文章编号: 1001-3555(2020)05-0446-08

Sn 和 Si 掺杂 AIPO₄ -5 分子筛及其加氢脱硫 反应性能研究

孙厚祥,张化冰

(攀枝花学院 生物与化学工程学院,四川 攀枝花 617000)

摘要:直接在 AIPO₄-5 凝胶中加入 Si 和 Sn²⁺ 源成功制备 SAPO-5 和 SnSAPO-5 分子筛.采用 XRD、低温 N₂物理吸 附、SEM、NMR、Py-IR、NH₃-TPD 等表征对分子筛物理化学性质进行分析.随 Sn 含量的增多,杂原子 SnSAPO-5 分子筛表面更光滑,外貌呈现更规则的六棱柱; Sn 和 Si 更多的富集于表面;并且 Sn²⁺同晶取代 Al³⁺,骨架产生缺 陷,电荷不平衡,进而产生更多的酸性位点.将分子筛用于 NiW 催化剂的改性,以脱除模拟油中二苯并噻吩 (DBT)为探针,评价其改性加氢催化剂的加氢脱硫(HDS)反应性能.SnSAPO-5 分子筛的添加在催化剂上引入了更 多的酸性中心;改善载体与活性金属的相互作用;促进活性金属的硫化;形成更多的金属活性相,进而提高 NiW 催化剂的加氢脱硫能力.因而 SnSAPO-5 改性催化剂表现出比其他改性催化剂更好的 HDS 活性,具有良好的应用 前景.

关键词: SAPO-5; SnSAPO-5; 表面酸性; 加氢脱硫

中图分类号: 0643.3 文献标志码: A

随着经济的迅猛发展,对燃料油的需求越来越 大.但国家对环保要求反而越来越严格,使得燃料 油的硫化物含量要求越来越低,因而燃料油硫化物 含量亟需进一步降低^[1].燃料油脱硫方法虽然有很 多^[2-6],但工业生产最为有效且不可替代的方法之 一仍是加氢技术,加氢技术的关键和核心是加氢催 化剂,故而高活性加氢催化剂的研发,对于降低燃 料油硫氮及芳烃含量具有重要作用,对提高燃料油 品质和环境保护具有积极的现实意义.

通常采用新型载体、添加助剂、载体改性等方法^[7-10] 对以 CoMoNiW 为活性金属和氧化铝为载体的传统加氢催化剂进行改性,以提高催化剂的加氢脱硫活性. AIPO₄-5 分子筛改性加氢催化剂因其良好的稳定性和加氢脱硫活性在工业中得到应用. 但AIPO₄-5 分子筛骨架结构呈电中性,酸性较弱,而骨架又极易引入杂原子.杂原子在磷酸铝分子筛骨架的引入可形成氧化还原反应的活性中心或新的酸性中心,使其应用更广泛. 其中 Si 原子半径与 P 和 AI 相近,比较容易制备含 Si 的具有 AFI 拓扑结构

的 SAPO-5 分子筛,还可通过 Si 含量来调节分子筛 的酸性. Sn 与 Si 同属于元素周期表第 IV 主族,具有 相似性质, Sn 也被用于众多分子筛的改性. 另一方 面, Sn 与 Pt 相结合对加氢或脱氢反应具有较好的 效果^[11]. Sn 和 Si 在磷酸铝分子筛骨架的引入则会 使其骨架产生电荷不平衡,形成新的酸性中心,进 而增加其酸性中心,可改善改性催化剂的加氢脱硫 反应性能^[12].

通过将 Si 和 Sn 源添加到 AlPO₄-5 分子筛的凝 胶体系中,采用水热合成法制备含有一定量 Si 或 Sn 的 AlPO₄-5、SAPO-5 和 SnSAPO-5 分子筛,调变 Si 和 Sn 含量可实现对分子筛酸性的调变.将这 3 种分子筛分别用于改性 NiW 加氢催化剂,并对其 进行二苯并噻吩的加氢脱硫反应评价.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

拟薄水铝石(P-DF-03)(白色固体粉末,工业级,中国铝业公司山东分公司);磷酸、三乙胺、氯

收稿日期: 2020-07-11; 修回日期: 2020-07-22.

基金项目:大学生创新创业项目(S202011360083)资助(Undergraduate Innovation and Entrepreneurship Project (No: S202011360083)).

