

以 B_2O_3 改性 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体制备 低 P/Ni 摩尔比磷化镍加氢脱硫 催化剂的研究

Muhammad Waqas Qureshi¹, 楚爽¹, 李翔^{2*}, 周学荣¹, 何明¹, 王安杰¹

(1.大连理工大学化工学院, 辽宁大连 116024; 2.天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:采用等体积浸渍法在 $\gamma-Al_2O_3$ 中引入了 B_2O_3 , 以较低 P/Ni 摩尔比(1.2)的磷酸盐作前驱体, 利用程序升温还原法制备了以 Al_2O_3 为载体的磷化镍催化剂, 并考察了催化剂的加氢脱硫反应性能。结果表明, B_2O_3 抑制了 Al_2O_3 与磷酸盐之间的反应, 降低了磷损失。获得 Ni_2P 所需的最低 B_2O_3 质量分数在 10%~20% 之间。当 B_2O_3 质量分数 $\leq 10\%$ 时, 主要得到 $Ni_{12}P_5$ 。在 $\gamma-Al_2O_3$ 载体中引入 B_2O_3 显著提高了催化剂的加氢脱硫活性, 但 B_2O_3 质量分数大于 10% 时催化剂的活性降低。二苯并噻吩在磷化镍催化剂上主要通过直接脱硫路径进行反应, 引入 B_2O_3 提高了磷化镍催化剂酸性和加氢选择性。

关键词: Ni_2P ; $\gamma-Al_2O_3$; 程序升温还原; B_2O_3 ; 加氢脱硫

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)04-0122-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.026

Preparation of nickel phosphide hydrodesulfurization catalysts with low P/Ni ratio using B_2O_3 modified $\gamma-Al_2O_3$ as support

MUHAMMAD Waqas Qureshi¹, CHU Shuang¹, LI Xiang^{2*}, ZHOU Xue-rong¹,
HE Ming¹, WANG An-jie¹

(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2.College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: B_2O_3 is inserted into $\gamma-Al_2O_3$ by an incipient wetness impregnation method, which is used as a support to prepare nickel phosphide catalysts through temperature-programmed reduction method using a nickel phosphate precursor with a low P/Ni ratio (1.2). The hydrodesulfurization performance of the catalyst is investigated. It is demonstrated that B_2O_3 may hinder the loss of phosphorus by inhibiting the reaction between phosphate precursors and $\gamma-Al_2O_3$. The minimum content of B_2O_3 in $\gamma-Al_2O_3$ required for the preparation of Ni_2P shall be between 10 wt% and 20 wt%. $Ni_{12}P_5$ will be obtained if the content of B_2O_3 is below 10 wt%. Addition of B_2O_3 in $\gamma-Al_2O_3$ support can lift up the hydrodesulfurization activity of the catalyst, but the activity will drop if the content of B_2O_3 exceeds 10%. Dibenzothiophene reacts on nickel phosphide catalyst mainly through direct desulfurization pathway, and the addition of B_2O_3 favors the hydrogenation pathway.

Key words: Ni_2P ; $\gamma-Al_2O_3$; TPR; B_2O_3 ; hydrodesulfurization

随着环保法规的日益严格, 对低硫和超低硫清洁汽柴油的需求越来越迫切。1996 年, Robinson 等^[1]报道在喹啉的加氢脱氮反应中 Ni_2P 的活性高于传统的 Ni-Mo/ Al_2O_3 硫化物, 过渡金属磷化物受到关注。研究表明, 以 Ni_2P 、MoP 和 WP 为代表的过渡金属磷化物构成了一类高活性和高稳定性的加氢脱硫(HDS)催化剂^[2]。在这些催化剂中, Ni_2P 具有最佳的 HDS 性能。

磷酸盐前驱体程序升温还原(TPR)是制备过渡

金属磷化物的主要方法。 $\gamma-Al_2O_3$ 是常用的工业 HDS 催化剂载体, 但高温焙烧过程中磷会与 Al_2O_3 反应生成 $AlPO_4$ 。因此在制备 Al_2O_3 负载的磷化物时, 需加入过量的磷^[3]。Sawhill 等^[3]报道只有在 P/Ni 摩尔比大于 2 时才能制得 Ni_2P/Al_2O_3 , 是化学计量比(0.5)的 4 倍, 过量的磷严重抑制了催化剂的活性。因此过渡金属磷化物一般选用与磷相互作用较弱的 SiO_2 或活性炭等作载体。虽然目前有几种 $\gamma-Al_2O_3$ 作载体的过渡金属磷化物制备方法, 但

