

硝酸镍和亚磷酸混合物作前驱体制备 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H}\beta$ 加氢开环催化剂

王俊人, 于志庆, 赵峰, 李翔*

(天津科技大学化工与材料学院, 天津市卤水化工与资源生态化利用重点实验室, 天津 300457)

摘要:以 $\text{H}\beta$ 沸石为载体, 用浸渍法负载不同 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 的硝酸镍和亚磷酸混合物制备了 $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ [$y=n(\text{P})/n(\text{Ni})$] 催化剂的前驱体。采用程序升温还原这些前驱体的方法制备了 $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ 催化剂。以十氢萘作模型化合物, 考察了催化剂的加氢开环性能。结果表明, 还原硝酸镍和亚磷酸混合物前驱体时, 能够以较低的 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ (0.6~0.7) 在 $\text{H}\beta$ 载体上制备纯相 Ni_2P 。 $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ 催化剂表面富磷, 并且前驱体中 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 基本不会影响催化剂表面 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 。其中, $\text{Ni-P}(0.9)/\text{H}\beta$ 催化剂表面 Ni_2P 相含量最高, 表明适当过量的 P 有利于 Ni_2P 的生成。 $\text{H}\beta$ 负载 Ni_2P 后提高了 Lewis 酸的相对含量, 其中 $\text{Ni-P}(0.9)/\text{H}\beta$ 的强酸中心中 Brønsted 酸与 Lewis 酸分布较为均衡。 $\text{Ni-P}(0.9)/\text{H}\beta$ 在十氢萘的加氢开环反应中表现出最高的活性和最佳的产物分布, 是潜在的加氢开环催化剂, 其良好的加氢开环性能可能与其最高的表面 Ni_2P 含量以及均衡的强酸中心分布有关。

关键词: 硝酸镍; 亚磷酸; Ni_2P ; $\text{H}\beta$; 程序升温还原; 十氢萘; 加氢开环

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)01-0128-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.023

Preparation of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{H}\beta$ hydrogenative ring opening catalysts using mixtures of nickel nitrate and phosphorous acid as precursors

WANG Jun-ren, YU Zhi-qing, ZHAO Feng, LI Xiang*

(Tianjin Key Laboratory of Brine Chemical Engineering and Resource Eco-utilization, College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The precursors of $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ catalysts (y represents $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ ratio) were prepared by impregnating mixtures of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and H_3PO_3 with different $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ ratios over a $\text{H}\beta$ zeolite. The $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ catalysts were obtained by temperature-programmed reduction of these precursors. Their hydrogenative ring opening performance was evaluated using decalin as model compound. The results demonstrated that the minimum $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ ratio of the precursor required for the formation of phase-pure Ni_2P supported on $\text{H}\beta$ was between 0.6 and 0.7. The surfaces of the $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ catalysts were rich in phosphorus, and the surface $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ ratios were hardly affected by those of the precursors. The contents of Ni_2P in the surface of $\text{Ni-P}(0.9)/\text{H}\beta$ were the highest among the $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ catalysts studied, indicating that a moderate excess phosphorous favors the formation of Ni_2P . The relative content of Lewis acid sites increased after the loading of Ni_2P on $\text{H}\beta$, and a balanced distribution of Brønsted and Lewis acid sites was observed in the strong acid sites of $\text{Ni-P}(0.9)/\text{H}\beta$. $\text{Ni-P}(0.9)/\text{H}\beta$ exhibited the highest activity and the optimal product distribution among the $\text{Ni-P}(y)/\text{H}\beta$ catalysts, which make it a promising hydrogenative ring opening catalyst. This indicates that a moderate excess of phosphorous plays a positive role in enhancing the ring opening performance of Ni_2P supported on $\text{H}\beta$. The superior ring opening performance of $\text{Ni-P}(0.9)/\text{H}\beta$ can be attributed to its highest surface Ni_2P content and the balanced distribution of strong acid sites.

Key words: Nickel nitrate; phosphorous acid; Ni_2P ; $\text{H}\beta$; temperature-programmed reduction; decalin; hydrogenative ring opening

多环芳烃 (PAHs) 是一类具有致癌、致畸和致突变性质的持久性有机污染物, 主要来自于化石燃料的不完全燃烧^[1]。而在汽油和柴油等化石燃料油中, 柴油是主要的 PAHs 排放源^[2]。因此在我国车用柴油国 VI 排放标准中, 将柴油中 PAHs 含量限值由国 V 的 11% 大幅降至 7%。柴油中的 PAHs 与排

放物中 PAHs 类似, 呈正相关^[3-4]。特别是 2 环~4 环的 PAHs 主要源于柴油中未燃烧的组分。此外, PAHs 十六烷值很低, 影响了柴油品质。它们还是灰尘和颗粒物的前驱体, 并且 PAHs 的 H/C 值低, CO_2 相对排放高^[5]。因此脱除 PAHs 是生产高品质清洁柴油面临的一个重要课题。

收稿日期: 2025-03-28; 修回日期: 2025-10-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (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项目 (SKLHOP202202005)

作者简介: 王俊人 (1999-), 男, 硕士生, 研究方向为加氢精制, w2899983272@163.com; 李翔 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为加氢精制及多孔材料等, 通讯联系人, lixiang@tust.edu.cn。

