

Al₂O₃ 基材料作载体制备 MoP 加氢脱硫 催化剂的研究

邹洁¹, 李翔^{2*}, 盛强², 尚森森², 王伟¹

(1. 银川能源学院, 宁夏银川 750105; 2. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:采用低温燃烧法和溶剂热法分别合成了富含五配位 Al³⁺ 物种的氧化铈改性 Al₂O₃ (Ce-Al₂O₃) 和介孔-大孔 Al₂O₃ (M-Al₂O₃); 通过程序升温还原浸渍法负载的 Mo 的磷酸盐前驱体制备了 MoP 催化剂。以二苯并噻吩 (DBT) 为模型含硫化物评价了其加氢脱硫 (HDS) 性能。结果表明, M-Al₂O₃ 上制备纯相 MoP 所需磷酸盐前驱体的 P/Mo 摩尔比在 1~1.2 之间。DBT 在 MoP 催化剂上转化率大小为 MoP(1)/SiO₂ > MoP(1)/Ce-Al₂O₃ > MoP(1.2)/M-Al₂O₃。动力学研究表明, DBT 在 MoP(1)/Ce-Al₂O₃ 和 MoP(1.2)/M-Al₂O₃ 上的 HDS 反应活化能几乎相同, 显著小于 MoP(1)/SiO₂ 上的活化能。在 MoP 催化剂上, 直接脱硫 (DDS) 路径选择性随温度的增加而增加。在较低的温度下 (如 280°C), DBT 主要通过加氢 (HYD) 反应路径脱硫; 在较高的温度下 (如 360°C), DDS 和 HYD 两条反应路径并重。

关键词: MoP; 磷酸盐前驱体; 程序升温还原; Al₂O₃; 加氢脱硫; 二苯并噻吩

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)06-0101-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.06.021

Preparation of Al₂O₃-based material supported MoP catalyst for hydrodesulfurization

ZOU Jie¹, LI Xiang^{2*}, SHENG Qiang², SHANG Sen-sen², WANG Wei¹

(1. Yinchuan University of Energy, Yinchuan 750105, China; 2. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: A cerium oxide modified Al₂O₃ (Ce-Al₂O₃) and a macro-mesoporous Al₂O₃ (M-Al₂O₃), which are both rich in pentahedrally coordinated Al³⁺, are synthesized via a low-temperature combustion method and a solvothermal method, respectively. MoP catalysts are obtained through temperature-programmed method to reduce the supported molybdenum phosphate precursors prepared via an impregnation method. The hydrodesulfurization performances of MoP catalysts are evaluated through using dibenzothiophene (DBT) as model sulfur-containing compound. It is indicated that the P/Mo molar ratio in the phosphate precursor required for the formation of phase-pure MoP over M-Al₂O₃ is between 1 and 1.2. The conversion of DBT over MoP catalysts drops in the order of MoP(1)/SiO₂ > MoP(1)/Ce-Al₂O₃ > MoP(1.2)/M-Al₂O₃. It is demonstrated by the kinetic study that the hydrodesulfurization activation energy of DBT over MoP(1)/Ce-Al₂O₃ is nearly same as that over MoP(1.2)/M-Al₂O₃, both are much lower than that over MoP(1)/SiO₂. Over these MoP catalysts, the selectivity of the direct desulfurization pathway increases with the rising temperature. At a relatively low temperature (e.g. 280°C), the desulfurization of DBT occurs mainly through the hydrogenation pathway; while at a high temperature (e.g. 360°C), both the direct desulfurization and hydrodesulfurization pathways play an equal role.

