

Ni₂P 催化剂的制备、反应机理及应用研究进展

丁巍 赵云鹏 赵德智* 戴咏川 杨占旭

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘要 Ni₂P 催化剂为继氮化物和碳化物之后又一新型催化材料,凭借其良好的催化性能和较高的稳定性已被广泛用于多种催化领域。综述了 Ni₂P 催化剂的发展历程、制备方法,对催化加氢脱氮、脱硫、脱氯和光解水方面的反应机理及应用进行了概述,并对其未来发展趋势进行展望。

关键词 Ni₂P 催化剂,机理,加氢反应,光解水

Preparation, mechanism and application of Ni₂P catalyst

Ding Wei Zhao Yunpeng Zhao Dezhi Dai Yongchuan Yang Zhanxui

(College of Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Ni₂P catalyst is a novel catalytic material with excellent catalytic performance and high stability, and widely used in many fields which follow nitride and carbide. The development of Ni₂P including the preparation method of catalyst, the reaction mechanism of catalytic hydrogenation desulfurization, denitrification, dechlorination and photolysis of water were introduced. Their application were summarized. It was envisioned that Ni₂P catalyst would further boost the relevant catalytic application.

Key words Ni₂P catalyst, mechanism, hydrogenation reaction, photochemical water splitting

磷化物是一种过渡金属,它是继氮化物和碳化物之后的一种新型催化材料,如 WMoNi、MoNiP 等,他们的物理性质与氮化物、碳化物类似,但磷化物拥有更好的耐硫性、抗积碳和抗中毒性。研究表明, Ni₂P 催化剂在过渡金属磷化物中的活性及稳定性极好^[1]。目前,在低硫、低氮、低氯的环保要求趋势下, Ni₂P 催化剂有着广泛的应用前景。就此,笔者主要介绍了 Ni₂P 催化剂的发展进程、常用的制备方法以及在加氢催化、水解制氢等工业中的反应机理,并对其发展趋势进行设想和展望。

1 Ni₂P 催化剂的发展历程

石油资源的日趋紧张和化工工业的迅猛发展使科学界对加氢处理的方法倍加关注^[2-4]。在加氢脱硫过程中,加氢活性和选择性制约着催化剂的发展,进而影响加氢技术发展的先进性和经济性,开发具有更高活性、高选择性的催化剂,是较少投入费用,获得较高附加值的化工产品的主要途径。

传统加氢催化剂的活性组分主要是 W、Mo、Ni 和 Co 4 种元素,传统的加氢精制催化剂主要以硫化钨、硫化钼为主,并以钴、镍为助剂。他们的加氢脱硫性能较好,但对于脱氮的效果并不理想。开发新型高效加氢精制催化剂势在必行^[5-7]。

在 1983 年, Nozaki 等报道过磷化物催化剂中 Ni₂P 在丁烯加氢反应中的活性大于 CO₂P 和 FeP。但此后并没有引起关注。直到 1996 年, Robinson 等^[8]通过磷酸盐作为促进剂制备的 Ni₂P 催化剂在 643K、3×10⁶ Pa 的环境下,无需经过 H₂S/H₂ 预处理均对吗啉的加氢脱氮(HDN)性能表现出优良的效果。而且,当 Ni₂P 负载于其他复合氧化物载体上时,其 HDN 和加氢脱硫(HDS)的活性均高于工业催化剂。Ceciliat 等^[9]研究也表明,将 Ni₂P 负载在 Si₂O₃ 上并用 Ni(HPO₃H)₂ 作为前驱体,可使二苯并噻吩(DBT)的转化率高达 95%。

近年来,又有报道将 Ni₂P 催化剂用于光催化制氢领域,可明显地提高制氢产率。Sun 等^[10]将 Ni₂P

基金项目:国家青年科学基金(21401093);辽宁省科技厅博士科研启动基金(20170520440)

作者简介:丁巍(1978-),女,博士,讲师,主要研究方向为工业催化。

联系人:赵德智。

作为助催化剂组成一个集成光催化剂与半导体纳米棒,实验结果表明,在该纳米棒的作用下,产氢率高达 $1200\mu\text{mol}/(\text{h}\cdot\text{mg})$,这是迄今为止最高效的光解催化剂。

