文章编号：1001-3555(2012)03-0197-07

柠檬酸配合法制备 Ni_2P/SBA-15 催化剂及加氢脱硫性能

关月明[1]，吴平易[2]，兰　玲[2]，高丽丽[1]，季生福[1*]
(1. 北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室，北京 100029；
2. 中国石油石油化工研究院，北京 100195)

摘　要：以介孔分子筛 SBA-15 为载体，Ni 组分采用柠檬酸(CA)配合法，制备了 Ni_2P 质量含量为 25% ~45%、P/Ni 为 0.8、CA/Ni 为 0~1.5 的一系列 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂. 利用 XRD 和 N_2 吸脱附表征了催化剂结构，以二苯并噻吩(DBT)为模型硫合物，对催化剂加氢脱硫(HDS)性能进行了评价，考察了 CA/Ni 比对催化剂结构和反应性能的影响. 结果表明，催化剂仍然保持有介孔结构，催化活性物相为 Ni_2P. 反应温度为 300~340 ℃时，Ni_2P 含量和 CA/Ni 比都对催化剂的性能有一定的影响，反应温度在 360 ℃以上时，Ni_2P 含量和 CA/Ni 比对催化剂性能的影响不明显. Ni_2P 含量为 35%、CA/Ni 比为 1.0 的催化剂具有最好的 HDS 活性，DBT 的转化率可达 98%.

关　键　词：柠檬酸；磷化镍；SBA-15；二苯并噻吩；加氢脱硫
中图分类号：O643.36　　**文献标识码：**A

随着原油中杂质原子含量的不断上升及各国环保法规对于燃料中硫含量的要求日益苛刻，油品深度加氢脱硫引起了人们的广泛关注[1]. 传统的 HDS 催化剂为氧化铝或氧化硅负载的 Co-Mo，Ni-Mo 和 Ni-W 硫化物. 由于原油的密度越来越大，硫含量越来越高，此类催化剂已经无法满足油品深度脱硫的需求，因此需要寻找新型高效的加氢脱硫催化剂. 1998 年，Oyama 报道了一种制备过渡金属磷化物的方法[2]，从此人们开展了对多种过渡金属磷化物的制备和催化性能的研究. 研究表明该类化合物具有类贵金属的性质，在加氢脱硫反应中显示了出色的催化活性和稳定性[3]. Phillips 等[4]发现，在噻吩 HDS 反应中，15% MoP/SiO_2 催化剂的活性是相同金属担载量 MoS_2/SiO_2 催化剂的 4 倍. Oyama 等[5]对铁族过渡金属磷化物的加氢精制性能进行了评价，结果表明 Fe_2P/SiO_2、Ni_2P/SiO_2 和 CoP/SiO_2 催化剂都具有较高的初始活性，尤其是 Ni_2P/SiO_2 的活性是最稳定的，且活性最高. 我们的先前研究发现，将磷化镍负载到介孔分子筛 SBA-15 上得到了较高活性的加氢脱硫催化剂[6].

在催化剂中添加助剂，能明显改善加氢脱硫催化剂的活性及选择性等特征. 传统的 HDS 催化剂助剂为 Ni(Co)-Mo(W)体系[7,8]. 研究表明，在一些催化剂的制备过程中引入有机配位剂，有助于提高催化剂的活性[9]. 如 Hensen 等[10,11]的研究表明，氨基三乙酸(NTA)对不含助剂的钼基催化剂噻吩加氢脱硫活性有促进作用，认为配位的存在使得 MoS_2 片晶堆叠层数增加，减弱了活性相与载体之间的相互作用. 柠檬酸(citric acid, CA)也是常用于制备催化剂的配位剂，特别是在酸性条件下能够与多种金属离子形成稳定的配合物. 柠檬酸配合法这种方法广泛地用于制备高分散的负载型金属催化剂[12]，如钱颖[13]等采用柠檬酸配合法制备的 La-Co-Ce-O 系列复合氧化物，与传统浸渍法相比，柠檬酸配合法制得的样品具有更高的组分分散度和更小的晶粒度. 王林[14]等采用柠檬酸配合-浸渍法制备的 NiO/$LaMnO_3$ 钙钛矿型复合氧化物催化剂，对乙醇水蒸气重整制氢具有高活性、高选择性和良好的稳定性等性能.