Key words: MoP; phosphate precursors; temperature-programmed reduction; Al₂O₃; hydrodesulfurization; dibenzothiophene

Ni₂P、MoP 和 WP 等过渡金属磷化物具有金属特性, 在加氢脱硫 (HDS)、加氢脱氮 (HDN)、加氢脱氧、肼分解、(选择)加氢、脱氢以及析氢反应等涉及金属催化的领域展现出广阔的应用前景, 构成了一族新型的加氢催化剂^[1-5]。过渡金属磷化物制备方法多样, 其中氢气气氛下程序升温还原过渡金属磷

酸盐前驱体 (TPR) 是最常用的磷化物催化剂制备方法^[6]。Al₂O₃ 具有优良的机械性能、良好的化学稳定性且价格低廉, 是最常用的工业催化剂载体^[7-8]。但是磷与 Al₂O₃ 有很强的相互作用, 高温焙烧时会形成磷铝酸盐导致磷的损失^[9]。因此, 以 Al₂O₃ 为载体, 用传统的 TPR 方法制备磷化物催化剂时, 所

收稿日期: 2023-08-30; 修回日期: 2024-04-15

基金项目: 宁夏自然科学基金 (2021AAC03253); 国家自然科学基金 (21673029, 22108207); 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 (SKLHOP202202005)

作者简介: 邹洁 (1985-), 女, 本科, 副教授, 研究方向为加氢精制及电催化析氢, 55831883@qq.com; 李翔 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为加氢、加氢精制和多孔催化材料等, 通讯联系人, lixiang@tust.edu.cn。

需的磷酸盐前驱体中磷与过渡金属的比例往往远大于化学计量比,这些过量的磷会严重抑制磷化物的分散度和催化活性^[10-11]。因此负载型磷化物催化剂一般以 SiO₂ 等与磷相互作用弱的材料作载体,大大制约了其工业应用^[11]。构造与磷酸盐相互作用适中的 Al₂O₃ 基载体,以较低或化学计量的磷/金属比制备过渡金属磷化物催化剂,是磷化物催化剂制备的一个重要课题。

按照过渡金属元素可以将过渡金属磷化物 HDS 催化剂分为两类:第 VIII 族(如 Ni₂P、Co₂P 和 CoP 等)和第 VI B 族(如 MoP 和 WP 等)的过渡金属磷化物。这些磷化物催化剂性能各异。在同时进行的二苯并噻吩(DBT)的 HDS 和喹啉的 HDN 反应中, Ni₂P 具有最高的活性^[12]。第 VI B 族的 MoP 和 WP 则表现出较高的加氢活性^[13-14]。DBT 类芳香杂环含硫化合物是最难通过 HDS 反应脱除的含硫化合物。其有着稳定的平面共轭结构,由于空间位阻作用,分子中的硫原子难以接近催化剂活性中心。而当 DBT 分子中 1 个或 2 个苯环加氢为环己烷环后,烷基指向发生扭曲,从而降低位阻。因此具有较高加氢活性的 MoP 和 WP 在深度加氢脱硫反应中表现出良好的应用前景。

在前期研究中采用低温燃烧法和溶剂热法分别制备了氧化铈改性的 Al₂O₃(Ce-Al₂O₃)和介孔-大孔 Al₂O₃(M-Al₂O₃),其共同特点是富含五配位的 Al³⁺物种(Al^P)^[15]。以 Ce-Al₂O₃ 和 M-Al₂O₃ 为载体,负载了较低 P/Ni 摩尔比(1.0~1.2)的磷酸盐前驱体,采用 TPR 方法制备了负载型的 Ni₂P 催化剂,其对 DBT 的 HDS 活性与相同 P/Ni 摩尔比的 Ni₂P/SiO₂ 催化剂相当。结果表明 Al₂O₃ 中 Al³⁺物种的配位状态是影响过渡金属磷化物制备的一个重要因素, Al^P 与磷的相互作用比四配位(Al^T)和六配位的 Al³⁺物种(Al^O)弱。在此基础上,笔者以 Ce-Al₂O₃ 和 M-Al₂O₃ 为载体,以 Mo 的磷酸盐作前驱体,以低 P/Mo 摩尔比或化学计量的 P/Mo 摩尔比制备负载型 MoP 催化剂,并以 DBT 作模型含硫化合物考察其 HDS 性能,探讨了载体及 P/Mo 摩尔比对 MoP 催化性能的影响。

1 实验

1.1 原料

Al(NO₃)₃·9H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O、甘氨酸(C₂H₅NO₂)、聚乙二醇、一水合柠檬酸、四水合钼酸铵[(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O]、磷酸氢二铵

