

# 过渡金属磷硫化物加氢精制及电催化析氢反应性能研究

胡洋<sup>1</sup>, 李翔<sup>1\*</sup>, 盛强<sup>1</sup>, 尚森森<sup>1</sup>, 张晨曦<sup>1</sup>, 邹洁<sup>2</sup>

(1. 天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457; 2. 银川能源学院, 宁夏银川 750105)

**摘要:**以硫脲为固体硫化剂, 相应过渡金属磷酸盐为前驱体, 采用程序升温还原的方法制备了 Co<sub>2</sub>P、MoP 和 WP 的磷硫化物。结果表明, 添加硫脲后制备的催化剂结晶度和粒度都有所降低。在酸性条件下电催化析氢反应 (HER) 中, 磷硫化物活性随前驱体中硫脲质量分数的增加呈先增加后降低的趋势。制备 Co<sub>2</sub>P、MoP 和 WP 的磷硫化物时前驱体中最佳的硫脲质量分数分别为 26%、33% 和 33%。过渡金属磷化物催化 HER、杂环含氮化合物加氢以及二苯并噻吩 (DBT) 加氢脱硫 (HDS) 活性顺序均为 MoP>WP>Co<sub>2</sub>P, 说明这些反应之间存在内在联系。

**关键词:**加氢脱硫; 加氢脱氮; 电催化析氢反应; 过渡金属磷化物; 过渡金属磷硫化物; 硫脲

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)S2-0129-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.026

## Catalytic performances of transition-metal phosphosulfides in hydrotreating and hydrogen evolution reactions

HU Yang<sup>1</sup>, LI Xiang<sup>1\*</sup>, SHENG Qiang<sup>1</sup>, SHANG Sen-sen<sup>1</sup>, ZHANG Chen-xi<sup>1</sup>, ZOU Jie<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Yinchuan University of Energy, Yinchuan 750105, China)

**Abstract:** The phosphosulfide phases of Co<sub>2</sub>P, MoP, and WP are prepared via temperature-programmed reduction by using the corresponding transition metals phosphate as precursors and thiourea as solid sulfiding agent. Both the crystallinities and particle sizes of the catalysts prepared by adding thiourea decrease. In the catalytic hydrogen evolution reaction (HER) under acidic conditions, the activities of the phosphosulfide catalysts firstly increases and then decreases with the increasing content of thiourea in the phosphate precursors. The optimal content of thiourea in the precursors of Co<sub>2</sub>P, MoP, and WP for the preparation of phosphosulfides are 26%, 33%, and 33%, respectively. MoP phosphides exhibits the biggest activity in the hydrogen evolution reaction, the hydrogenation of heterocyclic nitrogen-containing compounds, and the hydrodesulfurization of dibenzothiophene, followed by WP phosphides and then Co<sub>2</sub>P phosphides, suggesting a correlation among these reactions.

**Key words:** hydrodesulfurization; hydrodenitrogenation; hydrogen evolution reaction; transition-metal phosphide; transition-metal phosphosulfide; thiourea

过渡金属磷化物催化剂如 MoP、WP、Ni<sub>2</sub>P 等均为共价化合物, 具有金属性质及良好的导热性和导电性, 构成了一类新型高性能加氢精制催化剂<sup>[1-5]</sup>, 在磷化物催化剂的加氢脱硫 (HDS) 反应中, 表现出独特的催化性能即在反应的初始阶段其活性并没有随反应时间的增加而降低反而有所提高<sup>[6]</sup>。能谱表征及 DFT 计算结果表明, 在 HDS 反应过程中硫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<sup>[7-8]</sup>。

除化石能源外, 过渡金属磷化物和磷硫化物在新能源领域也表现出潜在的应用前景。在各类新能

源中, 氢气是 21 世纪最具发展潜力的清洁能源载体<sup>[9-10]</sup>。在各种制氢方法中, 电解水制氢因其无温室或其他污染气体排放及制取的氢气纯度高 (≥99%) 等优点受到广泛关注。作为电解水制氢的半反应, 电解水析氢反应在工业生产要求的大电流密度下存在较严重的阴极极化现象, 会极大降低电能到化学能的能量转化效率。而电催化析氢反应 (HER) 在催化剂作用下可以大幅度降低析氢过电位。酸性条件下 HER 反应速率比碱性条件下的高 2~3 个数量级, 但是酸性条件下设备和金属催化剂腐蚀比较严重, 这要求催化剂具有良好的稳定

收稿日期: 2023-03-28; 修回日期: 2023-06-21

基金项目: 国家自然科学基金 (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 (SK-LOP202002003, SKLHOP202202005); 宁夏自然科学基金 (2021AAC03253)

作者简介: 胡洋 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为加氢精制及电催化析氢, 13622133326@163.com; 李翔 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为加氢、加氢精制和多孔催化材料等, 通讯联系人, lixiang@tust.edu.cn。