2 催化剂的制备方法

合成磷化镍催化剂的原料有很多,其中磷元素可以来自磷单质或多种磷盐,如磷酸盐、亚磷酸盐等。镍元素则可以从各种无机镍盐或有机镍盐中提取。不同的磷源和镍源决定了不同的制备方法^[11]。

2.1 程序升温还原法(TPR)

程序升温还原法是用 H_2 升温还原磷源和镍源。该方法比较成熟,流程简单、廉价、反应条件温和^[12],但其还原温度较高^[13]。Guan 等^[14]引入氢离子发生器,使产生的氢离子体代替传统反应中的 H_2 ,因此具有更高的活性,并且可以通过将副产物 H_2O 从 Ni_2P 表面移除的方法,缩短还原时间,减少 P 源的损失,从而提高了传统 TPR 法的效率。

Song 等^[15]使用 TPR 法在 400°C 的低温环境下制备了负载型 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ti-MCM-41}$ 催化剂,当 Ti/Si 比为 1.5% (质量分数) 时, DBT 的 HDS 率达到 99.4%。类似的研究有于祺等^[16]在较低的还原温度 (340°C) 下, DBT 的 HDS 效果相当,并提出此温度有利于小粒径磷化镍晶体的形成。

孙志超等^[17]采用免焙烧的方法,直接将负载 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 盐的前驱体通过 TPR 法制备得到 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂,提高了模型化合物 DBT/十氢萘溶液的 HDS 活性,反应稳定性良好。并提出在 TPR 过程中于 400°C 停留一段时间对活性的提高有利。说明温度的设计与控制是该方法的关键也是难点之一。

2.2 溶剂热法

溶剂热法的前身是水热法,是将低价态磷和有机溶剂放于一个密闭容器中,发生歧化反应制备 Ni_2P 催化剂的方法^[18]。Liu 等^[19]采用红磷与 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 200°C 下反应 24~48h,取出后冷却、洗涤,制得活性组分 Ni_2P 。Wang 等^[20]以 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和黄磷为原料,在乙二醇、乙醇的环境下,通过尿素调节 pH,在 200°C 下制得 Ni_2P 纳米空心球。王钰佳等^[21]采用此法以水为溶剂在 120°C 、P:Ni 比为 6:1 (质量比)、反应时间为 12h 的条件下,制备出纯净的六方相磷化镍催化剂。可见,该方法过程简单、反应条件温和、反应体系密闭,所形成的物相、颗粒大小和形貌可控。但由于磷化物受反应温度、溶

液 pH 等因素影响较大,且会发生团聚,颗粒大小分布不均等原因限制了此方法的工业化进程。

2.3 热解法

热解法是近几年发展起来的制备 Ni_2P 的方法,该方法过程简单、反应温度低,因此受到了广泛的关注。Ding 等^[22]以红磷和 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,以活性炭为载体,在微波加热至 200°C 的环境下,制备了 Ni_2P 催化剂。Guan 等^[23]以 NaH_2PO_2 为前体在 300°C 下分解得到的 PH_3 用于还原 NiO 直接得到空心球状 Ni_2P 催化剂,并提出此方法可用于制备其他金属磷化物催化剂。Guan 等^[24]在 300°C 下热分解次磷酸镍,通过改变 P/Ni 的摩尔比制得一系列 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂。研究发现,增加 P/Ni 的比例可以增加棕榈酸甲酯的脱氧转化率,且 Ni_2P 在 SiO_2 载体上的分散性良好,但高于 500°C 时会发生烧结,催化活性显著降低。

综上所述,不同的制备方法,采用磷源的不同,得到的 Ni_2P 催化剂的形貌也有所不同,形成的活性中心数目和催化效果也不同。

3 Ni_2P 催化剂在加氢反应中的应用

3.1 加氢脱氮机理及应用

一般杂环化合物的加氢脱氮过程主要包含有氮杂环加氢和 C—N 键断裂两个反应,苯胺类含氮化合物遵循此规律。C—N 键的断裂主要以 Hofmann 消除和 HS^- 的亲核取代为主。

