

# 氢等离子体法还原 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ 制备高活性 $\text{Ni}_2\text{P}$ 加氢脱硫催化剂

王伟<sup>1,3</sup>, 王安杰<sup>1,2</sup>, 李翔<sup>1,2</sup>, 崔艳宏<sup>3</sup>, 仝伟<sup>3</sup>

(1. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012; 2. 辽宁省省级高校石油化工技术与装备重点实验室, 辽宁大连 116012; 3. 银川能源学院, 宁夏银川 750105)

**摘要:**以次磷酸钠和氯化镍为原料, 采用氢等离子体还原法 (PR) 制备了高活性加氢脱硫 (HDS)  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂, 以质量分数为 0.8% 的二苯并噻吩 (DBT)/十氢萘溶液为模型化合物, 考察了催化剂的加氢脱硫反应性能, 并用 X 射线衍射 (XRD) 对催化剂晶相进行表征。新制备的催化剂在移入固定床反应器之前用 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  钝化, 以保护其结构不被破坏。实验证明, PR 还原法制备的  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂的加氢脱硫活性高于程序升温还原 (TPR) 法制备的  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR 催化剂。XRD 表征结果表明,  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 的粒度较小, 活性中心较多, 导致其高活性增加。在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂上, DBT 主要通过直接脱硫 (DDS) 路径脱硫。

**关键词:** 氢等离子体;  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ;  $\text{Ni}_2\text{P}$ ; 二苯并噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0080-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.10.020

## Preparation of highly active $\text{Ni}_2\text{P}$ hydrodesulfurization catalysts by reduction of $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ with hydrogen plasma

WANG Wei<sup>1,3</sup>, WANG An-jie<sup>1,2</sup>, LI Xiang<sup>1,2</sup>, CUI Yan-hong<sup>3</sup>, QI Wei<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Liaoning Key Laboratory of Petrochemical Technology and Experiment, Dalian 116012, China;

3. Yinchuan Energy Institute, Yinchuan 750105, China)

**Abstract:**  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR highly active hydrodesulfurization (HDS) catalyst is prepared by the hydrogen plasma reduction method (PR), in which the precursors containing  $\text{NiCl}_2$  and  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  are directly converted to the active phosphide phase. The HDS performances of the prepared catalysts are studied using a model fuel containing 0.8 wt. % of dibenzothiophene in decalin. The morphologies of the catalysts are characterized by XRD. A mixture of 10%  $\text{H}_2\text{S}$  in Ar is used to passivate the freshly synthesized  $\text{Ni}_2\text{P}$  to protect their crystal structures before entering fixed bed reactor. Experimental results show that catalytic performances of  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR prepared by the hydrogen plasma reduction (PR) method are higher for hydrodesulfurization than that of  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR. XRD characterization results reveal that smaller particle size and more active centers of  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR catalyst is contributed to its improved catalytic performance. Over the  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR catalyst, DBT is mainly removed through DDS desulfurization.

**Key words:** hydrogen plasma;  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ;  $\text{Ni}_2\text{P}$ ; dibenzothiophene; hydrodesulfurization

近年来,我国针对气、煤、柴油等轻质油品中硫质量分数的限制越来越严格,面临 2017 年车用汽、柴油国 V 标准的强制执行,各炼厂都在积极致力于脱硫技术和加氢精制催化剂的研究。Oyama<sup>[1-5]</sup>、Prins<sup>[6-7]</sup>和 Bussell<sup>[8]</sup>等对过渡金属磷化物催化剂的制备、结构、催化反应机理等进行了系统研究。研究表明,  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂具有优越的加氢脱硫性能和抗硫性能<sup>[9-10]</sup>, 具有相当大的发展潜力。

目前文献中报道的传统制备  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂的方法还是用硝酸镍和磷酸氢二铵按照程序升温还原 (TPR) 法制备, 但是 P—O 键断裂需要的温度较高 (高于 600℃)。采用等离子体 (PR) 法还原  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  前体制备  $\text{Ni}_2\text{P}$ , 可以降低能耗, 节省时间, 无 P 的损失, 不造成环境污染, 是一种温和的制备方法。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸氢二铵 ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )、十氢萘、六水合氯化镍 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、次磷酸钠 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 均为分析纯; DBT 由联苯 (BP) 和硫按文献 [11] 合成; 石英砂, 20 ~ 40 目, 天津石英钟厂霸州化工分厂生产;  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  (10%)、 $\text{H}_2$  (99.99%), 大连光明化工研究所生产。