性<sup>[11]</sup>。贵金属 Pt 是目前性能最好的酸性条件下 HER 催化剂<sup>[12]</sup>。但 Pt 储量稀少并且价格昂贵,大大限制了其应用<sup>[12]</sup>。非贵金属 HER 催化剂主要有基于 Mo、W、Fe、Co 和 Ni 等地壳储量丰富的过渡金属合金、硫化物、碳化物和氮化物等<sup>[13]</sup>。这些 HER 催化剂同时也是 HDS 催化剂。因此人们推测 HER 和 HDS 反应之间可能存在某种内在联系,比如 2 个反应都涉及氢在催化剂表面可逆吸附与解离,要求适中的氢吸附强度<sup>[13-15]</sup>。2014 年,基于 HDS 和 HER 催化剂之间的内在联系,Kibsgaard 和 Jaramillo 研究了 Mo 的磷硫化物在酸性条件下的 HER 性能,发现 Mo 的磷硫化物比不含硫的 MoP 催化剂具有更高的 HER 活性和稳定性<sup>[16]</sup>。

过渡金属磷硫化物主要采用 H<sub>2</sub>S 作硫化剂在氢气气氛下高温硫化过渡金属磷化物制得<sup>[16]</sup>。但 H<sub>2</sub>S 是剧毒气体,限制了该方法的应用。采用 Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 替代过渡金属磷酸盐作前驱体,在较低的还原温度下(200~220℃)制备了 Ni 的磷硫化物<sup>[17]</sup>。但是以上方法都难以控制磷硫化物中硫的质量分数。最近,笔者以过渡金属磷酸盐和硫脲混合物为前驱体,采用传统的程序升温还原(TPR)方法制备了 Ni<sub>2</sub>P、Co<sub>2</sub>P、MoP 和 WP 等过渡金属磷化物的磷硫化物活性相<sup>[18]</sup>。发现其在酸性条件下(0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)催化 HER 活性都高于相应不含硫的过渡金属磷化物。在此基础上笔者研究了过渡金属磷酸盐前驱体中硫脲添加量对制备的 Co<sub>2</sub>P、MoP 和 WP 的磷硫化物 HER 性能影响,确定了最佳的硫脲质量分数。同时进一步研究了这些过渡金属磷硫化物催化的喹啉加氢脱氮(HDN)反应和二苯并噻吩(DBT)的 HDS 反应,考察了硫对过渡金属磷化物加氢精制性能的影响以及加氢精制和 HER 反应之间的内在联系。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

六水合硝酸钴[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、四水合钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O]、偏钨酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O]、磷酸氢二铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>]、石英砂(20~40目)、十氢萘、喹啉、DBT 和异丙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;质量分数 5% Nafion,阿法埃莎(中国)化学有限公司生产。

### 1.2 催化剂前驱体的制备

采用共沉淀法制备 Co<sub>2</sub>P、MoP 和 WP 前驱体,其中 Co/P 摩尔比为 2,Mo/P 和 W/P 摩尔比为 1。分

别称取 2.70 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、2.37 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 或 3.30 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O 溶于 15 mL 去离子水中形成溶液 A,按照对应金属/磷(M/P)摩尔比称取相应质量的(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶于 10 mL 去离子水中形成溶液 B。在室温和搅拌状态下将溶液 B 逐滴加入至溶液 A 中,滴加完毕后继续搅拌 30 min,然后将上述混合溶液放在电炉上把大部分水分快速蒸干,然后置于 120℃ 干燥箱中继续干燥 12 h。将干燥后的固体研磨后于马弗炉中 500℃ 焙烧 3 h,制得 Co<sub>2</sub>P、MoP 和 WP 的磷酸盐前驱体。称取 0.20 g 的 Co<sub>2</sub>P、MoP 和 WP 的磷酸盐前驱体置于玛瑙研钵中,与不同质量的硫脲混合研磨均匀后压片破碎至 20~40 目,制得含有硫脲的磷酸盐前驱体。相应的催化剂记作 Co<sub>2</sub>P-S(x)、MoP-S(x) 和 WP-S(x),其中 x 为前驱体中硫脲质量分数。

