

磷化工副产物磷铁加钴真空制备一磷化钴的热力学研究

李秋霞, 刘关彪, 荆 碧

(云南师范大学化学化工学院, 云南 昆明, 650500)

摘 要:应用“物质吉布斯自由能法”对磷化工副产物磷铁(FeP , Fe_2P)为磷源加钴制备一磷化钴的热力学进行了理论计算。结果表明:在(298~1500)K, FeP , Fe_2P 与 Co 反应的吉布斯自由能 ΔG_T 分别由 $-20.265\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 变化到 $-75.444\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $13.149\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 变化到 $-54.889\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; FeP 与 Co 制备 CoP 反应的最低温度为 -133K , 自由能与温度的关系式为 $\Delta G_T = -0.0462T - 6.1592$, 其平衡常数与温度的关系式 $\lg K^\theta = 0.3389 \frac{1}{T} + 0.0024$; Fe_2P 与 Co 制备 CoP 反应的最低温度 566K , 反应的自由能与温度的关系式 $\Delta G_T = -0.0558T + 31.5781$, 其平衡常数与温度的关系式 $\lg K^\theta = -1.5346 \frac{1}{T} + 0.0028$ 。计算结果为真空实制备研究提供了热力学依据, 同时为磷铁的循环利用制备过渡金属磷化物提出了新思路。

关 键 词:磷化钴; 磷铁; 制备; 热力学

中图分类号: O642.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2020)06-0035-04

doi: 10.13385/j.cnki.vacuum.2020.06.08

Thermodynamic Study on Preparation of CoP from Ferrophosphorus By-Product of Phosphorus Chemical Industry

LI Qiu-xia, LIU Guan-biao, JING Bi

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650500, China)

Abstract: The "Gibbs free energy method" was used to study the thermodynamics of preparation CoP by Fe_2P or FeP and Co. The Gibbs free energy of the reactions varied from $-20.265\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $-75.444\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and from $13.149\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to $-54.889\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively, when the temperature is in the range of 298 K to 1500 K. It is possible to prepare CoP in the calculated temperature range. The relationships were obtained of the Gibbs free energy and the equilibrium constant with temperature of preparation of CoP by Fe_2P and FeP added Co. They were $\Delta G_T = -0.0462T - 6.1592$, and $\Delta G_T = -0.0558T + 31.5781$, $\lg K^\theta = 0.3389 \frac{1}{T} + 0.0024$, $\lg K^\theta = -1.5346 \frac{1}{T} + 0.0028$ of reaction of (1) and (2), respectively, under the same temperature range. The minimum temperature is -133K and 566K of the preparation reaction of CoP by FeP , Fe_2P and Co, respectively. It provides thermodynamic parameters for experimental study.

Key words: CoP; ferrophosphorus; preparation; thermodynamics

近年以来随着车流量的增多,大量燃烧含硫汽油给环境带来了巨大污染。为了减缓污染,实施国家的可持续发展战略,每个国家陆续出台了相对严格的成品石油的含硫量的标准。目前我国车用柴油标准要求硫含量小于 $500\mu\text{g/g}$, 将来石油的含硫量将控制在 $(30 \sim 50)\mu\text{g/g}$ ^[1-2]。为了达到这个标准,开发新型的加氢脱硫催化剂成为必不可少的选择。近几年研究发现,过渡金属磷化物

有着很好的加氢脱硫性质,是很有前景的脱硫加氢的催化剂材料。磷铁是从磷化工的副产物中得到的。当生产 1t 的黄磷就可以得到磷铁副产物 $(100 \sim 200)\text{kg}$ ^[3]。磷铁的存在形式有以下几种: FeP , Fe_2P , Fe_3P , Fe_4P 和 FeP_2 ^[4]。磷和钴形成的化合物有 CoP , Co_2P , CoP_3 和 CoP_2 ^[5]等,这些磷化物具备良好的加氢脱硫(HDS)和加氢脱氮(HDN)性能,科学工作者们通过各种各样的方法来合成磷

收稿日期: 2020-02-04

作者简介: 李秋霞(1971-),女,湖南省涟源市人,博士,教授。