Ni₂ P/介孔分子筛催化剂的原位漫反射红外光谱研究

刘倩倩¹,季生福^{1*},吴平易¹,胡林华²,黄晓凡¹,朱吉钦¹,李成岳¹

1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,北京 100029

2. 清华大学化学系,北京 100084

摘 要 以介孔分子筛 MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16为载体, 硝酸镍为镍源, 磷酸氢二铵为磷源, 通 过浸渍法制备了含有磷化镍前体的介孔分子筛样品, 然后在氢气气氛中进行程序升温还原, 得到了磷化镍/ 介孔分子筛催化剂。采用原位漫反射红外光谱法, 用 CO作为探针分子, 对样品的吸附特征进行了研究。结 果表明, 在介孔分子筛表面 CO存在着较弱的物理吸附。在 Ni, P/MCM-41催化剂样品表面有四种 CO的吸附 态: (1)在 2 055 cm⁻¹处形成的 Ni(CO)₄物种的吸附, (2)在 2 091 cm⁻¹处的配位不饱和 Ni⁺ (0 < <1)物种 上的吸附, (3)在 2 127 cm⁻¹处的 Ni⁺物种上的吸附, (4)在 2 198 ~2 202 cm⁻¹范围内的 P物种上的吸附。在 Ni, P/MCM-48, Ni, P/SBA-15, Ni, P/SBA-16催化剂样品表面有二种 CO的吸附态: 在 2 051 ~2 055 cm⁻¹处的 Ni(CO)₄ 吸附和在 2 093 ~2 096 cm⁻¹处的配位不饱和 Ni⁺ (0 < <1)物种上的吸附。

关键词 磷化镍;介孔分子筛;一氧化碳;吸附;原位漫反射红外 中图分类号:O657.3 文献标识码:A DOI 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1227-05

引 言

-7

原位漫反射红外光谱 (In situ DR FTS)是一种研究固体 表面吸附物种常用的方法,并且通过探针分子的吸附态,可 以获得有关催化剂的表面特征信息,已成为固体催化剂表面 研究的很好手段^[1]。魏伟等^[2]利用该方法研究了 Fe改性的 CuMn/ZO₂催化剂的 CO吸附行为,为 CuMn/ZO₂催化剂 的低碳醇合成机理提供了非常有价值的信息。张平等^[3]用原 位漫反射红外光谱方法考察 NO和 C₃H₆在 Cu-ZSM-5催化剂 表面吸附态的基础上探讨了选择性催化还原机理。

近年来,人们发现过渡金属磷化物 (如 W P, Ni, P, MoP 等)催化剂具有加氢脱硫活性高、抗硫性能好等优点,在油 品深度加氢脱硫等方面显示出了优异的催化性能,是非常有 前景的催化新材料^[47]。Wu等^[8,9]采用原位红外光谱法研究 了 CO在 MoP/SD₂,Ni,P/SD₂,NiMo-P/SD₂催化剂上的吸 附,发现催化剂的表面在加氢脱硫反应过程中发生了部分硫 化,而这种硫化对催化剂的加氢脱硫活性具有稳定作用;在 NiMo-P/SD₂催化剂中,Ni组分对加氢脱硫反应有明显的促 进作用。Bussell^[10]通过原位红外光谱法对还原和硫化条件下 Ni,P/SD₂和 Ni/SD₂催化剂的 CO 吸附行为进行了比较研 究,发现在硫化条件下 NigP/SD2 催化剂表面生成了磷硫相 (即 NiP_xS_y),从而大大提高了催化剂的活性。然而,以常用 的 SD2 和 AlgO3⁽¹¹⁾为载体的磷化镍催化剂,在反应过程中催 化活性组分可能会发生一定程度的团聚,从而影响催化剂的 活性和稳定性。

最近,Wang^[12]和 Koráyi等^[13]分别以具有较高的比表 面积和较大孔径的介孔分子筛 MCM-41和 SBA-15为载体, 制备出了加氢脱硫催化性能很好的磷化镍催化剂,但介孔分 子筛负载磷化镍催化剂,特别是催化活性组分磷化镍的表面 特征的研究尚未见相关的文献报道,而这些对深入认识催化 剂的性能是非常重要的。鉴于此,本文分别以 MCM-41, MCM-48,SBA-15和 SBA-16为载体,制得了 Ni₂P/介孔分子 筛催化剂,用 CO作为探针分子,采用原位漫反射红外光谱 方法对催化剂的表面特征进行了比较研究,期望对认识介孔 分子筛负载磷化镍催化剂在加氢脱硫性反应中的活性中心提 供一些信息。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