### 1.3 HDN 和 HDS 反应

喹啉的 HDN 及 DBT 的 HDS 反应在内径 10 mm 的固定床反应器中进行,催化剂前驱体装填量均为 0.2 g。反应前采用原位 TPR 法将催化剂前驱体转化为磷化物和磷硫化物活性相,氢气压力为 1.0 MPa,流量为 150 mL/min。制备 Co<sub>2</sub>P 及其磷硫化物升温程序为:由室温以 4℃/min 的升温速率升温至 120℃ 并保持恒温 1 h,再以 10℃/min 的升温速率升温至 400℃,然后以 1℃/min 的升温速率升至 500℃ 并保持 2 h。制备 MoP 和 WP 及其磷硫化物的升温程序为:由室温以 2℃/min 的升温速率升温至 400℃,再以 1℃/min 的升温速率升至 650℃ 并保持 2 h。还原结束后将温度降至反应温度 320℃,H<sub>2</sub> 压力升至 4.0 MPa。其他反应条件为:H<sub>2</sub> 流速为 52.5~225.0 mL/min,液体反应物流速为 0.07~0.30 mL/min,保持氢油比为 750。停留时间定义为  $\tau = m_{\text{cat}}/n_{\text{feed}}$ ,其中  $m_{\text{cat}}$  为催化剂的质量(g), $n_{\text{feed}}$  为流经催化剂床层的反应物(包括气体和液体)总摩尔流量(mol/min)。HDN 反应原料为含 1.0% 喹啉的十氢萘溶液,HDS 反应原料则为含 0.8% DBT 的十氢萘溶液。反应物和产物组成采用赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产的 Trace 1310 型气相色谱仪进行分析,氢离子火焰检测器,色谱柱为 TG-5MS 毛细柱。

由于喹啉的 HDN 反应产物中有多种含氮中间体,因此用加氢脱氮转化率(HDN conversion,  $x_{\text{HDN}}$ )表示催化剂的脱氮活性:

$$x_{\text{HDN}} = [(C_0 - C_R - C_I)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中: $C_0$  为原料中喹啉的浓度; $C_R$  为产物中喹啉

的浓度; $C_1$ 为反应产物中所有含氮中间体的浓度之和。

#### 1.4 HER 反应

电化学性能测试使用上海辰华仪器有限公司生产的CHI 1211型电化学工作站,采用线性扫描伏安法(LSV)以5 mV/s的扫描速率在标准三电极体系中进行。工作电极为内径6 mm的抛光玻碳电极(GCE),参比电极为银/氯化银(Ag/AgCl),对电极为铂丝(Pt),电解液为0.5 mol/L的 $H_2SO_4$ 。称取0.20 g混合物置于U型石英管反应器中还原,氢气流量为150 mL/min。按照1.3节所述升温程序制得过渡金属磷化物和磷硫化物催化剂。还原完毕降至室温后通入含0.5%  $O_2$ 的 $O_2/Ar$ 混合气钝化2 h,流速为30 mL/min。制备工作电极时取10 mg经过钝化的催化剂粉末和10  $\mu$ L的Nafion溶液(5%),将其分散在1 mL异丙醇中并超声30 min,得到均匀催化剂油墨后,在玻碳电极上滴加4  $\mu$ L,待滴加溶液中的液体挥发后再重复操作3次。

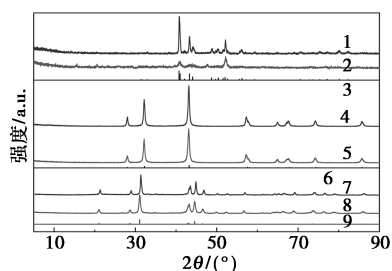
#### 1.5 催化剂表征

利用日本岛津XRD-6100型X-射线衍射仪测定钝化后催化剂的X-射线衍射(XRD)谱图,其中催化剂的制备和钝化按照1.4节所述方法进行。Cu  $K\alpha$ 作为辐射源,Ni滤波,管电压和电流分别为40 kV和30 mA,扫描范围为 $5 \sim 90^\circ$ ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

$Co_2P$ 、MoP和WP等磷化物以及相应的 $Co_2P-S(33)$ 、 $MoP-S(33)$ 和 $WP-S(33)$ 等磷硫化物催化剂的XRD谱图如图1所示。从图1中可以看出,在这些催化剂中,只观察到归属于相应磷化物的特征衍射峰,说明成功制备了这些过渡金属磷化物和磷硫



1— $Co_2P$ ; 2— $Co_2P-S(33)$ ; 3— $Co_2P$  (PDF32-0306);  
4—MoP; 5— $MoP-S(33)$ ; 6—MoP (PDF 24-0771); 7—WP;  
8— $WP-S(33)$ ; 9—WP (PDF 29-1364)

图1 制备的磷化物及磷硫化物催化剂XRD谱图

化物。除 $Co_2P$ 、MoP和WP外, $Ni_2P$ 也是一种重要的过渡金属磷化物催化剂。Oyama等<sup>[1]</sup>报道在同时进行的喹啉HDN和DBT的HDS反应中, $Ni_2P$ 活性高于其他过渡金属磷化物催化剂。但采用具有化学计量Ni/P摩尔比(2)的磷酸盐前驱体制备 $Ni_2P$ 时,只能得到Ni/P摩尔比为2.4的富金属的 $Ni_{12}P_5$ ,因此制备 $Ni_2P$ 时需要在磷酸盐前驱体中添加过量的磷,而这些过量的磷会抑制 $Ni_2P$ 的活性<sup>[19]</sup>。故没有针对 $Ni_2P$ 开展研究。

