

TiO₂-Al₂O₃载体的制备及Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃催化剂上 的同时加氢脱硫和加氢脱氮反应

宋 华¹, 于洪坤¹, 武显春², 郭云涛¹

¹大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江大庆 163318

²德克萨斯农工大学化学工程学院, 美国德克萨斯州 77843-3122

摘要: 以溶胶-凝胶法制备的TiO₂-Al₂O₃复合氧化物为载体, 采用浸渍法制备了Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃催化剂, 并用X射线衍射、N₂吸附脱附、红外和X射线光电子能谱等技术对催化剂进行了表征, 考察了载体中TiO₂含量、焙烧温度及其制备方法对Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃催化剂上同时进行噻吩加氢脱硫和吡啶加氢脱氮反应的影响. 结果表明, 以Ni/P摩尔比为1/2的前驱体制备的催化剂表面仅出现Ni₂P物相; 当载体中TiO₂的含量为80%, 焙烧温度为550℃时, Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃催化剂上加氢脱硫和加氢脱氮的活性最高. 在360℃, 3.0MPa, 氢/油体积比500, 液时体积空速2.0h⁻¹的条件下, 噻吩和吡啶转化率分别为61.3%和64.4%.

关键词: 磷化二镍; 二氧化钛; 氧化铝; 噻吩; 加氢脱硫; 吡啶; 加氢脱氮

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of TiO₂-Al₂O₃ Support and Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation over Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ Catalyst

SONG Hua^{1,*}, YU Hongkun¹, WU Xianchun², GUO Yuntao¹

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, Heilongjiang, China

²Department of Chemical Engineering, Texas A&M University, Texas 77843-3122, USA

Abstract: The TiO₂-Al₂O₃ complex support was prepared by the sol-gel method, and the nickel phosphide catalyst, Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃, was made by impregnation. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption, infrared spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The catalysts were evaluated on a lab-scale continuous-flow fixed-bed reactor for hydrodesulfurization (HDS) of thiophene and hydrodenitrogenation (HDN) of pyridine. The experiments were conducted to further investigate the influence of the support, i.e. the support preparation method, TiO₂ content, and support calcination temperature, on the catalyst activity. The results showed that the Ni₂P phase appeared only in the catalysts prepared from precursors with Ni/P atomic ratio of 1/2. The catalyst made from TiO₂-Al₂O₃ complex oxide with 80% TiO₂ as support, which was prepared by the sol-gel method and calcined at 550℃, exhibited the highest activity for thiophene HDS and pyridine HDN. At reaction temperature of 360℃, pressure of 3.0 MPa, hydrogen/oil volume ratio of 500, and liquid hourly space velocity of 2.0 h⁻¹, the conversion of thiophene HDS and the conversion of pyridine HDN were 61.3% and 64.4%, respectively.

Key words: nickel phosphide; titania; alumina; thiophene; hydrodesulfurization; pyridine; hydrodenitrogenation

随着全球经济的发展, 原油需求日趋紧张, 其质量变得越来越差, 重组分以及氮、硫和金属等有害成分增加, 同时, 日益严格的环境立法使传统的加氢精制技术面临新的挑战. 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^[1,2]. 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. P 修饰的 Ni 基催化剂中的晶态 Ni₂P 具有优良的 HDS 和 HDN 性能^[3-5]. 非负载型 Ni₂P 催化剂的比表面积小于 1 m²/g^[6], 因此, 需将 Ni₂P 负载在具有较大比表

收稿日期: 2009-09-30.

联系人: 宋 华. Tel: (0459)6503167; Fax: (0459)6503498; E-mail: songhua2004@sina.com

基金来源: 黑龙江省教育厅海外学人基金 (1151hq006).

面积的 Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 和 SiO_2 等载体上. 近年来, TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物在汽油裂解、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的性能. 以 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物为载体, 既可保留 Al_2O_3 的整体骨架, 又具有 TiO_2 优良的催化性能, 是一种具有广阔应用前景的催化材料^[6-8].

本文首次合成了 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物负载 Ni_2P 催化剂, 并应用于 HDS 和 HDN 反应, 考察了复合氧化物中 TiO_2 含量、焙烧温度及制备方法对催化剂性能的影响.

