

文章编号: 0253-2409(2013)03-0335-06

磷化镍催化剂的制备机理及其加氢脱氮性能

刘理华^{1,2}, 刘书群¹, 柴永明², 刘晨光²

(1. 淮北师范大学 化学与材料科学学院, 安徽 淮北 235000;

2. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室 CNPC 催化重点实验室, 山东 青岛 266555)

摘要: 采用热重-质谱联用技术研究了次磷酸盐在氮气中的热分解过程, 探讨了次磷酸盐热分解法制备磷化镍的反应机理: 次磷酸镍中的 Ni^{2+} 能够“催化” H_2PO_2^- 低温发生歧化反应生成 PH_3 , 继而还原 Ni^{2+} 得到 Ni_2P 。制备了不同负载量的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂, 用 X 射线衍射 (XRD)、低温 N_2 吸附-脱附、高分辨透射电镜 (HRTEM) 等分析技术对催化剂结构进行表征。结果表明, Ni_2P 活性组分在 SiO_2 载体上具有良好的分散性, 颗粒粒径为 5 ~ 8 nm。以喹啉为加氢脱氮模型化合物, 在高压微型固定床反应器上对催化剂活性进行评价, 在反应温度为 360 °C、氢气压力为 2.0 MPa、液时空速为 2.0 h^{-1} 、氢油体积比为 500:1 时, Ni_2P (20%)/ SiO_2 催化剂的加氢脱氮率为 41.5%。

关键词: 磷化镍; 制备机理; 热重-质谱; 加氢脱氮

中图分类号: TE624 **文献标识码:** A

Preparation mechanism and hydrodenitrogenation performance of nickel phosphide catalyst

LIU Li-hua^{1,2}, LIU Shu-qun¹, CHAI Yong-ming², LIU Chen-guang²

(1. School of Chemistry and Materials Science, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China)

Abstract: Thermal decomposition of nickel hypophosphite precursor into nickel phosphide (Ni_2P) was studied using thermogravimetry-mass spectrometry analysis. The results indicated that nickel ion (Ni^{2+}) influenced the decomposition pathway of hypophosphite, because it might catalyze the reaction of hypophosphite to produce PH_3 at lower temperature. Silica-supported Ni_2P catalysts with different loadings were prepared and characterized using X-ray diffraction, N_2 adsorption-desorption, and high resolution transmission electron microscopy. It was indicated that Ni_2P was well dispersed on the support with a particle size of 5 ~ 8 nm. The catalytic performance of as-prepared catalysts was evaluated in a fixed-bed reactor for hydrodenitrogenation of quinoline. Under the reaction temperature of 360 °C, hydrogen pressure of 2.0 MPa, LHSV of 2.0 h^{-1} , and H_2 /oil volume ratio of 500:1, the conversion of quinoline over Ni_2P (20%)/ SiO_2 catalyst reached 41.5%.

Key words: nickel phosphide; preparation mechanism; thermogravimetry-mass spectrometry; hydrodenitrogenation

石油中的含氮化合物不仅在燃烧过程中生成 NO_x 污染环境, 而且对含硫化合物加氢脱硫反应具有强烈的抑制作用, 同时也是导致燃料油安定性变差、颜色变黑的主要原因, 因此, 加氢脱氮是清洁燃料油生产的关键技术之一。而传统加氢精制催化剂是以钴、镍为助剂的负载型硫化钼、硫化钨催化剂, 由于其加氢活性较弱导致其加氢脱氮活性较低, 因此, 新型加氢脱氮催化剂的开发成为研究热点^[1~4]。

