

MCM-41 负载的 Ni_2P 、 MoP 和 WP 加氢脱硫性能比较

滕 阳¹, 王安杰^{*1,2}, 李 翔^{1,2}, 段新平¹, 胡永康^{1,2}

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012;

2. 辽宁省级高校石油化工技术与装备重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要: 通过原位程序升温还原方法制备了以 MCM-41 负载的 Ni_2P 、 MoP 和 WP 催化剂, 并用 XRD 和 CO 化学吸附对催化剂进行了表征. 以质量分数 0.8% 的二苯并噻吩(DBT)的十氢萘溶液为模型化合物, 考察了 3 种磷化物催化剂的加氢脱硫(HDS)反应性能. 结果表明, Ni_2P /MCM-41 催化剂在 DBT 的 HDS 反应中表现出最佳的反应性能, 具有最高的反应速率常数和 TOF, 而 WP /MCM-41 最低. DBT 在 3 种磷化物催化剂上的 HDS 反应路径随温度的变化表现出不同的趋势. H_2S 的存在显著抑制了 Ni_2P /MCM-41 催化剂加氢路径, 从而强烈抑制了其 HDS 反应活性. MoP /MCM-41 表现出相对较好的耐硫性能.

关键词: MCM-41; Ni_2P ; MoP ; WP ; 加氢脱硫

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A

0 引言

近年来, 过渡金属磷化物以其高活性和稳定性作为一种新型非硫化物加氢精制催化剂受到广泛关注^[1~8]. 在所研究的过渡金属磷化物中, 第Ⅵ族的 Mo ^[2,3] 和 W ^[4] 以及第Ⅷ族的 Ni ^[5~7] 是最具有代表性的 3 种金属. Sawhill 等的研究表明载体对磷化物催化剂性能有很大影响^[9]. 本文作者的前期工作发现介孔分子筛全硅 MCM-41 是一种良好的磷化物催化剂载体^[7,10]. 本研究采用全硅 MCM-41 作载体分别制备 Ni_2P 、 MoP 和 WP 催化剂, 用二苯并噻吩(DBT)作模型化合物, 比较它们的加氢脱硫(HDS)反应性能, 同时考察 H_2S 对催化剂反应性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、偏钨酸铵 ($(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 和磷酸氢二铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) 均为分析纯试剂. 偏硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为工业级产品. 十六烷基三甲

基溴化铵(CTAB)为南京旋光科技有限公司产品, 工业级. 十氢萘购自上海试剂分装厂, 纯度大于 99%. 二苯并噻吩(DBT)由联苯和升华硫按文献^[11]方法合成.

1.2 载体及催化剂前驱体的制备

全硅 MCM-41 分子筛按照文献^[12]方法合成. 在偏硅酸钠水溶液中按一定比例加入 CTAB, 用硫酸调节 $\text{pH} = 11$, 在高压反应釜内于 120°C 晶化 48 h. 经过滤、洗涤、烘干后, 在 600°C 马弗炉中于 N_2 保护下焙烧 12 h, 空气中焙烧 6 h.

MCM-41 负载的 Ni_2P 、 MoP 和 WP 前驱体采用等体积共浸渍方法制备. 以 Ni_2P /MCM-41 前驱体为例, 各称取 4.4 g 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1 g 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 加入到 20 mL 的去离子水中搅拌, 用 0.5 mol/L 稀硝酸调节溶液 pH 在 3 左右. 将 3 g 的 MCM-41 载体加入溶液, 浸渍 12 h. 再在 120°C 干燥 12 h, 最后在马弗炉中于 500°C 下焙烧 3 h, 得到 NiO_2 负载量为 30%, Ni 、 P 原子比为 1.25 的 Ni_2P /MCM-41 前驱体样品. MoP /MCM-41 和 WP /MCM-41 前驱体样品的制备方法与 Ni_2P /MCM-41 前驱体相似, MoO_3 和

WO₃ 负载量均为 40%, Mo、P 和 W、P 原子比均为 1.