鄢景森等^[25]在实验室采用原位-溶胶-凝胶法制备了 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体催化剂,并对喹啉模型化合物的加氢脱氮性能进行研究。采用 X 射线衍射仪、 N_2 吸附、透射电镜和程序升温还原 (H_2 -TPR) 等表征技术对样品进行分析,结果表明分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的 TiO_2 以锐钛矿晶型存在,会减少 P 和 Al_2O_3 之间的相互影响,促进 Ni_2P 活性相的生成,进而提高催化活性。Shu 等^[26]以炭黑为载体制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{C}$ 催化剂对喹啉加氢脱氮的活性高达 100%,比工业催化剂 $\text{Ni-Mo-S}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的效果还好。Korányi 等^[27]对比分析了催化剂 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 、 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对喹啉和邻甲苯胺的 HDN 性能,发现 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}$ 的活性较高。

3.2 加氢脱硫机理及应用

Ni_2P 催化剂加氢脱硫反应虽然在表面进行,但其结构中 Ni/P 比对反应活性有较大影响。Bando 等^[28]采用 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ 催化剂对其噻吩脱硫的反应机理进行研究,提出 Ni 对噻吩 S 具有强吸附

性,加氢过程中直接饱和、开环、C—S 键断裂,脱硫形成丙烷和丙烯,然后再加氢生成 H_2S 。

Wei 等^[29]以 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 为镍源, $NH_4H_2PO_2$ 为磷源在较低的温度 (573K) 下通过 TPR 法制得 $Ni_2P/TiO_2-Al_2O_3$ 催化剂。DBT 的加氢脱硫转化率达到 100.0%。与传统 TPR 法相比降低了反应温度,同时抑制了 $AlPO_4$ 的生成。

吴平等^[30]以 SBA-15 为载体,采用 TPR 法合成 $La-Ni_2P/SBA-15$ /堇青石整体式催化剂,比表面积和孔体积随着 La 含量的增加而增加,在低温下,DMBT 的 HDS 转化率分别为 36.8% 和 96.3%,且 HDS 以直接脱硫为主,加氢脱硫为辅方式同时进行。轩丽伟等^[31]以 $\gamma-Al_2O_3$ 为载体制备出具有良好孔结构的 Ni_2P 催化剂在 633K、4MPa、空速 $1.0h^{-1}$ 的反应条件下,对柴油的 HDS 率可达 98.2%。宋华课题组^[32]引入螯合剂、过渡金属、碱土金属元素(Fe、Ca 等)及 Pr、Ce 稀土元素有效抑制了 Ni_5P_4 等杂晶的生成,并且提高了催化剂的选择性和活性。如:催化剂 Pr- Ni_2P-L 和 Ce- Ni_2P-L 对联苯(BP)的 HDS 活性和选择性较高。

3.3 加氢脱氯机理及应用

催化加氢脱氯可以有效减少有机氯对环境的污染,但大多数贵金属催化剂在脱氯方面的效果较低,甚至出现 HCl 中毒等问题, Ni_2P 是一种有效的加氢脱氯催化剂,成为近年来研究的重点。

Liu 等^[33]通过 Ni_2P/SiO_2 催化剂对氯苯的加氢脱氯(HDCI)性能的研究证明其转化率较高的原因是在催化剂表面发生了氢溢流,不仅促进了 C—Cl 键的断裂,而且利于游离的氯离子从催化剂表面脱除。Wei 等^[34]制备 Ni_2P/SiO_2 进行氯苯的 HDCI 研究,取得了良好的催化效果。

另外,研究者发现氢气水蒸汽改造的 Ni_2P 催化剂也具有较高 HDCI 活性。郭提等^[35]在 543K 下用 0.8% H_2O 和 99.2% H_2 蒸汽对 Ni_2P 进行处理,处理后的催化剂表面暴露的 Ni 中心数量相对减少,并且 P—OH 基团数量增加,在 513K 常压固定床反应器上评价氯苯的转化率高达 93.8%,是未经处理催化剂的 17 倍。Chen 等^[36]在常压下、513K、氯苯空速为 $4.1h^{-1}$ 、 $H_2:C_6H_5Cl=9.0$ (摩尔比)时, Ni_2P/SiO_2 催化剂的氯苯转化率仅为 5.6%,但水汽处理后(H_2O/H_2 为 0.8%~3.0%),转化率高达 99%。

3.4 光催化制氢的机理及应用

目前,通过人工光合成作用将太阳能转换为化

学储能的方法已进入人们的视野。据报道,氢转化催化剂主要是贵金属类,但其昂贵的价格始终制约了它的发展。而据最新的报道 Ni_2P 催化剂可替代贵金属,在电子吸收辐射从价带跃迁到导带,空穴留在价带,使电子和空穴分离过程中, Ni_2P 可以有效地加速电子转移过程并抑制电子空穴对的复合,从而实现高效的光催化制氢效果。