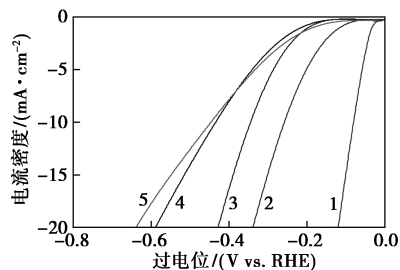
由图1还可以看出,与磷化物相比,添加硫脲后制备的催化剂特征衍射峰强度有所降低,半高宽也有所增加,这一现象在 $Co_2P$ 上尤其明显。说明添加硫脲后制备的催化剂结晶度和粒度都有所降低。因此利用Scherrer公式计算了制备的催化剂粒度,结果如表1所示。从表1中可以看出,过渡金属磷硫化物的粒度均小于磷化物催化剂的粒度,原因是在较低还原温度下硫脲首先分解与金属形成硫化物。由于金属和硫之间的键能一般小于金属与氧的键能,如Co—S键能约为331 kJ/mol,而Co—O键能则为397.4 kJ/mol,因此金属硫化物更容易与磷反应生成磷硫化物,催化剂粒度也更小。

表1 不同催化剂的晶粒尺寸

催化剂	$Co_2P$	$Co_2P-S(33)$	MoP	$MoP-S(33)$	WP	$WP-S(33)$
粒径/nm	25.8	20.7	22.7	19.7	27.4	22.5

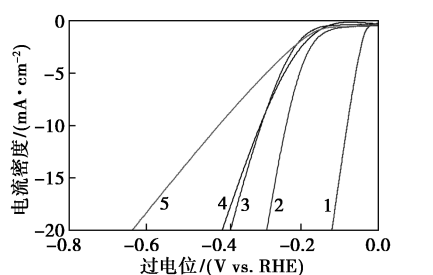
### 2.2 HER 反应

酸性条件下各催化剂催化HER反应的LSV曲线如图2所示。由图2可见,过渡金属磷化物HER活性顺序为:MoP>WP> $Co_2P$ 。电流密度为10 mA/cm<sup>2</sup>时,MoP、WP和 $Co_2P$ 的过电位分别为305、336 mV和434 mV。随着前驱体中硫脲质量分数的增加,各磷硫化物催化剂HER活性都呈现出先增加后降低的规律。对于MoP、WP和 $Co_2P$ 的磷硫化物,前驱体中最佳的硫脲质量分数分别为33%、33%和26%。

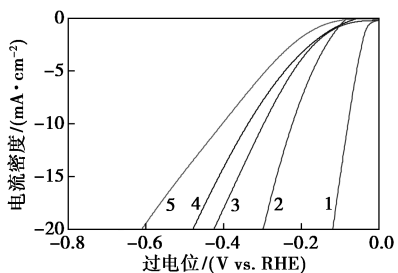


1—Pt/C; 2— $Co_2P-S(26)$ ; 3— $Co_2P-S(20)$ ; 4— $Co_2P$ ;  
5— $Co_2P-S(50)$

(a)  $Co_2P$ 和 $Co_2P-S(x)$



1—Pt/C; 2—MoP-S(33); 3—MoP-S(17); 4—MoP; 5—MoP-S(50)  
(b) MoP 和 MoP-S(x)



1—Pt/C; 2—WP-S(33); 3—WP-S(17); 4—WP; 5—WP-S(50)  
(c) WP 和 WP-S(x)

图 2 磷化物和磷硫化物在酸性条件下

(0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 催化 HER 反应的 LSV 曲线

电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时, MoP-S(33)、WP-S(33) 和 Co<sub>2</sub>P-S(26) 的过电位分别为 238、223 mV 和 258 mV。与 MoP 和 WP 等第 VI B 族过渡金属磷化物相比, 加入硫脲对第 VIII 族的 Co<sub>2</sub>P 活性促进作用更明显。

### 2.3 HDN 反应

喹啉的 HDN 反应网络 (见图 3) 比较复杂<sup>[20]</sup>, 主要由 2 条路径构成: ① OPA 路径, 喹啉首先加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉 (THQ1), THQ1 断裂 C—N 键生成邻丙基苯胺 (OPA), OPA 再脱氮生成脱氮产物丙基苯 (PB); ② 十氢喹啉 (DHQ) 路径, 喹啉首先完全加氢生成 DHQ, DHQ 再开环生成邻丙基环己烷胺 (PCHA), PCHA 断裂 C—N 键生成丙基环己烯, 再进一步加氢生成丙基环己烷 (PCH)。