[(NH₄)₂HPO₄]、石英砂(20~40目)、十氢萘和 DBT,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;浓 HNO₃,沈阳试剂二厂生产;P123(PEO-PPO-PEO),百灵威科技有限公司生产;γ-Al₂O₃,中国石油大连(抚顺)石油化工研究院生产;气相法白炭黑(SiO₂),沈阳化工股份有限公司生产,比表面积为 282 m²/g;高纯氢(99.99%)、高纯氩(99.99%)、5%的 O₂/Ar 混合气,飞林气体(天津)有限公司生产。

1.2 载体及催化剂前驱体的制备

按照 Liu 和 Yang 等^[16]提出的溶剂热法制备 M-Al₂O₃。将 3.75 g 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 0.84 g 的柠檬酸用 20 mL 无水乙醇溶解,在剧烈搅拌下加入 1 g 的 P123,然后用 PE 保鲜膜覆盖,60℃水浴中反应 12 h,再放置在烘箱中 60℃老化 4d。干燥后在马弗炉中 400℃焙烧 4 h 制得 M-Al₂O₃。

用低温燃烧制备 Ce-Al₂O₃^[17]。首先将 12 g 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 4 g 甘氨酸分别溶解于 15 mL 去离子水中,将两溶液混合后加入 0.347 g 的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 以及 0.2 g 分散剂聚乙二醇,然后用稀硝酸调节 pH 至 2~3。配置好的溶液在常温下静止 12 h,再于 120℃烘箱中干燥 5 h,最后在马弗炉中 750℃焙烧 4 h 制得 Ce-Al₂O₃。

按一定 Mo/P 摩尔比称取钼酸铵和磷酸氢二铵配成水溶液,用等体积浸渍的方法制备负载型 MoP 催化剂前驱体。固体样品室温下老化 8 h,然后在 120℃烘箱中干燥 12 h,最后于马弗炉中 500℃下焙烧 3 h 得到 MoP 的磷酸盐前驱体。由这些前驱体制得的催化剂记作 MoP(x)/载体,其中 x 为前驱体的 P/Mo 摩尔比,Mo 和 P 总的质量分数为 20%。

1.3 HDS 反应

首先将催化剂前驱体置于 U 型石英管反应器中,在常压及 150 mL/min 的 H₂ 气流量下,以 5℃/min 的速率升温至 800℃或 850℃还原 3 h,然后降至室温,用 0.5%的 O₂/Ar 混合气钝化 2 h,制得钝化的 MoP 催化剂。催化剂还原终温均为 850℃。HDS 反应在内径 10 mm 的固定床反应器中进行,催化剂装填量为 0.2 g。反应前先在 500℃下将钝化的 MoP 催化剂还原 3 h,再降至反应温度进行反应。HDS 反应原料为 0.8%的 DBT/十氢萘溶液。反应条件为:压力为 4.0 MPa、H₂ 流量为 75 mL/min、液体进料量为 0.1 mL/min、反应温度为 280~360℃。反应物和产物采用赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产的 Trace 1310 型气相色谱仪进行分析,氢离子火焰检测器, TG-5MS 毛细色谱柱。

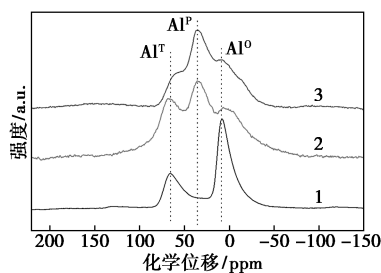
1.4 催化剂的表征

利用日本岛津 XRD-6100 型 X-射线衍射仪测定钝化后催化剂的 X-射线衍射 (XRD) 谱图, 其中催化剂的制备和钝化按照 1.3 部分所述方法进行。Cu $K\alpha$ 为辐射源, Ni 滤波, 管电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描范围为 $5 \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。载体的 ^{27}Al 魔角自旋固体核磁 (^{27}Al MAS NMR) 谱图在 Agilent DD2 500 核磁共振波谱仪上进行。 ^{27}Al MAS NMR 的共振频率为 130.24 MHz, 4 mm 探头, 样品转速为 16 kHz, 以 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为化学位移的参考外标。在 Micromeritics Instrument Corporation 的 Tristar II 3020 比表面仪上用 N_2 物理吸附的方法测定载体比表面积。样品先过筛筛选 20~40 目的颗粒, 并在 120°C 下真空干燥 2 h, 再于液氮温度 (-196°C) 下进行测量。

