

高分散 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及其加氢脱硫性能研究

王广建¹, 石林¹, 王芳^{1*}, 郗连成¹, 季生福², 郭庆杰¹

(1. 青岛科技大学化工学院, 山东 青岛 266000; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 分别以商品化和水热法合成的多级孔结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 采用磷源热解法制得负载型 Ni_2P 催化剂。通过 XRD、SEM、 N_2 物理吸附脱附和 CO 化学吸附等手段对所制备的载体及催化剂进行表征, 考察了不同载体对催化剂常压下噻吩加氢脱硫性能的影响。结果表明, 自制的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有更高的比表面及发达的微观结构, 以其为载体制备的 Ni_2P 催化剂具有更高的分散度及催化脱硫性能。在反应温度为 370°C 、反应压力为 1.01×10^5 Pa、氢/油体积比为 500、空速为 3.2 h^{-1} 的条件下, HDS 转化率达到 95.5%。

关键词: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 加氢脱硫; Ni_2P ; 高分散度

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)04-0157-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.04.033

Preparation of highly-dispersed $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst and its catalytic performance in hydrodesulfurization

WANG Guang-jian¹, SHI Lin¹, WANG Fang^{1*}, XI Lian-cheng¹, JI Sheng-fu², GUO Qing-jie¹

(1. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China;

2. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Supported Ni_2P catalysts are prepared via phosphorus source pyrolysis method using commercial hierarchical pore $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and self-made hierarchical pore $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by hydrothermal method as carriers, respectively. The as-synthesized catalysts and supports are characterized by N_2 adsorption-desorption, XRD, SEM and CO-chemisorption. Influences of different carriers on the catalysts' performance in hydrodesulfurization (HDS) of thiophene under normal pressure are studied. Results show that self-made hierarchical $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has higher specific surface and well-developed microstructure, and the corresponding catalyst shows higher dispersion and better catalytic desulfurization performance. HDS conversion reaches 95.5% when reaction temperature remains at 370°C , reaction pressure is 1.01×10^5 Pa, volume ratio of H_2/oil is 500, and hourly space velocity is 3.2 h^{-1} .

Key words: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; hydrodesulfurization; Ni_2P ; high dispersion

随着页岩油、生物质油等重质原料的日益趋紧, 石油化工行业内原有的脱硫技术需要快速更新和提升性能^[1-2]。催化加氢脱硫 (Hydrodesulfurization, 简称 HDS) 技术作为石化行业一种较为主流的燃料油脱硫技术, 改进其作为技术核心的催化剂有利于提升行业整体的硫处理能力水平。 Ni_2P 由于其稳定性高、独特的晶体形貌以及理化特性, 相较传统过渡金属硫化物而言其理论 HDS 性能更强^[3-5]。但由于 Ni_2P 特殊的制备过程, 其磷前驱体与工业中最常用载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间存在较强的相互作用不利于催化性能的提高^[6], 无疑在一定程度上阻碍了 Ni_2P 的工业应用。

目前合成负载型 Ni_2P 催化剂的主要方法有传统 TPR 法和磷源热解法^[7]。在上述 2 种方法的实施过程中, 作为磷源的试剂与普通的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 容易产生一定的交互作用^[8], 对载体的孔结构和表面微结构产生损伤, 从而使载体对前驱体的物理约束力下降, 不利于高分散活性组分的生成, 获得的 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 往往不具有较高的 HDS 性能。最近, 有研究报道以构建发达表面的方式增强载体材料对其负载组分的物理阻隔能力, 制备出具有高分散度的催化剂。Peng 等^[9]以具有发达的表面结构的介孔二氧化硅球 (DMS) 为载体, 成功制备具有高分散度的 Ni/DMS 催化剂, 在甲烷干式重整中表现出极高的

收稿日期: 2020-05-18; 修回日期: 2021-02-20

基金项目: 山东省重点研发计划 (2019GGX103018); 山东省自然科学基金联合专项 (ZR2018LB027); 山东省自然科学基金 (ZR2019BB052); 化工资源有效利用国家重点实验室开放课题 (CRE-2018-C-302); 煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题 (2017-K17, 2017-K23); 青岛科技大学科研启动经费 (010022919, 010029063)