收稿日期: 2020-05-13; 修回日期: 2021-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(21673029 和 21603024); 天津市自然科学基金重点项目(19JCZDJC31700); 重质油国家重点实验室开放基金(SK-LOP202002003)

作者简介: Muhammad Waqas Qureshi(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为加氢脱硫, waqas-qureshi50@yahoo.com; 李翔(1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为油品加氢脱硫, 通讯联系人, lixiang@tust.edu.cn。

是这些方法存在一些问题,难以用于制备工业催化剂^[4]。如 Yang 等^[5]采用 PH_3 磷化 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 制备了 Ni_2P/Al_2O_3 。但 PH_3 有剧毒,不适合工业应用。笔者通过浸渍的方法在 $\gamma-Al_2O_3$ 中引入适量的 B_2O_3 ,能够以较低的 P/Ni 摩尔比制备负载型 Ni_2P 催化剂,为制备 $\gamma-Al_2O_3$ 作载体的磷化物催化剂提供了新思路。

1 实验

1.1 原料

六水合硝酸镍、磷酸氢二铵、硼酸、石英砂(20~40目)和十氢萘,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;二苯并噻吩(DBT),纯度为98%,百灵威科技有限公司生产; $\gamma-Al_2O_3$,中石油大连(抚顺)石油化工研究院生产;气相 SiO_2 ,沈阳化工有限公司生产。

1.2 载体和催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 B_2O_3 改性的 $\gamma-Al_2O_3$ 和 SiO_2 载体。以 B_2O_3 负载量为20%的载体为例[按 $w(B_2O_3)/w(B_2O_3+\gamma-Al_2O_3)$ 计],具体步骤如下:首先在8 mL 去离子水中加入0.44 g H_3BO_3 ,然后将上述 H_3BO_3 水溶液逐滴加入到1 g 的 $\gamma-Al_2O_3$ 中,室温下老化8 h,然后在120℃下干燥12 h,再以5℃/min 升温到400℃,在400℃下焙烧2 h,最终得到 B_2O_3 改性 $\gamma-Al_2O_3$ 载体。载体记作 $B_2O_3-Al_2O_3(x)$ 或 $B_2O_3-SiO_2(x)$,其中 x 为 B_2O_3 的质量分数。

采用等体积分步浸渍法制备催化剂前驱体。首先将含有0.46 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的水溶液逐滴加入到1 g 载体中,室温下老化8 h,120℃下干燥12 h。之后逐滴加入含有0.25 g $(NH_4)_2HPO_4$ 的水溶液,室温下老化8 h,120℃下干燥12 h,以5℃/min 从室温升到500℃,保持3 h,得到催化剂的磷酸盐前驱体。其中 P/Ni 摩尔比为1.2, NiO 和 P_2O_5 负载量[按 $w(NiO+P_2O_5)/w(NiO+P_2O_5+载体)$ 计]为20%。

采用 TPR 法制备磷化物催化剂。称0.2 g 催化剂前驱体于U型管中。 H_2 流速为150 mL/min 条件下,以10℃/min 从室温升高至400℃,保持10 min,然后以1℃/min 从400℃升高至600℃,再保持3 h。随后降至室温,通入含5% O_2 的 O_2/Ar 钝化3 h,流速为30 mL/min。记为 Ni-P/载体。

1.3 催化剂 HDS 活性评价

HDS 反应在内径8 mm 的固定床反应器中进行,催化剂前驱体装填质量为0.2 g。反应前采用原

位 TPR 法将磷酸盐前驱体转化为磷化物活性相。之后,将温度由还原温度600℃降至反应温度280℃, H_2 压力调至4.0 MPa,反应条件为:温度为280~360℃、氢油比为750、进料量为0.1 mL/min。反应原料为质量分数为0.8%的DBT十氢萘溶液。液相反应产物采用 Agilent-6890N 气相色谱仪进行分析,色谱柱为HP-5,检测器为火焰离子检测器。

