Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的制备及其加氢脱硫、脱氮性能

宋 华* 郭云涛 李 锋 于洪坤

(东北石油大学化学化工学院, 石油与天然气化工省重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂-Al₂O₃ 复合载体, 采用浸渍法制备了 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂, 并用 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附比表面积(BET)测定、热重-差热分析(TG-DTA)、X 射线光电子能谱(XPS)等技术对催化剂的结构和性质进行了表征. 催化剂加氢脱硫(HDS)和脱氮(HDN)活性评价在实验室固定床连续反应装置上, 以噻吩和吡啶为模型反应物进行. 考察了不同载体、Ni₂P 负载量、标称 Ni/P 摩尔比、催化剂焙烧温度对 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上同时进行的噻吩加氢脱硫和吡啶加氢脱氮性能的影响. 结果表明, TiO₂ 含量为 80%(w)的 TiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物为载体, Ni₂P 负载量为 30.0%(w), 标称 Ni/P 摩尔比为 1/2, 催化剂焙烧温度为 500 °C 时, Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫脱氮活性最高. 在 360 °C, 3.0 MPa, 氢油比 800 (V/V), 液时体积空速 1.5 h⁻¹ 的条件下, 噻吩 HDS 和吡啶 HDN 转化率分别为 61.32% 和 64.43%.

关键词: 磷化二镍; 二氧化钛; 三氧化二铝; 加氢脱硫; 加氢脱氮

中图分类号: O643; TE624; TQ426

Preparation, Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Performance of a Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ Catalyst

SONG Hua* GUO Yun-Tao LI Feng YU Hong-Kun

(Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang Province, P. R. China)

Abstract: We prepared a TiO₂-Al₂O₃ complex support by the sol-gel method. A nickel phosphide catalyst, Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃, was prepared by the impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂-adsorption specific surface area measurements (BET), thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The catalysts were evaluated using a lab-scale continuous flow fixed-bed reactor for simultaneously hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN) of thiophene and pyridine. The effects of different supports, Ni₂P loading, Ni/P molar ratio, and calcination temperature on catalyst activity for the HDS and HDN were studied. The catalytic activity of the Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst with a TiO₂ mass fraction of 80%, a Ni₂P loading of 30.0%(w), a Ni/P molar ratio of 1/2 as well as a calcination temperature of 500 °C was found to be optimal. At a reaction temperature of 360 °C, a pressure of 3.0 MPa, a hydrogen/oil ratio of 800 (V/V), and a liquid hourly space velocity of 1.5 h⁻¹, the conversion of thiophene HDS and pyridine HDN were 61.32% and 64.43%, respectively.

Key Words: Nickel phosphide; Titanium dioxide; Aluminium trioxide; Hydrodesulfurization; Hydrodenitrogenation

随着原油中重组分以及氮、硫和金属等有害成分的增加, 油品中的硫和氮在燃烧过程中生成的硫氧化物和氮氧化物造成的环境污染, 使油品脱硫、脱

氮问题受到人们广泛的关注^[1]. 催化加氢是油品脱硫、脱氮的重要手段, 多年来加氢脱硫(HDS)最受重视, 然而, 高氮含量重油和某些矿物燃料的加工处理

Received: March 30, 2010; Revised: May 22, 2010; Published on Web: August 3, 2010.

*Corresponding author. Email: songhua@dqpi.edu.cn; Tel: +86-459-6503167.

The project was supported by the Heilongjiang Science and Technology Agency, China (2009G0947-00).

黑龙江省科技厅(2009G0947-00)资助项目

已大势所趋,同时,油品中的氮化物对 HDS 反应有较强的抑制作用^[2].因此,为了得到清洁的油品,研制同时具有 HDS 和加氢脱氮(HDN)性能的催化剂成为必然.