过渡金属磷化物是一类间充型化合物, 不仅具有较高的加氢脱硫、加氢脱氮活性, 而且具有良好的

抗积炭的能力, 尤其是磷化镍 (Ni_2P) 催化剂, 引起了科研人员的广泛关注, Ni_2P 非常有可能成为继金属硫化物之后的新一代加氢精制催化剂。目前, 制备磷化镍的主要方法如下^[5]: 高温和保护气氛下金属和红磷单质的直接化合; 金属卤化物与磷的固态置换反应; 金属卤化物与磷化氢的反应; 有机金属化合物的分解; 熔融盐的电解; 水热/溶剂热法^[6]; 金属磷酸盐的还原^[7]; 过渡金属次磷酸盐热分解^[8, 9]; 低温等离子体还原法等。其中, 次磷酸盐热分解法制备磷化镍, 与其他方法相比具有合成工艺简单、不

收稿日期: 2012-08-19; 修回日期: 2012-11-07。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973 计划, 2010CB226905); 安徽省教育厅自然科学基金 (KJ2013B243); 淮北师范大学青年科研项目 (2012xq47)。

联系作者: 刘理华, E-mail: chemliuh@yahoo.com; Tel: +86-561-3803233。

需要高温和适合工业大规模生产的优点,但是对于该制备机理的研究还很少。

本实验采用热重-质谱联用技术研究了次磷酸钠和次磷酸镍在氮气气氛中的热分解过程及其分解气相产物的逸出行为,探讨次磷酸盐热分解法制备 Ni_2P 的反应机理;借助 X 射线衍射 (XRD)、低温 N_2 吸附-脱附、高分辨透射电镜 (HRTEM) 等手段表征了载体及催化剂结构和性质,并以喹啉为加氢脱氮模型化合物评价催化剂的活性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

配制含有一定量的次磷酸镍 ($\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液,等体积浸渍 SiO_2 (使用前 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧, $A_{\text{BET}} = 410\text{ m}^2/\text{g}$, $P_D = 7.0\text{ nm}$) 上, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h。然后将其装入管式炉中,在氮气气氛中按 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率程序升温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,反应 3 h,自然冷却至室温,然后通入含 $\text{O}_2(1\%) - \text{N}_2(99\%)$ 混合气体钝化处理 3 h。用稀氨水 (5%) 洗涤三次 (除去反应副产物含磷酸盐),真空干燥。

1.2 催化剂的表征

次磷酸盐热分解过程采用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C TG-MS 型热重分析仪。催化剂的热重 (TG)、差热扫描量热曲线 (DSC) 和热分解气相产物的质谱图 (MS) 由热分析仪同步输出。实验过程中选用高纯氮气为载气,气体流量 $30\text{ mL}/\text{min}$,控制催化剂质量在 $10 \sim 20\text{ mg}$,升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,温度为 $30 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,样品皿为氧化铝陶瓷坩埚。为防止气体产物冷凝,连接热重分析仪与质谱仪的毛细管加热至 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 。

负载型 Ni_2P 催化剂的 XRD 表征在 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 0.154\ 060\text{ nm}$),管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。比表面积和孔径分布在美国 Micromeritics TriStar 3000 型自动吸附仪测定,吸附前先在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下脱气处理 3 h,然后于 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 吸附液氮饱和,采用 BET 方法计算比表面积,BJH 方法计算孔分布曲线。HRTEM 表征在 JEM-2100 型高分辨透射电镜上进行,加速电压 200 kV ,放大倍数 $2.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^6$ 。

1.3 催化剂的活性评价

以喹啉质量分数为 1% 的甲苯溶液为模型化合物,在高压微型固定床反应器上对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂的加氢脱氮活性进行评价,具体操作条件为:反应

温度 $320 \sim 360\text{ }^\circ\text{C}$ 、 H_2 压力 2.0 MPa 、氢油体积比 $500:1$ 、液时空速 (LHSV) 2 h^{-1} 。反应条件稳定 6 h 后取液体样品待分析,反应产物定性分析采用 Varian3400 型毛细管气相色谱仪和 Finnigan SSQ710 型四极杆质谱仪联机,反应产物定量分析采用安捷伦 Agilent 6820 气相色谱仪, FID 检测器, HP-5 色谱柱,喹啉的加氢脱氮率为活性指标,定义如下^[10, 11]:

$$\text{加氢脱氮率 (HDN)} = (c_{\text{N}}^0 - c_{\text{N}}^1) / c_{\text{N}}^0 \times 100\% \quad (1)$$