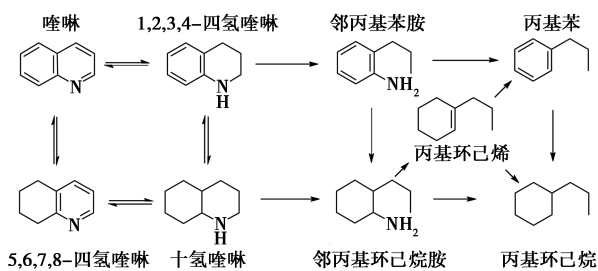
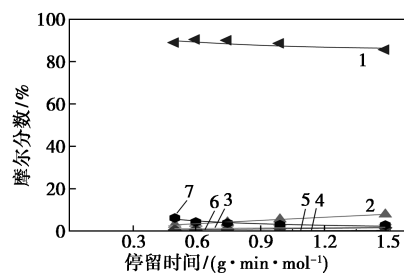


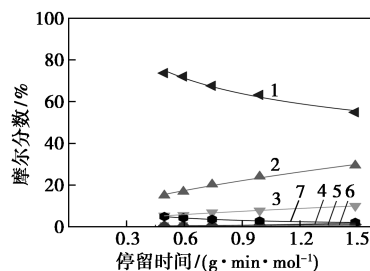
图 3 喹啉的 HDN 反应网络<sup>[20]</sup>

喹啉在磷化物和磷硫化物上进行 HDN 时产物

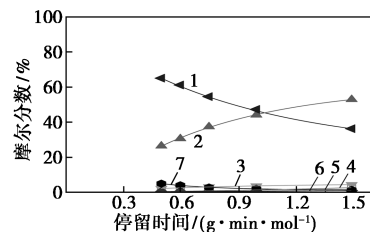
中各组分浓度随停留时间的变化情况如图 4 所示。喹啉在磷化物和磷硫化物催化剂上的 HDN 转化率随停留时间的变化情况如图 5 所示。从图 4 中可以看出, 喹啉加氢 THQ1 是一个快速反应, 因此在各催化剂上喹啉的转化率接近 100%。在 Co<sub>2</sub>P 催化剂上, THQ1 是主要产物, 其收率高达 80% 以上; 其他产物特别是脱氮产物的浓度都很低。MoP 和 WP 上, DHQ 的浓度显著高于 Co<sub>2</sub>P。在较长的停留时间下, MoP 和 WP 催化剂上 DHQ 的摩尔分数甚至高于 (MoP) 或等于 (WP) THQ1 的摩尔分数。说明 MoP 和 WP 的加氢活性高于 Co<sub>2</sub>P。从产物分布看, 3 个磷化物催化剂的加氢活性按以下顺序递减: MoP > WP > Co<sub>2</sub>P。但是过渡金属磷化物催化剂脱氮活性很低, 从图 5 中可以看出, 3 个催化剂上喹啉的 HDN 转化率低于 5%。引入硫后显著提高了各催化剂的加氢活性。与 Co<sub>2</sub>P 相比, Co<sub>2</sub>P-S(26) 上喹啉全加氢产物 DHQ 及其芳环加氢产物 5,6,7,8-四氢喹啉 (THQ5) 的摩尔分数显著增加。在 MoP-S(33) 上, 停留时间为 1.5 g·min/mol 时, THQ1 几乎完全



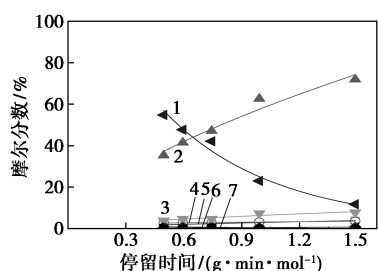
(a) Co<sub>2</sub>P 上喹啉进行 HDN 时产物中各组分浓度随停留时间的变化关系



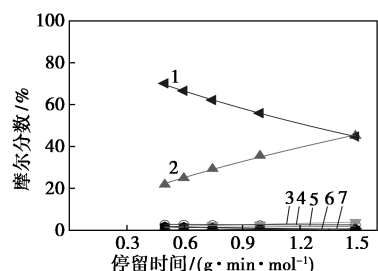
(b) Co<sub>2</sub>P-S(26) 上喹啉进行 HDN 时产物中各组分浓度随停留时间的变化关系