作者简介:孙厚祥(1985-),男,博士,讲师,研究方向:催化材料及催化剂,E-mail:houxiangsun@163.com,sunhouxiang@pzhu.edu.cn (Sun Houxiang(1985-), male. PhD, lecture, Research direction: catalytic materials and catalysts, E-mail:houxiangsun@163.com,sunhouxiang@ pzhu.edu.cn).

化亚锡、二硫化碳、硝酸镍、偏钨酸铵:AR,天津 市光复精细化工研究所;硅溶胶:工业级,30.0% (质量分数),北京化工厂;正癸烷:AR,国药集团 化学试剂有限公司;二苯并噻吩:AR,上海阿拉丁 生化科技股份有限公司.

1.2 分子筛和催化剂的制备

拟薄水铝石为铝源,浓磷酸为磷源,氯化亚锡 为锡源,硅溶胶为硅源,三乙胺为模板剂,室温下 按摩尔比 1.47Et₃N:45H₂O:1.06P₂O₅:1.0Al₂O₃: xSnO: 0.1SiO₂(x = 0、0.06 和 0.12)配制凝胶. 将混合均匀的凝胶转移到聚四氟乙烯反应釜, 180 ℃晶化 24 h.所得产品去离子水洗涤、干燥, 550 ℃焙烧 6 h,得到 S_{0.1}APO-5、Sn_{0.06}SAPO-5 和 Sn_{0.12}SAPO-5.上述配比去掉硅源和锡源,按照同样 方法可得到 AlPO₄-5 分子筛;上述配比去掉锡源, 并将 SiO₂的摩尔比改为 0.2 得到的产品命名为 S_{0.2}APO-5.

将拟薄水铝石(干基 Al₂O₃ 70.0%(质量分数)) 和上述分子筛(30.0%(质量分数))研磨混合均匀, 加入一定含量的柠檬酸、硝酸、田菁粉与去离子 水,混捏,挤条成型,室温放置干燥,置于 120 ℃ 干燥 6 h,最后经 480 ℃焙烧 4 h,得到所需的复合 载体.采用等体积浸渍的方法将上述复合载体浸渍 相同质量的 NiW, 120 ℃干燥 6 h,480 ℃焙烧 4 h 制成氧化态催化剂(NiO: 4.0%(质量分数); WO₃: 27.0%(质量分数)),得到 5 种分子筛改性 催化剂: NiW/AlPO₄-5 + Al₂O₃、NiW/S_{0.1}APO-5 + Al₂O₃、NiW/S_{0.2}APO-5+Al₂O₃、NiW/Sn_{0.06}SAPO-5+ Al₂O₃和 NiW/Sn_{0.06} SAPO-5+Al₂O₃、简写为 NiW/ APA、NiW/S_{0.1}APA、NiW/S_{0.2}APA、NiW/Sn_{0.06}SAPA 和 NiW/Sn_{0.12}SAPA.

1.3 分子筛的表征

采用 PanalyticalX' pert PRO X 射线衍射仪对分 子筛物相结构进行分析, CuK_a射线, 扫描电压和电 流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描速度 2°·min⁻¹, 范 围 5°~50°.采用美国 Micromeritics 的 TriStarII 3020 吸附仪测定样品的比表面积、孔体积及孔分布等. 采用 Quanta F20 扫描电子显微镜(SEM)观察形貌, 样品表面喷金, 分辨率 1.2 nm, 电压 200~300 kV. 采用 Micromeritics 2920 型化学吸附仪对样品进行 NH₃-TPD 分析. 载气为高纯氦气, 流量为 30 mL· min⁻¹.采用 XPS 对样品表面原子含量进行分析, 仪 器型号; Thermo Fisher K-Alpha 光电子能谱测定仪. 采用 XRF 分析样品的元素组成及含量, 仪器型号 为 PanalyticalAxiosMax. 采用 MAS NMR 表征分析分 子筛样品中 Al 和 P 元素的存在状态和配位形式. 加氢脱硫产物硫含量通过山东省泰州市中环 RPP-2000SN 紫外荧光定硫仪进行分析, 炉温 1000 ℃, 测量精度 0.1 μ g · g⁻¹. 采用 Thermo Fisher Nicolet IS10 型红外光谱仪分析样品的酸量和酸类型. 样品 研细后压片, 400 ℃抽真空 2 h, 室温吸附吡啶, 升 温脱附, 记录 150 和 300 ℃并绘制吡啶吸附红外光 谱谱图(Py-IR). 软件拟合积分得到对应的峰面积 来计算 B 和 L 酸的酸量, 公式为 CB=1.88 IA(B)× R²/m 和 L=1.42 IA(L)×R²/m^[13]: 式中 C(B, L)为 每克样品上的 B 或者 L 酸中心数 mmol/g; IA (B/L)为红外光谱中 B 酸的吸收峰积分面积; R 为 样品压片的半径 cm; m 是样品压片的质量 g.