### 1.2 体相 $\text{Ni}_2\text{P}$ 催化剂的制备

前体制备: 称取 9.7 g  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.43 g  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分别溶于去离子水中, 搅拌至完全溶解, 在超声中振荡 10 min 后慢慢烘干, 并置于 80℃ 干燥 8 h, 得到黄色固体物质, 催化剂前体记为

收稿日期: 2016-04-06

基金项目: 国家自然科学基金 (20773020, 20973030, 21073022, 21173033); 宁夏自然科学基金 (NZ15284); 宁夏高校优秀青年培育基金资助项目 (NGY2015209)

作者简介: 王伟 (1974-), 男, 博士, 副教授, 主要从事加氢脱硫催化剂的研究, wangwei0928153@163.com。

$\text{Ni}_2\text{P-NC-1}$ ;称取 11.01 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.5 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  分别溶于去离子水中,然后用浓硝酸调节溶液 pH 至 2~3,得到澄清的绿色溶液。继续加热搅拌蒸发掉水以得到绿色固体物质,在  $120^\circ\text{C}$  干燥 12 h 烘干水分,  $500^\circ\text{C}$  焙烧 3 h 后,记为  $\text{Ni}_2\text{P-C}$ 。将上述 2 种催化剂前体研磨,压片,粉碎,筛选,得 20~40 目颗粒。

根据文献[12]中所述的方法,取一定量的  $\text{Ni}_2\text{P-NC-1}$  催化剂前体,放入氢等离子体装置的反应管还原催化剂前体,调变输入电压为 40~70 V,  $\text{H}_2$  速率为 150 mL/min,还原时间为 2 h。避免新生催化剂的晶面结构受损,还原结束后用 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$  室温钝化 2 h<sup>[13]</sup>,记为  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$ 。取  $\text{Ni}_2\text{P-C}$  前体按照 TPR 法还原,催化剂记为  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$ 。

### 1.3 X 射线衍射(XRD)

采用 Rigaku D/Max 2400 型 X 射线衍射(XRD)仪对  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂的晶相进行表征,  $\text{CuK}\alpha$  辐射源, Ni 滤波,管电压为 40 kV,电流为 100 mA。

### 1.4 HDS 反应活性评价

DBT 加氢脱硫反应有直接脱硫(DDS)和预加氢脱硫(HYD) 2 条路径, DDS 路径生成联苯(BP), 而 HYD 路径产物为四氢化(THDBT)、六氢化(HHDBT)和十氢化(DHDBT)的含硫中间体,脱硫后生成苯基环己烷(CHB)和联环己烷(BCH)。有 DBT 的存在, BP 不能转化为 CHB, 通常用 BP 的选择性来衡量 DDS 路径的选择性。

HDS 反应在固定床反应器中进行,催化剂填装在内径为 8 mm 的不锈钢中,反应条件:总压为 4.0 MPa,液时空速(LHSV)为  $28 \text{ h}^{-1}$ ,氢/油体积比为 750,反应温度为  $300 \sim 360^\circ\text{C}$ 。HDS 的反应原料为质量分数为 0.8% 的 DBT/十氢萘溶液。采用 HP-6890<sup>+</sup> 型气相色谱仪测定原料和反应产物的组成。色谱柱为 Agilent 公司 HP-5 型毛细柱,固定相为 5% 二苯基-95% 二甲基聚硅氧烷。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

体相  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,采用 PR 法和 TPR 法还原后的催化剂都出现了  $\text{Ni}_2\text{P}$  的特征衍射峰,说明 2 种方法都能够还原得到体相  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂<sup>[16]</sup>。根据 XRD 谱图和 Scherrer 方程,计算了  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$ 、 $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  的催化剂的晶粒尺寸,结果是  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  催化剂的颗粒尺寸(23.6 nm)小于  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂的颗粒尺寸