在我们先前的负载型磷化镍加氢脱硫催化剂的研究基础上，以介孔分子筛 SBA-15 为载体，磷酸氢二铵为 P 源，Ni 组分采用柠檬酸配合法，制备了一系列不同 Ni_2P 含量的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂，通过对催化剂结构的 XRD 和 BET 的表征和加氢脱硫性能的评价，以及 CA/Ni 比对催化剂结构和反应性能影响的考察，比较全面地研究了柠檬酸配合法

收稿日期：2012-03-27；**修回日期：**2012-04-28.
基金项目：国家重点基础研究发展计划(973 计划，No. 2006CB202503)和中国石油科技创新基金(No. 2010D-5006-0401)资助项目.
作者简介：关月明，女，出生于 1986 年，硕士研究生，工业催化.
* 通讯联系人，E-mail：jisf@mail.buct.edu.cn.

对负载型磷化镍催化剂的结构和加氢脱硫性能的影响，而这方面的研究尚未见相关的报道. 因此，我们期望对全面认识负载型磷化镍催化剂的结构、以及催化剂的加氢脱硫性能提供一些参考.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

介孔分子筛 SBA-15 参照文献[15]的方法合成. 在40 ℃下，将三嵌段表面活性剂 P123（$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$，AR，Aldrich）溶于适量去离子水，向其中加入一定量的 HCl（4 mol · L^{-1}，AR，北京化工厂）、正硅酸乙酯（TEOS，AR，北京化工厂），保持剧烈搅拌22 h，然后将混合液转移到 Teflon 瓶中，在100 ℃的条件下晶化24 h，然后过滤、洗涤、干燥，最后在550 ℃下焙烧6 h除去模板剂，即得到 SBA-15 介孔分子筛粉末.

催化剂前驱体的制备：将一定量的硝酸镍（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，AR，北京化工厂）配制成溶液，与一定浓度的柠檬酸（$C_6H_8O_7$，AR，北京益利精细化学品有限公司）溶液配合，得到绿色透明的、Ni 与柠檬酸的螯合物溶液；然后按磷、镍摩尔比（n_P/n_{Ni}）为0.8的比例，加入适量的磷酸氢二铵（$(NH_4)_2HPO_4$，AR，北京化工厂）溶液，配制出含磷和镍的浸渍液. 然后采用等体积浸渍法，将配制的含磷和镍的浸渍液浸渍于介孔分子筛 SBA-15 载体，室温下干燥12 h，100 ℃干燥3 h，550 ℃空气中焙烧4 h，即得到 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的前驱体.

CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的制备：将制得的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂前驱体粉碎、压片，并筛分出粒径0.90 ~ 0.28 mm的颗粒，然后装入直径为6 mm的石英管中，在60 mL · min^{-1}的高纯 H_2 气流下，采用程序升温还原法，以10 ℃ · min^{-1}的速率从室温升至300 ℃，再以1 ℃ · min^{-1}的速率升温至650 ℃，并维持2 h，然后自然降至室温，即为制得的 xCA-Ni_2P/SBA-15 新鲜催化剂（x 为 CA/Ni 摩尔比）. 其中 P/Ni 摩尔比为0.8，Ni_2P 的质量含量为25% ~45%（Ni_2P 所占介孔分子筛 SBA-15 的比例），CA 与 Ni 的摩尔比为0 ~ 1.5. 以1% O_2/Ar 的混合气体于室温下对催化剂进行钝化2 h，取出后可用于催化剂的结构表征.

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 表征在日本 Rigaku D/MAX 2500VB 2 + /PC 型 X 射线衍射仪，光源采用 Cu Kα 辐射，管电压为40 kV，管电流200 mA，扫描范围：10° ~ 90°. 样品的比表面积和孔径分布在美国 Sorptomatic 1990 型氮气吸脱附仪（ThermoCorp.）上测得，样品在300 ℃下脱气4 h，孔径分布统计采用 BJH 模式.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的加氢脱硫反应在自制的高压微型固定床反应器上进行，反应器为10 mm × 650 mm 的不锈钢管. 将 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂0.5 g 装入反应器中，催化剂两端用石英砂填充以减少死体积. 反应前，催化剂先在500 ℃下，用60 mL · min^{-1}的氢气预还原3 h，然后降至反应温度下，用液体高压泵加入质量分数为1.0%的二苯并噻吩/十氢萘模型含硫化合物原料油溶液，其中，氢/油比（氢气和模型含硫化合物原料油的比值）为400，反应温度为300 ~ 380 ℃，反应压力为3 MPa. 反应后的产物经冷凝收集，每1 h取样一次，在 SP-2100 型气相色谱仪（北京北分瑞利分析仪器公司）上进行分析，色谱柱为毛细柱（HJ. PONA，50 m × 0.20 mm × 0.50 μm），检测器为氢火焰离子化检测器（FID）. 反应产物主要为联苯（BP）和环己基苯（CHB），以 DBT 的转化率作为评价催化剂活性的参数.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的孔结构特征