作者简介: 王广建 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事环境净化领域的催化材料合成及催化剂制备、反应器设计开发与优化研究, wjnet@126.com; 王芳 (1985-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, wangfangluck@163.com。

催化活性。Gong 等^[10]以水热法制备出 2 种表面形貌发达程度不同的 Al_2O_3 , 并以 Pt-Sn 为活性组分制备负载型催化剂并用于丙烷脱氢, 结果表明, 表面结构更为发达的载体对活性组分能够起到较好的物理隔离作用, 制备出的催化剂在分散度和丙烷脱氢活性上均具有优势。如果能够通过类似的方法制备出具有类似发达结构的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 通过提高分散性来抵消磷源与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相互作用所带来的负面影响, 制备出具有较高 HDS 活性的 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

笔者通过水热法, 使用廉价材料且不加模板剂的状态下合成了具有高比表面的多级孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 并以磷源热解法制得 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 通过多种表征手段探究其与以商品化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备的催化剂间结构与相应催化脱硫性能的内在联系。

1 实验部分

1.1 试剂及材料

十八水合硫酸铝(分析纯, 质量分数 $\geq 99\%$)、次磷酸(优级纯, 质量分数为 50%)、四水合乙酸镍(分析纯, 质量分数 $\geq 98\%$)、脲(分析纯, 质量分数 $\geq 99\%$)、乙醇(分析纯, 质量分数 $\geq 95\%$)、一水合柠檬酸(分析纯, 质量分数 $\geq 99.5\%$)、正辛烷(化学纯, 质量分数 $\geq 98\%$)、国药试剂有限公司生产; 噻吩(化学纯, 质量分数 $\geq 99\%$)、Sigma-Aldrich 试剂公司生产; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 山东铝业生产。以上所试剂和材料在使用时均未经任何处理。

1.2 多级孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的合成

首先称取十八水合硫酸铝 25.5 g、一水合柠檬酸 1.5 g 于烧杯中, 加入 350 mL 去离子水, 于 20℃ 水浴中搅拌至所有固体物质完全溶解, 然后加入 5 g 脲, 继续搅拌 1 h。将混合溶液移入 500 mL 的聚四氟乙烯内衬的晶化釜中, 于 200℃ 下晶化 12 h。晶化结束后取出釜内全部物质, 离心去除上清液, 所得固体用去离子水和乙醇洗涤后于 80℃ 干燥 12 h, 600℃ 下焙烧 4 h, 即完成多级孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的制备。该 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体被标记为 NL- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.3 负载型 Ni_2P 催化剂的制备

催化剂的前驱体采用过量浸渍法制备。常温下, 称取 4.24 g 四水合乙酸镍于烧杯中, 加入 60 mL 去离子水溶解, 继续加入 6.53 mL 次磷酸并搅拌 1 h。将 4 g 载体加入上述溶液中, 浸渍过夜后, 于 70℃ 水浴下边搅拌边蒸干至糊状。将糊状物移至干

烤箱于 70℃ 干燥 12 h, 得绿色催化剂前驱体。为了进行对比区分, 自制载体及工业化载体制备的催化剂分别标记为 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

将制备所得的前驱体压片、破碎后过筛, 取 40~80 目颗粒, 称取 2 g 装入固定床反应器中, 在 300℃、气速 150 mL/min 的流动氮气气氛中还原 2 h, 即完成负载型 Ni_2P 催化剂的制备。制备完成的催化剂若需进行性能评价则无需取出, 在充满 N_2 气氛的固定床反应器中降至室温保存以备评价。若需要取样表征则需要钝化, 在室温下, 向反应器中注入体积分数为 5% 的 O_2/N_2 混合气, 流速为 30 mL/min, 持续 1 h 后取出催化剂供表征使用。实验中所制备 Ni_2P 催化剂负载量均为 20%, 此处负载量为 Ni 金属质量与载体质量之比。