Sun 等^[10]将 Ni_2P 和 CdS 纳米棒催化剂用于光水解制氢中,反应 $>12h$, H_2 的最高生成速率达到 $120\mu mol/(h \cdot mg)$,当 Ni_2P 的转化频率(TOF)为 3.64×10^4 时,90h 的转化率达到 3.27×10^6 ,同时在 450nm 下的表面量子产率约为 41%。

Stem 等^[37]制备的 Ni_2P/SiO_2 与现有催化剂在 290mV 的环境下进行光解水的对比实验,结果表明, Ni_2P/SiO_2 制氢的活性超过所有非贵金属催化剂。这表明 Ni_2P 将替代其他光解水制氢的催化剂成为太阳能转化为绿色燃料的代表,有效推动了清洁能源的发展。

4 结语与展望

Ni_2P 催化剂作为一种新型催化材料,现已被广泛用于催化加氢脱氮、脱硫、脱氯及光解制氢的反应中,并表现出良好的活性和稳定性。随着环保意识的增强、对低硫、低氮和低毒物质的不断重视, Ni_2P 这种新生的催化剂将在化工相关的各个领域中有极好的应用空间。因此,今后对 Ni_2P 催化剂的催化机理进行深入研究将对催化剂的开发和改性有着决定性作用;通过一种或几种载体或稀土等不同金属元素的添加对 Ni_2P 催化剂进行改性,进而改善其活性和稳定性也是其发展方向;另外,在已有的制备方法基础上,尝试开发更高效、简捷、条件温和及绿色环保、低成本的制备方法,也将对未来的工业化生产提供必备的保障。

参考文献

- [1] 金耀琴,严盛宏.仿丙烯腈生产过程研究 ZC-01 阻聚剂的阻聚效果[J].石化技术与应用,2004,22(1):35-37.
- [2] Sano Y, Choi K H, Korai Y, et al. Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on the deep HDS of gas oil[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2004, 53(3): 169-174.
- [3] Sun F, Wu W, Wu Z, et al. Debenzothiophene hydrodesulfurization activity and surface sites of silica-supported MoP, Ni_2P , and Ni-Mo-P catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2004, 228(2): 198-310.
- [4] Niquille-Rothlisberger A, Prins R. Hydrodesulfurization of 4, 6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd and Pt-Pd catalysts[J]. Journal of Ca-