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)溶解在无水乙醇(长春市化学试剂厂)中, 滴加乙醇-蒸馏水-冰乙酸(天津市津北精细化工有限公司)混合溶液(体积比为 5:2:2), 搅拌 2 h, 静置陈化 12 h, 于 120 °C 干燥 8 h, 于 550 °C 焙烧 3 h, 即制得 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) 和聚乙二醇 20000 (上海市化学试剂站分装厂) 加入到水中配制成饱和溶液. 滴加氨水至 $\text{pH}=9.0$, 静置陈化 12 h, 干燥, 于 550 °C 焙烧, 即制得 Al_2O_3 粉末.

分别采用溶胶-凝胶法(SG), 沉淀法(PR) 和机械混合法(ME) 制备 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物. 对于 SG 法, 将钛酸四丁酯和制得的 Al_2O_3 粉末按计量比溶解在无水乙醇中, 滴加乙醇-蒸馏水-冰乙酸混合溶液(体积比为 5:2:2), 搅拌 2 h, 静置陈化 12 h, 于 120 °C 干燥 8 h, 再分别在 500, 550, 600 和 650 °C 焙烧 3 h, 即制得不同温度下焙烧的 TiO_2 - Al_2O_3 样品, 分别记为 TA(80-500-SG), TA(80-550-SG), TA(80-600-SG) 和 TA(80-650-SG). 保持其他条件不变, 改变钛酸四丁酯和 Al_2O_3 粉末的量制得 TiO_2 含量分别为 0, 20%, 50%, 80% 和 100% 的 TiO_2 - Al_2O_3 的样品, 并在 550 °C 焙烧 3 h, 分别记为 Al_2O_3 , TA(20-550-SG), TA(50-550-SG), TA(80-550-SG) 和 TiO_2 .

对于 PR 法, 将制得的 TiO_2 粉末加到 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和聚乙二醇 20000 的水溶液中, 滴加氨水至 $\text{pH}=9.0$, 静置陈化 12 h, 干燥, 于 550 °C 焙烧, 制得 TiO_2 含量为 80% 的 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物粉末, 记为 TA(80-550-PR).

对于 ME 法, 将干燥的 Al_2O_3 与 TiO_2 混合研磨, 在 550 °C 焙烧, 制得 TiO_2 含量为 80% 的 TiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物粉末, 记为 TA(80-550-ME).

1.2 催化剂的制备

采用共浸渍法制备催化剂. 用硝酸镍(北京双环化学试剂厂)和磷酸二氢铵(西安化学试剂厂)的水溶液浸渍不同 TiO_2 - Al_2O_3 载体粉末, 经 120 °C 干燥 3 h 和 500 °C 焙烧 3 h, 制得 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ - Al_2O_3 催化剂前驱体, 其中, $\text{Ni}/\text{P}=1/2$ (摩尔比), Ni_2P 负载量为 30%. 再将前驱体样品用 H_2 (200 ml/min) 还原, 先以 3 °C/min 的速率升至 350 °C, 再以 1 °C/min 的速率升至 600 °C 还原 2 h, 然后降至室温, 切换为 30 ml/min 的 N_2 钝化处理 2 h.

1.3 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD) 分析在日本理学公司 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°/min, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$. 催化剂的比表面积在 NOVA2000e 型测定仪上, 利用低温(-196 °C) N_2 吸附法测定. 样品预先在 100 °C, 1.3 kPa 下处理 4 h. 采用日本电子株式会社 JSM-6360LA 型数字化扫描电镜(SEM) 观测催化剂的形貌. 采用德国布鲁克公司 Tensor 27 型傅里叶红外光谱(FT-IR) 仪进行红外分析, 扫描范围 4 000~400 cm^{-1} , KBr 压片. 用英国 Thermo VG Scientific 公司 X 射线光电子能谱(XPS) 仪对催化剂进行元素分析, 以 $\text{Mg } K_\alpha$ 为激发源.

1.4 催化剂的性能评价

催化剂评价在固定床高压微反装置中进行. 反应前催化剂于 500 °C 在 H_2 气氛下(80 ml/min) 处理 2 h, 再降至反应温度, 测定其 HDS 和 HDN 活性. 采用的模型反应物为噻吩、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, 以正辛烷为溶剂, 十二烷烃为内标物. 反应条件均为 360 °C, 3.0 MPa, 氢/油体积比 500, 空速 2.0 h^{-1} 和反应时间 3 h. 液体产物用日本岛津公司 GC-14C 型气相色谱仪进行分析.