1.3 催化剂表征

用 D/MAX-2400 型 X-射线衍射仪测定 (CuK α 辐射源, Ni 滤波, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA) 催化剂的晶相. 在进行 XRD 表征之前, 采用 H₂ 程序升温还原方法 (TPR) 将催化剂前驱体转化为相应的磷化物催化剂. 还原反应在 U 形石英管中进行, 其中 Ni₂P/MCM-41 的还原终温为 500 °C, MoP/MCM-41 和 WP/MCM-41 的还原终温为 650 °C. 由于磷化物对空气敏感, 暴露在空气中会发生剧烈的氧化反应, 在将样品取出之前, 首先将制备的磷化物在室温下用含 O₂ 0.5% 的 O₂/Ar 混合气进行钝化.

采用 ASAP2400 自动吸附仪测定样品的 N₂ 吸附等温线, 该仪器可自动计算出孔结构参数和 BET 比表面积. 在吸附 N₂ 前, 样品先在 300 °C 下氦气吹扫 4 h.

CO 化学吸附量的测定采用 Chembet 3000 型分析仪. 吸附前, 首先将钝化的磷化物催化剂样品用 H₂ 活化 2 h. 其中 Ni₂P/MCM-41 的还原温度为 500 °C, MoP/MCM-41 与 WP/MCM-41 的还原温度为 650 °C. 之后, 降至室温后脉冲注入含 CO 1% 的 CO/Ar 混合气直至吸附饱和, 得到样品的 CO 吸附量^[13].

1.4 催化剂的 HDS 反应性能评价

HDS 反应在内径为 8 mm 不锈钢高压固定床反应器上进行. 催化剂前驱体装填量为 0.2 g. 进行 HDS 反应之前用原位程序升温还原的方法将前驱体转化为磷化物催化剂^[7]. 反应条件为总压 4 MPa, 反应温度 280~340 °C, 空速 (WHSV) 28 h⁻¹. HDS 反应原料为含 DBT 质量分数 0.8% 的十氢萘溶液. 采用 HP-6890⁺ 型气相色谱仪测定原料和 HDS 反应产物组成. 色谱柱为 Agilent 公司的 HP-5 型毛细柱.

用假一级平推流反应模型求取 DBT 的 HDS 反应速率常数^[14]:

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

其中 k_{HDS} 为 HDS 反应速率常数, mmol/(h·g); x 为 DBT 转化率; F 为 DBT 摩尔流量, mmol/h; m 为催化剂质量, g.

DBT 的加氢脱硫反应有加氢 (HYD) 和直接

脱硫 (DDS) 两条并行反应路径. 图 1 为 Houalla 等^[15] 提出的 DBT 在 Co-Mo/Al₂O₃ 上的 HDS 反应网络及各步骤反应的速率常数. 在 DDS 反应路径中, DBT 直接脱除分子中硫生成联苯 (BP); 而在 HYD 反应路径中, DBT 的苯环首先加氢生成四氢二苯并噻吩 (TH-DBT), 再脱除 TH-DBT 分子中的硫原子生成环己烷基苯 (CHB).

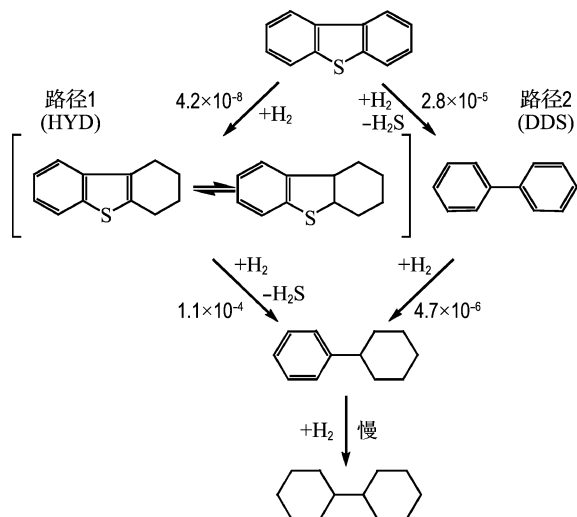


图 1 二苯并噻吩的 HDS 反应网络

Fig. 1 HDS reaction network of DBT

DBT 的 DDS 和 HYD 均为一级反应^[14]. 因此, DBT 的 DDS 反应路径表观速率常数 k_{DDS} 可通过 BP 选择性 (S_{BP}) 求得:

$$k_{\text{DDS}} = k_{\text{HDS}} \times S_{\text{BP}} \quad (2)$$

用 k_{HDS} 和 k_{DDS} 之差求取 DBT 的加氢反应路径表观速率常数

$$k_{\text{HYD}} = k_{\text{HDS}} - k_{\text{DDS}} \quad (3)$$

以反应速率常数 k_{HDS} 和催化剂样品的 CO 吸附量来计算反应的转换频率 (TOF)^[9].