加氢开环是脱除柴油中 PAHs 有效方法之一。PAHs 的加氢开环反应是在催化剂作用下,芳烃加氢生成环烷烃,环烷烃再开环生成烷基取代的单环环烷烃或链烷烃。烷基取代的环烷烃或链烷烃十六烷值均高于 PAHs^[6]。因此加氢开环不仅能够降低柴油 PAHs 含量,还能够提高其品质。加氢开环催化剂是双功能催化剂,不饱和烃的加氢反应主要发生在金属中心上,而酸中心和金属中心都可以催化环烷环的开环。在酸性载体中, β 沸石的性能最佳^[7-8]。目前加氢开环催化剂金属活性组分主要有两类,即传统的 Ni-Mo 和 Ni-W 等双金属硫化物以及 Ir 和 Pt 等贵金属。双金属硫化物的加氢活性和开环选择性都较低^[9-11]。Ir 和 Pt 等氢解活性很高的贵金属虽然表现出良好的加氢开环性能,但它们价格昂贵并且易失活^[9-10,12]。

自上个世纪 90 年代中期以来,以 Ni₂P、WP 和 MoP 为代表的过渡金属磷化物作为一类新型加氢精制催化剂受到广泛关注。在芳香杂环含硫化合物的加氢脱硫(HDS)反应中,它们不仅活性高于传统的双金属硫化物催化剂,而且表现出良好的耐硫性能。这是由于硫在 HDS 反应中嵌入到过渡金属磷化物中,形成了新的含硫活性相,即所谓的“磷硫化物(phosphosulfide)”相^[13-15]。过渡金属磷化物加氢精制催化剂主要可分为第 VIII 族的过渡金属磷化物(Fe₂P、Ni₂P 和 CoP 等)以及第 VI B 族过渡金属磷化物(MoP 和 WP)等两类。在同时进行的 HDS 和加氢脱氮反应中,磷化物的活性按下列顺序递增:Fe₂P < CoP < MoP < WP < Ni₂P, Ni₂P 表现出最佳的性能^[16-17]。笔者在前期工作中研究了氢型 β 沸石(H β)作载体的第 VI B 族 MoP 催化十氢萘的加氢开环性能,发现 MoP/H β 优于 MoS₂/H β 和 NiMoS₂/H β 等 Mo 基硫化物催化剂^[18]。

程序升温还原过渡金属磷酸盐前驱体是制备过渡金属磷化物催化剂最常用的方法^[19-20]。由于磷酸盐中的磷具有最高的价态(+5)且 P—O 键很强,因此磷酸盐还原制备磷化物需要 500℃ 以上的高温^[20]。高温下可能会生成挥发性的磷或 PH₃ 等气态含磷化合物,造成磷的损失^[21]。特别是 Ni₂P 生成后会加速这一过程,因此制备 Ni₂P 需要在磷酸盐前驱体中加入过量的磷^[22]。这些过量的磷严重抑制了 Ni₂P 的加氢精制活性^[23]。以易于还原的含有低价态磷的前驱体(如次磷酸盐^[24]和亚磷酸盐^[25])替代磷酸盐作前驱体,能够降低 Ni₂P 的制备温度和前驱体的 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 。在次磷酸盐和亚磷酸盐前

驱体中,磷氧化态分别为+1 和+3 价,低于磷酸盐中磷的价态(+5),因此比磷酸盐更容易被还原。此外,亚磷酸盐被加热时会发生歧化反应,生成具有很强还原性的 PH₃,既是磷源又是还原剂^[26]。2009 年,Cecilia 等^[25]以亚磷酸二氢镍作前驱体,采用程序升温还原的方法在 375℃ 较低温度下制备了 MCM-41 负载的 Ni₂P 催化剂,接近亚磷酸盐的歧化温度。笔者发现以 Ni(NO₃)₂ 和 H₃PO₃ 混合物作前驱体,制备 Al₂O₃-B₂O₃ 作载体的 Ni₂P 催化剂时,所需的最低 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 值可以降至 0.7^[27]。在此基础上,本研究以不同 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 的 Ni(NO₃)₂ 和 H₃PO₃ 混合物作前驱体,制备 Ni₂P/H β 催化剂,采用十氢萘作为模型化合物,研究它们的加氢开环性能,探索前驱体 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 对 Ni₂P 的结构和反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O),分析纯,购自阿拉丁生化科技有限公司;亚磷酸(H₃PO₃),纯度 99%,购自上海迈瑞尔生化科技有限公司;十氢萘,分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;石英砂(40 目~60 目),购自国药集团化学试剂有限公司;H β 沸石 [$n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=25$],由大连化学物理研究所提供;纯 H₂ [H₂ 体积分数 $\varphi(\text{H}_2)=99.999\%$] 和 O₂/Ar 混合气 [O₂ 体积分数 $\varphi(\text{O}_2)=0.5\%$] 均购自飞林气体(天津)有限公司。

1.2 催化剂前驱体的制备

采用分步浸渍法制备负载型 Ni₂P 前驱体。以 $n(\text{P})/n(\text{Ni})=0.7$ 的前驱体为例,首先称取 0.874 3 g 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于 0.7 mL 去离子水中制备浸渍液 A,再称取 0.172 6 g 的 H₃PO₃ 溶于 0.7 mL 去离子水中制备浸渍液 B。先将浸渍液 A 滴加到 1 g 的 H β 载体中,120℃ 下干燥 1 h 后再滴加浸渍液 B,然后在 60℃ 下干燥 24 h 得到催化剂前驱体。以这些前驱体制备的催化剂记作 Ni-P(y)/H β ,其中 y 是前驱体的 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 值,所有催化剂中 Ni 的负载量 $\omega(\text{Ni})$ 均为 15%。

1.3 加氢开环反应

加氢开环反应在内径为 10 mm 的不锈钢固定床反应器中进行。首先将催化剂前驱体成型、破碎并过 40 目~60 目筛。实验前先称取 0.20 g 前驱体与 1.0 g 石英砂混合填满反应管恒温段。在反应开始前通过程序升温还原法对催化剂前驱体进行还