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图 1 为用溶胶-凝胶法制备的不同 TiO_2 含量的

Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 的 XRD 谱. 由图可以看出, 催化剂样品均在 $2\theta=40.7^\circ, 44.6^\circ$ 和 47.3° 处出现明显的衍射峰, 这与 Ni₂P 相的衍射峰 (PDF: 3-953) 一致, 说明各催化剂经还原后主要物相均为 Ni₂P. 在 Ni₂P/Al₂O₃ 催化剂上出现很强的 Ni₂P 衍射峰. Ni₂P/TA(20-550-SG) 催化剂上锐钛矿型 TiO₂ 和 Ni₂P 的特征峰都较弱, 随着 TiO₂ 含量的增加, Ni₂P 和 TiO₂ 的特征峰逐渐增强. Ni₂P/TiO₂ 样品上 Ni₂P 衍射峰比 Ni₂P/TA(80-550-SG) 样品的稍弱一些.

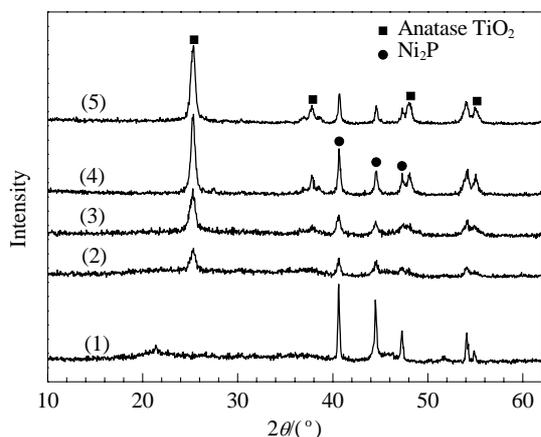


图 1 不同 TiO₂ 含量的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱
Fig. 1. XRD patterns of Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalysts with different TiO₂ contents. (1) Ni₂P/Al₂O₃; (2) Ni₂P/TA(20-550-SG); (3) Ni₂P/TA(50-550-SG); (4) Ni₂P/TA(80-550-SG); (5) Ni₂P/TiO₂. TA: TiO₂-Al₂O₃; SG: sol-gel method; 20, 50, and 80 represent 20%, 50%, and 80% TiO₂ contents in TiO₂-Al₂O₃; 550 represents support calcin temperature.

图 2 为载体经不同温度焙烧制得的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 各 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂主要物相均为 Ni₂P. 其中 Ni₂P/TA(80-500-SG) 样品上活性相 Ni₂P 的特征峰不很明显, 而在 Ni₂P/TA(80-550-SG) 样品上的最强; 高于 550 °C 时, 随着焙烧温度的升高, 活性相 Ni₂P 的特征峰逐渐减弱. 焙烧温度为 500~650 °C 时, 催化剂中 TiO₂ 晶型主要为锐钛矿型.

图 3 为不同载体制备方法制得的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 三种方法制备的催化剂中, TiO₂ 均以锐钛矿型存在, 同时均出现 Ni₂P 特征峰. 其中沉淀法制备的催化剂上 Ni₂P 特征峰最弱, 说明沉淀法制备的样品上形成的 Ni₂P 晶粒更小; 溶胶-凝胶法制备的催化剂上 Ni₂P 特征峰最强, 表明形成的活性物相 Ni₂P 晶粒最大.

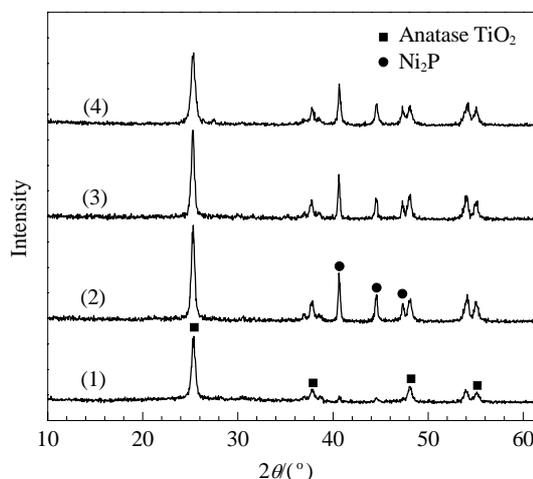


图 2 载体经不同温度焙烧后制得的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by support calcined at various temperatures. (1) Ni₂P/TA(80-500-SG); (2) Ni₂P/TA(80-550-SG); (3) Ni₂P/TA(80-600-SG); (4) Ni₂P/TA(80-650-SG).