介孔分子筛 MCM-41和 MCM-48参考文献 [14]、SBA-15

收稿日期: 2008-05-10, 修订日期: 2008-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目 (20473009)和国家 "973 计划项目 (2006CB202503)资助

作者简介:刘倩倩,女,1983年生,北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室硕士研究生 email: qianqianliu902@yahoo.cn *通讯联系人 email: jisf@mail.buct.edu.cn

和 SBA-16参考文献 [15]的方法合成。然后分别以自制的介 孔分子筛为载体,以 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (分析纯)溶液为镍 源,(NH₄)₂HPO₄ (分析纯)溶液为磷源,采用室温下共浸渍 法,经焙烧制得含磷化镍前体的介孔分子筛样品。将含磷化 镍前体的样品压成 40~60目的颗粒,在氢气气氛中进行程 序升温还原,制得新鲜磷化镍/介孔分子筛催化剂(Ni₂P质量 百分含量为 15%),然后通入 1%O₂/Ar气钝化 2 h后,用于 原位漫反射红外光谱实验。

1.2 催化剂的原位漫反射红外光谱实验

原位漫反射红外光谱实验在 B ruker Tensor 27 FTR 红外 光谱仪上进行,配有 Harric漫反射附件和控温附件。将样品 装入原位池中,室温下通 30 mL · m in⁻¹的 He 气吹扫管路, 并在 60 m in内升温至 500 ,切换为 H₂ (30 mL · m in⁻¹)还 原 4 h;随后通 He吹扫,并在 He氛围下降温至 20 ,采集 谱图作为背景;然后通入 CO (99.9%)气体吸附 1 h,通 He 吹扫除去气相 CO并采集谱图;再以 10 为阶梯缓慢升温, 并在每个温度点保持 5 m in 后采集谱图。谱图采集过程中, 测量范围 4 000~600 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 128次。

2 结果与讨论

2.1 Ni P/M CM -41催化剂上 CO 的原位吸脱附谱

图 1是介孔分子筛 MCM-41吸附 CO的原位漫反射 红外光谱图。由图可见, 293 K时在 2 050 cm⁻¹处观察到吸 附峰,当温度升高至 303 K时,吸附峰减弱, 323 K时,吸附 峰完全脱附。有文献报道^[11],在 83 K时 CO在 SD₂上的物理 吸附也在这一范围。因此, CO在 2 050 cm⁻¹处的吸附峰可能 是在介孔分子筛 MCM-41表面的一种物理吸附。





图 2是 Ni_b P/MCM-41催化剂吸附 CO的原位漫反射红外 光谱图。在图中可以观察到 2 055 cm⁻¹处有一个强吸附峰, 随着温度升高,该峰逐渐减弱,当温度升高至 313 K时,减 弱为肩峰,继续升温至 373 K发现该峰完全脱附。这种吸附 归属为 CO与催化剂表面 Ni物种的不同晶面相互作用生成 了 Ni(CO)₄^[10]。随温度升高,这种吸附减弱迅速, 373 K时 完全脱附,表明 Ni(CO)₄在较低温度下更容易生成,升温极 易分解。



Fig. 2 In situ DRIFTS spectra of CO adsorbed on Ni, P/MCM-41

与 2 055 cm⁻¹处强的吸附峰相比较, 2 091 cm⁻¹处的吸 附峰相对较弱, 但升温至 373 K时, 这一吸附峰仍然非常稳 定,继续升高温度, 该峰在减弱的同时, 向低波数位移, 573 K时, 峰位置位移至 2 084 cm⁻¹, 673 K在 2 080 cm⁻¹仍然可 以清楚地观测到, 但峰强度极弱。这一稳定的吸附峰正好介 于羰基络合物 Ni⁺-CO产生的红外吸收带 2 130 cm⁻¹和 Ni⁰-CO产生的红外吸收带 2 065 cm⁻¹之间, 所以, 这种吸附可以 归属为 CO吸附在配位不饱和的 Ni⁺ (0 < <1)位上^{110, 161}。 这里, 由于 P原子具有和 S原子类似的吸电子效应, 使得 Ni 原子带有部分正电荷 (Ni⁺), 而 P原子带有部分负电荷 (P⁻)。随着 He吹扫氛围下升高温度, 这种线性吸附逐渐向 低波数位移, 而且强度逐渐减弱, 表明吸附在催化剂上的 CO 浓度越来越低¹¹⁰¹。总体上, 2 091~2 080 cm⁻¹这一波数范围 内的吸收峰具有很好的稳定性, 表明了低氧化态的 Ni物种 由于其 *d*电子密度较高, 形成了 反键¹¹⁶¹。