1.4 催化剂评价

将 1.00 g 0.450~0.280 mm 氧化态催化剂装入 加氢装置反应管的恒温区,两端采用 0.900~0.450 mm 石英砂填充,最外层为石英棉,检验装置气密 性,再进行催化剂的预硫化反应.硫化油为 10% (体积分数)二硫化碳(CS₂)的正癸烷溶液,质量空 速 2.2 h⁻¹,压力 4.0 MPa,温度 320 °C,氢油体积比 800,反应时间 4 h.预硫化反应结束,将装置管线 内残存的硫化油放空,采用微量柱塞泵将原料油 (1000 μ g·g⁻¹元素硫的 DBT 的正癸烷溶液)打入 装置,充分清洗装置后,保持装置压力 4 MPa、质 量空速 8.76 h⁻¹和氢油体积比 300 的稳定,调节反 应温度 240~300 °C进行评价,待反应系统稳定 3 h, 再间隔 1 h取样分析.采用硫氮测定仪(型号 RPP-2000SN)分析产物,脱硫率(%)采用下式表示:脱 硫率=[(S_{feed}-S_{product})/S_{feed}]×100%

其中 S_{feed}: 原料油中硫含量; S_{product}: 加氢反应 后产物中硫含量.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

对 5 种分子筛进行 XRD 表征,如图 1,都表现 出较高结晶度和纯相 AFI 结构的特征峰^[14],没有 其它特征峰出现,但峰强度稍有不同,表明在凝胶 体系 Sn 和 Si 的添加没有改变分子筛晶相和骨架类 型. SAPO-5 分子筛的峰强度和相对结晶度较高, SnSAPO-5 的峰强度则随凝胶 Sn 含量增加略有下 降,但其结晶度都在 95%以上.这可能是 Si 的原子



图 1 5 种分子筛的 XRD 衍射图 Fig.1 XRD patterns of five molecular sieves

半径与 Al 和 P 接近,而 Sn 原子半径远大于 P 和 Al,随着 Sn 进入分子筛骨架的增多,使得其结构扭 曲结晶度保留度下降.

2.2 元素组成分析

对 5 种分子筛分别进行 XRF 和 XPS 的分析, 如表 1. 分子筛体相和表面的 Sn 和 Si 含量都随相应 凝胶 Sn 或 Si 含量增加而增加,但样品表面 Sn 和 Si 含量的增多,说明 Sn 和 Si 更多富集于分子筛晶体 表面. 5 种分子筛 Al 含量都明显下降,而 P 含量变 化不大,这可能是 Sn²⁺取代骨架 Al 所导致的.同时 随 Sn 投入量的增加,分子筛的 Si 含量比相同投料 下 SAPO-5 分子筛的 Si 含量要多,这说明 Sn 的加 入有利于其进入分子筛的骨架.

表15种分子筛的元素组成	
--------------	--

Tab	le	1	Elemental	composition	of	five	mo	lecula	ar	siev	es
-----	----	---	-----------	-------------	----	------	----	--------	----	------	----

			XRF					XPS		
Samples	Sn/%	Si/%	Al/%	P/%	Sn/Al	Sn/%	Si/%	Al/%	P/%	Sn/Al
Samples	(Mole	(Mole	(Mole	(Mole		(Mole	(Mole	(Mole	(Mole	
	fraction)	fraction)	fraction)	fraction)		fraction)	fraction)	fraction)	fraction)	
AlPO ₄ -5	-	-	52.5	47.5	-	-	-	52.2	47.8	-
$S_{0.1}APO-5$	-	2.2	52.2	46.7	-	-	3.3	52.9	43.8	-
$S_{0.2}APO-5$	-	3.8	51.2	46.6	-	_	4.2	51.3	44.5	-
Sn _{0.06} SPO-5	0.2	3.1	50.5	46.2	0.005	0.6	5.1	49.2	45.1	0.012
$Sn_{0.12}SPO-5$	0.7	3.1	49.6	46.6	0.015	0.8	5.7	49.6	43.9	0.016