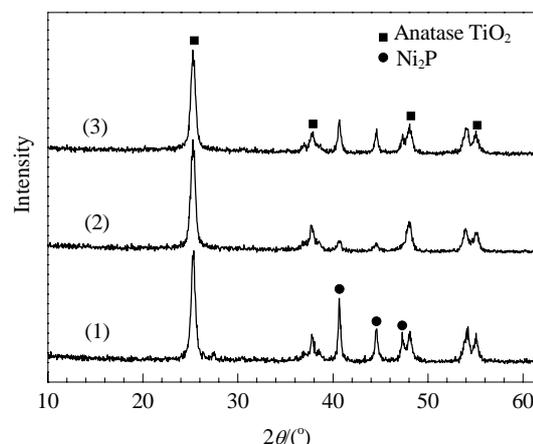


图 3 不同载体制备方法制得的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by supports with different preparation methods. (1) SG; (2) Precipitation (PR); (3) Mechanical mixing (ME).

2.2 样品的比表面积

表 1 为 Al₂O₃, TiO₂, Al₂O₃-TiO₂ 载体和相应载体制备的催化剂的比表面积. 可以看出, 各载体比表面积的大小顺序为 Al₂O₃ > TA(80-550-SG) > TiO₂, 这说明 TiO₂ 的引入堵塞了 Al₂O₃ 载体的部分孔道, 导致样品比表面积减小. 以 TA(80-550-SG), Al₂O₃ 和 TiO₂ 为载体制备的 Ni₂P 催化剂的比表面积均比相应载体的有所减小, 各催化剂比表面积大小顺序为 Ni₂P/TA(80-550-SG) > Ni₂P/Al₂O₃ > Ni₂P/TiO₂, 说明

表 1 载体和催化剂的比表面积

Table 1 Surface area of the supports and catalysts

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$
Al_2O_3	283.2
TiO_2	15.8
TA(80-550-SG)	69.7
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8.9
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$	4.8
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(80-550\text{-SG})$	15.6

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^[10]在 $\text{W}_2\text{N}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上观察到的现象一致.

2.3 SEM 结果

图 4 为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(80-550\text{-SG})$ 催化剂的 SEM 照片. 可以看出, 不同载体的微观结构差异很大. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的颗粒较大, 大小不等; $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$ 催化剂的颗粒很小、致密; 而 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(80-550\text{-SG})$ 催化剂的颗粒明显比 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的小, 且大小更均一. 研究表明, 随着 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 SiO_2 含量的增加, 颗粒变得更小^[11]. 主要原因可能是在复合氧化物载体的形成过程中, TiO_2 粒子的生成阻止了 Al_2O_3 表面颗粒中更小粒子的团聚, 从而使颗粒变小, 保持较为均一的结构.

2.4 FT-IR 结果

图 5 是不同 TiO_2 含量载体制得的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 FT-IR 谱. 由图可见, 在 495 cm^{-1} 处吸收峰为 TiO_2 中 Ti-O-Ti 的振动^[12], 随着载体中 TiO_2 含量的增加, 吸收峰逐渐增强, 且峰位置有所位移, 这是因为 Ti-O-Ti 键振动受 Al^{3+} 和质点重排的影响所致, 说明复合载体中存在 Ti-O-Al 键. 宋立民等^[11]在 Al_2O_3 中引入 SiO_2 时, 也观察到类似的现象. 在 $900\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰是由四配位的 AlO_4 振动^[11,13]引起的, 随着 TiO_2 含量的增加, 该峰强度明显减弱,

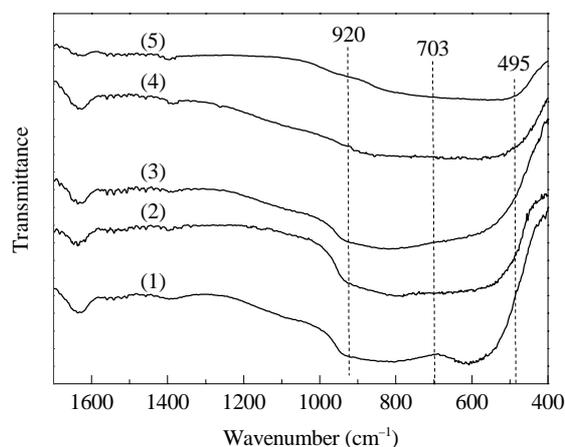


图 5 不同 TiO_2 含量载体制得的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 FT-IR 谱

Fig. 5. FT-IR spectra of different $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples with different TiO_2 contents. (1) Al_2O_3 ; (2) TA(20-550-SG); (3) TA(50-550-SG); (4) TA(80-550-SG); (5) TiO_2 .