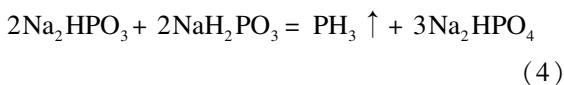
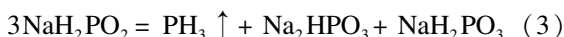
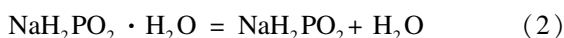
式中, c_{N}^0 为原料中含氮化合物的浓度, c_{N}^1 为产物中含氮化合物的浓度。

2 结果与讨论

2.1 磷化镍的制备机理

为了考察次磷酸盐热分解法制备磷化镍的反应机理,首先对其在惰性气氛中的热分解行为进行研究。由于传统热重分析仪无法提供反应体系在受热过程中的产物组分信息,在研究反应过程和解释反应机理方面受到了一定的局限,因此,将热重分析仪和质谱分析仪耦合联用,有助于推测分解过程。

图 1(a) 为次磷酸钠在氮气中的 TG-DSC-MS 曲线。由图 1(a) 可知,次磷酸钠的 TG 曲线有三个明显的失重峰,峰 I 出现在 $50 \sim 160\text{ }^\circ\text{C}$,失重率为 16.3%,这与次磷酸钠中结晶水的质量分数 16.9% 基本一致,同时分解气相产物 MS 曲线上只有 H_2O 物种,表明温度低于 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 时失重主要为脱除结晶水所致,次磷酸钠并没有发生热分解反应。TG 曲线上失重峰 II 出现在 $290 \sim 330\text{ }^\circ\text{C}$,MS 曲线上大量出现 H_2 、 PH_3 和少量 H_2O 物种,据此推断,由于次磷酸钠的磷处于中间价态,高温下会发生歧化反应,可能生成亚磷酸盐和 PH_3 ,这一过程为强放热反应;而新生成的 PH_3 物种在高温下会进一步分解生成 P 和 H_2 物种。另外在 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 左右还有一个失重峰 III,从 MS 谱图中可知,在该温度区间有少量 H_2O 、 PH_3 和 H_2 放出,据此推断可能是生成的亚磷酸盐进一步分解生成磷酸盐和 PH_3 物种。因此,作者认为,次磷酸钠发生歧化反应是分步进行的,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右次磷酸钠首先分解生成亚磷酸钠和 PH_3 ,然后亚磷酸钠继续分解生成磷酸钠和 PH_3 ,每个失重反应对应的化学方程式可能如下:



式中, H_2 物种的生成反应如下:



由图 1 还可知, 次磷酸钠与次磷酸镍热重曲线存在较大差异。次磷酸镍在 $60 \sim 160 \text{ } ^\circ\text{C}$ 有一个失重台阶, 失重峰 I 为次磷酸镍释放结晶水所致, 这与次磷酸钠的失重过程相似。但是次磷酸根热分解只有一个失重台阶, 结合气相产物 MS 曲线, 在 $215 \sim$

$230 \text{ } ^\circ\text{C}$ 次磷酸镍分解生成的气体中含有 H_2O 、 PH_3 和 H_2 , 并没有检测到 P_4 , 表明次磷酸根歧化反应生成低价态的磷化物主要为 PH_3 ; 同时对洗涤干燥后的残余物进行 XRD 表征, 发现其与 Ni_2P 物相的特征衍射峰一致, 证实次磷酸镍在氮气惰性气氛中热分解产物中含有 Ni_2P 。