2 结果与讨论

2.1 载体及催化剂的表征

N_2 物理吸附表征测得 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积分别为 $61 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $80 \text{ m}^2/\text{g}$, 远小于 SiO_2 的比表面积。 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 ^{27}Al MAS NMR 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 与前期研究结果一致^[15], $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 主要由 Al^0 和 Al^{I} 构成。而在 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中, 主要的 Al^{3+} 物种是 Al^{P} 。其中, $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al^{P} 质量分数高于 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。此外, 铈氧化物的引入改变了 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中四配位和六配位 Al 物种的分布。在 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中, Al^{I} 的质量分数小于 Al^0 。而在 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中, Al^{I} 的质量分数则大于 Al^0 。

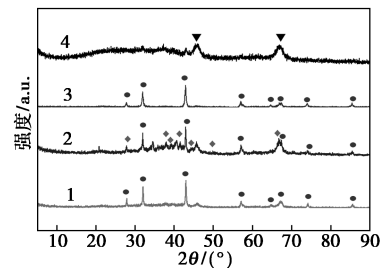


1— $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$; 2— $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 3— $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$

图 1 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 ^{27}Al MAS NMR 谱图

不同载体负载的 Mo 的磷酸盐前驱体于 850°C 还原 3 h 后制得的催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 在 $\text{MoP}(1)/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中仅有位于 45.8° 和 67.3° 归属于 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰

(PDF 04-0877), 没有钼的磷酸盐谱峰, 说明没有制得磷酸盐前驱体。而在 $\text{MoP}(1)/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中, 除 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰外, 还观察到 MoP 的特征衍射峰 (PDF 65-6024), 说明在 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上还原具有化学计量比的 Mo 的磷酸盐前驱体制得了纯相的 MoP 催化剂。 $\text{MoP}(1)/\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 是 MoP 和少量 Mo_3P (PDF 65-1609) 混合物。只有将磷酸盐前驱体中 P/Mo 摩尔比提高到 1.2 时, 才能在 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上制得纯相 MoP 催化剂。

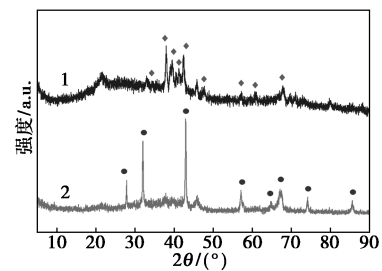


1— $\text{MoP}(1)/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 2— $\text{MoP}(1)/\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$;
3— $\text{MoP}(1.2)/\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$; 4— $\text{MoP}(1)/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$

图 2 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Mo 的磷酸盐前驱体制得的催化剂 XRD 谱图

注: ∇ $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 04-0877); \bullet MoP (PDF 65-6024);
 \blacklozenge Mo_3P (PDF 65-1609)。

不同温度下还原 $\text{MoP}(1)/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体制得的催化剂 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 800°C 下还原主要得到的是富金属的 Mo_3P 相, 升高还原温度至 850°C 才能制得纯相的 MoP。结果说明 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al 物种配位状态及铈氧化物是影响 MoP 制备的 2 个重要因素。在富含 Al^{P} 的 $\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上, 制备纯相 MoP 所需磷酸盐前驱体的 P/Mo 摩尔比在 1~1.2 之间。而在富含 Al^{P} 同时含有铈氧化物的 $\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上, 则可以通过还原具有化学计量 P/Mo 摩尔比的磷酸盐前驱体制得纯相的



1— 800°C ; 2— 850°C

图 3 不同温度下还原 $\text{MoP}(1)/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 前驱体制得的催化剂 XRD 谱图