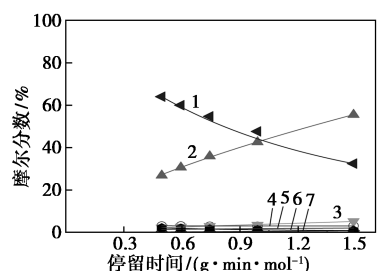
(c) MoP 上喹啉进行 HDN 时产物中各组分浓度随停留时间的变化关系



(d) MoP-S(33)上喹啉进行HDN时产物中各组分浓度随停留时间的变化关系



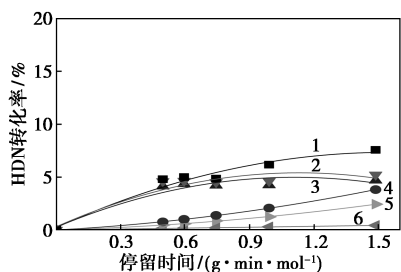
(e) WP上喹啉进行HDN时产物中各组分浓度随停留时间的变化关系



(f) WP-S(33)上喹啉进行HDN时产物中各组分浓度随停留时间的变化关系

1—THQ1; 2—DHQ; 3—THQ5; 4—PB; 5—PCH; 6—OPA; 7—喹啉

图4 喹啉在不同磷化物和磷硫化物催化剂上的HDN催化性能



1—MoP-S(33); 2—WP-S(33); 3—WP; 4—MoP;  
5—Co₂P-S(26); 6—Co₂P

图5 喹啉在磷化物和磷硫化物催化剂上的HDN转化率随停留时间的变化

加氢为DHQ。但是引入硫对磷化物催化剂脱氮活性提高不明显。在3个磷硫化物催化剂上,喹啉的HDN转化率仍然很低(图5)。由喹啉的加氢脱氮

结果可以看出,引入硫主要提高了磷化物催化含氮杂环化合物的加氢活性,但是对它们断裂C—N键活性的影响不大。

### 2.4 HDS 反应

DBT的HDS反应网络主要包含直接脱硫(DDS)和加氢(HYD)2条平行反应路径,如图6所示。DDS反应路径中,DBT直接通过氢解反应脱硫生成联苯(BP)。HYD路径中,DBT首先加氢生成四氢(TH-DBT)、六氢(HH-DBT)和十二氢二苯并噻吩(DH-DBT),再脱硫生成环己烷基苯(CHB)和联环己烷(BCH)。

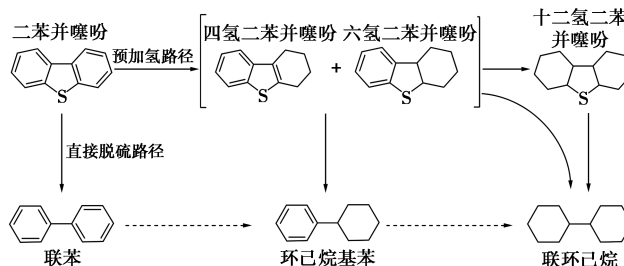
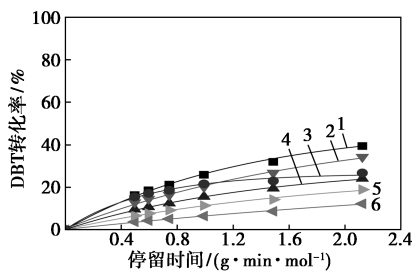


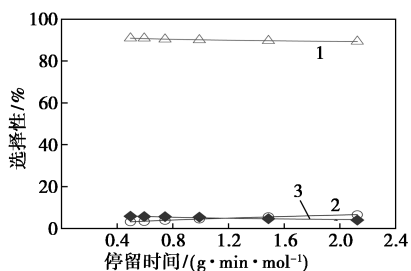
图6 DBT的HDS反应网络

DBT在各催化剂上转化率随停留时间的变化情况如图7所示。从图7中可以看出,DBT在MoP上转化率最高,在Co₂P上转化率最低。DBT在不同磷化物和磷硫化物催化剂上的HDS催化性能如图8所示。从图8可以看出,在Co₂P催化剂上,BP是最主要的脱硫产物,其选择性高达90%左右,说明DBT在Co₂P催化剂上主要通过DDS路径脱硫。BP选择性基本不随停留时间变化,说明Co₂P催化剂上BP基本不发生加氢反应生成CHB。而在MoP催化剂上,BP选择性随停留时间在67%~48%之间变化,说明DDS路径和HYD路径并重。在WP催化剂上,随着停留时间增加,BP选择性由 $\tau = 0.5 \text{ g} \cdot \text{min} / \text{mol}$ 时的26%降低至 $\tau = 2.1 \text{ g} \cdot \text{min} / \text{mol}$ 时的12%,说明DBT主要通过HYD路径脱硫。TH-DBT