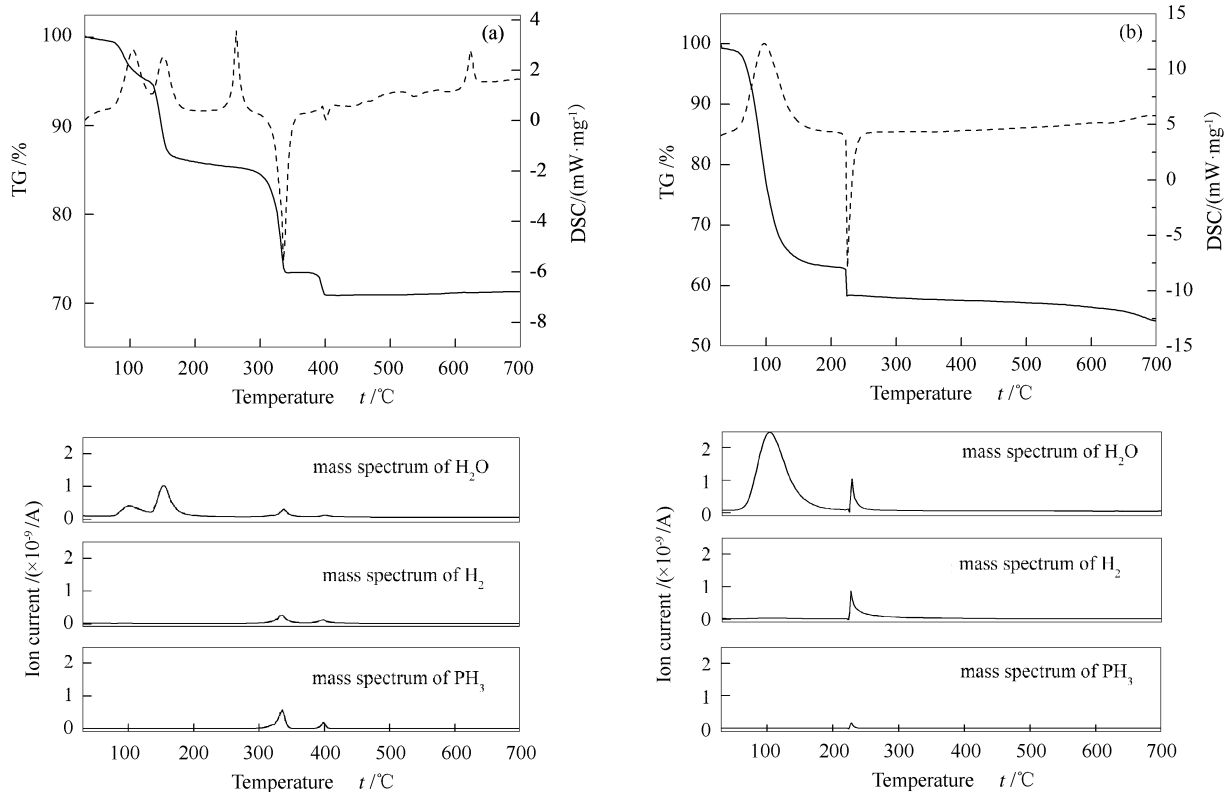


图 1 次磷酸钠和次磷酸镍在氮气气氛中的 TG-DSC-MS 曲线

Figure 1 TG-DSC-MS curves of (a) sodium hypophosphite and (b) nickel hypophosphite for the thermal decomposition under N_2 atmosphere

比较次磷酸镍和次磷酸钠的热重分析曲线可知, 它们发生歧化分解反应的温度分别为 220 和 $310 \text{ } ^\circ\text{C}$, 前者较后者低 $90 \text{ } ^\circ\text{C}$, 这可能与次磷酸盐的晶体结构和阳离子性质有关。 $Ni(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$ 晶体属于四方晶系, 金属镍离子与次磷酸根中的磷原子具有类似于 CaF_2 的立方面心点阵结构, 但是镍离子没有与次磷酸根形成配位键, 而是与六分子水形成八面体配位, 它们犹如“保护罩”将镍离子与次磷酸根两者分离。在次磷酸镍的热分解过程中, $60 \sim 160 \text{ } ^\circ\text{C}$ 失去结晶水, 即镍离子失去保护罩, 同时镍离子与次磷酸根的静电作用变强, 可能导致分子结构 (Ni^{2+} 与 $H_2PO_2^-$ 间的距离) 在此过程中发生变化。由于镍离子具有较强的氧化性, 能够“催化”次磷酸根离子在低温发生歧化分解反应生成 PH_3 , 并还原