过渡金属磷化物作为一类加氢精制催化剂新材料,不仅具有很高的加氢脱氮、脱硫活性^[3],而且具有良好的抗积碳、抗中毒的能力.尤其是 Ni_2P 催化剂,不仅活性高,而且具有良好的稳定性,引起了人们的极大关注^[4-7].非负载型 Ni_2P 催化剂的比表面积非常小(小于 $1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)^[6],为了提高其活性表面积,需将 Ni_2P 负载在较高比表面积的载体上.黄晓凡等^[8]以介孔分子筛 SBA-15 为载体制备的 Ni_2P 含量为 20%(w)的 Ni_2P 催化剂,比表面积高达 $334\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.目前,对以 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 等为载体的单一载体 Ni_2P 催化剂的研究较多,而对复合载体 Ni_2P 催化剂的研究较少^[9]. TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物结合了 Al_2O_3 的高比表面积和 TiO_2 优良的催化性能,两者结合还能产生单独氧化物所不具备的独特的物理化学性能,具有很好的工业应用前景^[10],已在裂解汽油、乙烷氧化脱氢、甲醇合成、光催化、炔烃与二烯烃选择加氢等领域表现出许多特殊功能^[11].本文采用溶胶-凝胶法制备了 Al_2O_3 - TiO_2 复合氧化物,并以它为载体制备了负载型 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ - Al_2O_3 催化剂,考察了催化剂制备条件对其同时加氢脱硫、脱氮性能的影响.

1 实验部分

1.1 载体的制备

将钛酸四丁酯(天津市福晨化学试剂厂,化学纯)溶解在无水乙醇(沈阳市华东试剂厂,分析纯)中,滴加乙醇、蒸馏水和冰乙酸(天津市津北精细化工有限公司,分析纯)的混合溶液,其体积比为 5:20:5:2:2,搅拌 2 h,静置陈化 12 h,于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 8 h, $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,制得 TiO_2 粉末.

将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (沈阳市华东试剂厂,分析纯)和聚乙二醇 20000(上海市化学试剂站分装厂,化学纯)加入水中,配成饱和溶液.滴加质量分数为 20% 的氨水至 $\text{pH}=9.0$,静置陈化 12 h,干燥,于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧即制得 Al_2O_3 粉末.

采用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物.将钛酸四丁酯和制得的 Al_2O_3 粉末按计量比加入到无水乙醇中,滴加乙醇、蒸馏水和冰乙酸的混合溶液(体积比为 5:2:2),继续搅拌 2 h,静置陈化 12 h,于

$120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 8 h,再在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,制得 TiO_2 含量为 80% 的 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物粉末,记为 TA.

1.2 催化剂的制备

采用共浸渍法制备催化剂.用计量比的硝酸镍(北京四环化学试剂厂,分析纯)和磷酸二氢铵(西安化学试剂厂,分析纯)的水溶液分别浸渍 TiO_2 和 Al_2O_3 粉末,经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 3 h,再在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,制得 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂前驱体,其标称 Ni/P 摩尔比为 1:2, Ni_2P 负载量为 30%;用计量比的硝酸镍和磷酸二氢铵的水溶液浸渍 TA 粉末,经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 3 h,再分别在 450 、 500 、 550 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h,制得不同温度焙烧的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂前驱体,其标称 Ni/P 摩尔比为 1:2, Ni_2P 负载量为 30%;保持其他条件不变,改变 Ni/P 摩尔比制得标称 Ni/P 摩尔比分别为 1:3、1:2、1:1、2:1、 Ni_2P 负载量为 30% 的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂,所有样品都在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h;保持 Ni/P 摩尔比为 1:2 等其他条件不变,改变 Ni_2P 负载量制得 Ni_2P 负载量分别为 0、10%、20%、30% 和 40% 的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂,所有样品都在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h.反应前将以上制得的催化剂前驱体样品用氢气($200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)还原,先以 $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $350\text{ }^\circ\text{C}$,再以 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 2 h,然后降至室温,切换 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ N_2 钝化处理 2 h.催化剂记为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ (X-Y-Z),其中 X 为 Ni_2P 负载量, Y 焙烧温度, Z 为 Ni/P 摩尔比.