(30.8 nm)。

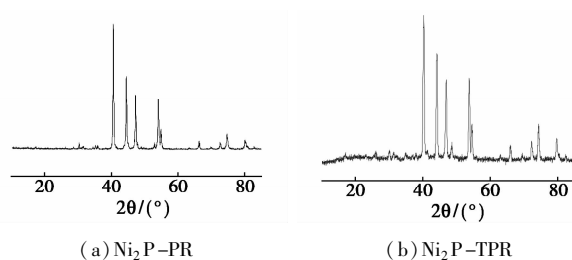


图 1  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂的 XRD 谱图

### 2.2 HDS 反应

DBT 在  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂上进行 HDS 反应时,转化率随反应温度的变化关系如图 2 所示。从图 2 中可以看出,温度低于  $340^\circ\text{C}$ , 2 种催化剂的转化率基本一样,但是温度为  $360^\circ\text{C}$  时,  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  催化剂的转化率为 88%, 而  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂的转化率为 66%, 由此可以看出,  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  催化剂的转化率高于  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂。这是因为  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  催化剂晶粒尺寸小于  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂。

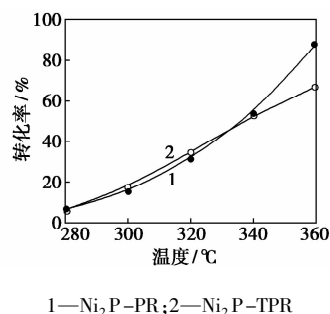


图 2 DBT 在  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂上进行 HDS 反应时转化率随反应温度的变化关系

DBT 在  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂上进行 HDS 反应时选择性随反应温度变化的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出, 2 种催化剂上 BP 都是主要的脱硫产物,但随着反应温度的增加,在  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  催化剂上 BP 的选择性从 58% 增加到 68%, 而在  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂上 BP 的选择性基本不变,维持在

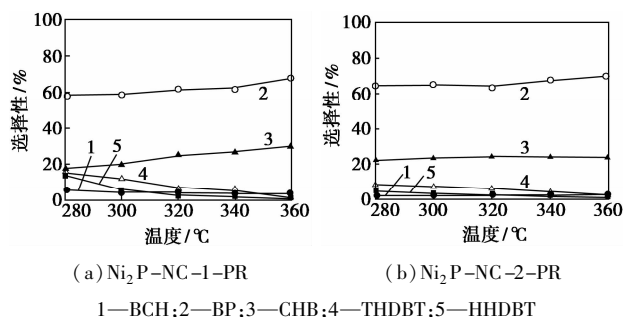
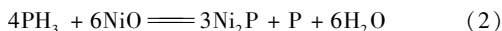
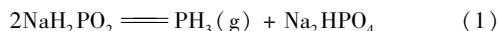


图 3 DBT 在  $\text{Ni}_2\text{P-PR}$  和  $\text{Ni}_2\text{P-TPR}$  催化剂上进行 HDS 反应时选择性随反应温度的变化关系

70%左右;在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂上,随反应温度的增加,CHB 的选择性从 17% 增加到 30%,略有增加,而在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR 催化剂上基本不变,维持在 24% 左右。在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂上,TH-DBT 和 HH-DBT 的选择性逐渐减小,转化为 CHB、BCH 的选择性基本不变;在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR 催化剂上,TH-DBT、HH-DBT 和 BCH 基本不变,选择性维持在 4% 左右。可见在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 和  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR 催化剂上,DBT 主要通过 DDS 路径脱硫为主,而不是 HYD 路径脱硫,相对而言, $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂的加氢性能略高于  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR 催化剂。

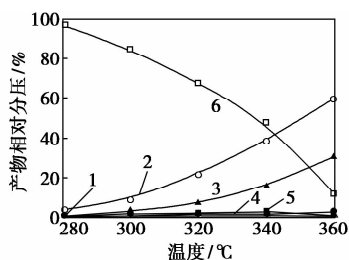
李伟教授等<sup>[14]</sup>用热法还原制备  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂的方程式为:



由于  $\text{PH}_3$  还原  $\text{NiO}$  生成  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,因此需要的温度较低(300℃)。

按照文献[15]所述的 PR 法,以硝酸镍和磷酸氢二铵为原料的免焙烧制备  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂时,条件为(70 V × 0.34 A)。以氯化镍和次磷酸钠为原料制备  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,生成  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ ,PR 法还原  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  为  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,条件为(70 V × 0.21 A)。因此,笔者的 PR 法还原  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂时,也是由于生成的  $\text{PH}_3$  还原成  $\text{NiO}$ ,从而耗能更少。