2 结果与讨论

2.1 催化剂的制备

图 2 示出了 3 种磷化物样品的 XRD 谱图. 由图可以看出, 在本文实验条件下均制备出了相应的过渡金属磷化物, 与标准粉末衍射图 (PDF)^[16] 和文献报道的结果一致^[3,4,6]. 作者前期研究发现, 只有在 P 过量的情况下才能通过 TPR 方法制备高活性的 Ni₂P^[5,7], 因此本研究采用 Ni、P 原子比为 1.25, 而 Mo、P 和 W、P 原子比都为 1 (因为 MoP 和 WP 只有一种晶形). 但是与 Ni₂P 相

比, MoP 和 WP 的生成需要更高的还原温度^[17], 所以选用 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 作为 MoP/MCM-41 和 WP/MCM-41 的还原终温. 相比 SiO_2 载体, MCM-41 具有更大的比表面积, 这有利于活性组分更好地分散.

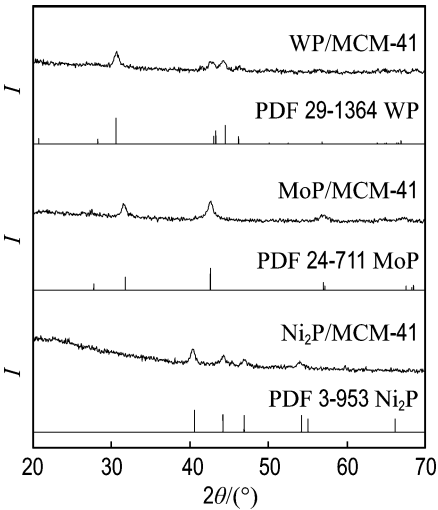


图 2 MCM-41 负载的 Ni_2P 、 MoP 和 WP 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of MCM-41-supported Ni_2P , MoP and WP

2.2 催化剂 HDS 反应性能比较

图 3 示出了 DBT 在 $\text{Ni}_2\text{P/MCM-41}$ 、 MoP/MCM-41 和 WP/MCM-41 上进行 HDS 反应时反应速率常数(k_{HDS})随温度的变化关系. 可以看出, 3 种催化剂的 k_{HDS} 均随着温度的升高而提高, 其中 $\text{Ni}_2\text{P/MCM-41}$ 表现出最高的 HDS 反应活性,

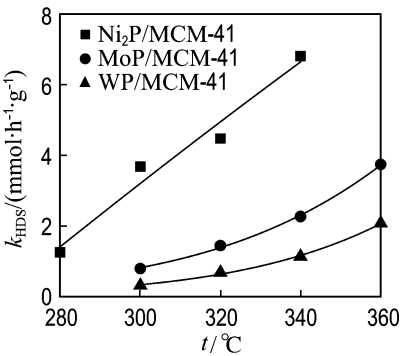


图 3 DBT 在不同磷化物催化剂上 HDS 反应速率常数随温度的变化关系

Fig. 3 Reaction rate constants as a function of temperature in DBT HDS over phosphide catalysts

各个温度下其 HDS 反应速率常数约为 MoP/MCM-41 的 3 倍, WP/MCM-41 的 5 倍. Oyama^[1]以 DBT、喹啉、四氢萘为模型化物, 比较了几种过渡金属磷化物的加氢精制反应性能, 顺序为 $\text{Fe}_2\text{P} < \text{CoP} < \text{MoP} < \text{WP} < \text{Ni}_2\text{P}$. Sun 等^[18]也报道了 Ni_2P 和 MoP 催化剂的 HDS 反应活性差别很大, Ni_2P 优于 MoP .