原,具体条件为: H_2 压力 1 MPa, H_2 气流量 150 mL/min,从室温以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C 并保持 3 h,然后将反应管温度降至 310°C ,并将系统总压力提高至 4 MPa 开始加氢开环反应。以纯十氢萘作模型化合物。按式(1)根据催化剂的重量计算停留时间 τ ^[18]。

$$\tau = w_{\text{cat}}/n_{\text{feed}} \quad (1)$$

其中, w_{cat} 为催化剂质量,g; n_{feed} 为通过催化剂床层的气体和液体反应物的总摩尔流量,mol/min。

通过改变液体(0.10 mL/min~0.25 mL/min)和气体的流量来调节停留时间,同时保证氢油体积比不变[$V(H_2):V(\text{油})=1\ 000$]。反应达到稳定后取液体样品离线分析产物组成。采用配备氢火焰离子化检测器的 Thermo Fisher-Trace 1310 型气相色谱仪对原料和产物进行分析,色谱柱为 TG-5MS 毛细柱。采用色谱-质谱联用技术联用技术(Agilent 6120)确定反应产物。

1.4 催化剂表征

在催化剂表征之前,首先将 0.2 g 催化剂前驱体成型、破碎并过 40 目~60 目筛后装入 U 型石英管还原炉中, H_2 压力为 0.1 MPa,流量为 150 mL/min,按 1.3 节所述的升温程序进行还原。待还原完成降至室温后,通入 $\varphi(O_2)=0.5\%$ 的 O_2/Ar 混合气钝化 2 h,流量为 30 mL/min。

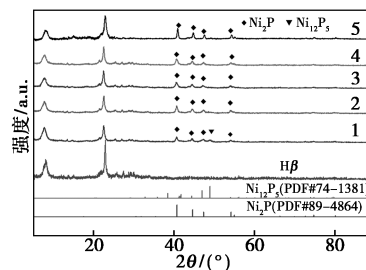
采用 X-射线衍射仪(XRD,Shimadzu XRD-6100)测定催化剂的物相结构,以 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=0.154\ 1\ \text{nm}$) 为辐射源,管电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫描角度为 $5^\circ\text{--}90^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$;采用 X 光电子能谱(XPS,Thermo Fisher K-Alpha)测定催化剂的表面组成,采用污染碳的 $\text{C}\ 1s$ 峰结合能(284.6 eV)对数据进行校正;采用高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM,Hitachi SU8020)分析催化剂的形貌;采用吡啶吸附红外光谱法(Py-IR,Thermo Fisher 6700 FT-IR spectrometer)测定催化剂的酸性质^[18]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 为 $H\beta$ 载体和 $\text{Ni-P}(y)/H\beta$ 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可见,在载体和催化剂的 XRD 谱图中 2θ 位于 7.6° 和 22.4° 归属于 $H\beta$ 沸石的特征衍射峰^[28-29]。除此之外,在 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 大于 0.7 的 $\text{Ni-P}(y)/H\beta$ 催化剂的 XRD 谱图中,仅观察到归属于 Ni_2P 的特征衍射峰。其中, 2θ 位于 40.5° 、 44.2° 、 46.8° 、 54.0° 的主要衍射峰分别对应 Ni_2P 的

(1 0 1)、(1 1 1)、(2 0 1)和(2 1 0)晶面。但是当 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 低于 0.7 时,在 $\text{Ni-P}(0.6)/H\beta$ 催化剂的 XRD 谱图中还出现了 2θ 位于 48.8° 处归属于 Ni_{12}P_5 的衍射峰^[30-31]。以上结果表明,以硝酸镍和亚磷酸混合物作前驱体,采用程序升温还原方法制得了 $H\beta$ 作载体的 Ni_2P 催化剂,并且制备 Ni_2P 所需的前驱体 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 最小值在 0.6~0.7 之间,接近 Ni_2P 的化学计量 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 值(0.5)。



1— $\text{Ni-P}(0.6)/H\beta$; 2— $\text{Ni-P}(0.7)/H\beta$; 3— $\text{Ni-P}(0.8)/H\beta$;
4— $\text{Ni-P}(0.9)/H\beta$; 5— $\text{Ni-P}(1.0)/H\beta$

图 1 $H\beta$ 载体和 $\text{Ni-P}(y)/H\beta$ 催化剂的 XRD 谱图

$\text{Ni-P}(0.9)/H\beta$ 催化剂中 Ni 和 P 元素的扫描电子显微镜-能谱元素映射分析示于图 2。Ni 和 P 元素连续并且均匀地分布于催化剂中,其空间分布高度重合,表明还原后的催化剂表面上 Ni 与 P 元素在 $H\beta$ 载体中呈均匀相态分布,没有出现 Ni 或 P 的局部富集现象。说明采用分步等体积浸渍法可实现活性组分的均匀分散。

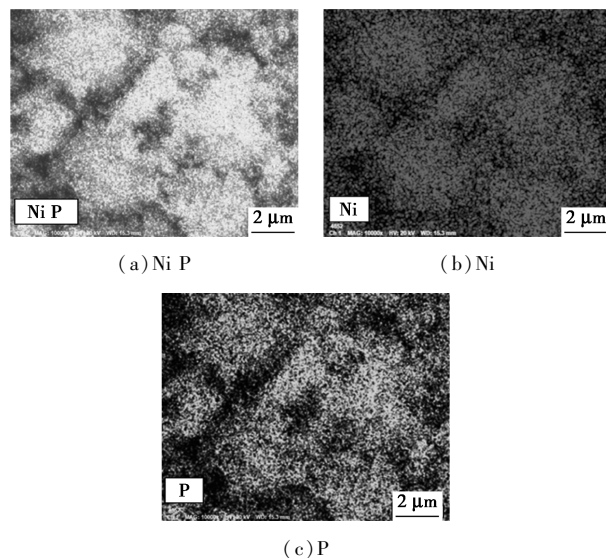
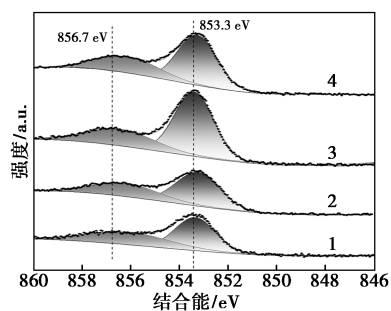