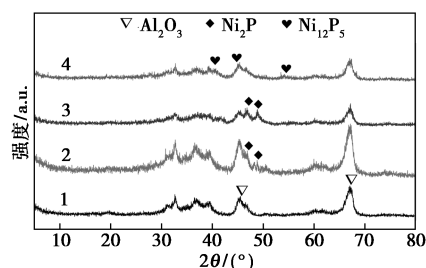
1.4 催化剂表征

X-射线衍射(XRD)测试在日本理学 Rigaku D/Max 2400 衍射仪上进行,Cu $K\alpha$ 作为辐射源,管电压为40 kV 和管电流为100 mA,扫描范围为5~80°,扫描速率为8°/min。 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)在 Chembet 3000 化学吸附仪上进行,测试前样品需要在 H_2 环境下于500℃还原2 h 除钝化层。透射电镜(TEM)在 Tecnai G220 S-Twin 上拍摄。

2 结果与讨论

2.1 表征

$\gamma-Al_2O_3$ 和催化剂的 XRD 谱图如图1所示。由图1中可以看出, Ni-P/ $\gamma-Al_2O_3$ 的谱峰与 $\gamma-Al_2O_3$ 基本相同,在 2θ 分别为46.9°和48.9°检测到分别归属于 $Ni_{12}P_5(3\ 1\ 2)$ 和 $(4\ 2\ 0)$ 晶面的微弱衍射峰。在 Ni-P/ $B_2O_3-Al_2O_3(10)$ 的谱图中可以观察到 $Ni_{12}P_5$ 的特征衍射峰,说明10%的 B_2O_3 促进了 $Ni_{12}P_5$ 的生成。当 B_2O_3 质量分数增加到20%后, $Ni_{12}P_5$ 特征衍射峰消失,取而代之的是 2θ 在40.3、44.6°和54°分别出现归属于 $Ni_2P(1\ 1\ 1)$ 、 $(2\ 0\ 1)$ 和 $(3\ 0\ 0)$ 晶面的强度较弱的衍射峰。TEM 表征结果进一步证实 Ni-P/ $B_2O_3-Al_2O_3(20)$ 中形成了 Ni_2P ,如图2所示。在高分辨的 TEM 图片中观察到间距0.22 nm 的晶格条纹,归属于 Ni_2P 的 $(1\ 1\ 1)$ 晶面。Ni-P/ $B_2O_3-Al_2O_3(20)$ 中, Ni_2P 粒径分布不均匀,其平均粒径约为10.5 nm。



1— $\gamma-Al_2O_3$; 2—Ni-P/ Al_2O_3 ; 3—Ni-P/ $B_2O_3-Al_2O_3(10)$; 4—Ni-P/ $B_2O_3-Al_2O_3(20)$