镍离子得到磷化镍, 具体反应过程见图 2, 这与文献^[8]中所得结果一致。

2.2 Ni_2P 催化剂的表征

2.2.1 催化剂的 XRD 表征

图 3 为不同负载量的 Ni_2P/SiO_2 催化剂的 XRD 谱图。由图 3 可见, 催化剂在 40.7° 、 44.6° 、 47.4° 、 54.2° 、 55.0° 、 66.4° 、 72.7° 和 74.8° 可以观察到归属于 Ni_2P (JPCDS no. 74-1385) (111)、(201)、(210)、(300)、(211)、(310)、(311) 和 (400) 晶面的特征衍射峰, 与标准粉末衍射图和文献报道的结果一致^[8, 9, 12, 13], 没有其他杂质的特征峰出现, 说明产物的纯度较好。在负载量为 20% Ni_2P/SiO_2 催化剂 XRD 谱图中, 可以明显地观察到 Ni_2P 特征衍射峰, 但是随着负载量的减小, Ni_2P 的

特征峰强度减弱;负载量为 5% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, 无明显的 Ni_2P 晶相峰出现, 说明低负载量时, 负载在二氧化

化硅上的磷化镍处于高度分散状态。

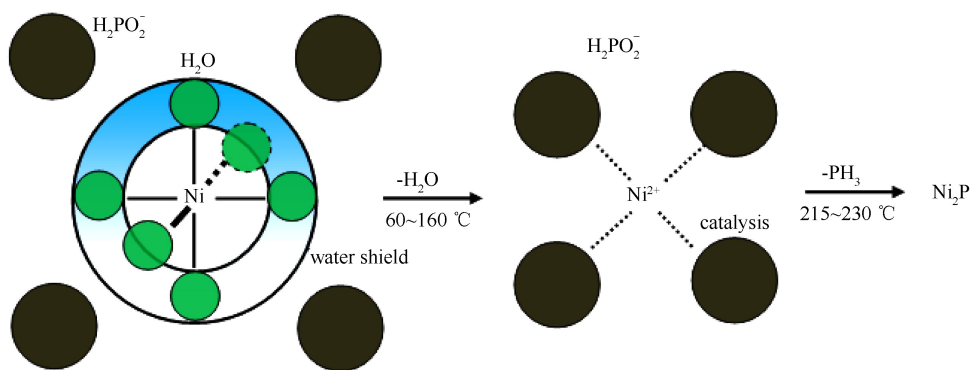


图 2 次磷酸镍热分解生成 Ni_2P 过程的模型

Figure 2 Proposed model for the formation of Ni_2P through the thermal decomposition of nickel hypophosphite

