

碳纳米管负载镍基催化剂上 乙炔选择性加氢

胡长员^{1,2}, 段武茂³, 李凤仪², 张荣发¹, 何向明¹, 刘庭芝¹

(1. 江西科技师范学院江西省材料表面工程重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 南昌大学化学系, 江西 南昌 330047; 3. 江西农业大学工学院, 江西 南昌 330045)

摘要:分别采用浸渍法、化学还原法和超声辅助的浸渍-化学还原法, 制备晶态 Ni/CNTs、非晶态 NiB 和 NiB/CNTs 催化剂, 对非晶态 NiB/CNTs 催化剂热处理使其晶化。表征了催化剂, 并考察催化剂的乙炔选择性加氢性能。结果表明非晶态 NiB/CNTs 合金的催化性能优于晶态 Ni/CNTs 以及晶化 NiB/CNTs 催化剂的性能, 其在乙炔选择性加氢反应中有较好的稳定性, 连续使用 650 min 后乙炔转化率达 80% 以上。乙烷选择性随反应进行逐渐下降, 最终趋于 7.5%; 乙烯选择性随反应进行逐渐上升, 最终趋于 55%。

关键词:碳纳米管; 镍基催化剂; 稳定性; 乙炔选择性加氢

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)08-0034-04

Acetylene selective hydrogenation on carbon nanotubes supported Ni-based catalyst

HU Chang-yuan^{1,2}, DUAN Wu-mao³, LI Feng-yi², ZHANG Rong-fa¹, HE Xiang-ming¹, LIU Ting-zhi

(1. Jiangxi Key Lab of Materials Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal College,

Nanchang 330013, China; 2. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China;

3. Institute of Technology, Jiangxi Agriculture University, Nanchang 330045, China)

Abstract: Ni/CNTs catalyst, NiB and NiB/CNTs amorphous alloy catalysts were prepared by the impregnation, chemical reduction and impregnation-chemical reduction method with ultrasonic bath, respectively. Heat treatment was carried out to crystallize NiB/CNTs amorphous alloy catalyst under highly pure nitrogen. These catalysts were characterized, and evaluated in acetylene selective hydrogenation with an atmospheric micro-reactor. Experimental results showed that catalytic activities of NiB/CNTs amorphous alloy catalyst were superior to these of Ni/CNTs and crystallized NiB/CNTs catalysts. Over the NiB/CNTs amorphous alloy catalyst, acetylene conversion was still higher than 80 percent after 650 minutes of time-on-stream experiment that it was catalytically stable in the acetylene selective hydrogenation. Furthermore, the selectivity of C₂H₆ decreased gradually in the time-on-stream experiment and fluctuated around 7.5 percent in the long run. The selectivity of C₂H₄, however, increased gradually in the time-on-stream experiment and fluctuated around 55 percent in the long run.

Key words: carbon nanotubes; Ni-based catalyst; stability; acetylene selective hydrogenation

碳二、碳三加氢是乙烯和丙烯生产流程上不可缺少的环节, 催化选择加氢具有工艺流程简单、能耗少、无污染等特点, 是脱除乙烯中微量乙炔、二烯炔的首选方法^[1-2]。非晶态合金具有长程无序、短程有序的结构特点, 在作为催化材料时, 其活性中心可以均匀分布, 其表面具有高度不饱和性与较高的表面能, 这些特点使非晶态合金催化剂的催化活性和选择性一般优于相应的晶态催化剂, 可望在选择性加氢领域获得应用^[3-4]。碳纳米管具有良好的储氢性能、较大的比表面积, 能够填充和吸附颗粒, 在作催化剂载体方面有着很好的应用前景^[5-6]。碳纳米管和非晶态合金结合后可望成为一种优良的加氢催

化剂^[5]。笔者分别用浸渍法、超声辅助的浸渍-化学还原法, 制备晶态 Ni/CNTs、非晶态 NiB/CNTs 催化剂, 对非晶态 NiB/CNTs 催化剂热处理使其晶化。比较了 NiB/CNTs 非晶态合金、NiB/CNTs 晶化合金及 Ni/CNTs 3 种镍基催化剂上乙炔选择加氢的催化性能, 并考察了 NiB、NiB/CNTs 非晶态合金上乙炔选择加氢的稳定性。

1 实验部分

1.1 碳纳米管处理及催化剂制备

碳纳米管为实验室自制, 用氨气^[7]处理碳纳米管并用曲拉通 (Triton X-100)^[8]对氨气处理的碳纳

收稿日期: 2007-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(20263003); 江西省自然科学基金项目(0250009)