(a) $\gamma-Al_2O_3$ 为载体的磷化镍谱图

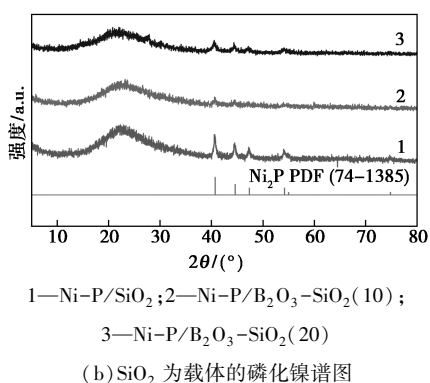


图 1 载体和磷化镍催化剂的 XRD 谱图

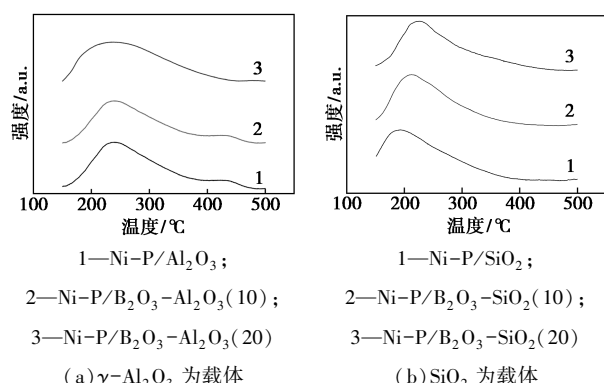


图 3 磷化物催化剂的 NH₃-TPD 谱图

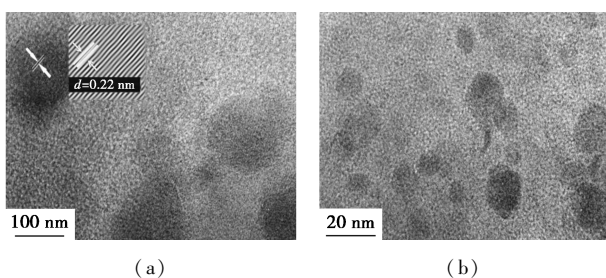


图 2 Ni₂P/B₂O₃-Al₂O₃(20) 的 TEM 图

由图 1(b) 中可以看出, 在 SiO₂ 及 B₂O₃-SiO₂ (x) 中只检测到归属于 Ni₂P 的特征衍射峰。与 Ni-P/SiO₂ 相比, 引入 B₂O₃ 后 Ni₂P 特征衍射峰强度显著降低。原因是引入 B₂O₃ 后降低了 Ni₂P 粒径, 提高了其分散度。

催化剂的 NH₃-TPD 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, Ni-P/Al₂O₃ 和 Ni-P/SiO₂ 谱图主要表现为一个非对称的向高温区伸展的脱附峰, 并且 Ni-P/Al₂O₃ 的 NH₃ 脱附温度(约 235℃) 高于 Ni-P/SiO₂(约 195℃)。说明 2 个催化剂主要含有弱酸和少量的中强酸, 其中 Ni-P/Al₂O₃ 的酸性高于 Ni-P/SiO₂。由图 3(a) 中可以看出, 引入 B₂O₃ 对 Ni-P/Al₂O₃ 弱酸和中强酸影响不大, 但是生成了少量的强酸。由图 3(b) 中可以看出, 对于 SiO₂ 基催化剂, 引入 B₂O₃ 后 NH₃ 脱附峰温度增加, 峰强度略有增加, 但在高温区没有出现新的脱附峰。说明添加 B₂O₃ 后提高了 Ni-P/SiO₂ 催化剂弱酸和中强酸强度, 但是没有生成新的强酸。Li 等^[6] 认为 B₂O₃ 中硼占据了 Al₂O₃ 表面的空位, 形成了 BO₄ 结构, 从而产生大量的弱酸。Ravindra 等^[7] 认为 B₂O₃ 在 SiO₂ 上呈无定形态, 其中含有 BO₃ 和 BO₄ 结构单位, 酸主要来自 BO₄ 单元的羟基。总之, 在 B₂O₃ 改性的载体上会含有一定量来自 BO₄ 的弱酸。

2.2 HDS 反应

以二苯并噻吩(DBT) 为代表的芳香杂环含硫化合物是馏分油中 HDS 活性最低的含硫组分^[8]。DBT 的 HDS 反应网络主要由直接脱硫(DDS) 和预加氢(HYD) 2 条平行反应路径构成(如图 4 所示): DDS 路径产物为联苯(BP); HYD 反应路径的最终烃类脱硫产物环己烷基苯(CHB) 和联环己烷(BCH)。在含硫化合物存在时, BP 加氢生成 CHB 的速率很慢, 因此一般用 BP 选择性作为 DDS 和 HYD 2 条反应路径的指标。

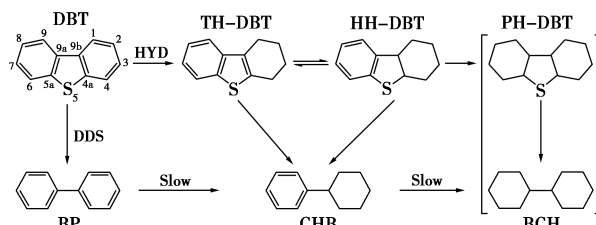
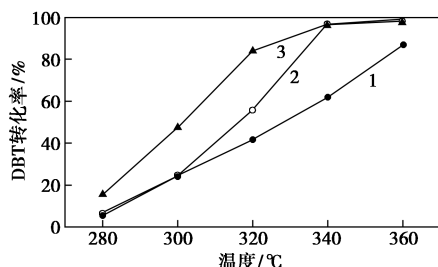