图 2 $\text{Ni-P}(0.9)/H\beta$ 催化剂的扫描电子显微镜-能谱元素映射分析

采用 XPS 对 $\text{Ni-P}(y)/H\beta$ 催化剂进行了表面分析。图 3 为 $\text{Ni-P}(y)/H\beta$ 催化剂在 $\text{Ni}\ 2p_{3/2}$ 结合

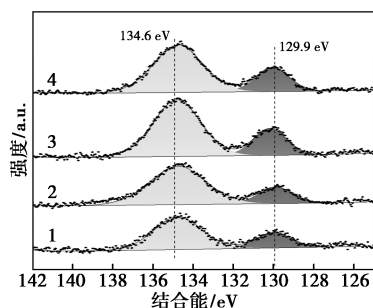
能范围的 XPS 谱图,它们由 1 个结合能在 853 eV 左右的主峰和 1 个结合能位于 857 eV 左右的肩峰构成,分峰后得到了结合能为 853.3 eV 和 856.7 eV 的 2 个峰。其中,结合能在 853.3 eV 处的峰可归属于 Ni₂P 相中还原态的 Ni^{δ+} (0<δ<2) 物种^[32]。Ni₂P 是 Ni 和 P 形成的共价化合物,二者价态接近元素态^[33]。由于 P 的电负性较大,Ni₂P 中电子密度偏向 P,使得 Ni 原子带少量正电荷,而磷则带少量的负电荷(P^{δ-},其中 0<δ<1)^[33]。结合能 856.7 eV 处的峰则可归属为氧化态的 Ni²⁺ 物种^[34]。



1—Ni-P(0.7)/Hβ;2—Ni-P(0.8)/Hβ;3—Ni-P(0.9)/Hβ;
4—Ni-P(1.0)/Hβ

图3 Ni-P(y)/Hβ 催化剂在 Ni 2p_{3/2} 结合能范围的 XPS 谱图

Ni-P(y)/Hβ 催化剂在 P 2p 结合能范围的 XPS 谱图示于图 4。在这些谱图中可以观察到结合能位于 129.9 eV 和 134.6 eV 处两个峰,分别归属为 Ni₂P 相中与 Ni 键合的 P^{δ-} 物种和表面 PO₄³⁻ 物种^[35]。氧化态的 Ni²⁺ 和 PO₄³⁻ 物种可能是未被还原的磷酸盐或 Ni-P(y)/Hβ 催化剂在钝化过程以及之后暴露在空气中形成的。Ni₂P 对空气和水敏感,暴露于空气中会发生剧烈的氧化反应,因此在制备后需要钝化形成一层氧化物的保护层才能移出反应器^[20]。



1—Ni-P(0.7)/Hβ;2—Ni-P(0.8)/Hβ;3—Ni-P(0.9)/Hβ;
4—Ni-P(1.0)/Hβ

图4 Ni-P(y)/Hβ 催化剂在 P 2p 结合能范围的 XPS 谱图

根据分峰拟合分析计算了各催化剂 Ni^{δ+} 和 P^{δ-}

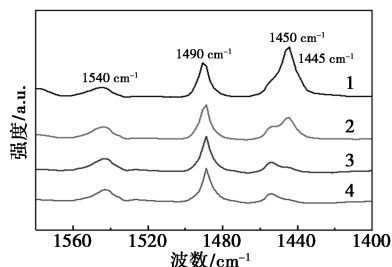
物种在总的 Ni 和 P 物种中所占摩尔比,结果列于表 1。各催化剂表面 n(P)/n(Ni) 均大于前驱体,说明催化剂表面富磷。但各催化剂的表面 n(P)/n(Ni) 相差不大,都在 1.2~1.3 左右,说明硝酸镍和亚磷酸混合物前驱体中 n(P)/n(Ni) 对 Ni₂P 表面组成影响不大。换句话说,前驱体中过量的磷可能不会影响到 Ni₂P 表面组成。在 Ni-P(y)/Hβ 催化剂中, Ni₂P 相中 Ni^{δ+} 物种含量随前驱体 n(P)/n(Ni) 升高而先增加后降低,当 n(P)/n(Ni)=0.9 时含量最高(图 3 和表 1)。Ni₂P 相中 P^{δ-} 物种浓度也随前驱体 n(P)/n(Ni) 升高而升高,当 n(P)/n(Ni) 大于 0.9 时不再变化(图 4 和表 1)。在 Ni-P(y)/Hβ 催化剂中, Ni-P(0.9)/Hβ 催化剂表面 Ni^{δ+} 和 P^{δ-} 物种含量最高,即 Ni₂P 含量最高,说明适当过量的磷有助于 Ni₂P 的形成,前驱体中过低或过高的 P 含量都不利于 Ni₂P 的制备。

表 1 根据 XPS 谱图分峰拟合计算的钝化处理后 Ni-P(y)/Hβ 催化剂表面组成

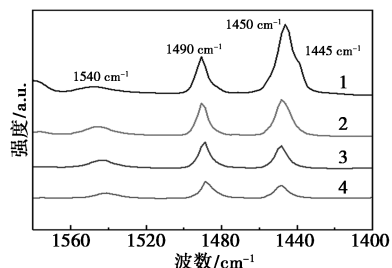
产物组成	n(Ni ^{δ+})/Σn(Ni)	n(P ^{δ-})/Σn(P)	n(P)/n(Ni)
Ni-P(1.0)	0.50	0.25	1.2
Ni-P(0.9)	0.56	0.25	1.3
Ni-P(0.8)	0.54	0.20	1.3
Ni-P(0.7)	0.51	0.19	1.2