说明 TiO_2 的引入可以减少 Al_2O_3 载体表面四配位的 Al^{3+} , 而配位不饱和的四配位 Al^{3+} 正是 Al_2O_3 载体和金属组分间强相互作用的活性中心^[11], 因此, 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 AlPO_4 的生成.

2.5 XPS 结果

图 6 为不同 TiO_2 含量载体制得的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XPS 谱. 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 Ni_2P 表面钝化层中与 P 相互作用的 Ni^{2+} 物种^[14]. 由图 6(b) 可见, 结合能为 129.5 eV 的峰为 Ni_2P 中的 P 物种^[15], 结合能为 134.30 eV 的峰归属为 Ni_2P 表面钝化层中 P^{5+} 物种, 是由于 Ni_2P 颗粒表面氧化所造成的^[16]. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中结合能为 134.30 eV 处的峰是由 133.8 和 134.8 eV 两个峰叠加而成的, 这与 Cecilia 等^[17]的结果一致,

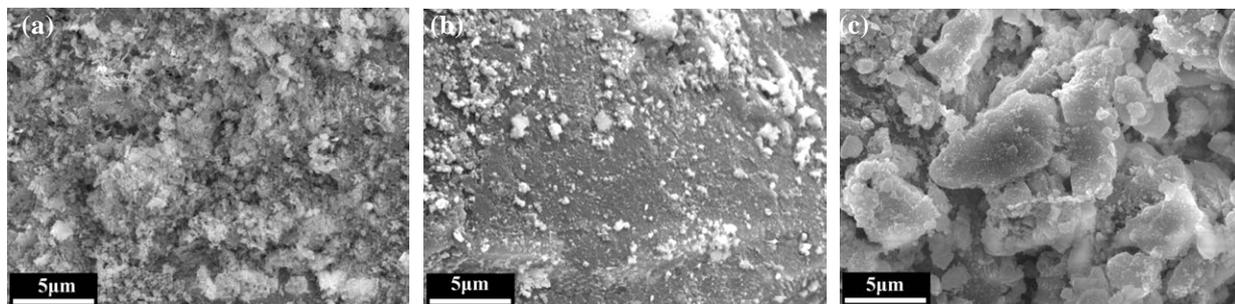


图 4 不同载体制备的催化剂的 SEM 照片

Fig. 4. SEM images of different catalyst samples prepared with different supports. (a) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2$; (c) $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TA}(80-550\text{-SG})$.

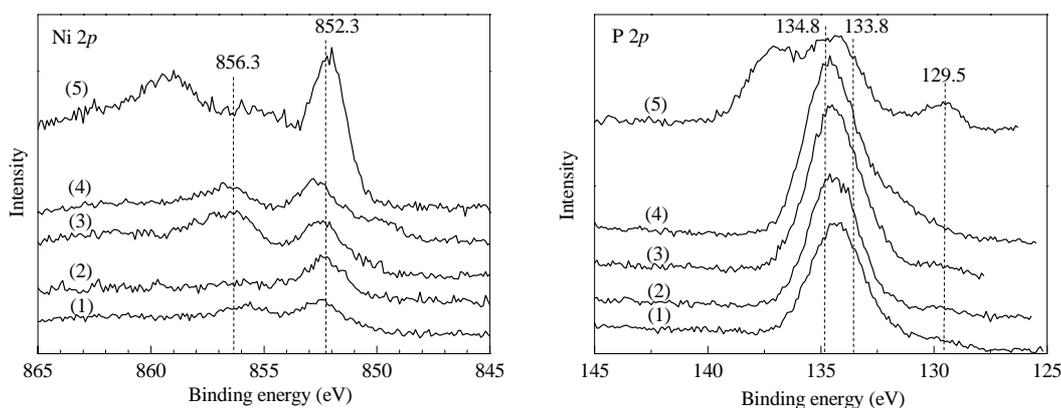
图 6 不同 TiO₂ 含量载体制得的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XPS 谱