1.3 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD)分析在日本理学 D/max-2200PC 型 X 射线衍射仪上进行,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率 $10\text{ (}^\circ\text{)}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 10° – 80° .催化剂比表面积是在美国康塔公司生产的 NOVA2000e 测定仪上进行,利用低温($-196\text{ }^\circ\text{C}$)氮气吸附法测定.样品首先在 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 1.3 kPa 预处理 4 h.热重-差热分析(TG-DTA)采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 DuPont 2100 型热分析仪,空气环境,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,样品重量为 0.2000 g.用英国 Thermo VG Scientific 公司生产的电子能谱仪(Sigma Probe),采用 $\text{Mg K}\alpha$ 特征 X 射线对催化剂进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析.

1.4 催化剂的评价

催化剂评价在固定床高压连续反应装置中进行.反应前催化剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 通氢气($80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)处理 2 h,再降至反应温度,测定其 HDS 和 HDN 活性.采用的模型化合物为噻吩、吡啶、十二烷烃和正辛烷的

混合溶液,其含量分别为 2%、2%、1%和 95%。其中,正辛烷为溶剂,十二烷烃为内标物。反应条件均为 360°C , 3.0 MPa , 氢油比 $800(\text{V/V})$, 空速 1.5 h^{-1} , 反应 3 h。得到的液体产物分析在日本岛津公司生产的 GC-14C 型气相色谱仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 物相分析

2.1.1 不同载体的 Ni_2P 催化剂的 XRD 分析

图 1 为用溶胶-凝胶法制备的不同载体的 Ni_2P 催化剂的 XRD 谱。可以看出,催化剂样品均在 40.7° 、 44.6° 和 47.3° 处出现明显的衍射峰,这与 Ni_2P 相的主要衍射峰(PDF: 3-953)一致,说明不同载体制备的催化剂经还原后主要物相均为 Ni_2P ; TiO_2 主要以锐钛矿型存在。在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上出现很强的 Ni_2P 特征峰, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 催化剂上 Ni_2P 特征峰相对较弱,而 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂上出现很强的 Ni_2P 特征峰介于两者之间。

2.1.2 不同 Ni_2P 负载量的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的 XRD 分析

不同 Ni_2P 负载量的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的 XRD 分析见图 2。由图 2 可知,起始 Ni/P 摩尔比为 1/2 时,TA 复合载体不同 Ni_2P 负载量的样品经还原后物相均为 Ni_2P ,且 TiO_2 均以锐钛矿型存在。随着 Ni_2P 负载量的增加, Ni_2P 的衍射峰强度变大;当 Ni_2P 负载量为 40% 时, Ni_2P 的衍射峰强度最强。

2.1.3 不同标称 Ni/P 摩尔比 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的 XRD 分析

不同标称 Ni/P 摩尔比的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的

图 1 由不同载体制得的 Ni_2P 催化剂的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of Ni_2P catalyst with different supports

(1) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (2) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30-500-1/2)$; (3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$. TA: $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; 30: Ni_2P loading (%); 500: calcined temperature ($^\circ\text{C}$); 1/2: molar ratio of Ni/P

图 2 不同 Ni_2P 负载量的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ with various Ni_2P loading

(1) TA; (2) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(10-500-1/2)$; (3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(20-500-1/2)$; (4) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30-500-1/2)$; (5) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(40-500-1/2)$