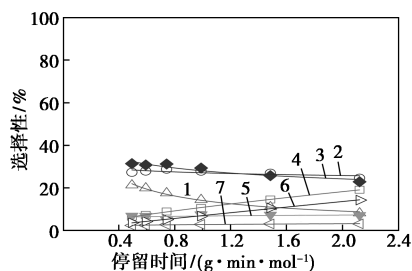


1—MoP-S(33); 2—WP-S(33); 3—MoP; 4—WP;  
5—Co₂P-S(26); 6—Co₂P

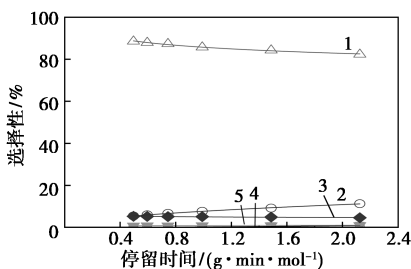
图7 DBT在磷化物和磷硫化物催化剂上的转化率随停留时间的变化



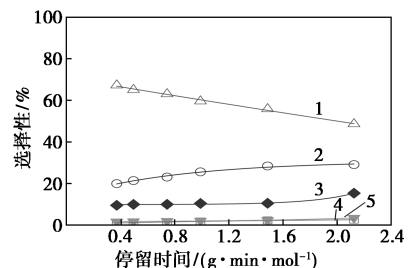
(a) Co<sub>2</sub>P 上 DBT 进行 HDS 时产物中各组分选择性随停留时间的变化



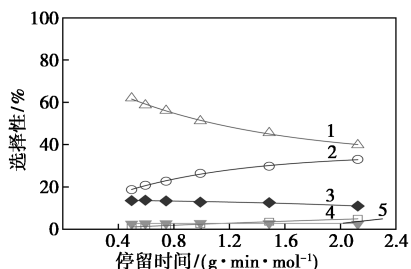
(f) WP-S(33) 上 DBT 进行 HDS 时产物中各组分选择性随停留时间的变化



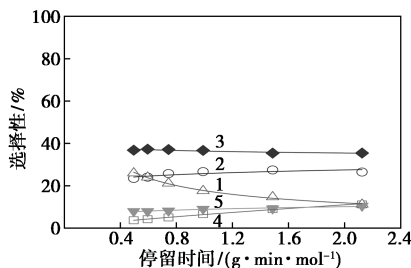
(b) Co<sub>2</sub>P-S(26) 上 DBT 进行 HDS 时产物中各组分选择性随停留时间的变化



(c) MoP 上 DBT 进行 HDS 时产物中各组分选择性随停留时间的变化



(d) MoP-S(33) 上 DBT 进行 HDS 时产物中各组分选择性随停留时间的变化



(e) WP 上 DBT 进行 HDS 时产物中各组分选择性随停留时间的变化

1—BP; 2—CHB; 3—TH-DBT; 4—BCH; 5—HH-DBT;  
6—CPCM; 7—CPMB

图 8 DBT 在不同磷化物和磷硫化物催化剂上的 HDS 催化性能

是 DBT 在 WP 催化剂上 HYD 路径的主要产物, 其次为 CHB。在 MoP 和 WP 催化上, BP 选择性随停留时间增加而降低, 说明 BP 在这 2 个第 VI B 族过渡金属催化剂上的加氢反应不能忽略。结果表明 MoP 和 WP 的 HDS 活性及加氢活性高于 Co<sub>2</sub>P。

从图 7 中还可以看出, 引入硫后不同程度地提高了催化剂 HDS 活性, 其中 MoP 活性的提高更为明显。各磷硫化物催化剂的活性顺序仍为 MoP-S(33) > WP-S(33) > Co<sub>2</sub>P-S(26)。与相应的不含硫的过渡金属磷化物相比, DBT 在过渡金属磷硫化物催化剂上 HDS 反应产物中 BP 选择性都有所下降, 说明引入硫对磷化物 HYD 路径选择性提高更为明显。在 Co<sub>2</sub>P-S(26) 上, BP 选择性随停留时间的增加而降低, 说明 BP 发生了进一步的加氢反应。HDS 结果说明引入硫提高了催化剂 HDS 活性, 并且对加氢活性的提高更为显著。

过渡金属磷化物催化 HER、杂环含氮化合物加氢以及 DBT 的 HDS 反应活性都按照以下顺序递减: MoP > WP > Co<sub>2</sub>P。DBT 直接脱硫生成 BP 遵循氢解脱硫反应机理, 氢解和加氢反应都需要氢的参与, 说明 HER 与这些需要氢参与的反应之间存在内在联系。引入硫之后提高了过渡金属磷化物催化这些反应的活性。前期研究表明, 磷硫化物中硫主要以带部分负电荷的硫物种或 S<sup>2-</sup> 等形式存在<sup>[17]</sup>, 因此这些磷硫化物是共价化合物而非离子化合物, 故引入硫不但没有降低反而促进了催化剂的加氢、氢解及 HER 等活性。对于磷硫化物来说, 总体上具有较高加氢和 HDS 活性的第 VI B 族 MoP-S(33) 和 WP-S(33) 催化剂的 HER 活性高于第 VIII 族的 Co<sub>2</sub>P。虽然 MoP-S(33) 催化含氮杂环化合物的加氢活性及 DBT 的 HDS 反应活性高于 WP-S(33), 但是其