2.3 低温 N,物理吸附表征

由 5 种分子筛的比表面积和孔结构数据表 2 可

知, AlPO₄-5、S_{0.1} APO-5、S_{0.2} APO-5、Sn_{0.06} SAPO-5 和 Sn_{0.12} SAPO - 5 的 总 比 表 面 积 分 别 为 267、304、

表 2 5 种分子筛的孔结构数据

Samples	S_{BET} /(m ² · g ⁻¹)	$S_{ m Micro}$ /(m ² · g ⁻¹)	S_{EXT} /(m ² · g ⁻¹)	V_{total} /(cm ³ · g ⁻¹)	$V_{ m micro}$ /(cm ³ · g ⁻¹)	$V_{ m meso}$ /(cm ³ · g ⁻¹)
AlPO ₄ -5	267	211	56	0.260	0.104	0.156
$S_{0.1}APO-5$	304	244	60	0.248	0.119	0.133
$S_{0.2}APO-5$	301	236	65	0.238	0.115	0.123
$\mathrm{Sn}_{0.06}\mathrm{SAPO-5}$	287	248	39	0.152	0.120	0.032
Sn _{0.12} SAPO-5	293	248	45	0.163	0.121	0.042

Table 2 Textural properties of five molecular sieves

301、287 和 293 m²/g; 总孔体积分别为 0.260、 0.248、0.238、0.152 和 0.163 cm³/g. 与纯 AlPO₄-5

相比, SnSAPO-5 的总比表面积和微孔比表面积都 明显增加, 但都小于 SAPO-5; SnSAPO-5 的总孔体

积和介孔体积都明显下降,但微孔体积略微下降, 这可能是煅烧过程部分 Sn 进入分子筛孔道,导致 其孔体积下降.

2.4 SEM 表征

5 种分子筛具有代表性的 SEM 照片如图 2. SA-PO-5 与 AIPO₄-5 晶体的形状和大小基本相同,都呈



图 2 5 种分子筛的 SEM 照片 Fig.2 TEM images of five molecular sieves

现梭形,表面晶体粗糙,但随分子筛 Si 含量的增多,梭形外貌变得不太规则. SnSAPO-5则呈现六棱柱形外貌结构,表面更光滑.随着杂原子分子筛中的 Sn 含量增多,晶体尺寸基本不变,外貌更加

光滑.

2.5 核磁共振表征

杂原子磷铝分子筛的骨架元素状态和化学环境的变化,可通过核磁表征进行分析,如图3. AFI拓



图 3 4 种分子筛的²⁷Al 和³¹P MAS NMR Fig.3 ²⁷Al and ³¹P MAS NMR spectra of four molecular sieves

扑结构骨架²⁷Al 的化学位移一般在 δ = 30~45^[15-16]. 纯 AlPO₄-5 的²⁷ Al 在约 δ = 35.7 处出现归属于 Al(4P)的特征峰^[17],而 SAPO-5 和 SnSAPO-5 则在 约 δ = 42.5 处出现归属于 Al(4P)的特征峰^[16],并 且在约 δ = -8.6 处出现归属于八面体铝的特征 峰^[18].4 种分子筛的³¹P NMR 都在约 δ =-32 处出现 归属于 P(4Al)的强特征峰;AlPO₄-5 和 SAPO-5 的³¹P 只出现在归属于 P(4Al)的特征峰,而 SnSA-PO-5 除在 δ = -32 处出现归属于 P(4Al)的化学位 移,还在其信号峰肩部出现归属于 P(4Al)的化学位 移,还在其信号峰肩部出现归属于 P(4-nAl, nSn) (n=1~4)低强度宽带(约 δ =-17.1)^[19].这表明在 AFI 骨架中发生 Sn²⁺取代 Al³⁺,与其它 2 价金属进 入 AFI 骨架的结果一致^[20-21].