作者简介: 胡长员(1974-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为碳纳米管复合催化材料, 0791-3831266, hcy6257@163.com。

米管进一步功能化处理,改善碳纳米管表面疏水性,以便于非晶态 NiB 合金在其表面良好沉积。采用化学还原法制备非晶态 NiB 合金^[6],超声辅助的浸渍-化学还原法制备非晶态 NiB/CNTs 合金催化剂^[9]。将新制备的非晶态 NiB/CNTs 合金在高纯氮保护下,873 K 热处理 1 h 使其晶化。称取一定量碳纳米管,置于一定体积 0.1 mol/L 的 NiCl₂ 无水乙醇溶液中 (Ni²⁺ 与 CNTs 质量比为 1:3),超声分散 30 min,浸渍过夜,烘干,获得 Ni/CNTs 催化剂前驱体,用氢气对前驱体原位还原 2 h (623 K 条件下)得 Ni/CNTs 催化剂。

1.2 镍基催化剂性能测试

催化反应在微型连续流动反应装置上进行,不锈钢反应器(内径 4 mm),催化剂装量 100 mg,反应气流速 50 mL/min,原料气为 C₂H₂/H₂/N₂ (体积比 2:4:94) 混合气, N₂ 为稀释气。反应前催化剂于 493 K 还原 30 min (Ni/CNTs 催化剂除外)。原料及产物用 102G 气相色谱仪分析, Porapak N 柱, TCD 检测,柱温 323~333 K。计算乙炔转化率和乙烯选择性。

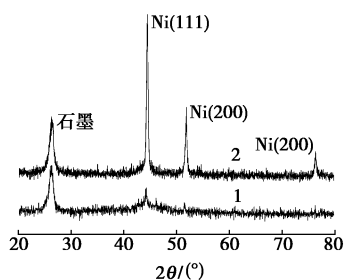
1.3 镍基催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 谱在 Dmax-III A 多晶 X 射线衍射仪上测定,透射电镜 (TEM) 实验在 HITACHI H-600 透射电镜上进行。催化剂化学组成用美国 PE 公司的 AES OPTIMA 5300DV 等离子体发射光谱仪 (ICP) 测定。样品比表面积在 ST-2000 表面积和孔径测定仪上测试。采用 CO 化学吸附法^[10]测活性镍表面积。

2 结果与讨论

2.1 镍基催化剂的晶相分析

如图 1 所示,新制备的 NiB/CNTs 催化剂在 $2\theta = 40^\circ \sim 50^\circ$ 时出现一个宽化的弥散峰,表明所制备的 NiB/CNTs 催化剂具有非晶态结构。样品经高纯氮气氛下 873 K 热处理 1 h 后,弥散峰消失,同时产生尖锐的 Ni(111)、Ni(200) 衍射峰,表明此时样品已完全晶化而且伴随着 NiB 合金的分解。



1—新制 NiB/CNTs; 2—873 K N₂ 气氛处理 1 h 的 NiB/CNTs

图 1 非晶态合金晶化前后 XRD 谱图

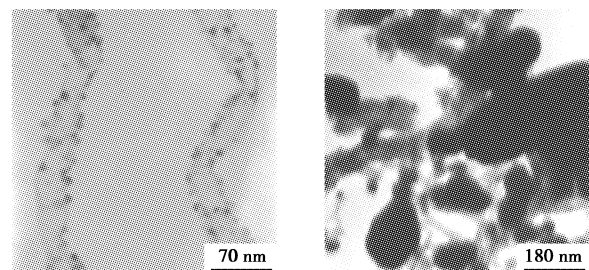
2.2 镍基催化剂的分析

从表 1 可见, NiB/CNTs 非晶态合金催化剂晶化前后,镍负载量和体相组成基本不变,但比表面积和活性镍表面积显著降低,这主要归因于高温处理使粒子团聚。如图 1 谱线 1 所示,新制备的 NiB/CNTs 样品, NiB 颗粒在碳纳米管表面高度分散,粒子的平均直径为 10 nm 左右。当样品经 873 K 热处理晶化后,载体表面的 NiB 合金团聚 (图 1 谱线 2), 表面形貌呈大块状 (见图 2), 导致催化剂比表面积和活性镍表面积大幅度下降。

表 1 催化剂镍负载量、体相组成、BET 及活性镍表面积 (S_m)