此外,由图 2中放大图 (a)可以看到,在 2 127和 2 198 cm⁻¹处分别有两个弱的吸附峰。其中,2 127 cm⁻¹的吸附峰 在 313 K时就减弱为肩峰。这与羰基络合物 Ni⁺-CO产生的 红外吸收带 (2 130 cm⁻¹)非常接近,归属为 CO在 Ni⁺上的 吸附。而 2 198 cm⁻¹处的吸附峰在室温下非常的弱,但随着 温度升高比较稳定,且 673 K时向高波数位移至 2 202 cm⁻¹。 Bussell等^[8,10]研究发现,Ni₂P/SD₂在不同还原温度条件下, 400 K时在 2 196 cm⁻¹观察到弱的吸附峰,随温度升高向高 波数位移并且强度增加,600 K时位移至 2 203 cm⁻¹,归属 为 CO与催化剂表面过量的 P生成了 P=C=O 物种。

2.2 NiPMCM-48催化剂上 CO的原位吸脱附谱

图 3是介孔分子筛 MCM-48吸附 CO的原位漫反射红外 光谱图。在 2 050 cm⁻¹处观察到较强的吸附峰,随着温度升 高强度减弱,最后在 323 K完全脱附。这与 MCM-41的吸附 位置和强度完全一致,这可能是 CO在 MCM-48表面的一种 物理吸附。

N_i P/MCM-48催化剂吸附 CO的原位漫反射红外光谱图 如图 4所示。在 293 K时只能观察到 2 052 cm⁻¹中等强度吸 附峰,归属为 CO与催化剂表面 N_i物种的不同晶面相互作用 生成了 N_i(CO)₄物种,在 313 K时减弱为肩峰; 2 096 cm⁻¹

-7

强的吸附峰归属为 CO吸附在配位不饱和的 Ni⁺ (0 < < 1)位上,随着温度升高其峰强度也逐渐减弱,313 K时减弱明 显,并且向低波数位移,当温度升高至 573 K时,强度减弱 并向低波数位移至 2 083 cm⁻¹, 673 K时位移至 2 078 cm⁻¹, 并且强度极弱。



Fig. 3 In situ DRIFTS spectra of CO adsorbed on MCM-48



CO在 Ni, P/MCM-48与 Ni, P/MCM-41催化剂上的吸附 有明显的差别。首先,对于 Ni, P/MCM-41 催化剂, 2 055 cm⁻¹处的吸附峰较强, 2 091 cm⁻¹处的吸附峰相对较弱, 而 $N_{i_2}PMCM$ -48催化剂恰恰相反;其次, $N_{i_1}(CO)_4$ 物种的在 Ni, P/MCM-41上的吸附 (2 055 cm⁻¹)要比在 Ni, P/MCM-48 上的吸附 (2 051 cm⁻¹)高 4 cm⁻¹, 而 CO 在配位不饱和的 Ni^+ 上的吸附在 $Ni_{b}P/MCM$ -41催化剂上位于 2 091 cm⁻¹处, 要比 Ni₂ P/MCM-48上的吸附 (2 096 cm⁻¹)低 5 cm⁻¹。这可能 是由于在 Ni_b P/MCM-48 催化剂中, CO 优先吸附在表面的 Ni^+ (0 < <1)位上,而且可供 CO吸附的 Ni^+ (0 < <1)位 数量越大,吸附的 CO浓度越高,吸附峰强度就越大,峰位 置也相应地发生蓝移。