2.6 酸性表征

5 种分子筛的 NH₃-TPD 曲线如图 4. 纯 AlPO₄-5 只有极弱的酸,约 160 ℃出现 NH₃脱附峰. SnSAPO-5



图 4 5 种分子筛的 NH₃-TPD 图

Fig.4 NH₃-TPD profile of five molecular sieves

与 SAPO-5 的酸量和酸强度明显增加, SAPO-5 在 170 ℃附近出现 NH₃的脱附峰,峰强度随 Si 含量增 加而增强,也就是其酸量明显增加;而 SnSAPO-5 则在 170 和 260 ℃附近出现 NH₃脱附峰,峰强度随 Sn 增加而增强,并且向高温方向偏移,也就是中强 酸明显增加.这与分子筛骨架的 Sn²⁺取代 Al 有关, 并且 Sn 的加入也使得分子筛的 Si 含量增加,这就 使其骨架产生更多的酸性中心.这与其它 2 价金属 合成的 Me-AFI 分子筛酸性变化相同^[21-23].

为了进一步得到分子筛酸类型和酸量,分别进行了 Py-IR 的表征,如图5和表3.5个分子筛都



图 5 5 种分子筛的 Py-IR 表征 Fig.5 Py-IR spectra of five molecular sieves

以 1450 cm⁻¹附近归属于 L 酸^[24]为主, 1540 cm⁻¹附 近归属于 B 酸的中心^[25]很少,在 1491 cm⁻¹附近都 出现归属于 B 和 L 酸共同作用的特征峰^[26]. AlPO₄-5 没有 B 酸出现,只有少量 L 酸; SAPO-5 最明显的

表 3 5 种分子筛的 B 酸、L 酸和总酸酸量

Table 3 B	acid. I	acid	and	Total	acid	of	five	molecular	sieve
Table 5 D	acia, i	autu	ana	rotar	acra	or	1110	moreculai	SICIC

Molecular	Weak ac	id sites∕(μı	$mol \cdot g^{-1})$	Medium and s	strong acid sites	Total acid amount	
sieve	L	В	L+B	L	В	L+B	$/(\mu mol \cdot g^{-1})$
AlPO ₄ -5	51	0	51	0	0	0	51
$S_{0.1}APO-5$	27	26	53	10	25	35	88
$S_{0.2}APO-5$	28	26	54	14	33	47	101
$\operatorname{Sn}_{0.06}\operatorname{SAPO-5}$	52	28	80	32	10	42	122
$Sn_{0.12}SAPO-5$	116	37	141	59	22	81	232

是 1540 cm⁻¹附近 B 酸的出现; SnSAPO-5 的 B 酸和 L 酸都明显增加,并随 Sn 含量增加而增加. 由表 5

可知,弱酸、中强酸和总酸酸量都按以下顺序增加: AlPO₄-5 <S_{0.1}APO-5< S_{0.2}APO-5<Sn_{0.06}SAPO-5<

Sn_{0.12}SAPO-5,这与 NH₃-TPD 和 NMR 的表征结果 一致. SAPO-5 的 B 酸占据总酸的较大比例,但 Sn_{0.12}SAPO-5的弱 B 酸增加较为明显,但仍以 L 酸 为主.

2.7 加氢反应性能评价

分别对 5 种分子筛改性催化剂进行 DBT 的加 氢脱硫反应评价,结果如表 4. 分子筛改性催化剂 对 DBT 的脱硫率都比催化剂 NiW/Al₂O₃要高,这与 文献的结果相一致^[27].催化剂对 DBT 的脱硫率都 随温度的升高而增加,当温度达到 300 ℃时,除 NiW/APA 和 NiW/Al₂O₃以外催化剂的 DBT 脱硫率 基本达到 100%,表明较高温度下催化剂对 DBT 的 反应活性较高.相比 NiW/APA 和 NiW/SAPA,在 240~300 ℃温度下催化剂 NiW/SnSAPA 表现出良 好的 DBT 脱硫效果,其脱硫率 260 ℃分别提高 49.5%和 25.2%(从 22.4%和 46.7%提高到 71.9%); 280 ℃分别提高 46.7%和 18.6%(从 49.6%和 77.7% 提高到 96.3%);随着载体分子筛 Sn 含量的增加其 相应催化剂的脱硫率略微减少,但其脱硫率仍明显 高于 NiW/APA 和 NiW/SAPA.