图 4 和 5 分别示出了 DBT 在 3 种磷化物催化剂上直接脱硫反应速率常数(k_{DDS})和加氢反应速率常数(k_{HYD})随温度的变化关系. 可以看出, 随着反应温度的升高, $\text{Ni}_2\text{P/MCM-41}$ 催化剂的 DDS 和 HYD 反应路径活性有显著的提高. 其中, HYD 反应路径活性提高的幅度要大于 DDS 反应路径. 而对于 MoP/MCM-41 催化剂, 其加氢反应速率常数随温度升高提高的幅度要小于其直接脱

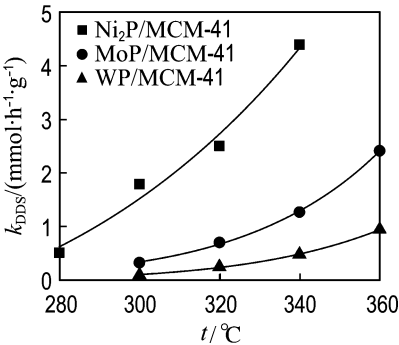


图 4 DBT 在不同磷化物催化剂上直接脱硫反应速率常数随温度的变化关系

Fig. 4 Direct desulfurization rate constants as a function of temperature in DBT HDS over phosphide catalysts

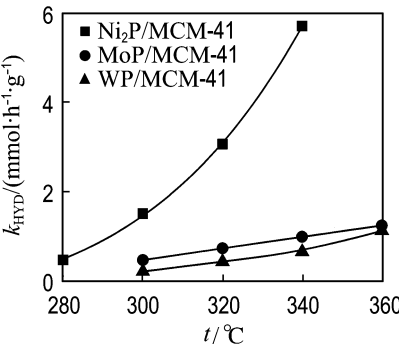


图 5 DBT 在不同磷化物催化剂上加氢反应速率常数随温度的变化关系

Fig. 5 Hydrogenation rate constants as a function of temperature in DBT HDS over phosphide catalysts

硫的速率常数. 这说明在较低的反应温度下 DBT 在 MoP/MCM-41 上通过加氢和直接脱硫两条路径进行 HDS 反应;但随着温度的升高其加氢活性并没有明显的提高,在高温下其加氢脱硫反应主要是通过直接脱硫路径完成. 对于 WP/MCM-41 催化剂,直接脱硫反应路径和加氢反应路径活性随温度的变化趋势相似,DBT 在 WP/MCM-41 催化剂上进行 HDS 反应时两条反应路径并重. 由以上结果可以看出,随着反应温度升高,Ni₂P/MCM-41 催化剂加氢脱硫反应更加趋向于通过

加氢路径来实现.

表 1 列出了 DBT 在不同磷化物催化剂 300 ℃时 HDS 反应速率常数和转化频率(TOF). 催化剂的活性中心数由 CO 的化学吸附容量测定,并以此计算 TOF. 由表 1 可以看出,Ni₂P/MCM-41 催化剂的 TOF 为 MoP/MCM-41 和 WP/MCM-41 的 5 倍以上,具有最高的反应活性. 尽管 MoP/MCM-41 催化剂具有最大的 CO 吸附容量,但其活性较低. 因此 Ni₂P 在 3 种磷化物催化剂中表现出了最优异的 HDS 性能.

表 1 磷化物催化剂的物性、CO 吸附量、在 300 ℃的 HDS 活性和 TOF

Tab. 1 Physical characteristic,CO uptake,HDS activity at 300℃ and TOF of the phosphide catalysts

催化剂	$a_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔体积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	CO 吸附量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	HDS 活性/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	TOF/ s^{-1}
Ni ₂ P/MCM-41	587	0.52	15.28	1.022	0.066 9
MoP/MCM-41	493	0.55	16.32	0.222	0.013 6
WP/MCM-41	472	0.54	8.28	0.089	0.010 7

2.3 H₂S 对催化剂 HDS 反应性能的影响

为了考察 3 种催化剂的耐硫性能,在反应原料中引入了 0.5%(以 H₂S 分压计)的 CS₂. 图 6 示出了 H₂S 存在时,各催化剂 k_{HDS} 随温度的变化关系. 通过比较图 3 和 6 可以看出,H₂S 的引入显著降低了 3 种磷化物的 HDS 反应活性. 其中,H₂S 对 Ni₂P/MCM-41 催化剂 HDS 反应活性的影响最为显著,这说明 Ni₂P 的耐硫性能最差. 图 7 和 8 分别示出了 H₂S 的引入对 3 种磷化物催化