2.3 Ni, P/SBA-15催化剂上 CO的原位吸脱附谱

图 5是介孔分子筛 SBA-15吸附 CO的原位漫反射红外 光谱图, 293 K时在 2 047 cm⁻¹观察到非常强的吸附峰, 随 着温度的升高,峰位置没有任何变化,在 313 K时吸附峰减 弱, 323 K时已经非常弱, 最终在 333 K时完全脱附, 这比 MCM-41和 MCM-48的吸附略强, 且脱附温度略高。这可能







图 6是 Nip P/SBA-15吸附 CO的原位漫反射红外光谱图。 在 293 K时只观察到 2 055 cm⁻¹处的肩峰和 2 094 cm⁻¹强的 吸附峰。其中, 2055 cm⁻¹处的吸附峰归属为 CO与催化剂表 面形成的 Ni(CO)₄物种的吸附, 与 Ni₅ P/MCM-41和 Ni₅ P/ MCM-48催化剂的相应吸附峰相比要弱得多,当温度升高至 313 K时已经非常弱。2 094 cm⁻¹处的吸附峰归属为 CO吸附 在配位不饱和的 Ni⁺ (0 < < 1)位上, 随着温度升高, 其强 度迅速减弱, 473 K时非常弱,并且向低波数位移至 2 080 cm⁻¹。可见,对于 Ni_bP/SBA-15催化剂,绝大部分 CO都吸 附在 Ni⁺ (0 < < 1)位上, 但是由于 SBA-15的比表面积要比 MCM-41和 MCM-48小的多, 所以吸附在 Ni⁺ (0 < <1)表面 的 CO浓度较低, 在 473 K时就基本脱附。



adsorbed on Ni P/SBA-15

2.4 Ni P/SBA-16催化剂上 CO的原位吸脱附谱

图 7是 SBA-16吸附 CO的原位漫反射红外光谱图。293 K时,在2048 cm⁻¹观察到很强的吸附峰,随着温度升高, 该峰减弱缓慢, 333 K时完全脱附。这与介孔分子筛 SBA-15 的吸附位置和强度都非常相近,这可能是 CO在 SBA-16表面 的一种物理吸附。

图 8是 Nip P/SBA-16吸附 CO的原位漫反射红外光谱图。 在 293 K时观察到 2 051 cm⁻¹中等强度吸附峰,归属为 CO 与催化剂表面形成的 $Ni(CO)_4$ 物种的吸附, 与 CO在 $Ni_bP/$ MCM-41催化剂上的的吸附位置完全一致;并且升温逐渐脱



1230

 $N_{i_1}P/SBA-16催化剂在 2 093 cm⁻¹观察到强的吸附峰,$







Fig. 8 In situ DRIFTS spectra of CO adsorbed on Ni₂ P/SBA-16

归属为 CO在配位不饱和的 Ni⁺ (0 < <1)位上形成的吸附 物种,并且在 293~373 K下比较稳定,继续升高温度,该吸 附峰急剧减弱,473 K时变为较弱吸附峰,并且向低波数位 移至 2 083 cm⁻¹,573 K时强度极弱,位移至 2 077 cm⁻¹。与 Ni₂ P/MCM-48催化剂的 Ni(CO)₄物种 (2 052 cm⁻¹)和 CO在 Ni⁺ (0 < <1)位上 (2 096 cm⁻¹)的吸附相比,Ni₂ P/SBA-16 催化剂的吸附位置和吸附峰的相对强度都非常相似,不同的 是后者的 Ni⁺ (0 < <1)位上的吸附在 293~373 K范围内更 稳定,但其最终脱附温度较低。

3 结 论

CO在介孔分子筛 MCM-41, MCM-48, SBA-15, SBA-16 表面的吸附是一种物理吸附。CO在 Ni₂ P/MCM-41催化剂表 面有四种吸附:在 2 055 cm⁻¹处的 Ni(CO)₄ 吸附;在 2 091 cm⁻¹处的配位不饱和 Ni⁺ (0 < <1)物种上的吸附;在 2 127 cm⁻¹处的 Ni⁺物种上的吸附;在 2 198~2 202 cm⁻¹范围内的 P物种上的吸附。对于 Ni₂ P/MCM-48, Ni₂ P/SBA-15, Ni₂ P/ SBA-16催化剂, CO有二种吸附,在 2 051~2 055 cm⁻¹处的 是催化剂表面配位不饱和 Ni⁺ (0 < <1)物种上的吸附。

