的 Ni_2P 和 MoP 颗粒将暴露更多的活性位点,改善其加氢脱硫活性。

根据文献[4]报道,4,6-DMDBT 类含硫化合物是燃油中最难脱除的一类化合物,因此以 4,6-DMD-BT 为模型化合物,考察 CA 改性的磷化物的催化性能。表 2 给出了催化剂 $\text{MP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 和 MP/SiO_2 在 4,6-DMDBT 加氢脱硫反应中的 k_{HDS} 和 TOF。其中, M 代表 Ni, Mo 或 W。由表 2 可知,催化剂 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 和 $\text{MoP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 对 4,6-DMDBT 的 k_{HDS} 和 TOF 分别大于各自未加入 CA 的催化剂。比如, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 的 k_{HDS} 和 TOF 分别是 $0.211 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ 和 $6.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 大于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂 ($0.161 \mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ 和 $5.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)。在 MoP 催化剂上得到相似结果。这些结果表明,对于 Ni_2P 和 MoP 型催化剂,引入 CA 有利于提高催化剂的加氢脱硫性能。这是因为浸渍液中 CA 分子与金属 Ni^{2+} 或 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 离子发生络合作用形成络合物^[28], 导致金属前驱体以单聚态的形式存在于溶液中,

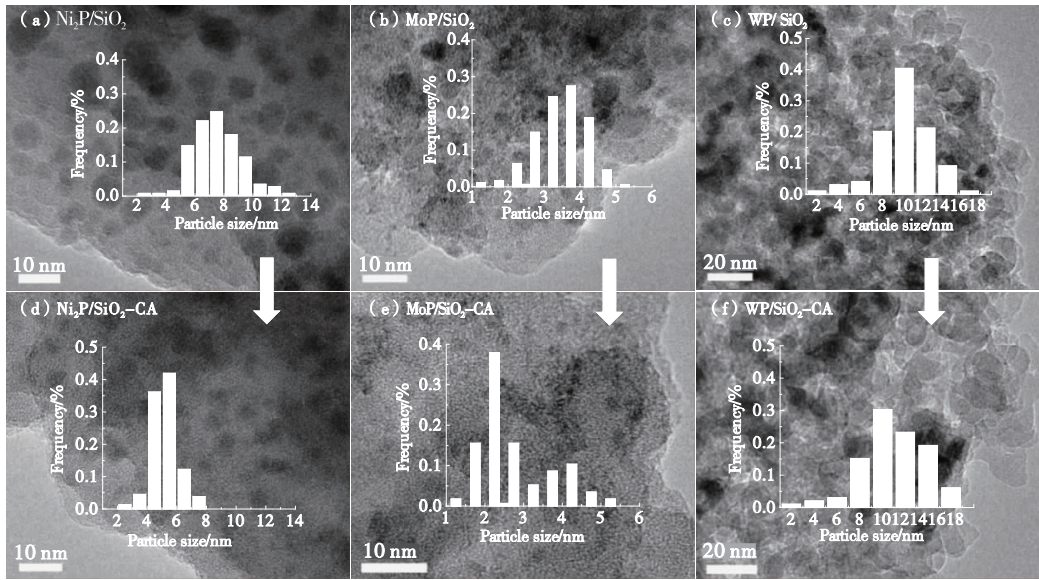


图 4 催化剂的 TEM 照片和颗粒分布

Fig.4 TEM images and particle size distribution of different phosphide catalysts

在浸渍过程中有利于金属前驱体较好的分散在载体的孔道或者表面上;另外,在浸渍液中加入络合剂提高其黏度,增强载体-金属前驱体之间的相互作用,在催化剂的预处理过程中减少金属前驱体物种的积聚。从上述两个方面来讲均能改善金属颗粒的分散情况。而且 Ni_2P 和 MoP 催化剂的 H_2 -TPR 结果也证明 CA 的加入使得金属 Ni 和 Mo 物种的还原温度从 598 $^\circ\text{C}$ 和 710 $^\circ\text{C}$ 分别提高到 772 $^\circ\text{C}$ 和 739 $^\circ\text{C}$,导致金属与 SiO_2 载体之间的相互作用得到增强。在这种情况下,通过 H_2 还原活化后,容易形成相对较小的磷化物颗粒。这意味着对于 CA 改性的 Ni_2P 和 MoP 催化剂上暴露了更多的活性位点,从而改善了催化剂的加氢脱硫活性。