1.4 催化剂的表征

利用美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb-IQ 型 N_2 物理吸附分析仪对催化剂及载体的孔径分布及比表面积进行分析, 测试前样品均在 300℃ 下脱气 6 h。

利用日本电子株式会社生产的 JSF-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜观察所制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面形貌结构。

利用日本理学株式会社生产的 RINT 2000 型 X 射线衍射仪对催化剂及载体进行晶相分析, Cu-K α 辐射源, 工作电压为 50 kV, 工作电流为 200 mA, 扫描范围为 5~90°, 扫描速度为 10°/min。

利用美国 micromeritics 公司生产 Autochem II 2920 型全自动升温化学吸附仪对催化剂进行 CO 脉冲吸附测试, 通过 CO 的吸附量确定催化剂表面活性组分的分散度, 测定前样本均在体积分数为 20% 的 H_2/Ar 气氛中于 300℃ 下还原 1 h 以去除表面氧化层。

1.5 负载型 Ni_2P 催化剂的性能评价

催化剂制备完成后, 直接于固定床反应器中进行性能评价。评价开始前先向装置中通入流速为 150 mL/min 的 H_2 , 持续吹扫 20 min。评价温度为 370℃, 压力为 1.01×10^5 Pa。所用模型油为 5 g/L 的噻吩/正辛烷溶液, 进料流速为 0.15 mL/min。控制 H_2 流量为 75 mL/min, 保持氢油比为 500。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 HDS 活性

各催化剂对噻吩的常压 HDS 活性的影响如图 1 所示。

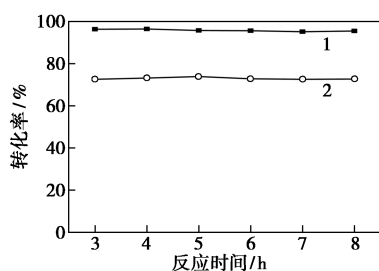
1— $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 2— $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图1 不同催化剂的HDS性能比较

注:反应条件:反应温度为 370°C ,压力为 $1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 。

由图1中可以看出,在3~8 h内各催化剂的活性波动基本消失,说明 Ni_2P 晶相表面硫化已经结束^[11-13],催化剂活性基本平稳,噻吩的转化率基本稳定。在 370°C 及常压条件下,样本 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的噻吩转化率高达95.5%,相对于以普通 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的 Ni_2P 催化剂样本 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在噻吩转化率上提高了22.9%。证明 $\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有优秀载体性能,将其运用于负载型 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上时可以显著提高后者的HDS活性。

2.2 载体及催化剂的晶相分析

催化剂和载体的XRD谱图如图2所示。

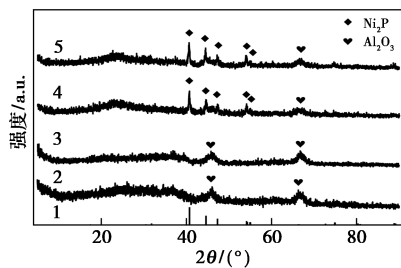
1—PDF 03-065-3544 Ni_2P ; 2— Al_2O_3 ; 3— $\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
4— $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 5— $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图2 载体和催化剂的XRD谱图

由图2中可以看出,载体和催化剂均在 2θ 为 45.912° 和 66.951° 处出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 01-075-0921)的特征峰,且谱线趋势基本吻合,说明制备的 $\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和商品化 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在晶体结构上是一致的。2个催化剂样本中均出现了2种特征峰,一是在 2θ 为 66.951° 处出现的归属于载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰;二是在 2θ 为 40.715° 、 44.613° 、 47.363° 、 54.198° 和 54.999° 处归属于 Ni_2P (PDF 03-065-3544)的特征峰。说明合成的2个催化剂样本均为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Ni_2P 催化剂。