Fig. 6. XPS profiles of Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst samples with different TiO₂ contents. (a) Ni 2p; (b) P 2p. (1) Ni₂P/Al₂O₃; (2) Ni₂P/TA(20-550-SG); (3) Ni₂P/TA(50-550-SG); (4) Ni₂P/TA(80-550-SG); (5) Ni₂P/TiO₂

表 2 不同 TiO₂ 含量载体制得的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 XPS 数据和表面元素摩尔比Table 2 XPS results and surface elemental molar ratios of Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst samples with different TiO₂ contents

TiO ₂ content (%)	Binding energy (eV)							Surface elemental molar ratio	
	Ni 2p _{3/2}		P 2p _{3/2}		Al 2p	Ti 2p	Ni/P	Al/P	
	Ni ²⁺	Ni ₂ P	H ₂ PO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻					
0	856.4	852.3	133.8	134.8	129.5	74.58	—	0.065	1.871
20	856.3	852.2	133.9	134.9	129.5	74.71	458.8	0.068	1.414
50	856.3	852.3	133.6	134.6	129.5	74.87	458.5	0.085	0.653
80	856.2	852.4	133.9	134.9	—	75.43	458.9	0.086	0.351
100	—	852.1	133.9	134.9	129.5	—	458.6	0.16	—

133.8 eV 处的峰为 Ni₂P 表面钝化层 H₂PO₃⁻ 中 P⁵⁺ 物种, 而 134.8 eV 处的峰为 Ni₂P 表面钝化层 PO₄³⁻ 中 P⁵⁺ 物种。

表 2 列出了不同 TiO₂ 含量载体制得的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的各结合能数据和表面元素摩尔比。由表可见, Ni₂P/Al₂O₃ 催化剂中 Al 2p 的结合能为 74.58 eV, 表明 Al 主要是以 Al₂O₃ 的形式存在。加入 TiO₂ 后的 Al 2p 峰呈不对称形, 结合能向高值方向位移, 加入 20%, 50% 和 80% 的 TiO₂ 后, Al 2p 结合能分别增加了 0.13, 0.29 和 0.85 eV, 这说明 TiO₂ 的加入使催化剂中 Al 的电荷环境发生了变化。由表 2 还可见, 随着 TiO₂ 含量的增加, 表面 Ni/P 摩尔比逐渐提高; 催化剂中 Ni/P 摩尔比为 1:2, 但表面 Ni/P 摩尔比远小于这个值。这是由于催化剂表面钝化层中 P 的高分散富集造成的。随着 TiO₂ 含量增加, 表面 Al/P 摩尔比逐渐降低, 这主要是 Al 含量的减少和 P 在表面处富集造成的。

2.6 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上的 HDS 和 HDN 反应活性

2.6.1 载体对催化剂活性的影响

表 3 为 Ni₂P/Al₂O₃, Ni₂P/TiO₂ 和 Ni₂P/TA(80-550-SG) 催化剂上噻吩 HDS 和吡啶 HDN 活性。可以看出, 单一载体催化剂上同时 HDS 和 HDN 活性均低于复合氧化物载体催化剂上的, 其大小顺序为: Ni₂P/TA(80-550-SG) > Ni₂P/Al₂O₃ > Ni₂P/TiO₂。这是因为复合载体可以分散和稳定氧化物表面的 Ni₂P, 并能增大催化剂比表面积, 因而催化剂有效活性位数目增加, 使催化剂加氢活性提高。

表 3 Ni₂P/Al₂O₃, Ni₂P/TiO₂ 和 Ni₂P/TA(80-550-SG) 催化剂上 HDS 和 HDN 的活性Table 3 Hydrodesulfurization (HDS) and hydrodenitrogenation (HDN) activity on Ni₂P/Al₂O₃, Ni₂P/TiO₂, and Ni₂P/TA(80-550-SG) catalysts

Catalyst	Conversion of thiophene (%)	Conversion of pyridine (%)
Ni ₂ P/Al ₂ O ₃	48.3	42.5
Ni ₂ P/TiO ₂	37.6	27.2
Ni ₂ P/TA(80-550-SG)	61.3	64.4

Reaction conditions: 360 °C, 3.0 MPa, H₂/Oil = 500 (V/V), VHSV = 2.0 h⁻¹.