XRD 谱图见图 3。由图 3 可知, Ni_2P 负载量为 30.0% (w) 时, 由标称 Ni/P 摩尔比为 1/3、1/2 和 1/1 的前驱体制备的样品只有一个物相, 即 Ni_2P , 且随着标称 Ni/P 摩尔比的增大, Ni_2P 的衍射峰强度变大, 这表明随着 Ni/P 摩尔比的增加, 形成了更大的 Ni_2P 晶粒, 此结果与李冬燕^[6]在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 上观察到的结果一致。继续增加标称 Ni/P 摩尔比到 2/1、3/1 时, 谱图中观察不到 Ni_2P 的衍射峰, 但在 2θ 约为 36.2° 、 41.8° 、 43.6° 、 44.5° 、 45.2° 、 46.6° 、 50.4° 、 52.0° 、 52.8° 时出现了新的衍射峰, 该新衍射峰与粉末衍射卡(PDF: 74-1384)一致, 确定为 Ni_3P 物相, 表明镍含量过高时, 会导致由亚稳相 Ni_2P 转变为稳定相 Ni_3P 。

图 3 不同标称 Ni/P 摩尔比的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ obtained from various initial Ni/P molar ratios

(1) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30-500-1/3)$; (2) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30-500-1/2)$; (3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30-500-1/1)$; (4) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30-500-2/1)$ (5) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30-500-3/1)$

2.1.4 不同焙烧温度的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂 XRD 分析

图 4 为不同温度下焙烧得到的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂前驱体还原后的 XRD 谱图. 由图 4 可知, 各温度下焙烧的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂前驱体经还原后的物相均为 Ni_2P , 且特征峰均较明显. 当焙烧温度为 450–500 °C 时, TiO_2 的晶型为锐钛矿型; 焙烧温度为 550–600 °C 时, 除了较强的 TiO_2 锐钛矿型特征峰外, 在 2θ 约为 23.2°、26.5° 时出现了新的衍射峰, 该新衍射峰与粉末衍射卡(PDF: 18-1403)一致, 确定为 Ti_7O_{13} 物相.

2.2 样品比表面积

表 1 为不同载体负载的 Ni_2P 催化剂的比表面积. 可以看出, 各载体比表面积大小顺序为 $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TA} > \text{TiO}_2$, 这说明 TiO_2 的引入堵塞了 Al_2O_3 载体的部分孔道, 导致样品比表面积减小; 由于负载了一定量的 Ni 和 P, 以 TA、 Al_2O_3 和 TiO_2 为载体制备的 Ni_2P 催化剂比表面积均比相应载体的有所下降, 各催化剂比表面积大小顺序为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA} > \text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$, 说明复合氧化物载体可以分散和稳定氧化物表面的 Ni_2P , 并对催化剂具有一定的调变作用. 这与张强等^[12]在 $\text{W}_2\text{N}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂观察到的现象一致.

2.3 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的 TG-DTA 分析

图 5 为未经焙烧的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2)$ 催化剂前驱体的 TG-DTA 表征结果. 由图 5 可知, DTA 曲线上出现了多个明显的吸热峰, 且在 TG 曲线上皆有与之对应的失重. 第一个的吸热峰出现在 0–100 °C 之间, 是催化剂前驱体中 $\text{NH}_4\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶水和表面吸附水的脱除峰; 在 100–150 °C 之间的吸

图 4 不同焙烧温度的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂的 XRD 谱图
Fig.4 XRD patterns of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ calcinated at various temperatures

(1) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}450\text{-}1/2)$; (2) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2)$;
(3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}550\text{-}1/2)$; (4) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}600\text{-}1/2)$

表 1 载体和催化剂的比表面积

Table 1 Surface area of the supports and catalysts

Support	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
Al_2O_3	283.2	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8.9
TiO_2	15.8	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$	4.8
TA	69.7	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2)$	15.6

热峰是过量的磷酸二氢铵的分解峰^[13]; 150–270 °C 之间的吸热峰是 NH_4NiPO_4 分解的峰, 270–500 °C 之间的放热峰是 $\text{NiP}_4\text{O}_{12}$ 晶化的峰, 此结果与 Wang 等^[14]通过 XRD 观察到的最终在 500 °C 时转化为晶态 $\text{NiP}_4\text{O}_{12}$ 相吻合. 所发生的反应如下^[14]:

在 100–400 °C 温区内, 随着温度的升高, 失重率先增加后迅速减少; 在 178.9–278.1 °C 温区内, 失重率最大, 达 30.2%(w); 到 500 °C 时基本趋于稳定.