注: \bullet MoP (PDF 65-6024); \blacklozenge Mo_3P (PDF 65-1609)。

MoP, 并且所需的最终还原温度在 800~850℃ 之间。制备 M-Al₂O₃ 或 Ce-Al₂O₃ 负载的 MoP 催化剂时, 在较低的 P/Ni 摩尔比或还原终温下得到的是 Mo₃P 和 MoP 的混合物或 Mo₃P, 表明富金属的 Mo₃P 是还原 Mo 的磷酸盐制备 MoP 的中间体。

2.2 HDS 反应

DBT 的 HDS 反应网络主要包含直接脱硫 (DDS) 和加氢 (HYD) 两条平行反应路径, 如图 4 所示。在 DDS 反应路径中, DBT 直接通过氢解反应脱硫生成联苯 (BP)。在 HYD 路径中, DBT 首先加氢生成四氢 (TH-DBT)、六氢 (HH-DBT) 和十二氢二苯并噻吩 (DH-DBT) 等含硫中间体, 再脱硫生成环己烷基苯 (CHB) 和联环己烷 (BCH)。前期的研究结果表明, 在有含硫化合物存在的情况下, BP 在 MoP 催化剂上进一步的加氢反应非常慢, 可以忽略^[13]。同时由于 BP 是 DDS 路径的唯一产物, 因此可以用 BP 选择性 (S_{BP}) 作为衡量 DDS 和 HYD 路径选择性的指标。

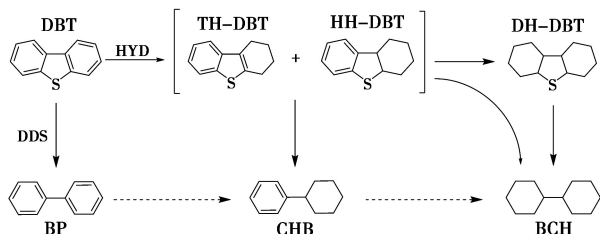
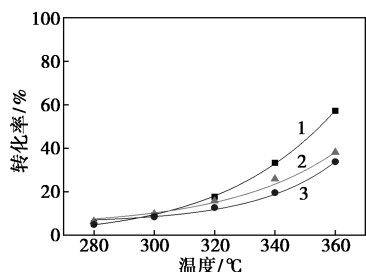


图 4 DBT 的 HDS 反应网络

DBT 在 MoP (1)/SiO₂、MoP (1)/Ce-Al₂O₃ 和 MoP (1.2)/M-Al₂O₃ 上进行 HDS 反应时, 转化率 (x_{DBT}) 随温度的变化情况如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 在 3 个催化剂上, DBT 转化率按以下顺序递减: MoP (1)/SiO₂ > MoP (1)/Ce-Al₂O₃ > MoP (1.2)/M-Al₂O₃。



1—MoP (1)/SiO₂; 2—MoP (1)/Ce-Al₂O₃;
3—MoP (1.2)/M-Al₂O₃

图 5 DBT 在不同催化剂上进行 HDS 反应时转化率随温度的变化关系

DBT 在固定床积分反应器中于过渡金属磷化

物催化剂上的 HDS 反应动力学可以用假一级平推流模型描述^[13-14]:

$$-\ln(1-x_{DBT}) = kw_{cat}/F \quad (1)$$

式中: k 为假一级反应动力学常数, mol/(g·min); w_{cat} 为催化剂质量, g; F 为单位时间内流过催化剂床层总摩尔流量, mol/min。

以 $-\ln(1-x_{DBT})$ 对 w_{cat}/F 作直线, 由直线斜率可以得到反应速率常数 k 。根据式 (1) 和图 5 中 DBT 的转化率, 计算得到不同温度下 DBT 在 MoP (1)/SiO₂、MoP (1)/Ce-Al₂O₃ 和 MoP (1.2)/M-Al₂O₃ 催化剂上 HDS 反应动力学常数, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, DBT 的 HDS 反应速率常数均随温度的增加而增加。当温度小于 300℃ 时, DBT 在 3 个催化剂上的转化率较低, 反应速率常数接近。当温度大于 300℃ 时, DBT 在 MoP (1)/SiO₂ 反应速率常数高于 2 个 Al₂O₃ 基材料作载体的催化剂, 并且随温度的增加反应速率常数增加得更显著。