图 4 DBT 的 HDS 反应网络示意图

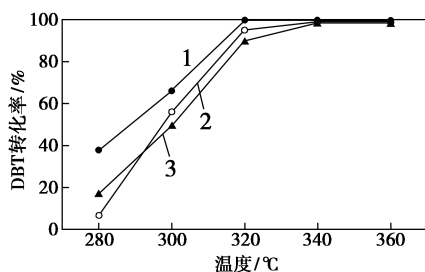
DBT 转化率随反应温度的变化情况如图 5 所示。Ni-P/Al₂O₃ 的 HDS 活性显著低于 Ni-P/SiO₂。320℃ 时, DBT 在 Ni-P/Al₂O₃ 上的转化率仅为 42%, 但在 Ni-P/SiO₂ 上近乎完全转化。由图 5(a) 中可以看出, 10% 的 B₂O₃ 显著提高了催化剂活性, 320℃ 下 DBT 在 Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10) 的转化率提高到 84%, 在 320℃ 以上 DBT 基本完全转化。Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20) 的 HDS 活性低于 Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10), 320℃ 下 DBT 在 Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20) 上的转化率为 56%。在 320℃ 以下时, Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20) 活性与 Ni-P/ γ -Al₂O₃ 相当; 而在 320℃ 以上时, 其活性与 Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10) 一致。由图 5(b) 中可以看出, 与 γ -Al₂O₃ 作载体的催化剂不同, B₂O₃ 抑制了 SiO₂ 作载体的催化剂活性。DBT 在 Ni-P/B₂O₃-SiO₂(10) 和 Ni-P/B₂O₃-SiO₂(20) 的

转化率都低于 Ni-P/SiO₂。Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃ (10) 活性与 Ni-P/B₂O₃-SiO₂ (20) 相当,略低于 Ni-P/B₂O₃-SiO₂ (10)。



1—Ni-P/Al₂O₃; 2—Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10);
3—Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20)

(a) Al₂O₃ 基催化剂 HDS 性能

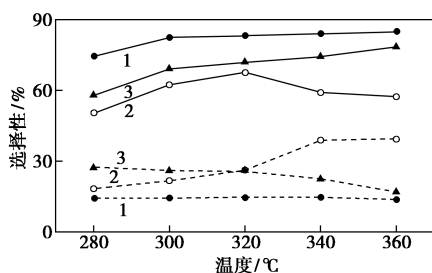


1—Ni-P/SiO₂; 2—Ni-P/B₂O₃-SiO₂(10);
3—Ni-P/B₂O₃-SiO₂(20)

(b) SiO₂ 基催化剂 HDS 性能

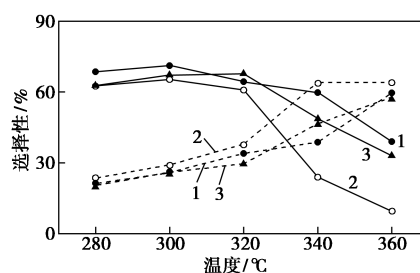
图5 DBT在磷化镍催化剂上HDS反应中转化率随反应温度的变化关系

产物选择性随温度的变化情况如图6所示。由图6(a)中可以看出,在所有催化剂上,小于320℃时,CHB选择性均小于40%,说明DBT在磷化镍催化剂上主要通过DDS路径脱硫。由图6(b)中可以看出,总体来看,SiO₂基催化剂上CHB选择性高于Al₂O₃基催化剂,说明DBT在SiO₂基催化剂上HYD选择性高于Al₂O₃基催化剂。当大于320℃时,在SiO₂基催化剂及Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20)上,CHB选择性随温度的增加显著增加,而BP选择性显著降低。但在Ni-P/ γ -Al₂O₃和Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10)



1—Ni-P/Al₂O₃; 2—Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10);
3—Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20)

(a) Al₂O₃ 基催化剂上产物选择性



1—Ni-P/SiO₂; 2—Ni-P/B₂O₃-SiO₂(10);
3—Ni-P/B₂O₃-SiO₂(20)