HER 活性反而略低于 WP-S(33)。可以看出,含氮杂环化合物的加氢和 DBT 的 HDS 等重要的加氢精制反应与 HER 反应之间的内在联系是复杂的,有待进一步深入研究。

### 3 结论

(1)以硫脲为固体硫化剂、过渡金属磷酸盐为前驱体,采用程序升温还原的方法制备了  $\text{Co}_2\text{P}$ 、MoP 和 WP 的磷硫化物。添加硫脲后制备的催化剂结晶度和粒度都有所降低。

(2)在酸性条件下的 HER 反应中,磷化物的活性顺序为  $\text{MoP} > \text{WP} > \text{Co}_2\text{P}$ 。磷硫化物催化剂 HER 活性随前驱体中硫脲质量分数的增加呈先增加后降低的规律。制备  $\text{Co}_2\text{P}$ 、MoP 和 WP 的磷硫化物时前驱体中最佳的硫脲质量分数分别为 26%、33% 和 33%。磷硫化物 HER 活性顺序为  $\text{WP-S}(33) > \text{MoP-S}(33) > \text{Co}_2\text{P-S}(26)$ 。

(3)在喹啉的 HDN 反应中,过渡金属磷化物表现出较低的脱氮活性。3 个磷化物催化杂环含氮化合物加氢活性按以下顺序递减:  $\text{MoP} > \text{WP} > \text{Co}_2\text{P}$ 。引入硫后提高了磷化物加氢活性,但是对其断裂 C—N 键的活性影响不大,也没有改变催化剂的加氢活性顺序。

(4)DBT 在  $\text{Co}_2\text{P}$  上主要通过 DDS 路径脱硫,在 MoP 上 DDS 和 HYD 路径并重,而在 WP 上则主要通过 HYD 路径脱硫。3 个催化剂的 HDS 活性顺序为  $\text{MoP} > \text{WP} > \text{Co}_2\text{P}$ ,与其催化 HER 和杂环含氮化合物加氢活性顺序一致,说明这些反应之间存在内在联系。引入硫后不同程度地提高了磷化物 HDS 活性,并且对 HYD 路径的促进作用更为明显。

### 参考文献

- [1] Oyama S T, Gott T, Zhao H, *et al.* Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review [J]. *Catalysis Today*, 2009, 143(1): 94-107.
- [2] Robinson W R A M, Van Gestel J N M, Korányi T I, *et al.* Phosphorus promotion of Ni(Co)-containing Mo-free catalysts in quinoline hydrodenitrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161(2): 539-550.
- [3] Li W, Dhandapani B, Oyama S. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrodenitrogenation [J]. *Chemistry Letters*, 1998, 168: 207-208.
- [4] Oyama S T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1): 343-352.
- [5] 孙福侠,李灿.过渡金属磷化物的加氢精制催化性能研究进展 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2005, (6): 1-11.
- [6] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215(2): 208-219.
- [7] 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.
- [8] Nelson A E, Sun M, Junaid A S M. On the structure and composition of the phosphosulfide overlayer on  $\text{Ni}_2\text{P}$  at hydrotreating conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 241(1): 180-188.
- [9] 邹才能,张福东,郑德温,等.人工制氢及氢工业在我国“能源自主”中的战略地位 [J]. *天然气工业*, 2019, 39(1): 1-10.
- [10] 葛靖暄,胡钧,朱盈婷,等.多酸在电催化析氢反应中的应用研究进展 [J]. *物理化学学报*, 2020, 36(1): 83-102.
- [11] Zheng Y, Jiao Y, Vasileff A, *et al.* The hydrogen evolution reaction in alkaline solution: From theory, single crystal models, to practical electrocatalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(26): 7568-7579.
- [12] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(15): 5148-5180.
- [13] Callejas J F, Read C G, Roske C W, *et al.* Synthesis, characterization, and properties of metal phosphide catalysts for the hydrogen-evolution reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(17): 6017-6044.
- [14] Morales-Guio C G, Stern L A, Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(18): 6555-6569.
- [15] Popczun E J, Mckone J R, Read C G, *et al.* Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(25): 9267-9270.
- [16] 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.
- [17] Tian S, Li X, Wang A, *et al.* Facile preparation of  $\text{Ni}_2\text{P}$  with a sulfur-containing surface layer by low-temperature reduction of  $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(12): 4030-4034.
- [18] 孟利红,胡洋,李翔,等.硫脲作硫源制备过渡金属磷硫化物电催化析氢催化剂 [J]. *现代化工*, 2022, 42(S2): 114-118.
- [19] Wang A, Ruan L, Teng Y, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(2): 314-321.
- [20] Prins R. Catalytic hydrodenitrogenation [J]. *Advances in Catalysis*, 2001, 46: 399-464. ■