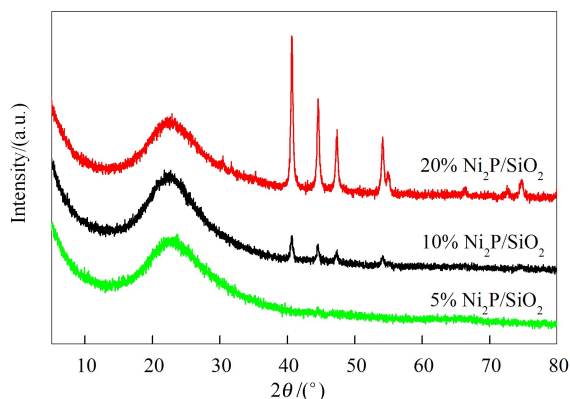


图 3 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalysts

2.2.2 催化剂的 HRTEM 表征

为了深入研究催化剂活性组分形貌、相组成和颗粒粒径等纳米尺寸的信息, 对制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂进行高分辨透射电镜表征, 图 4 为负载量为 20% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂的 HRTEM 照片。由图 4 可知, Ni_2P 在二氧化硅载体呈均匀分布, 其颗粒有少量的聚集, 其粒径在 5 ~ 8 nm, 平均粒径约为 6 nm, 小于文献^[14]报道的 SiO_2 负载的 Ni_2P 颗粒粒径 (10 ~ 30 nm); 由图 3 中 20% $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 的 XRD 谱图, 根据 Scherrer 方程计算催化剂的晶粒粒径平均为 8.7 nm, 这与 HRTEM 表征结果一致。 Ni_2P 颗粒表层有一层厚度为 1 nm 左右的模糊层, 这是钝化后的氧化层。 Ni_2P 高度分散在二氧化硅载体上, 纳米级的 Ni_2P 颗粒对于催化剂的加氢脱氮反应非常有利。

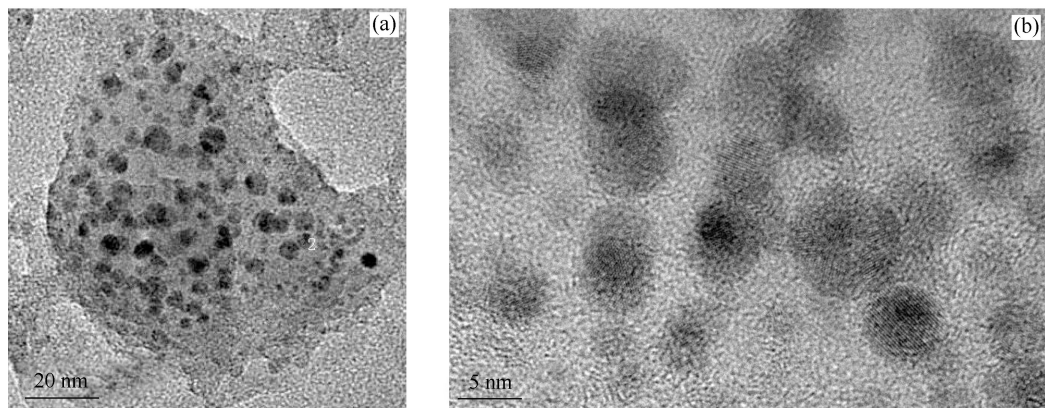


图 4 $\text{Ni}_2\text{P}(20\%)/\text{SiO}_2$ 催化剂的 HRTEM 照片

Figure 4 HRTEM images of the as-prepared $\text{Ni}_2\text{P}(20\%)/\text{SiO}_2$ catalysts

(a): 20 nm; (b): 5 nm

2.2.3 催化剂的孔结构特征

高比面积的载体能够更加有效地分散 Ni_2P 活性组分, 暴露更多的活性位, 与反应物接触的更充

分, 从而有效地增加其催化性能。负载型 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂的孔结构测定结果见表 1, 非负载型 Ni_2P 催化剂的比表面积为 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 左右^[15], 载体

SiO₂ 为活性组分提供了良好的骨架,使活性组分能够高度地分散在上面。由表 1 可知, SiO₂ 载体的比表面积为 410 m²/g, 当载体负载活性组分 Ni₂P 后, 由于活性组分占据载体的部分微孔道, 从而造成负载型 Ni₂P 催化剂的比表面积比载体的要小, 负载量

越大, 比表面积越小。另外, H₂PO₂⁻ 热分解的产物 P₂O₅ 和 PO₄³⁻ 会堵塞催化剂中微孔的孔口, 这是比表面积急剧减小的主要原因。本实验制备的一系列 Ni₂P/SiO₂ 催化剂的比表面积均大于 200 m²/g, 能够满足喹啉加氢脱氮反应的要求。

表 1 载体和 Ni₂P/SiO₂ 催化剂的孔结构

Table 1 Textural properties of SiO₂ support and Ni₂P/SiO₂ catalysts with different Ni loadings