样品	镍负载率 (质量分 数)/%	Ni/B 摩尔比	BET 比表 面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	S_m / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^③
NiB/CNTs	18.05	83.04:16.96	93.3	30.6
NiB ^① /CNTs	17.92	82.93:17.07	72.1	9.80
Ni/CNTs	18.37	—	—	13.5
NiB	66.99 ^②	73.80:26.20	—	—

注:①晶化样品,高纯氮中 873 K 处理 1 h;②镍含量;③针对每克镍。



(a) 新制 NiB/CNTs

(b) 873 K N₂ 气氛处理 1 h 的 NiB/CNTs

图 2 NiB/CNTs 非晶态合金晶化前后的 TEM 照片

在 Ni²⁺/CNTs 质量比为 1:3 时, NiB/CNTs 非晶态催化剂与 Ni/CNTs 晶态催化剂镍的负载量相当,说明镍在碳纳米管表面附着、沉积主要取决于碳纳米管的表面性质。但 Ni/CNTs 晶态催化剂的活性镍表面积远小于非晶态 NiB/CNTs 催化剂的活性镍表面积,这与它们的制备方法有关^[11]。NiB/CNTs 非晶态催化剂在常温下制备,而 Ni/CNTs 晶态催化剂的制备经历了 623 K 相对高温下处理。一般来讲,高温处理导致粒子长大和团聚,减少催化剂的活性中心数。

2.3 镍基催化剂的乙炔选择性加氢性能

从表 2 可见, NiB/CNTs 非晶态合金的催化活性

明显高于 Ni/CNTs 晶态催化剂的活性,而且具有较高的乙烯选择性,说明 NiB/CNTs 非晶态催化剂更适合于乙炔加氢反应。晶化后导致催化剂在较宽温度范围内完全失活,这与 NiB/SiO₂ 非晶态合金催化剂晶化过程所观察到的实验结果一致^[12]。

表 2 镍基催化剂的乙炔加氢活性和乙烯选择性

T/K	C ₂ H ₂ 转化率/%			C ₂ H ₄ 选择性/%		
	NiB/ CNTs	Ni/ CNTs	NiB [Ⓢ] / CNTs	NiB/ CNTs	Ni/ CNTs	NiB [Ⓢ] / CNTs
353	44.62	3.600	0	65.87	52.58	0
363	69.17	4.200	0	63.92	59.01	0
373	96.99	5.420	0	56.77	57.51	0
383	100.00	8.430	0	42.17	51.21	0
393		9.410	0		65.25	0
403		16.15	0		58.80	0

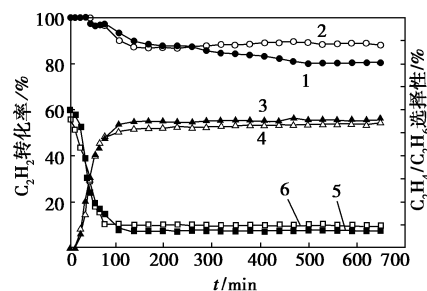
注:①873 K 热处理 1 h 晶化催化剂。

NiB/CNTs 非晶态合金具有更高的乙炔加氢活性,表明非晶态合金具有更加活泼的镍活性中心,这与它独特的结构有关^[11,13]。从几何效应讲,非晶态 NiB/CNTs 合金具有短程有序而长程无序的结构,这种结构能够有效地促进催化加氢。从电子效应讲,非晶态 NiB 合金中,硼向镍转移部分电子,形成富电子的镍活性中心^[3]。富电子的镍活性中心削弱 H—H 键,提高对 H₂ 的解离吸附。同时富电子的镍弱化了催化剂表面的 Ni—H 键,活化了表面氢原子,使其更好地参与加氢反应。另外,镍活性中心上存在 H₂ 与 C₂H₂ 的竞争吸附,由于 C₂H₂ 分子中具有富电子的碳碳三重不饱和键,与富电子的镍存在较强的电荷排斥作用,导致对 C₂H₂ 的吸附能力减弱,从而提高 H₂ 的吸附量。文献^[14-15]表明在较低反应温度下,乙炔加氢对 H₂ 为一级反应,而对 C₂H₂ 为零级^[14],因而增加氢的吸附量可提高加氢速率。NiB/CNTs 非晶态合金 873 K 热处理完全晶化后,催化剂活性镍表面积大为下降。另外,晶化过程伴随着非晶态 NiB 合金的分解, Ni 与 B 之间的电子作用消失。这些因素导致 NiB/CNTs 非晶态合金具有比晶态 Ni/CNTs 及晶态 NiB/CNTs 优异的催化性能。