图 5 是 Hβ 分子筛和 Ni-P(y)/Hβ 催化剂的 Py-IR 谱图。在 Hβ 的 Py-IR 谱图中,波数为 1 445 cm⁻¹ 的吸收带可以归属为通过羟基以氢键形式吸附在 Hβ 沸石载体上吡啶(H 吸收带),波数在 1 540 cm⁻¹ 和 1 450 cm⁻¹ 处的吸收带分别对应 Brönsted 酸(B 吸收带)和 Lewis 酸(L 吸收带)中心,波数在 1 490 cm⁻¹ 处的吸收带则与 Brönsted 酸和 Lewis 酸都有关(B+L 吸收带)^[36]。吡啶与 Hβ 沸石之间的氢键吸附较弱,随着温度的升高,H 吸收带强度显著降低直至消失。由 Hβ 的 Py-IR 谱图中各吸收谱带强度随温度的变化可见,低温下很大一部分的吡啶通过氢键吸附在 Hβ 上,而高温下 B 吸收带强度略高于 L 吸收带。说明在 Hβ 的强酸中心中, Brönsted 酸量略高于 Lewis 酸量。在 Ni-P(y)/Hβ 催化剂的 Py-IR 谱图中,H 吸收带强度显著降低,说明负载 Ni₂P 后抑制了吡啶在 Hβ 表面的氢键吸附。在较高温度(250℃ 和 350℃)下, Ni-P(y)/Hβ 催化剂 Py-IR 谱图中 L 吸收带强度高于 B 吸收带,说明 Ni-P(y)/Hβ 催化剂强酸中心以 Lewis 酸为主。即负载 Ni₂P 后提高了催化剂中 Lewis 酸的相对含量。比较高温下 Ni-P(y)/Hβ 催化剂 B 吸收

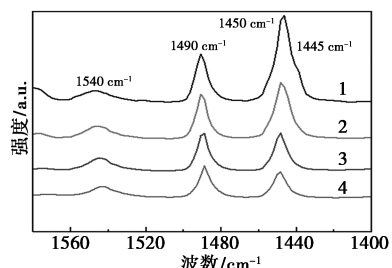
带和 L 吸收带强度可以发现, Ni-P(0.9)/H β 催化剂强酸中心中有较为均衡的 Brønsted 酸和 Lewis 酸分布。在 Ni-P(0.7)/H β 和 Ni-P(0.8)/H β 催化剂的强酸中心中, Lewis 酸含量较高。而在 Ni-P(1.0)/H β 催化剂中, 总的强酸中心含量较低。



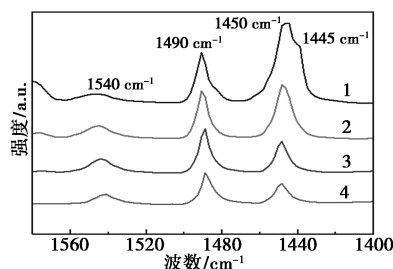
(a) H β



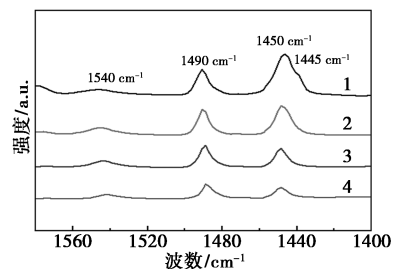
(b) Ni-P(0.7)/H β



(c) Ni-P(0.8)/H β



(d) Ni-P(0.9)/H β



(e) Ni-P(1.0)/H β

1—50°C ; 2—150°C ; 3—250°C ; 4—350°C

图 5 H β 载体和 Ni-P(y)/H β 催化剂的吡啶吸附红外谱图

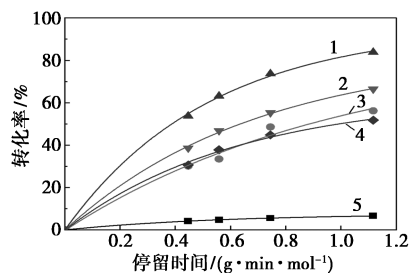
2.2 十氢萘加氢开环反应

十氢萘在 H β 载体和 Ni₂P/H β 催化剂上进行加氢开环反应的液相产物名称及结构式列于表 2。这些产物可以分为 4 类: C₁-八氢茛是缩环产物; C₄-环己烯、C₄-环己烷和 C₅-环戊烷等总碳数为 10 的烃类为选择性加氢开环产物, 即不损失碳数的前提下开环; C₁₋₃-环己烷、C₁₋₃-环戊烷、C₅₊-链烷烃是加氢裂化产物; C₂-茛满则为脱氢产物, 其摩尔分数非常低, 说明脱氢反应在本研究条件下非常慢, 因此不做深入讨论。

表 2 十氢萘加氢开环反应主要液相产物

产物	选择性开环		裂化产物		缩环产物	脱氢产物	
结构							
名称	C ₄ -环己烯	C ₄ -环己烷	C ₅ -环戊烷	C ₁₋₃ -环己烷	C ₅₊ 链烷烃	C ₁ -八氢茛	C ₂ -茛满