表 1 DBT 在不同催化剂上的假一级 HDS 反应动力学常数及活化能

催化剂	$k/[\text{mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$					$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	280℃	300℃	320℃	340℃	360℃	
MoP (1)/SiO ₂	0.048	0.065	0.131	0.273	0.572	101.2
MoP (1)/Ce-Al ₂ O ₃	0.053	0.070	0.117	0.202	0.324	72.6
MoP (1.2)/M-Al ₂ O ₃	0.050	0.053	0.092	0.147	0.278	73.6

由 Arrhenius 方程:

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

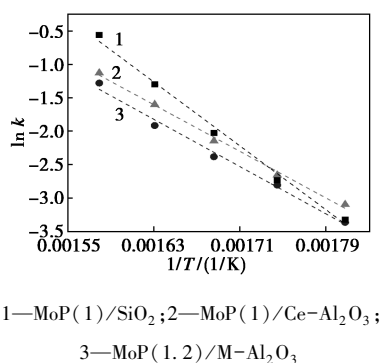
式中: k_0 为指前因子; E_a 为表观活化能, kJ/mol; T 为温度, K; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

式 (2) 两边取对数:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln k_0 \quad (3)$$

以 $\ln(k)$ 对 $1/T$ 作图, 如图 6 所示, 通过所得直线斜率可求得表观活化能 E_a 。在 MoP (1)/SiO₂、MoP (1)/Ce-Al₂O₃ 和 MoP (1.2)/M-Al₂O₃ 三个催化剂上, $\ln(k)$ 与 $1/T$ 之间都表现出很好的线性关系。这进一步说明在本研究反应条件下, DBT 在负载型的 MoP 催化剂上遵循假一级反应动力学。通过拟合得到的直线斜率求得反应活化能如表 1 所示。DBT 在 MoP (1)/SiO₂、MoP (1)/Ce-Al₂O₃ 和 MoP (1.2)/M-Al₂O₃ 三个催化剂上反应活化能的大小顺序为 MoP (1)/SiO₂ > MoP (1)/Ce-Al₂O₃ ≈ MoP (1.2)/M-Al₂O₃。DBT 在 MoP (1)/Ce-Al₂O₃ 和 MoP (1.2)/M-Al₂O₃ 两个 Al 基材料作载体的催化剂上活化能基本相同, 显著低于在 MoP (1)/SiO₂ 上

的活化能。前期结果表明在该反应条件下能够消除内外扩散的影响^[18],因此活化能一定程度上反映了 DBT 加氢脱硫反应的难易。从反应活化能角度看, MoP(1)/Ce- Al_2O_3 和 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 对 DBT 的 HDS 活性相当,都高于 MoP(1)/ SiO_2 。而 DBT 在 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 和 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 上较低的转化率与 Ce- Al_2O_3 和 M- Al_2O_3 两个 Al_2O_3 载体较低的比表面积有关。 SiO_2 的比表面积 ($282 \text{ m}^2/\text{g}$) 分别是 Ce- Al_2O_3 ($80 \text{ m}^2/\text{g}$) 和 M- Al_2O_3 ($61 \text{ m}^2/\text{g}$) 比表面积的 3.5 和 4.6 倍。大比表面积有利于活性组分的分散,暴露更多的活性位。因此,尽管 DBT 在 MoP(1)/ SiO_2 上反应活化能较高,反而表现出较高的 DBT 转化率。这在 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 和 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 上表现更为明显。2 个催化剂上 DBT 反应活化能差别很小, Ce- Al_2O_3 比表面积略大于 M- Al_2O_3 , DBT 在 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 上转化率也略高于 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 。

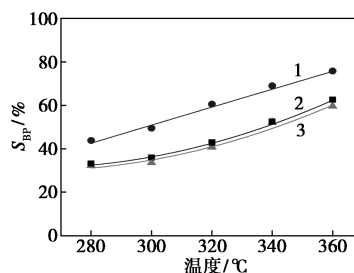


1—MoP(1)/ SiO_2 ; 2—MoP(1)/Ce- Al_2O_3 ;
3—MoP(1.2)/M- Al_2O_3

图 6 MoP(1)/ SiO_2 、MoP(1)/Ce- Al_2O_3 和 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 催化剂上 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