2.4 XPS 结果

图 6 为不同载体制备的 Ni_2P 催化剂的 XPS 谱图. 由图 6(a)可见, 结合能为 852.3 eV 的峰可归属为 Ni_2P 中的 Ni 物种, 结合能为 856.3 eV 的峰可归属为 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 中的 Ni^{2+} 物种^[15–16]. 由图 6(b)可见, 结合能为 129.5 eV 的峰为 Ni_2P 中的 P 物种^[17], 结合能为 134.3 eV 的峰由 133.8 和 134.8 eV 两个峰叠加而成的, 均由于 Ni_2P 颗粒表面氧化所造成^[18], 这与 Cecilia 等^[19]的结果一致, 133.8 eV 处的峰为 Ni_2P 表面钝化层 H_2PO_5 的 P^{5+} 物种, 而 134.8 eV 处的峰为 Ni_2P 表面钝化层 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ 中的 P^{5+} 物种. 由图 6(c)可以更直观了解催化剂表面各元素的原子百分含量. 所有试样表面均存在较多的 O 元素和少量 C 元素.

图 5 未经焙烧的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂前驱体的 TG-DTA 图
Fig.5 TG-DTA curves for non-calcined $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ catalyst precursor

图 6 由不同载体制得的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XPS 谱
Fig.6 XPS spectra for the Ni_2P catalyst with different supports
(a) Ni 2p core level of spectra; (b) P 2p core level of spectra; (c) the survey scan spectra;
(1) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (2) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2)$; (3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$

C 1s 峰主要对应 C—C 键,说明 C 主要来自环境气氨污染;催化剂表面 C 元素原子百分比高低顺序为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2) > \text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$. 在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2)$ 催化剂中, Ti 2p 的结合能为 458.6 eV,说明 Ti 主要以 TiO_2 形式存在^[20], 而 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Al 2p 的结合能为 74.58 eV,表明 Al 主要是以 Al_2O_3 的形式存在.

表 2 列出了由不同载体制得的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面元素摩尔比. 由表 2 可见,催化剂表面 Ni/P 元素摩尔比高低顺序为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2) > \text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 表明 TiO_2 的引入可以提高表面 Ni 的含量. 其原因一方面是在 Al_2O_3 中引入 TiO_2 , 可以减弱 Ni_2P 和 Al_2O_3 载体间强相互作用,从而抑制表面副产物 AlPO_4 的生成^[10], 使表面 P 含量降低; 另一方面, 可能是 TiO_2 影响了 Ni_2P 的表面组成或者配位状态. Oyama 等^[21]提出 Ni_2P 中 Ni 可以有两种配位状态 Ni(1)和 Ni(2). Ni(1)中心是近似四面体结构,其周围最近处有 4 个 P 原子,次近处有 8 个 Ni 原子,而 Ni(2)中心是四棱锥结构,周围最近处有 5 个 P 原子,次近处有 6 个 Ni 原子;形成的 Ni(2)中心较多时相对具有较高的 Ni/P,且具有较好的 HDS 活性. 由此我们推测, TiO_2 的加入可能使表面具有更多的 Ni(2)中心,从而提高了 Ni 含量. 催化剂的标称 Ni/P 摩尔比为 1:2,但表面 Ni/P 远小于这个值,这是由于催化剂表面钝化层中 P 的高分散富集造

成的. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 Al/P 元素摩尔比高于 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2)$ 催化剂的,这主要是 Al 含量的减少和 P 在表面处的富集造成.