2.6.2 载体中 TiO₂ 含量对催化剂上同时 HDS 和 HDN 活性的影响

图 7 为载体中 TiO₂ 含量对催化剂同时 HDS 和 HDN 活性的影响. 由图可以看出, Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的活性明显高于 Ni₂P/Al₂O₃ 的活性, 这可能是由于活性组分在 Al₂O₃ 上分散较差, 导致活性相 Ni₂P 晶粒长大, 堵塞催化剂的部分孔道, 使催化剂比表面积减小, 因而活性较低, 这与 Wang 等^[18]的结果一致. 随着 TiO₂ 含量的增加, 噻吩和吡啶转化率逐渐升高, 至 TiO₂ 含量为 80% 时, HDS 和 HDN 活性都达最高, 噻吩和吡啶转化率分别为 61.3% 和 64.4%, 这是因为此时活性相 Ni₂P 数目较多. 当 TiO₂ 含量达 100% 时, 噻吩和吡啶转化率反而降低. 可见, TiO₂ 含量在一定范围内, TiO₂-Al₂O₃ 载体可以分散和稳定 Ni₂P, 并能增大催化剂比表面积, 从而增加了催化剂有效活性位的数目, 使催化剂加氢活性提高.

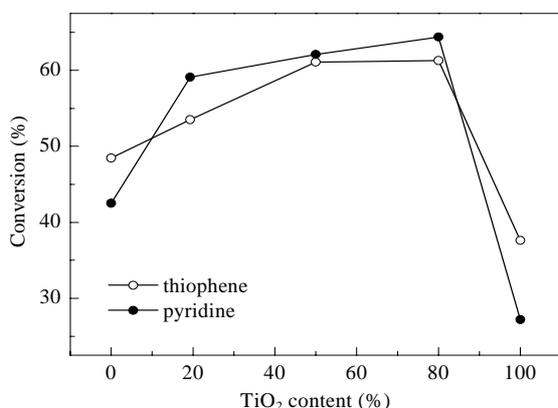


图 7 载体中 TiO₂ 含量对 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 HDS 和 HDN 活性的影响

Fig. 7. Effect of TiO₂ content in the support on the activity of the Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst samples for HDS and HDN. Reaction conditions are the same as in Fig. 6.

2.6.3 载体焙烧温度对催化剂活性的影响

图 8 为载体焙烧温度对 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 HDS 和 HDN 活性的影响. 可以看出, 当载体在 500 °C 焙烧时, 相应 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上噻吩转化率为 55.5%; 随着载体焙烧温度的升高, 噻吩转化率逐渐升高, 至 550 °C 时, 噻吩转化率达到最高为 61.3%; 继续提高焙烧温度, 噻吩转化率先缓慢下降, 后快速下降. 当载体焙烧温度为 500 °C 时, 催化剂上吡啶转化率为 78.9%; 随着载体焙烧温度的升高, 吡啶转化率逐渐降低, 至 600 °C 时, 吡啶转化率达到最

低, 为 51.2%; 继续升高温度, 吡啶转化率稍有升高. 综合考虑, 载体在 550 °C 焙烧比较适宜, 这与 XRD 结果一致.

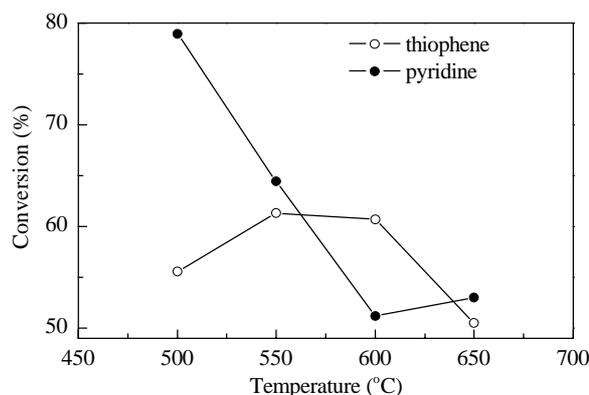


图 8 载体焙烧温度对 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 HDS 和 HDN 活性的影响

Fig. 8. Effect of calcination temperature of the support on the activity of the Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for HDS and HDN. Reaction conditions are the same as in Fig. 6.