2.3 催化剂活性组分分散度的分析

为了进一步探究载体对催化活性的影响机制,

采用CO吸附法对催化剂表面活性组分分散度进行表征。据文献报道,当催化剂中不含其他金属组分时,在合适条件下,CO分子可以选择性地吸附在 Ni_2P 晶体上暴露出的Ni原子上,其吸附量与Ni原子的暴露数量呈正比。利用该原理,通过测定样本对CO的吸附量即可对催化剂上Ni活性位点的暴露量进行半定量分析,进而得以对比不同样本上活性组分分散度的大小^[14-15]。所制备的2种催化剂样本通过脉冲法测定的CO吸附量如表1所示。

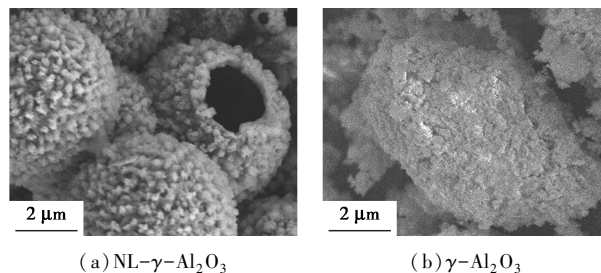
表1 2种催化剂的CO吸附量数据

样本名称	$\text{Ni}_2\text{P}/\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
CO吸附量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	29.2	6.8

由表1中可以看出,与 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上活性组分分散度更高,这与二者间脱硫活性的大小关系一致,符合催化剂分散度与催化剂活性间相互影响的一般规律,说明催化剂分散度是影响催化剂加氢脱硫活性的重要因素。结果表明,合成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体可有效提高活性组分分散度,从而获得性能优异的HDS催化剂。

2.4 水热法制备的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的表面形貌

2种 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的SEM照片如图3所示。

(a) $\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 图3 不同 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的SEM照片

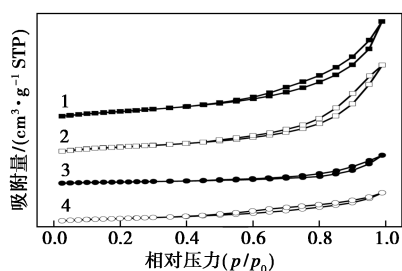
由图3中可以看出,通过水热法合成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,即样品 $\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 呈现出了外部具有颗粒状突起的空心类球形鸟巢状结构,这与商品化的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品形成了明显的差异,后者的形貌表现为一种由颗粒和碎片散乱堆积而成的块状物体。从形成机理上来看,样品 $\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的这种结构是在脲提供碱性的水热体系中,铝凝胶晶化成为片状颗粒,再由片状颗粒组合形成^[16-17],使得该催化剂载体具有更高的比表面和更为发达的孔道结构。

结合活性数据及分散度表征可以得出, $\text{NL}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 所具有的独特结构应当是其作为优良催化剂载体的重要原因。从理论上讲,该结构的存在对于

催化剂能够产生 3 种积极作用:其一,该结构是一种具备开孔的球状结构,相对于普通 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的块状结构,该结构能够更好地暴露其内部的孔道结构,有利于 Ni_2P 催化剂制备时前驱物质的进入,使得 Ni_2P 能够更好地利用载体的承载作用分散自身;其二,相对于散乱的普通 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在结构上具备更高的规整度,由其负载的 Ni_2P 催化剂规整度亦较高,使得催化剂床层产生的压降更低,有利于催化剂处理通量的提高;其三, $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结构的外表面上具有明显的颗粒状突起,这种突起的存在使得其表面具备较高粗糙度,在进一步增加载体孔结构暴露度的同时,还能够为附着在载体表面 Ni_2P 前驱体提供较好的物理隔离,促进更多高分散 Ni_2P 的生成并抑制其聚集。

2.5 载体及催化剂的孔结构分析

催化剂及其载体的 N_2 吸脱附等温线如图 4 所示,各样品的孔结构数据如表 2 所示。



1— Al_2O_3 ; 2— $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; 3— $\text{Ni}_2\text{P/NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
4— $\text{Ni}_2\text{P/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 4 不同载体和催化剂的 N_2 吸脱附等温线