2.5 催化剂的催化反应性能

2.5.1 载体对 Ni_2P 催化剂催化性能的影响

图 7 为由不同载体制得的 Ni_2P 催化剂的同时 HDS 和 HDN 活性测定结果. 由图 7 可知,在同样的反应条件下,单一载体催化剂同时加氢脱硫、脱氮活性均低于复合载体的催化活性,催化剂活性顺序为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}450\text{-}1/2) > \text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$. XPS 分析得出 TiO_2 的引入可以提高表面 Ni 的含量,抑制表面副产物 AlPO_4 的生成,形成更多的 Ni(2)中心,有利于催化剂加氢活性提高,但比表面积分析表明 TiO_2 含量过高会使催化剂比表面积降低,催化剂有效活性位的数目减少,不利于催化剂加氢活性提高. 因此,具有较大的比表面积(见表 1),且含有适量 $\text{TiO}_2(80\%(w))$ 的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}450\text{-}1/2)$ 催化剂具有

图 7 载体对 Ni_2P 催化剂活性的影响
Fig.7 Influence of supports on the activity of Ni_2P catalyst

reaction conditions: 360 °C, 3.0 MPa, $V(\text{H}_2)/V(\text{oil})=800$, $\text{VHSV}=1.5\text{ h}^{-1}$

表 2 由不同载体制得的 Ni_2P 催化剂的表面元素摩尔比
Table 2 Surface elemental molar ratios of Ni_2P catalyst with different supports

Catalyst	$n(\text{Ni})/n(\text{P})$	$n(\text{Al})/n(\text{P})$
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.065	1.871
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-}500\text{-}1/2)$	0.086	0.351
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$	0.16	—

较高的加氢活性.

2.5.2 Ni_2P 负载量对催化剂同时 HDS 和 HDN 活性的影响

图 8 给出了 Ni_2P 负载量对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(\text{X-500-1/2})$ 催化剂同时 HDS 和 HDN 活性的影响, 转化率越高, HDS 和 HDN 活性越好. 由图 8 可以看出, 当 Ni_2P 负载量小于 30% 时, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂噻吩 HDS 和吡啶 HDN 活性随 Ni_2P 负载量增加均逐渐增加; Ni_2P 负载量达到 30% 时, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}$ 催化剂具有最佳的噻吩 HDS 和吡啶 HDN 活性; 继续增加 Ni_2P 负载量, 催化剂的噻吩 HDS 和吡啶 HDN 活性均随 Ni_2P 负载量增加而下降. 这可能是负载量低时, 活性组分虽然能够在载体表面得到较好的分散, 但其数量较少; 而负载量过高时, 活性组分在载体上分散性较差, 导致活性相中心 Ni_2P 晶粒长大, 因而活性下降. 这与在研究 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂^[22]以及 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 催化剂^[6]时得到的实验结果一致.

2.5.3 标称 Ni/P 摩尔比对催化剂同时 HDS 和 HDN 活性的影响

图 9 给出了标称 Ni/P 摩尔比对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(\text{30-500-Z})$ 催化剂活性的影响. 由图 9 可知, 在 Ni/P 摩尔比由 1:3 增加到 1:2 时, 随着 Ni/P 摩尔比的增加, 噻吩 HDS 和吡啶 HDN 活性均迅速升高, 在 Ni/P 摩尔比为 1:2 时, 噻吩 HDS 和吡啶 HDN 转化率均达到最高值; 继续增加 Ni/P 摩尔比, 噻吩 HDS 和吡啶 HDN 活性均迅速降低, 尤其在 Ni/P 摩尔比大于 2:1 时, 吡啶加氢转化率只有 2% 左右. 文献报道的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 催化剂上噻吩加氢脱硫实验表明^[6], 适当增加 P

含量, 有利于减小在催化剂上 Ni_2P 的晶粒大小, 活性组分在表面的分散度高, 催化剂有较好的脱硫活性, 但 P 含量过高, 易导致催化剂表面的 P 过剩, 从而降低了脱硫活性, 标称 Ni/P 摩尔比为 1:2 时, 噻吩加氢脱硫效果最好. 由此认为, Ni/P 摩尔比为 1:3 时, 活性低的原因是催化剂表面的 P 过剩造成的; Ni/P 摩尔比由 1:2 变化到 1:1 时, 其活性降低的原因是, 活性相 Ni_2P 晶粒变大, 导致活性组分在载体上分散性较差而致; 继续增大 Ni/P 摩尔比时, 亚稳相 Ni_2P 转变为稳定相 Ni_3P (见图 3), 因生成了大量 Ni_3P 导致加氢活性下降.