2.6.4 载体制备方法对催化剂活性的影响

图 9 为载体制备方法对 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 HDS 和 HDN 活性的影响. 可以看出, 各催化剂上吡啶转化率大小依次为: Ni₂P/TA(80-550-PR) > Ni₂P/TA(80-550-SG) > Ni₂P/TA(80-550-ME); 噻吩转化率大小依次为: Ni₂P/TA(80-550-SG) > Ni₂P/TA(80-550-ME) > Ni₂P/TA(80-550-PR). 可见, 虽然 Ni₂P/TA(80-550-PR) 催化剂具有较高的 HDS 活性, 但其 HDN 活性最低. 综合考虑, Ni₂P/TA(80-550-SG) 催化剂效果较好, 这与 XRD 结果吻合.

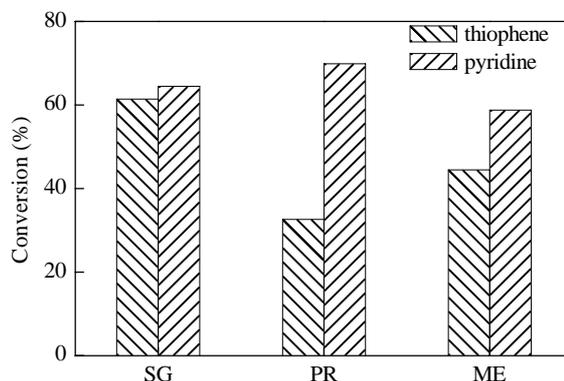


图 9 载体制备方法对 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂上 HDS 和 HDN 活性的影响

Fig. 9. Effect of preparation methods of the supports on the activity of the Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for HDS and HDN. Reaction conditions are the same as in Fig. 6.

3 结论

TiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物结合了 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的优势, 既具有 Al₂O₃ 的整体骨架, 又保持 TiO₂ 优良的催化性能. TiO₂ 的引入明显减少了 Al₂O₃ 表面四配位的 Al³⁺, 有效抑制表面 AlPO₄ 的生成, 且阻止 Al₂O₃ 表面颗粒中小粒子的团聚, 从而有效提高 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的加氢脱硫和加氢脱氮活性. 溶胶-凝胶法、沉淀法和机械混合法中, 以溶胶-凝胶法制备的 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的 HDS 和 HDN 活性较高.

参 考 文 献

- 1 Kwak C, Lee J J, Bae J S, Moon S H. *Appl Catal B*, 2001, **35**: 59
- 2 Vopa V L, Satterfield C N. *J Catal*, 1988, **110**: 375
- 3 Oyama S T. *J Catal*, 2003, **216**: 343
- 4 Koranyi T I, Vít Z, Nagy J B. *Catal Today*, 2008, **130**: 80
- 5 Sawhill S J, Phillips D C, Bussel M E. *J Catal*, 2003, **215**: 208
- 6 李冬燕, 余夕志, 陈长林, 徐南平, 王延儒. 高校化学工程学报 (Li D Y, Yu X Zh, Chen Ch L, Xu N P, Wang Y R. *J Chem Eng Chin Univ*), 2006, **21**: 825
- 7 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
- 8 Saih Y, Nagata M, Funamoto T, Masuyama Y, Segawa K. *Appl Catal A*, 2005, **295**: 11
- 9 孙福侠. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (Shun F X. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Inst Chem Phys, CAS), 2005
- 10 张强, 李保山, 孙桂大, 周志军. 石油化工高等学校学报 (Zhang Q, Li B Sh, Sun G D, Zhou Zh J. *J Photochem Univ*), 2007, **20**(2): 18
- 11 宋立民, 李伟, 张明慧, 陶克毅. 催化学报 (Song L M, Li W, Zhang M H, Tao K Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 143
- 12 Zhong H Q, Li M, Zhang L Z, Yang J. *Chem J Internet*, 2008, **10**(7): 33
- 13 Tarte P. *Spectrochim Acta A*, 1967, **23**: 2127
- 14 Kanama D, Oyama S T, Otani S, Cox D F. *Surf Sci Spectra*, 2001, **8**: 220
- 15 Bertrand P A. *J Vac Sci Technol*, 1981, **18**: 28
- 16 Abu I I, Smith K J. *J Catal*, 2006, **241**: 356
- 17 Cecilia J A, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellon E, Jiménez-Lopez A. *J Catal*, 2009, **263**: 4
- 18 Wang X, Clark P, Oyama S T. *J Catal*, 2002, **208**: 321