表 2 不同载体及催化剂的孔结构数据

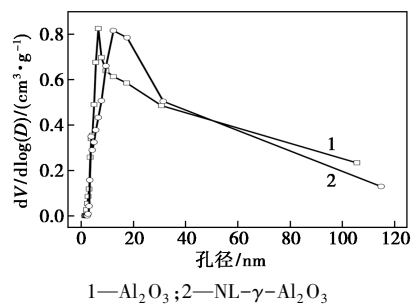
样品名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
$\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	284.195	0.769	6.563
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	235.586	0.693	3.825
$\text{Ni}_2\text{P/NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	69.969	0.222	3.835
$\text{Ni}_2\text{P/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	126.765	0.238	3.825

由图 4 中可以看出,所有样品的等温线在形式和特征上均与 IUPAC 规定的 IV 型等温线相符合。等温线均在 $p/p_0 = 0.5 \sim 1.0$ 的范围内出现明显的滞后环,说明这些材料内部存在着大量的介孔结构。

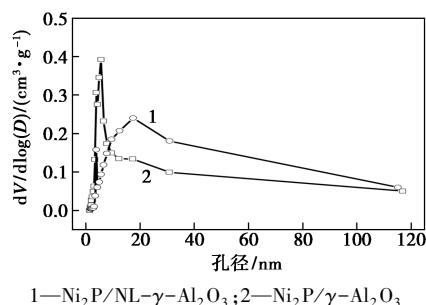
从表 2 中可以看出,相较于普通 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 拥有更大的比表面积、孔容以及孔径。负载 Ni_2P 后,2 种催化剂相较于载体在比表面积和孔

容上均出现下降,这是由于 Ni_2P 对载体孔道结构的填充所致^[16-17]。相较于普通 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Ni_2P 后比表面积下降的更为剧烈,意味着 Ni_2P 更容易填充到该载体的孔道结构中。这是因为 $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的部分比表面积是由表面片状颗粒组成的粗糙结构提供,这种暴露的孔道结构更容易被 Ni_2P 所填充。同时,虽然 $\text{Ni}_2\text{P/NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积小于 $\text{Ni}_2\text{P/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,但在 HDS 活性方面前者却高于后者,表明比表面积与催化活性的变化并不呈绝对的正相关。

载体和催化剂样品的 BJH 孔径分布如图 5 所示。从图 5 中可以看出,相较于普通 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 样本 $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的平均孔径更大,结构中 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 孔径范围内的中介孔更多。更为宽阔的孔道结构使载体具备与外界较强的物质交换能力,使 Ni_2P 能够更好地充填进入载体内部,利用载体结构实现自身的分散。同时结合图 5 与表 2 中的数据可以发现,大量中介孔被充填是 $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在负载催化剂后其比表面积及平均孔径出现剧烈下降的主要原因,而原本中介孔较少的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在负载催化剂后其平均孔径变化轻微,比表面积变化也较小,说明中介孔的增多确实增强了催化剂对载体的充填作用。



(a) 载体



(b) 催化剂

图 5 载体和催化剂样品的 BJH 孔径分布

在 $\text{NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载 Ni_2P 后形成的 $\text{Ni}_2\text{P/NL-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中仍然可以观察到大量中介孔的存

在,这对于催化剂活性的提高也是有利的。Chao等^[20]研究发现,孔径大小在该范围内的介孔对噻吩传质限制作用较小。同时亦有相关研究表明,扩大材料中部分介孔孔径,增加介孔的孔径分布范围,有利于进一步增强噻吩类化合物在载体内部及表面的传质^[21]。

3 结论

以水热法制备的空心多级孔结构氧化铝为载体,采用磷源热解法制备了 Ni₂P/ γ -Al₂O₃ 催化剂,并与商品化 γ -Al₂O₃ 负载的磷化镍催化剂进行对比,考察了不同载体对催化剂加氢脱硫性能的影响。结果表明,自制的 γ -Al₂O₃ 载体所具有的空心及较高比例的介孔结构,更有利于活性组分 Ni₂P 的分散和反应物质的扩散,因而表现出更好的催化脱硫性能。在反应温度 370℃、反应压力为 1.01×10⁵ Pa、氢/油体积比为 500、空速为 3.2 h⁻¹ 的条件下 HDS 转化率达到 95.5%。