(b) SiO₂ 基催化剂上产物选择性

图6 不同催化剂上BP(实线)和CHB(虚线)选择性随反应温度的变化情况

上,CHB选择性随温度增加有所降低,而BP选择性则有所增加。

前期研究Al₂O₃中不同配位状态的Al³⁺物种与磷酸盐的相互作用发现,五配位的Al³⁺物种(Al^V)与P的作用最弱。以此为指导,构造了富含Al^V的Al₂O₃,以较低的P/Ni摩尔比(1.2)制备了Al₂O₃作载体的Ni₂P催化剂^[9]。但富含Al^V的Al₂O₃载体制备条件苛刻,工业应用受到限制。对于传统的过渡金属硫化物HDS催化剂,B₂O₃常用作助剂调变载体和催化剂酸性、活性物种分散度以及金属与Al₂O₃相互作用^[10-12]。B₂O₃熔点较低(460℃)^[13],并且B³⁺离子半径较小,因此能富集在Al₂O₃表面^[14],抑制磷酸盐与Al₂O₃的反应,这是在B₂O₃改性的 γ -Al₂O₃载体上可以以低P/Ni摩尔比制备磷化镍的原因。这种制备方法对 γ -Al₂O₃结构以及Al³⁺物种配位状态无特殊要求,更易于工业应用。

就非负载磷化镍或SiO₂基作载体的磷化镍催化剂而言,Ni₁₂P₅的HDS活性一般小于Ni₂P^[15]。Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10)和Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20)中主要的活性相分别是Ni₁₂P₅和Ni₂P,但Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(10)的低温(280~320℃)活性高于Ni-P/B₂O₃-Al₂O₃(20),在B₂O₃改性Al₂O₃作载体的催化剂中,Ni₁₂P₅的低温HDS活性高于Ni₂P,过量的B₂O₃也抑制了催化活性。以目前反应结果暂不能得出明确结论,还需要进一步研究。SiO₂基催化剂中,B₂O₃使Ni₂P特征衍射峰强度降低,表明Ni₂P的粒径降低。根据Scherrer公式计算,Ni-P/SiO₂中Ni₂P的粒径约为38 nm,在Ni-P/B₂O₃-SiO₂(10)和Ni-P/B₂O₃-SiO₂(20)中,Ni₂P粒径降至31 nm和24 nm。说明B₂O₃提高了Ni₂P与SiO₂的相互作用,利于Ni₂P的分散。但催化活性反而下降,说明对于SiO₂基催化剂,增强载体与Ni₂P的相互作用

不利于催化活性的提高。

由 BP 和 CHB 产物选择性可以看出,与体相 Ni_2P 类似^[16],DBT 在负载型磷化镍上主要通过 DDS 路径脱硫。 Al_2O_3 基催化剂 DDS 的选择性高于 SiO_2 基催化剂。引入 B_2O_3 后所有催化剂 HYD 选择性增加,而 DDS 选择性降低。结合 $\text{NH}_3\text{-TPD}$, B_2O_3 通过提高催化剂酸性提高了 HYD 选择性。对于传统的硫化物以及贵金属 HDS 催化剂,提高载体的酸性有利于提高 HYD 的选择性。酸中心会与金属活性中心作用生成具有较高加氢活性的缺电子结构^[17-18]或通过促进氢溢流促进催化剂的加氢活性^[19]。值得注意的是,在 SiO_2 负载的催化剂和 $\text{Ni-P/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(20)$ 上,当温度大于 320°C 或 DBT 基本完全反应后,继续增加温度 BP 选择性降低而 CHB 选择性增加。但在 $\text{Ni-P/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(10)$ 和 $\text{Ni-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,当大于 320°C 时,BP 选择性则随温度增加略有增加,CHB 选择性则有所下降。在 HDS 催化剂上有含硫化合物存在时,BP 一般不会加氢生成 CHB 或加氢速率很慢^[20-21]。但是当 DBT 完全转化后,含硫化合物对单环芳烃加氢反应的抑制变弱,因此在 SiO_2 负载的催化剂和 $\text{Ni-P/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(20)$ 上,温度大于 320°C 后继续增加温度,BP 会加氢生成 CHB,BP 选择性下降而 CHB 选择性增加。但是在 $\text{Ni-P/B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(10)$ 和 $\text{Ni-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上未观察到此现象。考虑到二者活性相和其他催化剂的区别,推测 Ni_{12}P_5 的加氢活性要低于 Ni_2P ,很难催化单环芳烃的加氢。