表1是不同 Ni_2P 含量、不同 CA/Ni 比的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的孔结构参数和 Ni_2P 颗粒大小的结果. 从表中可以看出，当 CA/Ni 比为1时，Ni_2P 含量为25%的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的比表面积为271.4 m^2/g，孔体积为0.40 cm^3/g，孔径为5.84 nm，这与不采用柠檬酸配合法制备的 Ni_2P/SBA-15 催化剂的孔结构参数相差不大[6]. 当随 Ni_2P 含量的增加，CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的比表面积有一定程度的下降，如 Ni_2P 含量为45%的催化剂，比表面积下降为204.9 m^2/g. 但与不采用柠檬酸配合法制备的 Ni_2P/SBA-15 催化剂相比，比表面积下降的幅度要小的多. 如不采用柠檬酸配合法的催化剂，Ni_2P 含量为40%时，比表面积只有165 m^2/g[6]，而采用柠檬酸配合法的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂比表面积为217.2 m^2/g，比表面积大了52 m^2/g. Korányi 等[16]对 Ni_2P/SBA-15 催化剂的研究中发现，活性组分 Ni_2P 晶粒会进入介孔分子筛 SBA-15

的孔道，当 Ni_2P 晶粒较大时会堵塞部分孔道，导致 Ni_2P/SBA-15 催化剂的比表面积大幅度下降. 而采用柠檬酸配合法制备的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂，在 Ni_2P 含量很高时仍然具有较大的比表面积，这可能是由于柠檬酸与 Ni 形成的螯合物能防止大的 Ni_2P 晶粒生成，从而减少了 Ni_2P 晶粒对介孔分子筛 SBA-15 孔道的堵塞，因此 Ni_2P 含量很高时，CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂也具有较大的比表面积. 通过 Scherrer 方程计算得出，CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的 Ni_2P 颗粒比介孔分子筛 SBA-15 的孔道要小一些，因此不会完全堵塞 SBA-15 的孔道. 另外，从表 1 中 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的孔体积和孔径随 Ni_2P 含量的增加变化不大，也说明柠檬酸与 Ni 形成的螯合物能防止大的 Ni_2P 晶粒生成，使 Ni_2P 处于高分散状态，从而对介孔分子筛 SBA-15 的孔体积和孔径影响不大. 从表中还可以看出，CA/Ni 比的变化对 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的比表面积有一些的影响，当 CA/Ni 比较高时比表面积会有所降低，而对孔体积和孔径影响不大.

表 1 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的孔结构参数和粒径

Table 1 Pore structure parameters and particle size of CA-Ni_2P/SBA-15 catalysts *

Nunmber	Ni_2P w(%)	CA/Ni (mol ratio)	A_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)	D_{BJH} (nm)	D_{XRD} (nm)
1	25	1.0	271.4	0.40	5.84	2.45
2	30	1.0	240.8	0.39	5.85	2.54
3	35	1.0	223.7	0.39	5.85	2.76
4	40	1.0	217.2	0.37	5.86	2.99
5	45	1.0	204.9	0.38	5.86	3.62
6	35	0.0	241.6	0.38	5.86	3.09
7	35	0.5	232.3	0.34	5.86	2.54
8	35	1.5	214.9	0.33	5.85	3.31

* A_{BET}: BET surface area; Vp: total pore volume; D_{BJH}: pore diameter; D_{XRD}: particle size

2.2 催化剂的 XRD 结果

图 1 是不同 Ni_2P 含量、不同 CA/Ni 比的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的 XRD 谱图. 由图可见，所有催化剂在 2θ 为 40.6°、44.6°、47.3°、54.2°、74.7° 和 80.2°处均出现了 Ni_2P 的衍射特征峰（PDF card # 65-1989）.