与上述结果形成对比,对于 WP 型催化剂,在 WP/ SiO_2 上获得的 k_{HDS} 和 TOF 值分别为 0.135 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ 和 $5.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,而加入 CA 后其催化剂上的 k_{HDS} 和 TOF 值为 0.105 $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{s})$ 和 $4.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,表明 CA 的引入未能改善催化剂的加氢脱硫性能,反而有所降低。这与上述关于 WP 催化剂的表征结果相一致,在 WP/ SiO_2 -CA 和 WP/ SiO_2 上氧化钨的还原行为非常相近,意味着引入 CA 并没有增强金属与载体之间的相互作用;而且 XRD 和 TEM 的结果说明引入 CA 反而形成了平均颗粒尺寸相对较大 WP 活性相,导致暴露的活性位点减少,不利于加氢脱硫活性的提高。这可能是因为磷和钨前驱体溶液中引入的 CA 未与钨物种形成络合物,且 CA 增加了浸渍液的 pH,导致钨物种在溶液中以多聚合态的形式存在。完成浸渍后,相对较大的钨氧化物存在于载体表面,经过还原活化后形成的 WP 活性相颗粒尺寸相对较大,导致 CA 改性的 WP 型催化剂其催化性能有所降低。此外,对于不同类型的磷化物催化剂,无论加入 CA 与否,其对 4,6-DMDBT 的催化加氢脱硫活性的顺序由大到小

表 2 不同磷化物催化剂在 4,6-DMDBT 加氢脱硫反应中的 k_{HDS} 和 TOF

Table 2 The k_{HDS} and TOF values of the different metal phosphide catalysts in the 4,6-DMDBT HDS reaction

催化剂	$k_{\text{HDS}}/(\mu\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1})$	$\text{TOF} \times 10^{-4}/\text{s}^{-1}$
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	0.161	5.8
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$	0.211	6.2
MoP/SiO_2	0.060	1.4
$\text{MoP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$	0.095	1.8
WP/SiO_2	0.135	5.4
$\text{WP}/\text{SiO}_2\text{-CA}$	0.105	4.8

为 Ni_2P , WP, MoP, 与文献报道一致, 这是因为 Ni_2P 催化剂上金属 Ni 有更高的电子云密度, 有利于氢分子的解离, 提高其催化加氢脱硫性能^[18]。

最后, 以 Ni_2P 催化剂为研究对象, 考察其对 4,6-DMDBT 的表观催化活性, 反应条件为温度 300 °C, 催化剂装填量 0.3 g, 泵流量 4.8 mL/h, H_2 流量为 50 mL/min, 结果如图 5 所示。在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 催化下, 4,6-DMDBT 的转化率为 87.2%, 而在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化下为 77.8%。结果表明, 在制备 Ni_2P 型催化剂的时候引入 CA, 能够显著改善催化剂的催化性能。

3 结 论

在磷化物催化剂(Ni_2P 和 MoP)制备过程中, 引入 CA 有利于形成颗粒尺寸较小的磷化物活性相。在 4,6-DMDBT 的加氢脱硫反应中, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 和 MoP/ $\text{SiO}_2\text{-CA}$ 催化剂的本征催化性能优于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 和 MoP/ SiO_2 催化剂。这是因为 CA 增强了金属与 SiO_2 载体之间的相互作用, 提高磷化物活性相的分散度, 暴露更多的活性位点, 导致催化活性增加; 而在 WP 催化剂上, 引入 CA 导致其颗粒尺寸增大, 催化活性有所降低。在 Ni_2P 催化剂的表观活性测试中, 引入 CA 后 4,6-DMDBT 的转化率从 77.8% 升至 87.2%。

参考文献:

- [1]段为宇, 郭蓉, 卜岩, 等. 柴油超深度加氢脱硫催化剂研究进展[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(11): 32-36.
- [2]ZHANG C, BRORSON M, LI P, et al. CoMo/ Al_2O_3 catalysts prepared by tailoring the surface properties of alumina for highly selective hydrodesulfurization of FCC gasoline[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 570: 84-95.
- [3]李天敏, 张君涛, 申志兵, 等. 负载型磷化镍催化剂的制备及其催化应用[J]. 工业催化, 2019, 27(9): 19-25.
- [4]ZHANG L, FU W, YU Q, et al. Ni_2P clusters on zeolite nanosheet assemblies with high activity and good stability in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene[J]. Journal of Catalysis, 2016, 338: 210-221.
- [5]郑世富, 张磊, 何明阳. CoMo/MgO 催化剂的制备及其对 4,6-二甲基二苯并噻吩的加氢脱硫性能[J]. 石油学报(石油加工), 2019, 35(4): 676-684.
- [6]PRINS R, BUSSELL M E. Metalphosphides: preparation, characterization and catalytic reactivity[J]. Catalysis Letters, 2012, 142(12): 1413-1436.
- [7]BUI P, CECILIA J A, OYAMA S T, et al. Studies of the synthesis of transition metal phosphides and their activity in the hydrodeoxygenation of a biofuel model compound[J]. Journal of Catalysis, 2012, 294: 184-198.
- [8]STINNER C, PRINS R, WEBER T. Formation, structure, and HDN activity of unsupported molybdenum phosphide [J]. Journal of Catalysis, 2000, 191(2): 438-444.
- [9]PHILLIPS D C, SAWHILL S J, SELF R, et al. Synthesis, characterization, and hydrodesulfurization properties of silica-supported molybdenum phosphide catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2002, 207(2): 266-273.
- [10]STINNER C, TANG Z, HAOUAS M, et al. Preparation and ^{31}P NMR characterization of nickel phosphides on silica[J]. Journal of Catalysis, 2002, 208(2): 456-466.
- [11]ZUZANIUK V, PRINS R. Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN

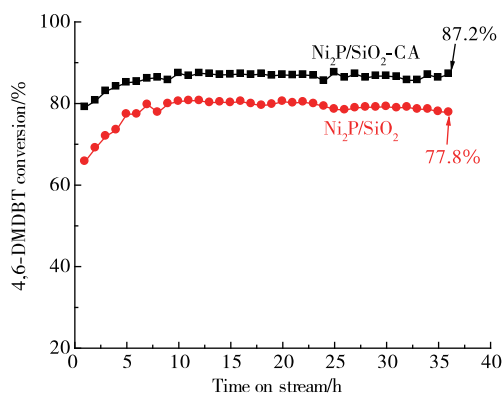


图 5 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂对 4,6-DMDBT 的表观催化活性

Fig.5 Apparent catalytic activity of the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-CA}$ and $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ for 4,6-DMDBT

- catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 219(1): 85-96.
- [12] OYAMA S T, WANG X, REQUEJO F G, et al. Hydrodesulfurization of petroleum feedstocks with a new type of nonsulfide hydrotreating catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 209(1): 1-5.
- [13] WANG X, CLARK P, OYAMA S T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of several iron group transition metal phosphides[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 208(2): 321-331.
- [14] CLARK P A, OYAMA S T. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218(1): 78-87.
- [15] SHU Y, LEE Y K, OYAMA S T. Structure-sensitivity of hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over silica-supported nickel phosphide catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(1): 112-121.
- [16] OYAMA S T, LEE Y K. The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(2): 393-400.
- [17] YANG S, PRINS R. New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2005(33): 4178-4180.
- [18] WANG R, SMITH K J. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over high surface area metal phosphides[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 361(1/2): 18-25.
- [19] VANDILLEN A, TERORDE R, LENSVELD D, et al. Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1/2): 257-264.
- [20] PEÑA L, VALENCIA D, KLIMOVA T. CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodesulfurization of dibenzothiophene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 879-887.
- [21] WANG R, SMITH K J. The effect of preparation conditions on the properties of high-surface area Ni_2P catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 380(1/2): 149-164.
- [22] ZHANG L, DAI Q, FU W, et al. CoMo catalyst on zeolite TS-1 nanorod assemblies with high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 359: 130-142.
- [23] NIKULSHIN P A, MINAEV P P, MOZHAEV A V, et al. Investigation of co-effect of 12-tungstophosphoric heteropolyacid, nickel citrate and carbon-coated alumina in preparation of NiW catalysts for HDS, HYD and HDN reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176/177: 374-384.
- [24] WANG X, CLARK P, OYAMA S T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of several iron group transition metal phosphides[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 208(2): 321-331.
- [25] CLARK P, LI W, OYAMA S T. Synthesis and activity of a new catalyst for hydroprocessing: tungsten phosphide [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 200(1): 140-147.
- [26] 王广建, 赵强, 陈国良, 等. 柠檬酸引入方式对 $\text{CoMo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. *工业催化*, 2019, 27(7): 54-60.
- [27] 朱立, 周亚松, 魏强, 等. 柠檬酸-水热组合改性对 $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢性能的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2013, 29(5): 773-777.
- [28] KLIMOVA T E, VALENCIA D, MENDOZA-NIETO J A, et al. Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 304: 29-46.

(责任编辑:谭晓荷)