Sample	Specific surface area ^a <i>A</i> / (m ² · g ⁻¹)	Pore volume ^b <i>v</i> / (cm ³ · g ⁻¹)	Average pore diameter ^c <i>d</i> / nm
SiO ₂ support	410.1	0.96	7.0
Ni ₂ P(5%) / SiO ₂	310.5	0.74	7.3
Ni ₂ P(10%) / SiO ₂	262.6	0.63	7.1
Ni ₂ P(20%) / SiO ₂	226.2	0.55	7.4

^a specific surface areas calculated by the BET method

^b pore volume determined from the desorption isotherm by the BJH method

^c pore diameter determined from the desorption isotherm by the BJH method

2.3 Ni₂P 催化剂的加氢脱氮性能

喹啉是石油中最具有代表性的含氮化合物, 其分子是由一个苯环和一个氮杂环组成的, 杂环中的 C=N 双键的键能 (615 kJ/mol) 是 C-N 键能 (305 kJ/mol) 的两倍, 因此, 氮杂环需要先加氢饱和, 然后才能发生 C-N 的断裂。喹啉加氢脱氮反应包括了含氮化合物加氢脱氮涉及的所有反应, 如含氮杂环的加氢、苯环的加氢、C(sp²)-N 和 C(sp³)-N 的断裂^[11]; 能全面反映催化剂的加氢脱氮反应特性, 有助于探索加氢脱氮反应机理和设计高活性的催化剂。

图 5 为 Ni₂P/SiO₂ 催化剂在不同反应温度的加氢脱氮活性。由图 5 可知, 对于每一种催化剂, 随着温度的升高其脱氮率增加, C-N 键的键能较大, 断裂需要较大的活化能, 提高温度有利于加氢脱氮反应的进行。反应温度为 360 °C 时, Ni₂P(5%) / SiO₂、Ni₂P(10%) / SiO₂ 和 Ni₂P(20%) / SiO₂ 催化剂的加氢脱氮率分别为 31.4%、37.4% 和 41.5%, 表明磷化镍催化剂具有较高的加氢脱氮性能; 随着负载量的增加, Ni₂P/SiO₂ 催化剂的加氢脱氮活性增加, 表明催化剂活性中心的增加有利于喹啉加氢脱氮反应的发生, 其原因可能是喹啉的加氢脱氮首先发生含氮杂环和芳环的加氢饱和, 然后才能发生 C-N 键的断裂反应; 含氮杂环和芳环的加氢饱和必须借助于喹啉分子在加氢活性位上的“平躺吸附”, 多个临近的活性中心可能更有利于发生“平躺吸附”; 另外, C-N 断裂反应需要多个活性的协同效应, 因此, 高负载量 Ni₂P/SiO₂ 催化剂有利于促使具有较高活

化的加氢脱氮反应的发生, 由于常温下次磷酸镍在水中的溶解度较小, 不能配制高浓度的浸渍液, 因此, 本实验没有考察负载量大于 20% Ni₂P/SiO₂ 催化剂对喹啉的加氢脱氮活性。

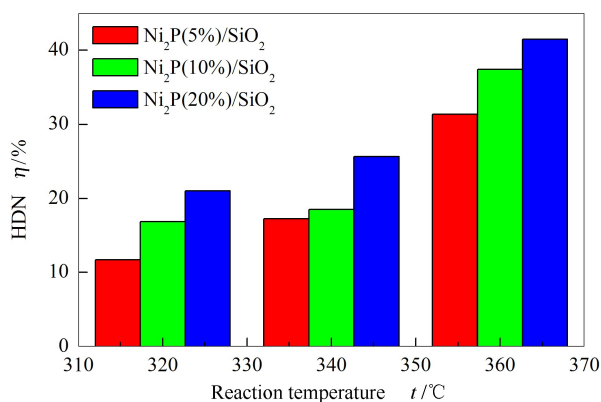


图 5 不同负载量 Ni₂P/SiO₂ 催化剂在不同反应温度下的喹啉加氢脱氮活性

Figure 5 HDN of quinoline over the Ni₂P/SiO₂ catalysts with different Ni loadings at different reaction temperatures