由谱线(1)～(5)可见，随着 Ni_2P 的含量由 25% 增加到 45%，Ni_2P 的特征峰强度也随之增强，当 Ni_2P 含量为 45% 时，特征峰的强度明显增大. 与此同时，对比谱线(6)～(8)，可见随着柠檬酸含量的增加，Ni_2P 的特征峰强度有明显增强，说明增加 Ni_2P 的负载量和柠檬酸配位剂的用量，都可以促进 Ni_2P 晶相的形成. 张飞鹏[17]等发现，在柠檬酸和金属离子螯合物不断分解生成氧化物的过程中，柠檬酸可以使生成的氧化物形核均匀，结晶更加完整. 因此，柠檬酸配合金属 Ni 离子的螯合物，在进一步生成 Ni_2P 的过程中，也可能会使生成的 Ni_2P 晶粒成核均匀，结晶更加完整，从而表现出 Ni_2P 特征峰的强度逐渐增强.

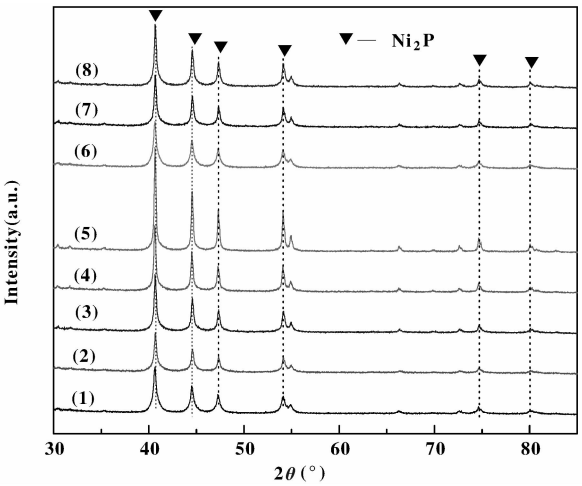

图 1 不同 Ni_2P 含量、不同 CA/Ni 的 CA -Ni_2P/SBA-15 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of CA-Ni_2P/SBA-15 catalysts with different content of Ni_2P and CA/Ni

(1) 1.0CA-25% Ni_2P; (2) 1.0CA-30% Ni_2P; (3) 1.0CA-35% Ni_2P; (4) 1.0CA-40% Ni_2P; (5) 1.0CA-45% Ni_2P; (6) Ni_2P/SBA-15; (7) 0.5CA-35% Ni_2P; (8) 1.5CA-35% Ni_2P

2.3 催化剂的 HDS 催化活性

2.3.1 催化剂性能与 Ni_2P 含量的关系　图2为 CA/Ni 比为1、不同 Ni_2P 含量 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的加氢脱硫活性结果. 由图中可以看到，当反应温度在 300～340 ℃时，催化剂的 Ni_2P 含量与 DBT 的转化率关系比较大，其中 Ni_2P 含量为35%的催化剂在相同反应温度时具有最高的 DBT 转化率，Ni_2P 含量再增加 DBT 的转化率反而下降了. 这可能是随着 Ni_2P 含量的增加，催化剂的比表面积下降较大引起的. 从表1可见，Ni_2P 含量为40%的催化剂比 Ni_2P 含量为35%的催化剂比表面积下降了6.5 m^2/g，Ni_2P 含量为45%的催化剂比 Ni_2P 含量为35%的催化剂比表面积下降了18.8 m^2/g，可见 Ni_2P 的含量越高比表面积下降越明显. 另外，李冬艳[18]等在研究 Ni_2P/TiO_2 催化剂上噻吩的加氢脱硫性能时，发现 Ni_2P 含量较高时噻吩的转化率也会下降. 这些情况表明，Ni_2P 的含量在一定的范围内催化剂才具有最好的性能.

从图2还可以看出，当反应温度在 340～380 ℃时，催化剂的 Ni_2P 含量与 DBT 的转化率关系不大，并且在反应温度为360 ℃时，DBT 的转化率可达98%. 这种在较高反应温度时，Ni_2P 含量与 DBT 转化率关系不大的情况，可能与 DBT 的加氢脱硫反应机理有关. 通常情况下，DBT的加氢脱硫反应是按两种反应机理进行的[19,6]：一种是反应中 DBT 的 C－S 键直接断裂脱除硫原子，生成联苯(BP)，称为直接脱硫(DDS)；另一种是 DBT 的一个芳环先加氢，然后脱除硫原子，生成环己基苯(CHB)，称为加氢脱硫(HYD). 由于 DDS 过程在相对较低的反应温度下就可以，而 DBT 的芳环加氢反应在相对较高的反应温度下有利[19]，这样 Ni_2P 的含量与 C－S 键断裂的关系就比较密切，使得反应温度在 300～340 ℃时，催化剂的 Ni_2P 含量对 DBT 的转化率影响较大；而在较高的反应温度下，芳环加氢中反应温度起了很重要的作用，只要完成了这一步，C－S 键断裂是一个快步骤[19]，这样随反应温度的升高，HYD 起主要作用了. 因此，在反应温度为 340～380 ℃时，Ni_2P 的含量与 DBT 的转化率关系就不太明显.