参考文献

- [1] Nguyen T T, Qian E W. Hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodearomatization over CoMo/SAPO-11-Al₂O₃ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2017, 60(6): 301-310.
- [2] Fujikawa T, Kimura H, Kiriya K, *et al.* Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels [J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 111(3): 188-193.
- [3] Kawai T, Sato S, Chun W J, *et al.* In situ x-ray absorption fine structure studies on the structure of Ni₂P supported on SiO₂ [J]. *Physica Scripta*, 2004, 115(254): 822-824.
- [4] Oyama S T, Wang X, Lee Y K, *et al.* Active phase of Ni₂P/SiO₂ in hydroprocessing reactions [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 221(2): 263-273.
- [5] Chianelli R R, Daage M, Ledoux M J, *et al.* Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from the thermal decomposition of hypophosphite [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 143(1-2): 94-107.
- [6] Chen T, Yang B L, Li S S, *et al.* Ni₂P catalysts supported on titania-modified alumina for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, industrial & engineering chemistry research [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(19): 11043-11048.
- [7] Prins R, Bussell M E. Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity [J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142: 1413-1436.
- [8] Cho K S, Seo H R, Lee Y K. A new synthesis of highly active Ni₂P/Al₂O₃ catalyst by liquid phase phosphidation for deep hydrodesulfurization [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(6): 470-474.
- [9] Peng H G, Zhang X H, Han X, *et al.* Catalysts in coronas: A surface spatial confinement Strategy for High-Performance Catalysts in Methane Dry Reforming [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 2(9): 5833-5840.
- [10] Gong N, Zhao Z K. Peony-like pentahedral Al(III)-enriched alumina nanosheets for the dehydrogenation of propane [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 9(10): 9072-9080.
- [11] Liu D P, Wang A J, Liu C G, *et al.* A strategy for preparing highly dispersed Ni₂P/functionalized CMK-3 catalysts with superior hydrodesulfurization performance [J]. *Catalysis Communications*, 2016, 77(5): 13-17.
- [12] 陈茂森, 宋华, 李锋, 等. 制备方法对稀土金属钪改性 Ni₂P 催化剂结构及其加氢脱硫性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(2): 213-219.
- [13] 宋华, 代敏, 宋华林. Ni₂P 加氢脱硫催化剂 [J]. *化学进展*, 2012, 24(5): 757-768.
- [14] Song H, Wang J, Wang Z D, *et al.* Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni₂P/Ti-MCM-41 catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 257-265.
- [15] Huang T T, Shi W J, Xu J D, *et al.* A strategy for preparing highly dispersed Ni₂P/functionalized CMK-3 catalysts with superior hydrodesulfurization performance [J]. *Catalysis Communications*, 2017, 93: 25-28.
- [16] Dong Y Y, Chen Z, Xu Y R, *et al.* Template-free synthesis of hierarchical meso-macroporous γ -Al₂O₃ support: Superior hydrodemetalization performance [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 168: 65-73.
- [17] Dong Y Y, Xu Y R, Zhang Y Q, *et al.* Peony-like pentahedral Al(III)-enriched alumina nanosheets for the dehydrogenation of propane [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2018, 559: 30-39.
- [18] Song H, Dai M, Song H L, *et al.* A novel synthesis of Ni₂P/MCM-41 catalysts by reducing a precursor of ammonium hypophosphite and nickel chloride at low temperature [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 462-463: 247-255.
- [19] Chen T, Yang B L, Li S S, *et al.* Ni₂P catalysts supported on titania-modified alumina for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(19): 11043-11048.
- [20] Chao L, Zhou Z, Huang Y, *et al.* Support effects on thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo-Ni/Al₂O₃, and Co-Mo-Ni/TiO₂-Al₂O₃ [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering, General*, 2014, 22(4): 383-391.
- [21] Asadi A A, Alavi S M, Royaei S J, *et al.* Ultradeep hydrodesulfurization of feedstock containing cracked gasoil through NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst pore size optimization [J]. *Energy Fuels*, 2018, 32(2): 2203-2212. ■