表46种催化剂对 DBT 的加氢脱	硫反应结果
Table 4 DBT HDS over catalysts modified	d by six catalysts

			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							
Temperature		HDS rate/%									
\mathfrak{I}	NiW/APA	NiW/S _{0.1} APA	NiW/S _{0.2} APA	NiW/Sn _{0.06} SAPA	NiW/Sn _{0.12} SAPA	NiW/Al ₂ O ₃					
240	18.4	20.0	22.3	31.0	37.2	-					
260	22.4	46.7	47.2	74.6	71.9	21.6					
280	49.6	77.7	86.2	98.2	96.3	45.7					
300	83.8	97.2	>99.9	>99.9	98.4	71.9					

对于加氢催化剂而言,太弱的酸性载体使其加 氢脱硫活性受到限制,引入适当酸性组分的载体可 以使其催化活性明显增加. 催化剂载体酸性中心 (尤其是 B 酸中心)的改善可有利于改善载体与活 性金属的相互作用,促进活性金属的硫化,产生更 多的活性相,并使金属活性相的电子缺陷增多,进 而增强催化剂的加氢脱硫能力[28-29].因此较多酸性 中心的催化剂 NiW/Sn012 SAPA 表现出更好的对 DBT 的脱硫率,也就是表现出更好的加氢脱硫活 性.因而 SnSAPO-5 对催化剂的改性不仅引入了酸 性中心,改善了载体与活性金属的相互作用,促进 活性金属的硫化,进而形成更多的金属活性相,还 可以增强活性相的电子缺陷^[30],进而提高了负载 在分子筛-氧化铝复合载体上 NiW 催化剂的加氢脱 硫能力.因而具有较多酸性中心和活性金属硫化物 的催化剂 NiW/SnSAPA 具有比其它催化剂更高的 催化活性.

3 结论

采用水热合成法在 AIPO₄-5 凝胶中直接同时加入 Si 源和 2 价 Sn 源可成功制备高结晶度的 SAPO-5 和 SnSAPO-5 分子筛. 随 Si 和 Sn 含量增加, SA-

PO-5和SnSAPO-5比表面积和总孔体积都有一定程 度的下降. 杂原子 SnSAPO-5 分子筛形貌随 Sn 含量 的增多表面更光滑,外貌呈现更规则的六棱柱,Sn 和 Si 更多的富集于表面. Sn²⁺取代分子筛骨架中的 Al³⁺, 使得骨架产生缺陷, 电荷不平衡, 进而产生更 多的酸性位点. 故而 SnSAPO-5 比 AlPO₄-5 和 SA-PO-5 分子筛具有更多的 L 酸和 B 酸中心. 采用共 浸渍方法制备相同 NiW 含量的 5 种分子筛改性催 化剂,并进行二苯并噻吩的加氢脱硫反应评价.在 相同反应条件下, SnSAPO-5 改性催化剂比 AlPO₄-5 和 SAPO-5 改性催化剂表现出较高的 DBT 加氢脱硫 反应活性, 其脱硫率 260 ℃分别提高 49.5% 和 25.2%: 280 ℃分别提高 46.7% 和 18.6%, 280 ℃就 可将 DBT 脱除 96%以上. 这是由于 SnSAPO-5 分子 筛的添加在催化剂上引入了更多的酸性中心,改善 载体与活性金属的相互作用,促进活性金属的硫 化,形成更多的金属活性相,进而提高 NiW 催化剂 的加氢脱硫能力.

参考文献:

[1] Zhou W, Liu M, Zhang Q, et al. Synthesis of NiMo catalysts supported on gallium-containing mesoporous Y zeolites with different gallium contents and their high activities in the hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene[J]. ACS Catal, 2017, 7: 7665-7679.