图3是 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的 DBT 加氢脱硫产物的选择性结果. 由图中可以看到，当反应温度在 300～340 ℃时，产物 BP 的选择性比较高，表明 DBT 的加氢脱硫反应以 DDS 直接脱硫为主，并且与催化剂的 Ni_2P 含量关系不大；而当反应温度高于340 ℃时，产物 CHB 的选择性开始明显增加，当反应温度为380 ℃时，产物以 HYD 加氢脱硫为主了，与催化剂的 Ni_2P 含量关系也不大. 可见，CA-Ni_2P/SBA-15催化剂的DBT加氢脱硫反应中，

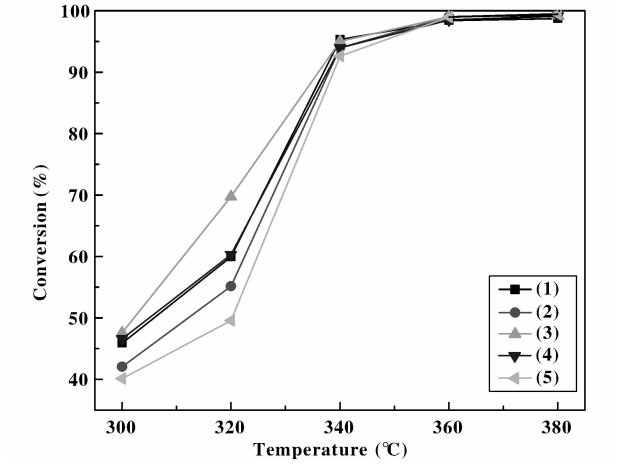

图2 不同 Ni_2P 含量 1.0CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫活性

Fig. 2 Hydrodesulphurization of DBT over 1.0CA-Ni_2P/SBA-15 catalysts with different content of Ni_2P

(1) 1.0CA-25% Ni_2P；(2) 1.0CA-30% Ni_2P；(3) 1.0CA-35% Ni_2P；(4) 1.0CA-40% Ni_2P；(5) 1.0CA-45% Ni_2P

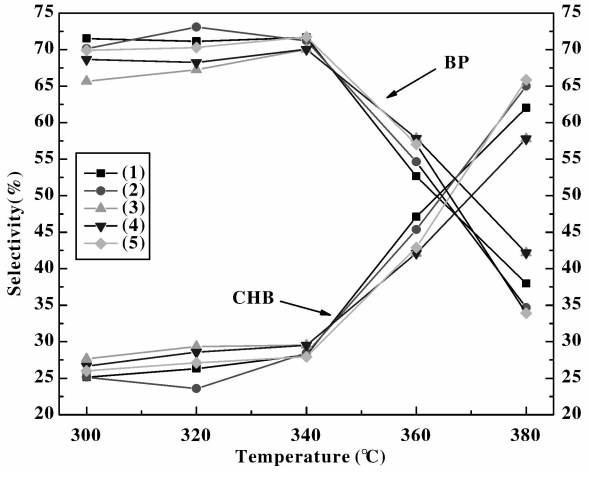

图3 不同 Ni_2P 含量的 1.0CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂上环己基苯和联苯的选择性

Fig. 3 CHB and BP selectivity over 1.0CA-Ni_2P/SBA-15 catalysts with different content of Ni_2P for DBT HDS

(1) 1.0CA-25% Ni_2P；(2) 1.0CA-30% Ni_2P；(3) 1.0CA-35% Ni_2P；(4) 1.0CA-40% Ni_2P；(5) 1.0CA-45% Ni_2P

Ni_2P 的含量与 DBT 的转化率关系比较密切，而与产物的选择性关系不大.