3 个催化剂上 BP 选择性随温度的变化情况如图 7 所示。由图 7 可知, S_{BP} 随温度的提高而增加。这是由于 HYD 反应路径中芳环的加氢为放热反应,提高反应温度将有利于其逆反应,即脱氢反应的进行。而 DBT 直接脱硫遵循氢解反应机理,是吸热反应,温度越高反应速率越快。因此升高温度对 DDS 反应路径的提高更为明显。MoP(1)/ SiO_2 和 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 上 BP 选择性几乎相同。在较低的温度下 (280°C), MoP(1)/ SiO_2 和 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 上 BP 选择性约为 30%, DBT 主要通过 HYD 路径脱硫。当温度升高至 360°C 时, BP 选择性升至约 60%, DDS 和 HYD 路径并重。在第 VIII 族的 Ni_2P 催化剂上, DBT 主要通过 DDS 路径脱硫, 340°C 时 BP 选择性约为 70%~80%^[19-20]。结果表明 MoP 的加氢选择性高于 Ni_2P 。在 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 上,

BP 选择性比 MoP(1)/ SiO_2 和 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 上高约 10%~15%。与 MoP(1)/ SiO_2 和 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 相比, MoP(1.2)/M- Al_2O_3 具有较高的 P/Mo 摩尔比或磷质量分数,表明提高 P/Mo 摩尔比更有利于提高 DDS 路径的选择性。需要说明的是,影响 DBT 加氢脱硫反应路径选择性的因素多样、机制复杂。全面认识载体及催化剂组成对 MoP 催化剂加氢脱硫反应路径的影响,尚需更为深入的研究。



1—MoP(1.2)/Ce- Al_2O_3 ; 2—MoP(1)/ SiO_2 ;
3—MoP(1)/Ce- Al_2O_3

图 7 MoP(1)/ SiO_2 、MoP(1)/Ce- Al_2O_3 和 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 催化剂上 BP 选择性随温度的变化关系

3 结论

(1) 采用低温燃烧法和溶剂热法分别制备了富含五配位 Al^{3+} 物种的 Ce- Al_2O_3 和 M- Al_2O_3 。在 M- Al_2O_3 上,制备纯相 MoP 所需磷酸盐前驱体的 P/Mo 摩尔比在 1~1.2 之间。而在 Ce- Al_2O_3 上则可以通过还原具有化学计量 P/Mo 摩尔比的磷酸盐前驱体制备纯相的 MoP,并且所需的最终还原温度在 $800\sim 850^\circ\text{C}$ 之间。

(2) 在负载型 MoP 催化剂上, DBT 转化率大小按下列顺序递减 MoP(1)/ SiO_2 > MoP(1)/Ce- Al_2O_3 > MoP(1.2)/M- Al_2O_3 。DBT 在这些催化剂上的 HDS 反应可用假一级动力学模型描述。DBT 在 MoP(1)/Ce- Al_2O_3 和 MoP(1.2)/M- Al_2O_3 两个 Al_2O_3 基材料作载体的催化剂上反应活化能几乎相同,显著小于在 MoP(1)/ SiO_2 催化剂上的活化能。MoP(1)/ SiO_2 催化剂上较高的 DBT 转化率与 SiO_2 较高的比表面积有关。

(3) MoP 催化剂表现出较高的 HYD 反应路径选择性。随着温度的增加, DDS 反应路径选择性增加,而 HYD 反应路径选择性降低。在较低的温度下 (280°C), DBT 在 MoP 催化剂上主要通过 HYD 反应路径脱硫;在较高的温度下 (360°C), DDS 和 HYD

两条反应路径并重。

(4) DBT 在 $\text{MoP}(1)/\text{SiO}_2$ 和 $\text{MoP}(1)/\text{Ce}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的反应路径选择性基本相同。二者 DDS 反应路径选择性比 $\text{MoP}(1.2)/\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 低 10%~15% 左右,与 $\text{MoP}(1.2)/\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 较高的 P/Mo 摩尔比有关。