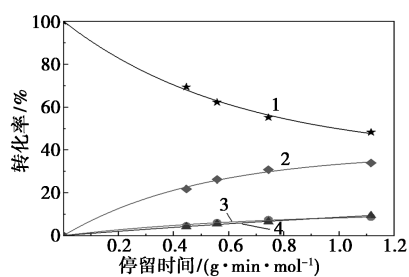
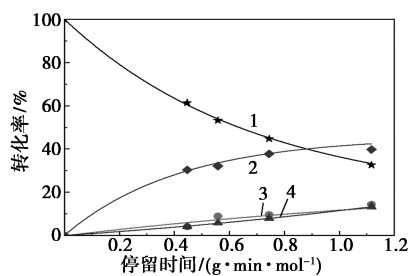
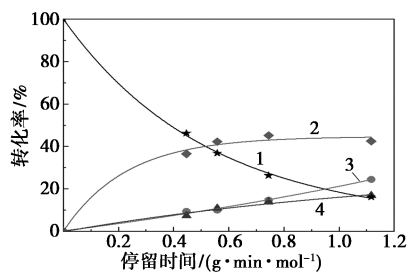
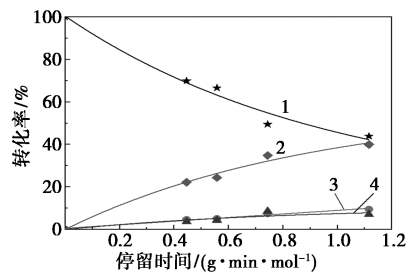
图 6 示出了十氢萘在 H β 载体和 Ni-P(y)/H β 催化剂上进行加氢开环反应时转化率随停留时间的变化关系。H β 载体的活性很低, 在最长停留时间 (1.1 g·min/mol) 条件下, H β 上十氢萘转化率仅为 6.6%。Ni-P(y)/H β 双功能催化剂则表现出较高的活性, 十氢萘转化率随催化剂 n(P)/n(Ni) 增加而先增加后降低, 最佳 n(P)/n(Ni) = 0.9。当 τ = 1.1 g·min/mol 时, Ni-P(0.9)/H β 催化剂上十氢萘转化率达到 83.9%, 高于相同条件下 MoP/H β 、MoS₂/H β 和 NiMoS₂/H β 等 Mo 基催化剂上十氢萘转化率^[18]。



1—Ni-P(0.9)/H β ; 2—Ni-P(0.8)/H β ; 3—Ni-P(1.0)/H β ; 4—Ni-P(0.7)/H β ; 5—H β

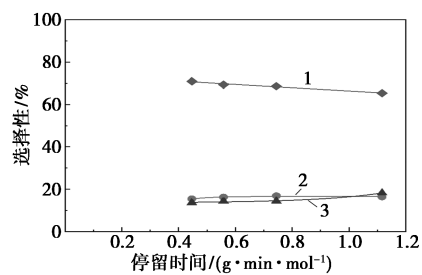
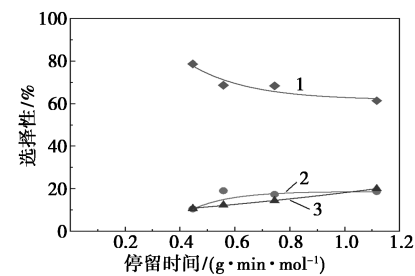
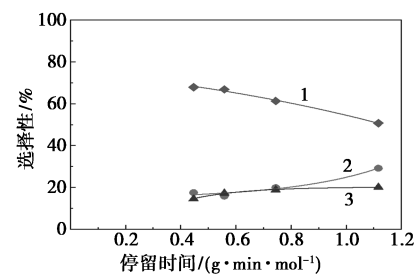
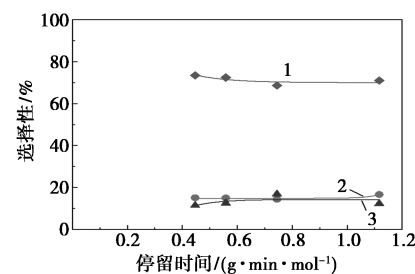
图 6 在 H β 和 Ni-P(y)/H β 催化剂上十氢萘转化率随停留时间的变化

图7和图8分别为十氢萘 Ni-P(y)/H β 系列催化剂上进行加氢开环反应时反应物、产物摩尔分数、及产物选择性随停留时间的变化关系。由于在 H β 沸石上十氢萘转化率非常低,未示出相关产物摩尔分数和选择性随停留时间变化。在 H β 载体和所有催化剂上缩环产物是主要反应产物,其选择性大于50%。就环烷烃而言,六元环的环内应力约为4.18 kJ/mol,远小于五元环(25.1~29.3 kJ/mol)^[37]。因此,六元环结构更加稳定,其开环反应速率比五元环慢1~2个数量级^[7,38-39]。故十氢萘进行加氢开环反应时,要先经过缩环再开环。

(a) Ni-P(0.7)/H β (b) Ni-P(0.8)/H β (c) Ni-P(0.9)/H β (d) Ni-P(1.0)/H β

1—十氢萘;2—缩环产物;3—选择性开环产物;4—裂化产物

图7 在 Ni-P(y)/H β 催化剂上十氢萘加氢开环反应产物组成随停留时间的变化

(a) Ni-P(0.7)/H β (b) Ni-P(0.8)/H β (c) Ni-P(0.9)/H β (d) Ni-P(1.0)/H β

1—缩环产物;2—选择性开环产物;3—裂化产物

图8 在 Ni-P(y)/H β 催化剂上十氢萘加氢开环反应产物选择性随停留时间的变化

由图8可以看出,缩环反应产物选择性随停留时间增加而降低,但裂化和开环产物的选择性则随停留时间的延长而增加,进一步说明缩环产物为反应中间体。Ni-P(y)/H β 催化剂上较低的开环和裂化反应产物摩尔分数和选择性说明这两个反应比缩环反应慢很多。与十氢萘转化率类似(图6),Ni-P(y)/H β 催化剂上选择性开环和裂化产物摩尔分数随前驱体中 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 增加而先增加后减小, $n(\text{P})/n(\text{Ni}) = 0.9$ 时选择性达到最大(图7)。在 H β 载体以及 Ni-P(0.7)/H β 、Ni-P(0.8)/H β 和