2.3.2 催化剂性能与柠檬酸含量的关系　　从图 2 可以看出，CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的 Ni_2P 含量为 35% 时，在较低的反应温度催化剂具有好的性能，为了考察柠檬酸的用量对反应性能的影响，这里进行了 Ni_2P 含量为 35%、不同 CA/Ni 比的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的反应性能评价，图 4 是不同反应温度下的 DBT 转化率结果. 由图中可以看到，当反应温度在 300 ~ 340 ℃时，DBT 的转化率与 CA/Ni 比的关系比较大. 当 CA/Ni 比为 0.5 时，DBT 的转化率比不用柠檬酸法制备的 Ni_2P/SBA-15 催化剂仅有稍微的提高. 而当 CA/Ni 比增加时，如 CA/Ni 为 1 时，DBT 的转化率比不用柠檬酸法制备的 Ni_2P/SBA-15 催化剂有大幅度的提高. 但当 CA/Ni 再大时，如 CA/Ni 为 1.5 时，DBT 的转化率又明显下降了，只比不用柠檬酸法制备的 Ni_2P/SBA-15 催化剂高一些.

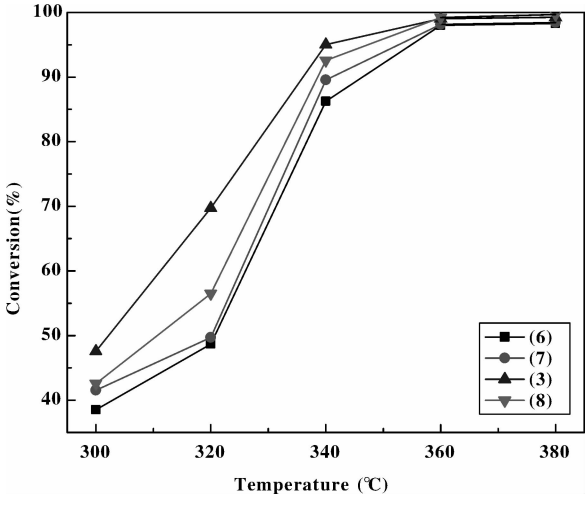

图 4 不同 CA/Ni 的 CA-35% Ni_2P/SBA-15 催化剂的二苯并噻吩加氢脱硫活性

Fig. 4 Hydrodesulphurization of DBT over CA-35% Ni_2P/SBA-15 catalysts with different Initial CA/Ni

(6) Ni_2P/SBA-15；(7) 0.5CA-35% Ni_2P；(3) 1.0CA-35% Ni_2P；(8) 1.5CA-35% Ni_2P

从 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂的孔结构特征的结果看，当 CA/Ni 为 1 时，催化剂的比表面积不是最大的. 因此，CA/Ni 为 1 的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂具有较高 DBT 转化率的原因，可能是柠檬酸与 Ni 在这个比例时能很好地形成金属离子螯合物，这样在进一步生成 Ni_2P 的过程中，生成的 Ni_2P 晶粒成核就比较均匀. 同时，Medici[20,21] 等在研究螯合配位体对 NiMo/SiO_2 加氢脱硫催化剂的作用时发现，由于有机配位剂与金属之间形成了配合态离子，它限制了载体和活性相之间的相互作用，从而有利于 Ni 的分散. 这些可能对 Ni_2P 晶粒均匀成核都起到了很好的作用，因此，催化剂对 DBT 的转化率也最好. 而 CA/Ni 的比例过低或过高时，可能有一部分 Ni 不能很好的形成金属离子螯合物，导致了生成的 Ni_2P 晶粒成核就不够均匀，对 DBT 的转化率就相对低一些. 但由于要获得 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂 Ni_2P 晶粒的分散度和均匀性非常困难，因此，CA/Ni 的比例对催化剂性能的影响还需要进行深入的研究.

图 5 是 Ni_2P 含量为 35%、不同 CA/Ni 比的 CA-Ni_2P/SBA-15 催化剂 DBT 加氢脱硫产物的选择性结果. 由图中可以看到，当反应温度在 300 ~ 340 ℃时，产物以 DDS 直接脱硫的 BP 为主，与 CA/Ni 比关系不大. 当反应温度高于 340 ℃时，产物 CHB 的选择性开始增加，当反应温度为 380 ℃时，CHB 的选择性稍高于 BP 的选择性，但都与 CA/Ni 比的关系不大. 可见，CA/Ni 比与产物的选择性关系不大.