- [2] Gao Hong-cheng(高洪成), Wang Xiu-yan(王秀艳), Zhang Xiao-fei(张晓飞), et al. Preparation of PW₁₁M (M=Cu, Co)@TiO₂ heterogeneous catalysts and oxidative desulfurization performance (PW₁₁M(M=Cu、Co)@ TiO₂多相催化剂的制备及氧化脱硫性能)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2019, **33**(5): 438-446.
- [3] Mu Jin-cheng(穆金城), Yu Hai-feng(于海峰), Tian Wei-liang(田维亮), et al. Preparation and characterization of CeO₂ modified SiO₂-CuO composite oxide catalysts and its catalytic oxidation desufurization performance (CeO₂改性 SiO₂-CuO 复合氧化物的制备和表征以及 催化氧化脱硫性能)[J]. J Mol Catal (China)(分子 催化), 2017, **31**(1): 91-100.
- [4] Liu Shi-zhe (刘诗哲), Li Ming-feng (李明丰), Zhang Le (张乐), et al. Hydrodesulfurization performance of 4, 6-dimethyldibenzothiophene over catalysts containing hierarchical zeolites (多级孔分子筛对 4,6-二甲基二苯 并噻吩加氢脱硫反应性能的影响)[J]. Chin Petrol Processing Petrochem Technol (石油炼制与化工), 2020, 51(4): 1089-1091.
- [5] Zhao Yuan-yuan(赵媛媛), Duan Zhen-wei(段振伟), Qi Sheng-jie(祁胜杰), et al. Synthesisand performance of hydro-desulfurization (HDS) catalyst Ni/Al₂O₃ with Ni-Al hydrotalcite-like compounds as precursors(Ni-Al 类 水滑石的制备及其 Ni/Al₂O₃加氢脱硫研究)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2014, 28(5): 418-426.
- [6] Guan Min-yue(关月明), Wu Ping-yi(吴平易), Lan Ling(兰玲), et al. Preparation of Ni₂ P/SBA-15 catalysts using citrate acid method and its hydrodeslfurization performance (柠檬酸配合法制备 Ni₂P/SBA-15 催化剂 及加氢脱硫性能)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2012, 26(3): 197-203.
- [7] Sun H, Wang Q, Zhang X, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over NiW/(SnAlPO₄-5+Al₂O₃) catalyst, the tuning effect of SnAlPO₄-5 molecular sieve to the desulfurization reaction pathway[J]. Appl Catal A: Gen, 2018, 563; 137-145.
- [8] Zhang Liang-liang(张亮亮), Wang Lei(汪 镭), Chen Xiao(陈 霄), et al. Synthesis of Co₂Si@ C and its catalytic performance in the hydrodesulphurization of dibenzothiophene (Co₂Si@ C 催化剂的合成及其加氢脱硫性 能)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2020, 34 (2): 116-124.

- [9] Sun Hou-xiang, Sun Hua-yang, Zhang Xin-yue, et al. Effect of divalent tin on the SnSAPO-5 molecular sieve and its modulation to alumina support to form a highly efficient NiW catalyst for deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothio- phene [J]. ACS Catal, 2019, 9: 6613-6623.
- [10] Chen Wei-qng(谌伟庆), Huang Yong(黄勇), Shi Qiu-jie(石秋杰). Preparation and hydrodesulfurization performance of Ni-B amorphous alloy catalyst supported by APTS modified SBA-15 (APTS 改性 SBA-15 负载 Ni-B 非晶态合金催化剂的制备及加氢脱硫性能)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2012, 26(2): 148-153.
- [11] Komatsu T, Ikenaga H. Dehydroisomerization of butane into isobutene on Pt-Sn intermetallic compounds supported on H-SAPO-11[J]. J Catal, 2006, 241: 426-434.
- [12] Gutiérrez O Y, Klimova T. Effect of the support on the high activity of the (Ni) Mo/ZrO₂- SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMD-BT[J]. *J Catal*, 2011, **281**: 50–62.
- [13] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for IR absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts [J]. J Catal, 1993, 41: 347-354.
- [14] Concepcih P, Nieto J M L, Mifsud A. Preparation and characterization of Mg-containing AFI and chabazite-type materials[J]. Zeolites, 1995, 16: 56-64.
- [15] Halachev T, Atabasova P, Lopez Agudo A, et al. Activity of P-Ni-W/Al₂O₃ catalysts with varying phosphorous content in the hydrogenation of naphthalene [J]. Appl Catal A: Gen, 1996, 136: 161-175.
- [16] Rosa M P D, Texier S, Berhault G, et al. Structural studies of catalytically stabilized model and industrialsupported hydrodesulfurization catalysts [J]. J Catal, 2004, 225: 288-299.
- [17] Akolekaf D B, Ryoo R. Titanium incorporated ATS and AFI type aluminophosphate molecular sieves[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92: 4617-4621.
- [18] Peeters M P J, Ven L J M, Haan J W, et al. A combined NMR and XRD study of AFI and AEL type molecular sieves [J]. J Phy Chem, 1993, 97: 8254-8260.
- [19] Súnchez-Súnchez M, Grieken R V, Serrano D P, et al. On the Sn(II) and Sn(IV) incorporation into the AFIstructured AlPO₄-based framework: The first significantly acidic SnAPO-5[J]. J Mater Chem, 2009, 19: 6833-6841.
- [20] Shen B, Li H, Zhang W, et al. A novel composite sup-