Ni-P(1.0)/H β 催化剂上,选择性开环产物与裂化产物的摩尔分数和选择性相当(图 7 和图 8)。而在 Ni-P(0.9)/H β 催化剂上,在较长停留时间条件下($\tau > 0.7 \text{ g} \cdot \text{min}/\text{mol}$)选择性开环产物摩尔分数和选择性都高于裂化产物(图 7 和图 8)。总的说来, Ni-P(0.9)/H β 催化剂在十氢萘的加氢开环反应中不仅表现出很高的活性,而且具有较佳的产物分布,是潜在的、良好的加氢开环催化剂。这也说明对于 H β 负载的 Ni₂P 催化剂,适当过量的磷有助于提高其加氢开环性能。

双功能加氢开环催化剂中酸中心和金属中心都能够催化十氢萘的开环反应,但遵循不同的反应机理。在酸中心上,环烷烃的开环反应主要通过质子转移脱氢等反应生成碳正离子,再通过缩环和 β -消除等反应开环^[7,38-40]。除了开环反应外,酸中心上还会发生裂化和异构化等副反应。由于环外的烷基取代基 C—C 键 β -消除断裂速率比环内的 C—C 键 β -消除开环反应速率高 2~3 个数量级,因此酸中心上开环产物收率较低^[7,38]。环烷烃在金属中心上主要通过氢解反应开环^[38]。十氢萘在 H β 载体、Ni-P(0.7)/H β 、Ni-P(0.8)/H β 、Ni-P(1.0)/H β 上产物选择性相似,开环产物选择性较低,与裂化产物选择性相当。说明在这些催化剂上十氢萘开环反应主要由酸中心催化。Ni₂P 的作用则是活化氢以及催化加脱氢反应,缓解催化剂的失活,与硫化物作用类似^[9]。在 Ni-P(0.9)/H β 催化剂上较高的选择性开环产物摩尔分数和选择性则表明十氢萘在 Ni₂P 活性相上的开环反应不能忽略。即 Ni₂P 发挥了金属的作用,催化了十氢萘的开环。结合 XPS 表征结果(图 3、图 4 和表 1),这可能与 Ni-P(0.9)/H β 中最高的表面 Ni₂P 含量有关。此外, Ni-P(0.9)/H β 上 Brønsted 酸和 Lewis 酸分布较为均衡,可能是其表现出较佳反应性能的另一重要原因^[7,39-41]。

3 结论

(1) 以硝酸镍和亚磷酸混合物作前驱体,通过程序升温还原法制备了 H β 作载体的 Ni₂P 催化剂。制备纯相 Ni₂P 所需混合物前驱体中最低的 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 值在 0.6~0.7 之间,接近 Ni₂P 中磷镍化学计量比(0.5)。

(2) Ni 和 P 均匀地分布在 Ni-P(y)/H β 催化剂中。Ni-P(y)/H β 催化剂中 Ni₂P 表面富磷,并且前驱体 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 基本不会影响 Ni₂P 相表面 $n(\text{P})/n(\text{Ni})$ 。Ni-P(0.9)/H β 催化剂表面 Ni₂P 含

量最高,表明适当过量的 P 有利于 Ni₂P 的生成。

(3) H β 沸石载体强酸中心中 Brønsted 酸量与 Lewis 酸量相当, Brønsted 酸量略高。H β 负载 Ni₂P 后,抑制了吡啶的氢键吸附,提高了 Lewis 酸的相对含量。Ni-P(0.9)/H β 催化剂强酸中心中 Brønsted 酸与 Lewis 酸分布较为均衡。

(4) 在十氢萘加氢开环反应中, Ni-P(0.9)/H β 催化剂表现出最高的活性和最佳的产物分布,是潜在的良好的加氢开环催化剂,这也说明前驱体中适当过量的 P 能够提高 Ni-P(y)/H β 催化剂的加氢开环性能。十氢萘在 H β 、Ni-P(0.7)/H β 、Ni-P(0.8)/H β 和 Ni-P(1.0)/H β 上加氢开环反应产物分布类似,说明这些反应主要由酸中心催化。而在 Ni-P(0.9)/H β 上,开环产物摩尔分数和选择性高于裂化产物。表明除酸中心外, Ni₂P 也催化了十氢萘的加氢开环反应。Ni-P(0.9)/H β 催化剂良好的加氢开环性能可能与其最高的表面 Ni₂P 含量以及均衡的强酸中心分布有关。

参考文献

- [1] Mojiri A, Zhou J L, Ohashi A, *et al.* Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133971.
- [2] Fu J, Fang T, Gao Y, *et al.* Emission characteristic, spatial distribution, and health risk of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs, and OPAHs) from light-duty gasoline and diesel vehicles based on on-road measurements [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 941: 173390.
- [3] De Souza C V, Corrêa S M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil [J]. *Fuel*, 2016, 185: 925-931.
- [4] Starley G P, Overmoe B J, Pershing D W, *et al.* Influence of fuel composition on nitric oxide formation in mass-burning stokers [J]. *Fuel*, 1986, 65(8): 1047-1050.
- [5] Rabl S, Haas A, Santi D, *et al.* Ring opening of cis-decalin on bifunctional Ir/- and Pt/La-X zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 400(1/2): 131-141.
- [6] Li W, Wang Z, Zhang M, *et al.* Novel Ni₂Mo₃N/zeolite catalysts used for aromatics hydrogenation as well as polycyclic hydrocarbon ring opening [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(10): 656-660.
- [7] Arribas M A, Corma A, Díaz-Cabañas M J, *et al.* Hydrogenation and ring opening of tetralin over bifunctional catalysts based on the new ITQ-21 zeolite [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 273(1/2): 277-286.
- [8] Corma A, González-Alfaro V, Orchillés A V. Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 200(1): 34-44.