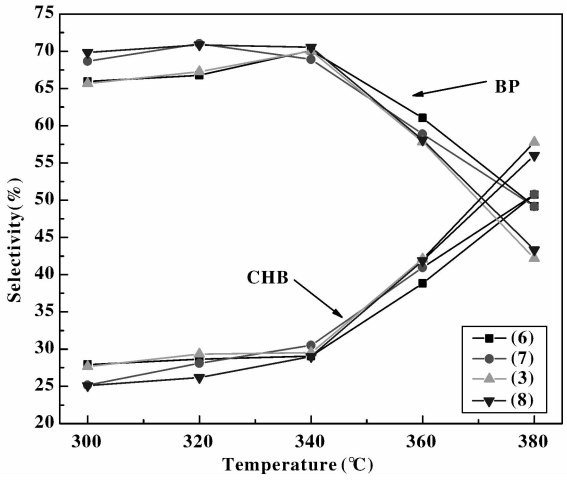

图 5 不同 CA/Ni 的 CA-35% Ni_2P/SBA-15 催化剂上环己基苯和联苯的选择性

Fig. 5 CHB and BP selectivity over CA-35% Ni_2P/SBA-15 catalysts with different initial CA/Ni for DBT HDS

(6) Ni_2P/SBA-15；(7) 0.5CA-35% Ni_2P；(3) 1.0CA-35% Ni_2P；(8) 1.5CA-35% Ni_2P

3 结　　论

3.1 采用柠檬酸配合催化活性组分 Ni，磷酸氢

二铵为P源，介孔分子筛SBA-15为载体，可以制备出加氢脱硫性能优异的CA-Ni_2P/SBA-15催化剂. 并且柠檬酸与Ni形成的螯合物能防止大Ni_2P晶粒生成，使Ni_2P处于高分散状态，从而对介孔分子筛SBA-15的孔体积和孔径影响较小，催化剂的比表面积相对较大.

3.2 CA-Ni_2P/SBA-15催化剂的Ni_2P含量对催化性能有较大的影响，在反应温度为300～340 ℃时，Ni_2P含量为35%，CA/Ni比为1.0的催化剂具有最好的HDS活性，340 ℃时DBT的转化率可达98%，并且DBT的加氢脱硫反应以DDS直接脱硫为主.

3.3 CA-Ni_2P/SBA-15催化剂的CA/Ni比也对催化性能有一定的影响，CA/Ni为1时，DBT的转化率比不用柠檬酸法制备的Ni_2P/SBA-15催化剂有大幅度的提高，但CA/Ni比过大或过小时，都不能提高催化剂的性能.

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] Li W, Dhandapani B, Oyama S T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation [J]. *Chem. Lett.*, 1998, 207－208

[3] Oyama S T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides [J]. *J. Catal.*, 2003, **216**: 343－352

[4] Phillips D C, Sawhill S J, Self R, *et al.* Synthesis, characterization and hydrodesulfurization properties of silica-supported molybdenum phosphide catalysts [J]. *J. Catal.*, 2002, **207**(2): 266－273

[5] Wang X, Clark P, Oyama S T. Synthesis, characterization and hydrotreating activity of several iron group transition metal phosphides [J]. *J. Catal.*, 2002, **208**(2): 321－331

[6] Huang Xiao-fan(黄晓凡), Ji Sheng-fu(季生福), Wu Ping-yi(吴平易), *et al.* Ni_2P/SBA-15催化剂的结构及加氢脱硫性能 [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (China)(物理化学学报), 2008, **24**(10): 1 773－1 779

[7] Zuzaniuk V, Prins R. Synthesis and characterization of silica-supported transition-metal phosphides as HDN catalysts [J]. *J. Catal.*, 2003, **219**(1): 85－96

[8] Sun F X, Wu W Ch, Wu Z L, *et al.* Dibenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, Ni_2P and Ni-Mo-P catalysts [J]. *J. Catal.*, 2004, **228**(2): 298－310

[9] Chen Jun-ren(陈俊任), Zhou Ya-song(周亚松). 柠檬酸对Ni_2W焦化蜡油加氢处理催化剂性能的影响 [J]. *J. Chem. Ind. Eng.*, (China)(化工学报), 2007, **58**(9): 2 244－2 248

[10] Hensen E J M, Kooyman P J, Van D M Y, *et al.* The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS_2 particle [J]. *J. Catal.*, 2001, **199**: 224－235

[11] Hensen E J M, de Beer V H J D, van Veen J A R, *et al.* A refinement on the notion of type Ⅰ and Ⅱ (Co) MoS phases in hydrotreating catalysts [J]. *Chem. Lett.*, 2002, **84**: 59－67