参考文献

- [1] Clark P, Oyama S. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218(1): 78-87.
- [2] Ding L, Shu Y, Wang A, *et al.* Preparation and catalytic performances of ternary phosphides NiCoP for hydrazine decomposition[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 385(1/2): 232-237.
- [3] Burns A W, Layman K A, Bale D H, *et al.* Understanding the relationship between composition and hydrodesulfurization properties for cobalt phosphide catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 343(1/2): 68-76.
- [4] Oyama S, Lee Y. The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 258(2): 393-400.
- [5] Kibsgaard J, Jaramillo T F. Molybdenum phosphosulfide: An active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(52): 14433-14437.
- [6] Oyama S. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1/2): 343-352.
- [7] Liu D, Wang A, Liu C, *et al.* Bulk and Al_2O_3 -supported Ni_2P HDS catalysts prepared by separating the nickel and hypophosphite sources[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 77: 13-17.
- [8] Li J, Chai Y, Liu B, *et al.* The catalytic performance of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in comparison with $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in dehydrogenation of cyclohexane[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469: 434-441.
- [9] Prins R, Bussell M E. Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity[J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142(12): 1413-1436.
- [10] Oyama S T, Gott T, Zhao H, *et al.* Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review[J]. *Catalysis Today*, 2009, 143(1/2): 94-107.
- [11] 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.
- [12] Clark P, Wang X, Oyama S T. Characterization of silica-supported molybdenum and tungsten phosphide hydroprocessing catalysts by ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207(2): 256-265.
- [13] Bai J, Li X, Wang A, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk MoP[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 287: 161-169.
- [14] Yang L, Li X, Wang A, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over bulk tungsten phosphide[J]. *Journal of Catalysis*, 2015, 330: 330-343.
- [15] Li X, Feng J, Guo J, *et al.* Preparation of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ by temperature-programmed reduction of a phosphate precursor with a low P/Ni ratio[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 334: 116-119.
- [16] Liu M, Yang H. Facile synthesis and characterization of mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 371(1/3): 126-130.
- [17] Toniolo J C, Lima M D, Takimi A S, *et al.* Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(3): 561-571.
- [18] Wang Y, Sun Z, Wang A, *et al.* Kinetics of hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided Co-Mo/MCM-41[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(10): 2324-2329.
- [19] 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.
- [20] Duan X, Teng Y, Wang A, *et al.* Role of sulfur in hydrotreating catalysis over nickel phosphide[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 261(2): 232-240. ■
- [21] Wang A, Wang X, Wang A, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk Ni_2P [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 287: 161-169.
- [22] Wang A, Wang X, Wang A, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk Ni_2P [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 287: 161-169.
- [23] Wang A, Wang X, Wang A, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk Ni_2P [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 287: 161-169.
- [24] Jonjana S, Phuruangrat A, Thongtem S, *et al.* Synthesis, characterization and photocatalysis of heterostructure $\text{AgBr}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ nanocomposites[J]. *Mater Lett*, 2018, 216: 92-96.
- [25] Chaiwichian S, Wetchakun K, Phanichphant S, *et al.* The effect of iron doping on the photocatalytic activity of a $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-BiVO}_4$ composite[J]. *RSC Adv*, 2016, 6(59): 54060-54068.
- [26] Chen C, Wang Y, Yi Z, *et al.* PH-induced structural evolution, photodegradation mechanism and application of bismuth molybdate photocatalyst[J]. *Adv Powder Tech*, 2022, 33(12): 103858.
- [27] Kaur S, Sharma S, Umar A, *et al.* Solar light driven enhanced photocatalytic degradation of brilliant green dye based on ZnS quantum dots[J]. *Superlatt Microstruct*, 2017, 103: 365-375.
- [28] Cai W, Zhang F, Wang Y, *et al.* A novel I-type OD/OD $\text{ZnS}@\text{Cu}_3\text{P}$ heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Inorg Chem Commun*, 2021, 134: 109046.
- [29] Zhang Y, Song H, Han J, *et al.* Construction of a $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ photocatalytic system for efficient visible light degradation of tetracycline drugs[J]. *RSC Adv*, 2023, 13(6): 3612-3622. ■

(上接第 100 页)