- [9] Di Felice L, Catherin N, Piccolo L, *et al.* Decalin ring opening over NiWS/SiO₂-Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂S [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 512: 43-51.
- [10] Catherin N, Blanco E, Laurenti D, *et al.* Transition metal sulfides on zeolite catalysts for selective ring opening [J]. *Catalysis Today*, 2021, 377: 187-195.
- [11] Ferraz S G A, Santos B M, Zotin F M Z, *et al.* Influence of support acidity of NiMo sulfide catalysts for hydrogenation and hydrocracking of tetralin and its reaction intermediates [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(10): 2646-2656.
- [12] Wang L, Shen B, Fang F, *et al.* Upgrading of light cycle oil via coupled hydrogenation and ring-opening over NiW/Al₂O₃-USY catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2010, 158(3/4): 343-347.
- [13] Wu Z, Sun F, Wu W, *et al.* On the surface sites of MoP/SiO₂ catalyst under sulfiding conditions: IR spectroscopy and catalytic reactivity studies [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 41-52.
- [14] Nelson A E, Sun M, Junaid A S M. On the structure and composition of the phosphosulfide overlayer on Ni₂P at hydrotreating conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 241(1): 180-188.
- [15] Oyama S T, Wang X, Lee Y K, *et al.* Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(1): 207-217.
- [16] Wang X, Clark P, Oyama S T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of several iron group transition metal phosphides [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 208(2): 321-331.
- [17] Clark P, Wang X, Oyama S T. Characterization of silica-supported molybdenum and tungsten phosphide hydroprocessing catalysts by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 207(2): 256-265.
- [18] 李微, 李翔, 彭冲, 等. H β 负载 Mo 基磷化物和硫化物加氢开环催化性能 [J]. *石油学报 (石油加工)*, 2024, 40(5): 1194-1202.
- [19] Li W, Dhandapani B, Oyama S T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation [J]. *Chemistry Letters*, 1998, 27(3): 207-208.
- [20] Prins R, Bussell M E. Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity [J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142: 1413-1436.
- [21] Huang Z P, Chen Z, Chen Z Z, *et al.* Ni₁₂P₅ nanoparticles as an efficient catalyst for hydrogen generation via electrolysis and photoelectrolysis [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8121-8129.
- [22] Sheng Q, Li X, Prins R, *et al.* Understanding the reduction of transition-metal phosphates to transition-metal phosphides by combining temperature-programmed reduction and infrared spectroscopy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(20): 11180-11183.
- [23] 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.
- [24] Guan Q, Li W, Zhang M, *et al.* Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from the thermal decomposition of hypophosphites [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263(1): 1-3.
- [25] Cecilia J, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, *et al.* A novel method for preparing an active nickel phosphide catalyst for HDS of dibenzothiophene [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263(1): 4-15.
- [26] 肖晶, 谢毓翔, 韩立彪. 亚磷酸作为还原剂参与的有机反应研究进展 [J]. *有机化学*, 2024, 44(12): 3702-3712.
- [27] Chu S, Li X, Prins R, *et al.* Preparation of ultrasmall Ni₂P nanoparticles with low P/Ni ratios supported on SiO₂ and an Al₂O₃-B₂O₃ mixed oxide for dibenzothiophene hydrodesulfurization [J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 420: 110-122.
- [28] Wang Y, Ding G, Yang X, *et al.* Selectively convert fructose to furfural or hydroxymethylfurfural on Beta zeolite: The manipulation of solvent effects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 235: 150-157.
- [29] 邢淑建, 程志林, 于海斌, 等. 纳米丝光沸石分子筛的合成及表征 [J]. *分子催化*, 2008, (2): 111-116.
- [30] Shahroudi A, Esfandiari M, Habibzadeh S. Nickel sulfide and phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: Challenges and future perspectives [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(45): 29440-29468.
- [31] Costa D C, Soldati A L, Pecchi G, *et al.* Preparation and characterization of a supported system of Ni₂P/Ni₁₂P₅ nanoparticles and their use as the active phase in chemoselective hydrogenation of acetophenone [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(21): 215702.
- [32] 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.
- [33] Yun G, Guan Q, Li W. The synthesis and mechanistic studies of a highly active nickel phosphide catalyst for naphthalene hydrodearomatization [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(14): 8677-8687.
- [34] Dong H, Zhang L, Fang Z, *et al.* Acidic hierarchical zeolite ZSM-5 supported Ru catalyst with high activity and selectivity in the seleno-functionalization of alkenes [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(36): 22008-22016.
- [35] 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.
- [36] Geng Y, Lang M, Li G, *et al.* Hydrodeoxygenation of vanillin over Ni₂P/zeolite catalysts: Role of surface acid density [J]. *Catalysis Letters*, 2023, 153(3): 911-920.
- [37] 孙堂旭, 王庆法, 张香文. 十氢萘选择性加氢开环反应的研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2012, 29(6): 62-68.
- [38] McVicker G B, Daage M, Touvelle M S, *et al.* Selective ring opening of naphthenic molecules [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(1): 137-148.
- [39] Cerqueira H S, Mihindou-Koumba P C, Magnoux P, *et al.* Methylcyclohexane transformation over HFAU, HBEA, and HMFI zeolites: I. Reaction scheme and mechanisms [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(4): 1032-1041.
- [40] Moraes R, Thomas K, Thomas S, *et al.* Ring opening of decalin and methylcyclohexane over alumina-based monofunctional WO₃/Al₂O₃ and Ir/Al₂O₃ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 286: 62-77.
- [41] Kubička D, Kumar N, Mäki-Arvela P, *et al.* Ring opening of decalin over zeolites: I. Activity and selectivity of proton-form zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 65-79. ■