[12] Dillen A J V, Terörde R J A M, Lensveld D J, *et al.* Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes [J]. *J. Catal.*, 2003, **216**: 257－264

[13] Qian Ying(钱 颖), Meng Ming(孟 明), Luo Jin-yong(罗金勇), *et al.* La-Co-Ce-O复合氧化物催化剂的制备、结构与性能 [J]. *J. Mol. Catal* (China)(分子催化), 2005, **19**(5): 321－326

[14] Wang Lin(王 林), Chen Shun-quan(陈顺权), Liu Yuan(刘 源). NiO/$LaMnO_3$催化剂用于乙醇水蒸气重整反应 [J]. *Acta Phys.-Chim. Sin.* (China)(物理化学学报), 2008, **24**(5): 849－854

[15] Zhao D Y, Sun J Y, Li Q Z, *et al.* Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15 [J]. *Chem. Mater.*, 2000, **12**: 275－279

[16] Korányi T I, Vít Z, Poduval D G, et al. SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating catalysts [J]. J. Catal., 2008, **253**: 119－131

[17] Zhang Fei-peng(张飞鹏), Zhang Jiu-xing(张久兴), Lu Qing-mei(路清梅), *et al.* 柠檬酸用量对制备纳米晶$CaMnO_3$粉末的影响 [J]. *High Power Laser and Particle Beams* (China)(强激光与粒子束), 2009, **21**(8): 1 235－1 238

[18] Li Dong-yan(李冬燕), Yu Xi-zhi(余夕志), Chen Chang-lin(陈长林), *et al.* Ni_2P/TiO_2上噻吩加氢脱硫性能研究 [J]. *J. Chem. Eng. Chinese Univ.* (China)(高校化学工程学报), 2006, **20**(5): 825－830

[19] Klimova T, Pena L, Lizama L, *et al.* Modification of activity and selectivity of NiMo/SBA-15 HDS catalysts by grafting of different metal oxides on the support surface [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**: 1 126－1 133

[20] Medici L, Prins R. The influence of chelating ligands on the sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO_2 hydrotreating

catalysts [J]. *J. Catal.*, 1996, **163**: 38 – 49

[21] Cattaneo R, Shido T, Prins R. The relationship between the structure of NiMo/SiO_2 catalyst precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfided catalysts [J]. *J. Catal.*, 1999, **185**: 199 – 212

Preparation of Ni_2P/SBA-15 Catalysts Using Citrate Acid Method and Its Hydrodeslfurization Performance

GUAN Yue-ming[1], WU Ping-yi[2], LAN Ling[2], GAO Li-li[1], JI Sheng-fu[1*]

(1. *State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering*, *Beijing University of Chemical Technology*, *Beijing* 10029, *China*;

2. *Petrochemical Research Institute*, *PetroChina*, *Beijing* 100195, *China*)

Abstract: A series of CA-Ni_2P/SBA-15 catalysts were prepared with mesopore molecular sieve SBA-15 as support and the citrate acid (CA) as the chelating agent of Ni. The Ni_2P content of CA-Ni_2P/SBA-15 catalysts was from 25% to 45%, the molar ratio of P/Ni was 0.8 and the molar ratio of CA/Ni from 0 to 1.5. The structure of the catalysts was characterized by X-ray diffraction (XRD) and N_2 adsorption/desorption isotherms. The catalytic activities of CA-Ni_2P/SBA-15 for the hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) were evaluated. The effects of the CA/Ni molar ratio on the structure and catalytic activities of the catalysts were investigated. The results indicated that the mesoporous structure of SBA-15 was still preserved in the CA-Ni_2P/SBA-15 catalysts. The crystal phase of the catalysts was Ni_2P. When the reaction temperature ranged from 300 ℃ to 340 ℃, the performance of catalysts was impacted by the Ni_2P content and the CA/Ni molar ratio. However, the effect of the Ni_2P content and the CA/Ni molar ratio on the performance of the catalysts was not obvious when the reaction temperature was over 360 ℃. The CA-Ni_2P/SBA-15 catalyst with Ni_2P content of 35% and the CA/Ni molar ratio of 1.0 had the best catalytic performance for HDS. The conversion of the DBT could reach 98%.

Key words: citric acid; nickel phosphide; SBA – 15; dibenzothiophene; hydrodesulfurization