比较 CO在介孔分子筛和 Nig P/介孔分子筛上的吸脱附 性能,发现在 Nig P/介孔分子筛催化剂上,没有 CO在介孔分 子筛上的物理吸附,这可能是催化剂中 Nig P对 CO的吸附比 介孔分子筛对 CO的吸附要强的多,因此,在这样的实验条 件下观察不到 CO在介孔分子筛上的吸附。

参考文献

- [1] XN Qin, LANG Chang-hai(辛勤, 梁长海). Petrochem ical Technology(石油化工), 2001, 30(1):72.
- [2] XU Run, WEIWei, DONGQing-nian, et al(徐 润,魏 伟,董庆年,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1093.
- [3] ZHANG Ping, WANG Le-fu, CHEN Yong-heng(张 平, 王乐夫, 陈永亨). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1102
- [4] Oyama S T. J. Catal, 2003, 216: 343.
- [5] Clark P, LiW, Oyama S T. J. Catal, 2001, 200: 140.
- [6] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E J. Catal, 2003, 215: 208.
- [7] Montesinos-Castellanos A, ZepedaT A, Pawelec B, et al Appl Catal A, 2008, 334: 330.
- [8] WuZ, Sun F, WuW, et al J. Catal, 2004, 222: 41.
- [9] Sun F, Wu W, Wu Z, et al J. Catal, 2004, 228: 298
- [10] Layman KA, BussellM E J. Phys Chem. B, 2004, 108: 10930.
- [11] Sawhill S J, Layman K A, Van Wyk D R, et al J. Catal, 2005, 231: 300.
- [12] Wang A, Ruan L, Teng Y, et al J. Catal, 2005, 229: 314.
- [13] Korányi T I, V í Z, Poduval D G, et al J. Catal, 2008, 253: 119.
- [14] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al J. Am. Chem. Soc., 1992, 114(27): 10834.
- [15] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 6024.
- [16] Lee Y K, Oyama S T. J. Catal , 2006, 239: 376.

-7

In Situ D iffuse Reflectance FTIR Spectroscopy Study of CO Adsorption on Ni₂ P/M esoporous M olecule Sieve Catalysts

LU Qian-qian¹, JI Sheng-fu^{1*}, WU Ping-yi¹, HU Lin-hua², HUANG Xiao-fan¹, ZHU Ji-qin¹, LI Cheng-yue¹

1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract The supported nickel phosphate precursors were prepared by incipient wetness impregnation using nickel nitrate as nickel source, diammonium hydrogen phosphate as phosphorus source, and MCM-41, MCM-48, SBA-15 and SBA-16 as supports, respectively. Then, the supported N i₂ P catalysts were prepared by temperature-programmed reduction in flowing H₂ from their nickel phosphate precursors. The in situ diffuse reflectance FTR spectroscopy (DR IFTS) analysis with the probe molecule CO was carried out to characterize the surface properties. The results indicated that there were significant differences in the spectral features of the samples. The _{co} absorbances observed for adsorbed CO on N i₂ P/MCM-41 catalyst with the following assignments: (1) the formation of N i (CO)₄ at 2 055 cm⁻¹. (2) CO term inally bonded to cus N i⁺ (0 < <1) sites at 2 091 cm⁻¹. (3) CO term inally bonded to N i⁺ sites at 2 127 cm⁻¹. (4) CO term inally bonded to P and form P=C=O between 2 198 and 2 202 cm⁻¹. There are two different kinds of _{co} absorbances observed for adsorbed CO on N i₂ P/MCM-48, N i₂ P/SBA-15 and N i₂ P/SBA-16 catalysts. The absorbance observed at 2 051-2 055 cm⁻¹ for CO adsorption on N i₂ P/MCM-48, N i₂ P/SBA-15 and N i₂ P/SBA-16 catalysts is due to the formation of N i(CO)₄ species. The other _{co} absorbances observed at 2 093-2 096 cm⁻¹ was attributed to CO term inally bonded to *cus* N i⁺ (0 < <1) sites.

Keywords Nickel phosphide; Mesoporous molecule sieve; Carbon monoxide; Adsorption; DR IFTS

(Received May 10, 2008; accepted Aug 20, 2008)

* Corresponding author