3 结论

(1) 采用浸渍法在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中引入 B_2O_3 ,以较低的 P/Ni 摩尔比(1.2)制备了负载型的磷化镍催化剂。

(2) 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中引入 B_2O_3 显著提高了磷化镍催化剂的 HDS 活性,但 B_2O_3 质量分数大于 10% 时,催化剂活性反而降低。 SiO_2 中引入 B_2O_3 则降低了催化剂活性。

(3) DBT 在磷化镍上主要通过 DDS 路径脱硫,以 Al_2O_3 作载体的催化剂 DDS 路径的选择性高于 SiO_2 作载体的催化剂。引入 B_2O_3 提高了磷化镍 HYD 路径选择性,与催化剂酸性增加有关。

参考文献

[1] Robinson W R A M, Gestel J N M V, Kořanyi T I, *et al.* Phosphorus promotion of Ni (Co)-containing Mo-free catalysts in quinoline

hydrodenitrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161: 839-550.

- [2] Oyama S T, Gott T, Zhao H, *et al.* Transition metal phosphide hydro-processing catalysts: A review[J]. *Catalysis Today*, 2009, 143(1): 94-107.
- [3] Sawhill S, Layman K, Vanwyk D, *et al.* Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: Effect of the precursor composition and support[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 231(2): 300-313.
- [4] Da Silva V T, Sousa L A, Amorim R M, *et al.* Lowering the synthesis temperature of $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ by palladium addition[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279(1): 88-102.
- [5] Yang S, Prins R. New synthesis method for nickel phosphide hydro-treating catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2005, (33): 4178-4180.
- [6] Lida L, Chengzhi X, Meiqin Z, *et al.* Effect of B_2O_3 modified $\text{Ag/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbents on the adsorption desulfurization of diesel[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(8): 990-997.
- [7] Ravindra D B, Nie Y T, Jaenicke S, *et al.* Isomerisation of α -pinene oxide over $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and Al-MSU catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2004, 96(3): 147-153.
- [8] Vasudevan P T, Fierro J L G. A review of deep hydrodesulfurization catalysis[J]. *Catalysis Reviews*, 1996, 38(2): 161-188.
- [9] Li X, Feng J, Guo J, *et al.* Preparation of $\text{Ni}_2\text{P/Al}_2\text{O}_3$ by temperature-programmed reduction of a phosphate precursor with a low P/Ni ratio[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 334: 116-119.
- [10] Torres-Mancera P, Ramírez J, Cuevas R, *et al.* Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT on NiMo and CoMo catalysts supported on $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108: 551-558.
- [11] Lewandowski M, Sarbak Z. The effect of boron addition on hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activity of $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Fuel*, 2000, 79: 487-495.
- [12] Rashidi F, Sasaki T, Rashidi A M, *et al.* Ultradeep hydrodesulfurization of diesel fuels using highly efficient nanoalumina-supported catalysts: Impact of support, phosphorus, and/or boron on the structure and catalytic activity[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 299: 321-335.
- [13] Kavanlouli M, Hashemi B. Effect of B_2O_3 on the densification and magnetic properties of Li-Zn ferrite[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(8-9): 4257-4261.
- [14] Stranick M A, Houalla M, Hercules D M. The effect of boron on the state and dispersion of CoAl_2O_3 catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 104(2): 396-412.
- [15] Wang A, Ruan L, Teng Y, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(2): 314-321.
- [16] Li X, Bai J, Wang A, *et al.* Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene and its Hydrogenated Intermediates Over Bulk Ni_2P [J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(5-7): 290-298.