port for hydrotreating catalyst aimed at ultra-clean fuels [J]. Catal Today, 2005, 106: 206-210.

- [21] Borade R B, Clearfield A. Acidity of silicon modified Co-APO-5 molecular sieves [J]. Appl Catal A: Gen, 1992, 80: 59-77.
- [22] Fan W, Fan B, Song M, et al. Synthesis, characterization and catalysis of (Co, V)-, (Co, Cr)- and (Cr, V) APO-5 molecular sieves [J]. Micropor Mesopor Mater, 2006, 94: 348-357.
- [23] Zhang H, Chokkalingam A, Subramaniam P V, et al. The isopropylation of biphenyl over transition metal substitutedaluminophosphates: MAPO-5 (M: Co and Ni)
 [J]. J Mol Catal A: Chem, 2016, 412: 117-124.
- [24] Jang H, Min H, Hong B S, et al. Tetramethylbenzenium radical cations as major active intermediates of methanolto-olefin conversions over phosphorous-modified HZSM-5 zeolites[J]. J Catal, 2013, 299: 240–248.
- [25] Hao F, Zhong J, Liu P, et al. One-step cyclohexane nitrosation to e-caprolactam over metal substituted AlPO₄-5
 [J]. Chin J Catal, 2012, 33: 670-676.

- [26] Corma A, Fornes V, Navarro M T. Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates [J]. J Catal, 1994, 148: 569-74.
- [27] Zhao Y, Shen B, Zhang W, et al. Hydrodesulfurization and hydrodearomatization activities of catalyst containing ETS-10 and AlPO₄-5 on Daqing FCC diesel[J]. Fuel, 2008, 87: 2343-2346.
- [28] Hédoire C E, Louis C, Davidson A, et al. Support effect in hydrotreating catalysts: Hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β-zeolites of various acidities[J]. J Catal, 2003, 220: 433-441.
- [29] Chen W, Maugé F, Gestel J, et al. Effect of modification of the alumina acidity on the properties of supported Mo and CoMo sulfide catalysts[J]. J Catal, 2013, 304: 47– 62.
- [30] Hédoire C, Louis C, Davidson A, et al. Support effect in hydrotreating catalysts: Hydrogenation properties of molybdenum sulfide supported on β-zeolite of various acidities[J]. J Catal, 2003, 220: 433-441.

Research on Properties of Sn and Si Doped AlPO₄ -5 Molecular Sieve and Its Hydrodesulfurization Reaction

SUN Hou-xiang*, ZHNG Hua-bing

(School of Biological and Chemical Engineering, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: The SAPO-5 and SnSAPO-5 molecular sieves were successfully prepared by directly adding Si and Sn²⁺ sources into the gel. The physical and chemical properties of molecular sieves were investigated by XRD, low temperature N₂ physical adsorption, SEM, NMR, Py-IR and NH₃-TPD. With the increase of Sn content, the crystal surface of SnSAPO-5 is smoother and the appearance is more regular hexagonal prisms. The Sn and Si are more concentrated on the surface of molecular sieves. In addition, the framework Al is replaced by Sn²⁺, causing defects in the framework, imbalance of charges and more acidic sites. The molecular sieves were used to modify the NiW catalyst, and dibenzothiophene (DBT) in the simulated oil was used as a probe to evaluate the HDS performance of their modified hydrogenation catalysts. The addition of SnSAPO-5 in the catalyst introduces more acidic sites, improves the interaction between support and active metals, promotes the sulfidation of active metals, and forms more metal active phases, thereby the hydrodesulfurization capacity of the NiW catalyst was improved. Therefore, the catalyst modified by SnSAPO-5 has better HDS activity than other catalysts, and has better application prospect. Key words: SAPO-5; SnSAPO-5; surface acidity; hydrodesulfurization