3 结论

采用热重-质谱联用分析仪研究次磷酸镍热分解法制备磷化镍的反应机理, Ni²⁺ 在 H₂PO₂⁻ 的歧化反应中起到“催化”作用, 促使其在低温分解, 生成的媒介气体 PH₃ 还原 Ni²⁺ 生成 Ni₂P。

以次磷酸镍为前驱体, 制备的 Ni₂P/SiO₂ 催化剂的活性组分颗粒高度均匀分散于载体上, Ni₂P 活性颗粒粒径为 5 ~ 8 nm, 对喹啉的加氢脱氮反应具有较高的活性。

参考文献

- [1] SHU Y, OYAMA S T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides[J]. Carbon, 2005, **43**(7): 1517-1532.
- [2] 宋华, 张永江, 宋华林, 代敏. 柠檬酸对 Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 物理化学学报, 2012, **28**(3): 661-666. (SONG Hua, ZHANG Yong-jiang, SONG Hua-lin, DAI Min. Effect of citric acid on the hydrodesulfurization performance of Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, **28**(3): 661-666.)
- [3] 宋华, 郭云涛, 李锋, 于洪坤. Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ 催化剂的制备及其加氢脱硫、脱氮性能[J]. 物理化学学报, 2010, **26**(9): 2461-2467. (SONG Hua, GUO Yun-tao, LI Feng, YU Hong-kun. Preparation, hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation performance of a Ni₂P/TiO₂-Al₂O₃ catalyst[J]. 2010, **26**(9): 2461-2467.)
- [4] 宋华, 张永江, 宋华林, 代敏. 柠檬酸对负载型磷化镍催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(10): 1246-1251. (SONG Hua, ZHANG Yong-jiang, SONG Hua-lin, DAI Min. Effect of citric acid on hydrodesulfurization performance of the supported nickel phosphide catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(10): 1246-1251.)
- [5] LIU L, LI G, LIU D, LIU Y, LIU C. Preparation and catalytic performance of the transition metal phosphides[J]. Prog Chem, 2010, **22**(9): 1701-1708.
- [6] LIU S, LIU X, XU L, QIAO Y, MA X. Controlled synthesis and characterization of nickel phosphide nanocrystal[J]. J Cryst Growth, 2007, **304**(2): 430-434.
- [7] LI W, DHANDAPANI B, OYAMA S T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation[J]. Chem Lett, 1998, **27**(3): 207-208.
- [8] SHI G, SHEN J. New synthesis method for nickel phosphide nanoparticles: Solid phase reaction of nickel cations with hypophosphites[J]. J Mater Chem, 2009, **19**(2295-2297).
- [9] GUAN Q, LI W, ZHANG M, TAO K. Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from the thermal decomposition of hypophosphites[J]. J Catal, 2009, **263**(1): 1-3.
- [10] LU M, WANG A, LI X, DUAN X, TENG Y, WANG Y, SONG C, HU Y. Hydrodenitrogenation of quinoline catalyzed by MCM-41-supported nickel phosphides[J]. Energy Fuels, 2007, **21**(2): 554-560.
- [11] JIAN M, PRINS R. Mechanism of the hydrodenitrogenation of quinoline over NiMo(P)/Al₂O₃ catalysts[J]. J Catal, 1998, **179**(1): 18-27.
- [12] GUAN Q, LI W. A novel synthetic approach to synthesizing bulk and supported metal phosphides[J]. J Catal, 2010, **271**(2): 413-415.
- [13] SHI G, SHEN J. Mesoporous carbon supported nickel phosphide catalysts prepared by solid phase reaction[J]. Catalysis Communications, 2009, **10**(13): 1693-1696.
- [14] YANG S, PRINS R. New synthesis method for nickel phosphide hydrotreating catalysts[J]. Chem Commun, 2005, **33**: 4178-4180.
- [15] STINNER C, PRINS R, WEBER T. Binary and ternary transition-metal phosphides as HDN catalysts[J]. J Catal, 2001, **202**(1): 187-194.