剂的直接脱硫反应路径和加氢反应路径速率常数的影响. 由图可看出,与直接脱硫反应路径相比,H₂S 对 Ni₂P 催化剂加氢反应路径抑制作用更为显著,说明 H₂S 主要通过对 Ni₂P 加氢路径的抑制而降低其整体的 HDS 反应活性. Stinner 等^[17]在研究 Ni₂P、MoP 和 WP 对邻丙基苯胺的 HDN 反应时发现,H₂S 对 3 种磷化物上 HDN 反应影响的顺序是 Ni₂P>MoP>WP,这与本实验对 DBT 反应的结果是相近的.

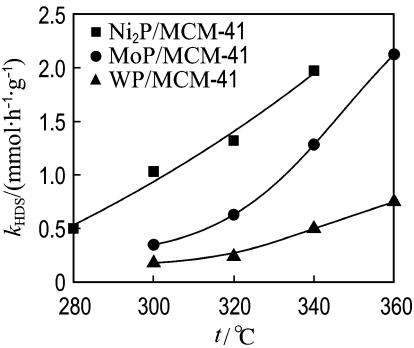


图 6 H₂S 存在条件下 DBT 在不同磷化物催化剂上 HDS 反应速率常数随温度的变化关系

Fig. 6 Reaction rate constants as a function of temperature in DBT HDS over phosphide catalysts in the presence of H₂S

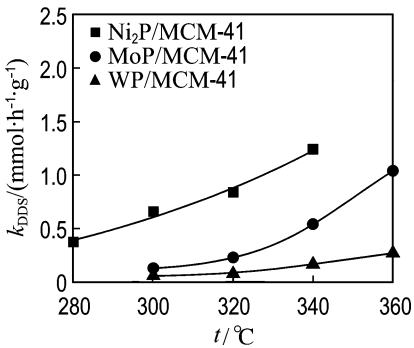


图 7 H₂S 存在条件下 DBT 在不同磷化物催化剂上直接脱硫反应速率常数随温度的变化关系

Fig. 7 Direct desulfurization rate constants as a function of temperature in DBT HDS over phosphide catalysts in the presence of H₂S

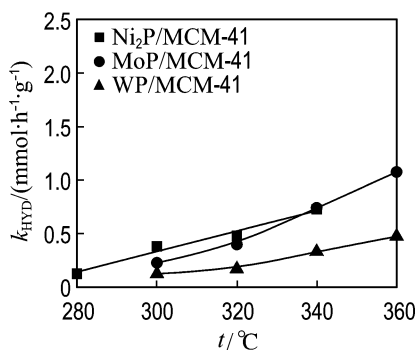


图8 H_2S 存在条件下 DBT 在不同磷化物催化剂上加氢反应速率常数随温度的变化关系

Fig. 8 Hydrogenation rate constants as a function of temperature in DBT HDS over phosphide catalysts in the presence of H_2S

Ni_2P 是一种富金属的磷化物,其最短 Ni—Ni 键键长为 0.261 nm,与金属 Ni 最短 Ni—Ni 键键长(0.249 nm)相近,表现出较强的金属性^[19],可能是造成 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 催化剂具有较高的 HDS 和 HYD 活性以及较差的耐硫性能的主要原因。

3 结 论

(1) 在 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 、 $\text{MoP}/\text{MCM-41}$ 和 $\text{WP}/\text{MCM-41}$ 3 种磷化物催化剂中 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 表现出最佳的 HDS 性能,其 HDS 活性和 TOF 都远高于 $\text{MoP}/\text{MCM-41}$ 和 $\text{WP}/\text{MCM-41}$ 。

(2) 提高反应温度显著提高了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 的 HYD 反应活性, DBT 在 $\text{MoP}/\text{MCM-41}$ 上主要通过直接脱硫反应路径进行 HDS 反应,而在 $\text{WP}/\text{MCM-41}$ 催化剂上 DDS 和 HYD 两条反应路径并重。