- alysis, 2006, 242(1): 207-216.
- [5] Shu Y, Oyama S T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides [J]. Carbon, 2005, 43(7): 1517-1532.
- [6] 宋华, 张永江, 宋华林, 等. 柠檬酸对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 物理化学学报, 2012, 28(3): 661-666.
- [7] 宋华, 郭云涛, 李锋, 等. $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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.
- [8] Robinson R D, Moreau L M, Ha D H, et al. Defining crystalline/amorphous phases of nanoparticles through X-ray absorption spectroscopy and X-ray diffraction: the case of nickel phosphide [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25(12): 2394-2403.
- [9] Infantes-Molina A, Ceciliab J A, Paweleca B, et al. Ni_2P and CoP catalysts prepared from phosphite-type precursors for HDS-HDN competitive reactions [J]. Applied Catalysis A General, 2010, 390(1-2): 253-263.
- [10] Sun Z J, Zheng H F, Li J S, et al. Extraordinarily efficient photocatalytic hydrogen evolution in water using semiconductor nanorods integrated with crystalline Ni_2P co-catalysts [J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(9): 2668-2676.
- [11] 宋华, 王健, 李锋, 等. Ni_2P 加氢脱硫催化剂制备方法及其研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(6): 1906-1108.
- [12] Han Z, Eisenberg R. Fuel from water: the photochemical generation of hydrogen from water [J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(8): 2537-2544.
- [13] Song L, Zhang S, Wei Q. A new route for synthesizing nickel phosphide catalysts with high hydrodesulfurization activity based on sodium dihydrogenphosphite [J]. Catalysis Communications, 2011, 12(12): 1157-1160.
- [14] Guan Jie, Wang Yao, Qin Minglei, 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.
- [15] Song H, Wang J, Wang Z, et al. Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ti-MCM-41}$ catalyst [J]. Journal of Catalysis, 2014, 311(1): 257-265.
- [16] 于祺, 宋华, 宋华林, 等. 还原温度对低温还原法制备的 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ti-MCM-41}$ 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(8): 970-976.
- [17] 孙志超, 王安杰, 李翔, 等. 免焙烧制备 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 加氢脱硫催化剂[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(5): 767-772.
- [18] Zhang G J, Tang C, Yang X D, et al. Research progress in preparation and HDS performance of Ni_2P catalyst [J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(7): 731-733.
- [19] Liu Z, Huang X, Zhu Z, et al. A simple mild hydrothermal route for the synthesis of nickel phosphide powders [J]. Ceramics International, 2010, 36(3): 1155-1158.
- [20] Wang X, Wan F, Gao Y, et al. Synthesis of high-quality Ni_2P hollow sphere via a template-free surfactant-assisted solvothermal route [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(10): 2569-2574.
- [21] 王钰佳, 王双甲, 刘添智, 等. 本体磷化镍的水热合成研究[J]. 应用化工, 2016, 45(8): 1450-1452.
- [22] Ding L, Zheng M, Wang A, et al. A novel route to the preparation of carbon supported nickel phosphide catalysts by a microwave heating process [J]. Catalysis Letters, 2010, 135(3-4): 305-311.
- [23] Guan Q X, Li W. A novel synthetic approach to synthesizing bulk and supported metal phosphides [J]. Journal of Catalysis, 2010, 271: 413-415.
- [24] Guan Q, Han F, Li W. Catalytic performance and deoxygenation path of methyl palmitate on $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ synthesized using the thermal decomposition of nickel hypophosphite [J]. Rsc Advances, 2016, 6(37): 31308-31315.
- [25] 鄢景森, 王海彦, 李素魁, 等. 载体对 Ni_2P 催化剂加氢脱硫反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(3): 362-369.
- [26] Shu Y, Oyama S T. Synthesis, characterization, and hydrotreating activity of carbon-supported transition metal phosphides [J]. Carbon, 2005, 43(7): 1517-1532.
- [27] Korányi T I, Vít Z, Poduval Dilip G, et al. SBA-15-supported nickel phosphide hydrotreating catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2008, 253(1): 119-131.
- [28] Bando K K, Wada T, Miyamoto T, et al. Combined in situ analysis of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{MCM-41}$ under hydrodesulfurization conditions—simultaneous observation of QXAFS and FT-IR, 14th International Conference on X-Ray absorption fine structure (XAFS14) [J]. J. Catal., 2012, 286(4): 165-171.
- [29] Wei R, Zhu Q, Han F, et al. Comparison of four different synthetic routes of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. Rsc Advances, 2015, 5(48): 38774-38782.
- [30] 吴平易, 王景艳, 兰玲, 等. $\text{La-Ni}_2\text{P}/\text{SBA-15}/\text{董青石}$ 整体式催化剂及加氢脱硫性能[J]. 工业催化, 2014, 22(4): 272-276.
- [31] 轩丽伟, 王焕, 张吉庆, 等. 大孔 $\text{Ni}_2\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及加氢脱硫性能研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2012, 32(3): 25-28.
- [32] 宋华, 张福勇, 徐晓伟, 等. 锆和铈对低温还原法制备的 Ni_2P 催化剂加氢脱硫活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(9): 1128-1133.
- [33] Liu X, Chen J, Zhang J. Hydrodechlorination of chlorobenzene over silica-supported nickel phosphide catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(15): 5362-5368.
- [34] Wei R, Zhu Q, Han F, et al. Comparison of four different synthetic routes of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene [J]. Rsc Advances, 2015, 5: 38774-38782.
- [35] 郭提, 陈吉祥, 李克伦. 水蒸汽处理对 $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ 催化剂催化氯苯加氢脱氯反应的促进作用[J]. 催化学报, 2012, 33(7): 1080-1085.
- [36] Chen J, Guo T, Li K, et al. A facile approach to enhancing activity of $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene: promoting effect of water and oxygen [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(5): 2670-2680.
- [37] Stem L A, Feng L, Song F, et al. Ni_2P as a Janus catalyst for water splitting: the oxygen evolution activity of Ni_2P nanoparticles [J]. Energy Environ Sci, 2015, 8: 2347-2351.