2.5.4 催化剂焙烧温度对催化剂性能的影响

图 10 为焙烧温度对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(\text{30-Y-1/2})$ 催化剂同时 HDS 和 HDN 活性的影响. 由图 10 可知, 随着催化剂焙烧温度的升高, 噻吩 HDS 活性和吡啶 HDN 活性都先增加后降低, 在温度为 500℃ 时噻吩的 HDS 和吡啶的 HDN 转化率均达到最大值, 分别为 61.32% 和 64.43%, 所以较适宜的焙烧温度为 500℃. 其原因可能是: 升高焙烧温度有利于催化剂表面上活性物种的分散, 所以催化剂的活性先随着焙烧温度的提高而增加; 但焙烧温度过高会导致催化剂活性组分烧结, 活性反而降低. 此外, XRD 分析中 (见图 4) 发现, 焙烧温度为 600℃ 时, 出现了 Ti_2O_3 物相, 这也是过高的焙烧温度会导致催化剂的催化活性下降的原因之一. 催化剂的 TG-DTA 分析中发现, 500℃ 时催化剂失重趋于基本稳定与适宜的焙烧温度为 500℃ 的活性评价实验结果相一致.

图 8 Ni_2P 负载量对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(\text{X-500-1/2})$ 催化剂活性的影响
Fig.8 Influence of Ni_2P loading on the activity of the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(\text{X-500-1/2})$ catalyst

Reaction conditions are the same as those in Fig.7.

图 9 标称 Ni/P 摩尔比对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(\text{30-500-Z})$ 催化剂活性的影响

Fig.9 Influence of initial Ni/P molar ratio on the activity of the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(\text{30-500-Z})$ catalyst

Reaction conditions are the same as those in Fig.7.

图 10 焙烧温度对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-Y-}1/2)$ 催化剂活性的影响
Fig.10 Influence of calcinated temperature on the activity of the $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(30\text{-Y-}1/2)$ catalyst

Reaction conditions are the same as those in Fig.7.

3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物, 并采用浸渍法制备了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体催化剂. 复合氧化物载体可以分散和稳定氧化物表面的 Ni_2P , 并对催化剂具有一定的调变作用, 与单载体负载的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 催化剂相比, 复合载体制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有更大的比表面积和优良的 HDS 和 HDN 性能. 在焙烧过程中, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂前驱体在 150–270 °C 之间发生 NH_4NiPO_4 的分解, 在 500 °C 左右完成 $\text{NiP}_2\text{O}_{12}$ 的晶化过程. 由标称 Ni/P 摩尔比为 1/3、1/2 和 1/1 的前驱体制备的样品在 XRD 谱图中只有 Ni_2P 物相, Ti 主要以 TiO_2 形式存在, Al 主要是以 Al_2O_3 的形式存在; 增加标称 Ni/P 摩尔比到 2/1、3/1 时, Ni_2P 的衍射峰消失, 出现了 Ni_3P 的衍射峰, 此时催化剂的 HDS 活性较差, 而 HDN 活性几乎为零, 因此, Ni/P 摩尔比不宜超过 1/1. 不同 Ni_2P 负载量制得的催化剂只有 Ni_2P 相. TiO_2 的引入可以提高催化剂表面 Ni 的含量, 由于催化剂表面钝化层中 P 的高分散富集, 表面 Ni/P 远小于标称 Ni/P 摩尔比为 1:2.