(下转第 131 页)

SBA-15和SBA-16载体材料上,研究载药规律并优化载药工艺条件,得到适宜的载药量分别为30%和29%。载药后药物负载进入材料的介孔孔道中没有影响介孔二氧化硅的骨架结构,但由于药物占据孔道空间,导致孔道的有序性下降,并使孔径、孔容及比表面积都有所降低。与IBU原料药的溶出性质相比,2种载体的释药规律不同,载药IBU/SBA-15的溶出释药行为呈速释特性,与载体材料具有较大的孔径、孔容及二维六方相的介孔结构有利于药物的溶出扩散有关;载药IBU/SBA-16的溶出释药行为呈缓释特性,与载体材料具有较小的孔径、孔容及笼状三维体心立方相的复杂介孔结构减缓药物的释放有关。

参考文献

- [1] Kresge C T, Leonowicz M E, Beck J S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. *Nature*, 1992, 359(6397): 710-712.
- [2] Xu X, Li J, Hao Z, et al. Characterization and catalytic performance of Co/SBA-15 supported gold catalysts for CO oxidation[J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(2): 406-413.
- [3] Zhou Y, Quan G, Wu Q, et al. Mesoporous silica nanoparticles for drug and gene delivery[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica B*, 2018, 8(2): 165-177.
- [4] Manzano M, Vallet-regi M. Mesoporous silica nanoparticles in nanomedicine applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2018, 29(5): 65.
- [5] Che S, Liu Z, Ohsumi T, et al. Synthesis and characterization of chiral mesoporous silica[J]. *Nature*, 2004, 429(6989): 281-284.
- [6] Che S, Garcia-Bennett A E, Yokoi T. A novel anionic surfactant templating route for synthesizing mesoporous silica with unique structure[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(12): 801-805.
- [7] 诸荣,陈航榕,施剑林,等.以嵌段共聚物为结构导向剂的SBA-15和SBA-16的合成及表征[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 855-860.
- [8] Zhao D, Feng J, Huo Q, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. *Science*, 1998, 279(5350): 548-552.
- [9] Zhao D, Huo Q, Feng J, et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures[J]. *Journal of America Chemistry Society*, 1998, 120(24): 6024-6036.
- [10] 魏亚青,吕江维,任君刚,等.非诺贝特/介孔二氧化硅的制备及缓释性能研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(7): 1687-1692.
- [11] 翟婷婷.介孔纳米硅材料负载难溶性药物的制备及优化[D].天津:天津大学,2014.
- [12] Dong Y, Zhan X, Niu X, et al. Facile synthesis of Co-SBA-16 mesoporous molecular sieves with EISA method and their applications for hydroxylation of benzene[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2014, 185: 97-106.
- [13] 田博士,李庆锋,刘少华,等.氨基功能化介孔二氧化硅对布洛芬的吸附和缓释性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2014, 26(4): 561-565.
- [14] 李莎,田金凤,张红,等.烷基修饰SBA-15的制备及药物缓释性能研究[J]. *沈阳化工大学学报*, 2012, 26(1): 57-62.
- [15] Tian B S, Yang C. Thermo-Sensitive poly(*N*-Isopropylacrylamide)/mesoporous silica nanocomposites as controlled delivery carriers: loading and release behaviors for drug ibuprofen[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11(3): 1871-1879.
- [16] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3169-3183.
- [17] Grudzien R M, Grabicka B E, Jaroniec M. Adsorption studies of thermal stability of SBA-16 mesoporous silicas[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(13): 5660-5665.
- [18] 孙丽娜,张晓彤,陈雷,等.功能化SBA-15-NH₂在药物布洛芬吸附与控制释放的研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2010, 23(3): 1-5. ■
- [17] Stakheev A Y, Kustov L M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 188: 3-35.
- [18] Zeng S, Blanchard J, Breyse M, et al. Mesoporous materials from zeolite seeds as supports for nickel-tungsten sulfide active phases Part 2. Catalytic properties for deep hydrodesulfurization reactions [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 298: 88-93.
- [19] Baeza P, Villaruel M, Ávila P, et al. Spillover hydrogen mobility during Co-Mo catalyzed HDS in industrial-like conditions [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 304: 109-115.
- [20] Kabe T, Aoyama Y, Wang Danhong, et al. Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 209: 237-247.
- [21] Yin C, Zhang H, Wu T, et al. Effect of naphthalene quinoline and H₂S on DBT hydrodesulfurization over unsupported NiMoW catalyst [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(12): 1983-1990. ■

(上接第126页)