$\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 上 DBT 进行 HDS 反应时与产物相对分压随反应温度的变化关系如图 4 所示。DBT 在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 上的 HDS 产物中观察到了 DDS 路径产物 BP、CHB、少量的 BCH、HHDBT 和 THDBT。从图 4 可知, $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂 BP 的产率随温度的升高而升高,360℃ 时 BP 的产率最大为 68%,可确定 BP 为第 1 主产物;CHB 在 360℃ 时的产率为 30%,可确定是第 2 主产物。其他物质的产率都在 4% 以下。可见在  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂上,DBT 主要通过 DDS 路径脱硫。



1—BCH;2—BP;3—CHB;4—HHDBT;5—THDBT;6—DBT

图 4 DBT 在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂上进行 HDS 反应时与产物相对分压随反应温度的变化关系

### 3 结论

(1) PR 法和 TPR 法都可以得到  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂, $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂的晶粒尺寸小于  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR 催化剂,这与 PR 法的分散作用和较低反应温度有关。

(2)  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂对 DBT 的 HDS 活性高于  $\text{Ni}_2\text{P}$ -TPR 催化剂,证明采用 PR 法会提高活性物种分散度,进而提高了催化剂的反应活性。

(3) 在  $\text{Ni}_2\text{P}$ -PR 催化剂上,DBT 主要通过 DDS 路径脱硫。

### 参考文献

- [1] Oyama S T, Lee Y-K. The active site of nickel phosphide catalysts for the hydrodesulfurization of 4, 6-DMDBT [J]. *J Catal*, 2008, 258: 393 - 400.
- [2] Clark P, Li W, Oyama S T. Synthesis and activity of a new catalyst for hydroprocessing: Tungsten phosphide [J]. *J Catal*, 2001, 200 (1): 140 - 147.
- [3] 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]. *J Catal*, 2002, 210: 207 - 217.
- [4] Oyama S T, Wang X, Lee Y-K, et al. Active phase of  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$  in hydroprocessing reactions [J]. *J Catal*, 2004, 221: 263 - 273.
- [5] Clark P A, Oyama S T. Alumina-supported molybdenum phosphide hydroprocessing catalysts [J]. *J Catal*, 2003, 218: 78 - 87.
- [6] Zuzaniuk V, Prins R. Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts [J]. *J Catal*, 2003, 219: 85 - 96.
- [7] Jian M, Prins R. Determination of the nature of distinct catalytic sites in hydrodenitrogenation by competitive adsorption [J]. *Catal Lett*, 1998, 50: 9 - 13.
- [8] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts [J]. *J Catal*, 2003, 215: 208 - 219.
- [9] Wu Zili, Sun Fuxia, Wu Weicheng, et al. On the surface sites of  $\text{MoP}/\text{SiO}_2$  catalyst under sulfuring conditions: IR spec-troscopy and catalytic reactivity studies [J]. *J Catal*, 2004, 222 (1): 41 - 52.
- [10] Sun Fuxia, Wu Weicheng, Wu Zili, et al. Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-sup-ported MoP,  $\text{Ni}_2\text{P}$  and Ni—Mo—P Catalyst [J]. *J Catal*, 2004, 228 (2): 298 - 310.
- [11] Qian W H, Ishihara A, Ogawa S, et al. Study of Hydrodesulfurization by the use of 35S-labeled dibenzothiophene 1. hydrodesulfurization mechanism on sulfided  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98 (3): 907 - 911.
- [12] Guan J, Wang Y, Qin M, et al. Synthesis of transition-metal phosphides from oxidic precursors by reduction in hydrogen plasma [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182 (6): 1550 - 1555.
- [13] Duan X, Teng Y, Wang A, et al. Role of sulfur in hydrotreatin catalysis over nickel phosphide [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 261 (2): 232 - 240.
- [14] Qingxin Guan, Wei Li \*. A novel synthetic approach to synthesizing bulk and supported metal phosphides [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271: 413 - 415.
- [15] 王伟,王安杰,李翔,王超,等. 氢等离子体法制备  $\text{Ni}_2\text{P}$  催化剂及加氢脱硫性能 [J]. *化学工程*, 2015, 43 (2): 16 - 19. ■