References

- Abu, I. I.; Smith, K. J. *Appl. Catal. A- Gen.*, **2007**, **328**: 58
- Kwak, C.; Lee, J. J.; Bae, J. S.; Moon, S. H. *Appl. Catal. B*, **2001**, **35**: 59
- Koranyi, T. I.; Vit, Z.; Nagy, J. B. *Catal. Today*, **2008**, **130**: 80
- Sawhill, S. J.; Phillips, D. C.; Bussell, M. E. *J. Catal.*, **2003**, **215**: 208
- Stinner, C.; Tang, Z.; Haouas, M.; Weber, T.; Prins, R. *J. Catal.*, **2002**, **208**: 456
- Li, D. Y.; Yu, X. Z.; Chen, C. L.; Xu, N. P.; Wang, Y. R. *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, **2006**, **21**: 825 [李冬燕, 余夕志, 陈长林, 徐南平, 王延儒. 高校化学工程学报, **2006**, **21**: 825]
- Oyama, S. T. *J. Catal.*, **2003**, **216**: 343
- Huang, X. F.; Ji, S. F.; Wu, P. Y.; Liu, Q. Q.; Liu, H.; Zhu, J. Q.; Li, C. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(10): 1773 [黄晓凡, 季生福, 吴平易, 刘倩倩, 刘 辉, 朱吉钦, 李成岳. 物理化学学报, **2008**, **24**(10): 1773]
- Wei, Y.; Liu, X. X. *Petrochem. Technol.*, **2006**, **35**(2): 173 [韦 以, 刘新香. 石油化工, **2006**, **35**(2): 173]
- Song, H.; Yu, H. K.; Wu, X. C.; Guo, Y. T. *Chin. J. Catal.*, **2010**, **31**(4): 447 [宋 华, 于洪坤, 武显春, 郭云涛. 催化学报, **2010**, **31**(4): 447]
- Duan, A. J.; Li, R. L.; Jiang, G. Y.; Gao, J. S.; Zhao, Z.; Wan, G. F.; Zhang, D. Q.; Huang, W. Q.; Chung, K. H. *Catal. Today*, **2009**, **140**: 187
- Zhang, Q.; Li, B. S.; Sun, G. D.; Zhou, Z. J. *J. Photochem. Univ.*, **2007**, **20**: 18 [张 强, 李保山, 孙桂大, 周志军. 石油化工高等学校学报, **2007**, **20**: 18]
- Hu, G. R.; Xiao, Z. W.; Du, K.; Peng, Z. D.; Deng, X. R. *Chin. J. Nonferrous Met.*, **2007**, **17**(12): 2014 [胡国荣, 肖政伟, 杜 柯, 彭忠东, 邓新荣. 中国有色金属学报, **2007**, **17**(12): 2014]
- Wang, R.; Smith, K. J. *Appl. Catal. A- Gen.*, **2010**, **380**: 149
- Guo, Y. N.; Zeng, P. H.; Ji, S. F.; Wei, N.; Liu, H.; Li, C. Y. *Chin. J. Catal.*, **2010**, **31**(3): 329 [郭亚男, 曾鹏晖, 季生福, 魏 妮, 刘 辉, 李成岳. 催化学报, **2010**, **31**(3): 329]
- Kanama, D.; Oyama, S. T.; Otani, S.; Cox, D. F. *Surf. Sci. Spectra*, **2001**, **8**: 220
- Bertrand, P. A. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1981**, **18**: 28
- Abu, I. I.; Smith, K. J. *J. Catal.*, **2006**, **241**: 356
- Cecilia, J. A.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A. *J. Catal.*, **2009**, **263**: 4
- Zhang, H.; Tan, X.; Zhao, L.; Ma, H. Q. *Chemistry*, **2005**, **68**: w095 [张 昊, 谭 欣, 赵 林, 马红钦. 化学通报, **2005**, **68**: w095]
- Oyama, S. T.; Lee, Y. K. *J. Catal.*, **2008**, **258**: 393
- Oyama, S. T.; Wang, X.; Lee, Y. K.; Chun, W. J. *J. Catal.*, **2004**, **221**: 263