(3) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 在 3 种磷化物催化剂中耐硫性能最差,在 H_2S 存在的条件下 HDS 反应活性尤其是加氢反应路径活性降低最显著。

参考文献:

[1] OYAMA S T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: transition metal phosphides [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **216**(1-2):343-352

[2] STINNER C, PRINS R, WEBER T. Formation, structure, and HDN activity of unsupported molybdenum phosphide [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, **191**(2):438-444

[3] 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

[4] 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

[5] OYAMA S T, WANG X, LEE Y K, *et al.* Active phase of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ in hydroprocessing reactions [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, **221**(2):263-273

[6] SAWHILL S J, PHILLIPS D C, BUSSELL M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, **215**(2):208-219

[7] WANG A J, RUAN L F, TENG Y, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, **229**(2):314-321

[8] WANG X, CLACK 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

[9] SAWHILL S J, LAYMAN K A, VAN WYK D R, *et al.* Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, **231**(2):300-313

[10] 解建国,王安杰,李翔,等. MCM-41 作载体制备磷化钼加氢脱硫催化剂 [J]. 石油炼制与化工, 2007, **38**(2):1-5

[11] QIAN W H, ISHIHARA A, OGAWA S, *et al.* Study of hydrodesulfurization by the use of 35S-labeled dibenzothiophene. 1. Hydrodesulfurization mechanism on sulfided

- molybdenum/alumina [J]. **Journal of Physical Chemistry**, 1994, **98**(3):907-911
- [12] WANG A, KABE T. Fine-tuning of pore size of MCM-41 by adjusting the initial pH of the synthesis mixture [J]. **Chemical Communication**, 1999(20): 2067-2068
- [13] ABU I I, SMITH K J. The effect of cobalt addition to bulk MoP and Ni₂P catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene [J]. **Journal of Catalysis**, 2006, **241**(2):356-366
- [14] WANG A, WANG Y, KABE T, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts. I. Sulfided Co-Mo catalysts [J]. **Journal of Catalysis**, 2001, **199**(1):19-29
- [15] HOUALLA M, NAG N K, SAPRE A V, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃. The reaction network [J]. **AIChE Journal**, 1978, **24**(6): 1015-1021
- [16] International Centre for Diffraction Data. JCPDS powder diffraction file [Z]. Swarthmore: International Centre for Diffraction Data, 2000.
- [17] STINNER C, PRINS R, WEBER T. Binary and ternary transition-metal phosphides as HDN catalysts [J]. **Journal of Catalysis**, 2001, **202**(1): 187-194
- [18] SUN F X, WU W C, WU Z L, *et al.* Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, Ni₂P, and Ni-Mo-P catalyst [J]. **Journal of Catalysis**, 2004, **228**(2):298-310
- [19] STINNER C, TANG Z, HAOUAS M, *et al.* Preparation and ³¹P NMR characterization of nickel phosphides on silica [J]. **Journal of Catalysis**, 2002, **208**(2):456-466

Comparison of hydrodesulfurization performances of Ni₂P, MoP and WP supported by MCM-41

TENG Yang¹, WANG An-jie^{*1,2}, LI Xiang^{1,2}, DUAN Xin-ping¹, HU Yong-kang^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
2. Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Technology and Equipment, Dalian 116012, China)

Abstract: MCM-41-supported Ni₂P, MoP and WP catalysts were prepared by an in-situ temperature programmed reduction method from their oxide precursors and characterized by XRD and CO chemisorption. The hydrodesulfurization (HDS) performances of the three catalysts were evaluated using a model fuel containing 0.8% dibenzothiophene (DBT) in decalin. The results indicate that MCM-41-supported Ni₂P catalyst shows the highest HDS performance, exhibiting the highest HDS reaction rate constant and *TOF*, while WP/MCM-41 is the lowest. The HDS reaction routes over the three catalysts exhibit different trends towards different temperatures. The presence of H₂S in the feed significantly suppresses the hydrogenation pathway of Ni₂P/MCM-41, and leads to a drastic decrease in the HDS activity. MoP/MCM-41 exhibits better sulfur resistance compared with other catalysts.

Key words: MCM-41; Ni₂P; MoP; WP; hydrodesulfurization