2.4 非晶态 NiB/CNTs、NiB 合金的稳定性测试

图 3 是乙炔转化率及产物选择性随反应时间的变化关系。从图 3 可以看出,反应开始时乙炔转化率接近 100%,表明非晶态合金具有良好的加氢性能。随着反应时间的延长,乙炔转化率逐渐下降。乙烷的选择性随反应的进行逐渐降低,110 min 后趋

于稳定,NiB/CNTs 合金上乙烷的选择性约为 7.5%,NiB 合金上乙烷的选择性约为 9.5%。与此同时,乙烯的选择性逐渐升高,110 min 后趋于稳定,NiB/CNTs 合金上乙烯的选择性约为 55%,NiB 合金上乙烯的选择性约为 52%。无论是反应开始还是最后稳定阶段,NiB、NiB/CNTs 催化剂上乙烯、乙烷的选择性之和都小于 100%,说明乙炔加氢除了目标产物乙烯以及主要副产物乙烷外,还有炔烃、烯烃的聚合反应发生,生成 C₄₋₃₂ 的聚合物从尾气中排放或覆盖在催化剂表面^[2,14-16]。



1、3、5—NiB/CNTs, 2、4、6—NiB; 1、2—乙炔转化率, 3、4—乙烯选择性, 5、6—乙烷选择性

原料气 $V(\text{C}_2\text{H}_2):V(\text{H}_2):V(\text{N}_2)=2:4:94$, 流量为 50 mL/min, 催化剂用量 100 mg, 反应温度 403 K (NiB)、383 K (NiB/CNTs)

图 3 催化剂稳定性测试

反应初始阶段催化剂加氢活性有一下降过程,这是由于聚合物覆盖在催化剂表面,导致催化剂“局部中毒”而失活。NiB/CNTs 催化剂加氢活性下降幅度更大,这是由于在同等催化剂用量的情况下(100 mg),NiB/CNTs 中镍的含量更少(见表 1)。聚合物在催化剂表面沉积对产物乙烷、乙烯的选择性有较大影响。在 NiB/CNTs、NiB 催化剂上,乙烷初始选择性都处于最大值,随着反应的进行,聚合物沉积量增加,乙烷选择性逐渐下降,最后趋于稳定。与此同时,乙烯选择性由零逐渐上升,最后也趋于稳定。

上述结果表明,聚合物在催化剂表面沉积,有利于乙烯的生成而不利于乙烷的生成,这可以从乙炔加氢反应机理来分析。如图 4 所示,在加氢过程中,乙炔可能以多种过渡态形式^[15,17]在催化剂表面存在:① π 式吸附的乙炔向双 σ 键吸附的乙炔再向乙烯基物种转变,即由示意图中物种 1 向物种 2 再向物种 3 转变,物种 3 加氢形成目标产物乙烯;②强吸附的次乙基(物种 4)、亚乙基(物种 5),这些物种加氢形成乙烷;③解离吸附的乙炔如物种 6 和 7 参与聚合反应形成聚合物。显然,物种 4、5、7 等反应形成烷烃或聚合物需要相应的相邻双原子或三原子活

性中心。任何可以减少上述相邻多原子活性中心
的因素都可以抑制乙烷、聚合物的形成,提高乙炔的选
择性^[17],因而乙炔选择性加氢反应实际上是结构敏
感反应。实验发现,反应过程中原料气和产物中的
烃类成分物料不平衡,意味着某些碳氢化合物逐渐
滞留在催化剂表面上。从反应的产物来看,除了主
要的加氢产物,还应存在 C₄、C₆、C₈ 以及 C₈₊ 重质
烃等不饱和聚合产物,这些聚合物完全可能吸附在
催化剂的表面,毒害部分相邻的多原子镍活性中心,
降低多原子镍活性中心的数量^[18]。相邻多原子镍活
性中心的减少导致乙烷和聚合物的选择性下降,从
而提高乙炔的选择性。乙炔加氢过程中,乙烷来源
于 2 种途径:由次乙基、亚乙基物种加氢而来,或由
乙炔连续加氢而来^[19]。随着反应的进行,聚合物沉
积量增加,催化剂表面相邻多原子镍活性中心的数
量下降,因而反应进入稳定阶段,乙烷的主要来源由
乙炔连续加氢所致。

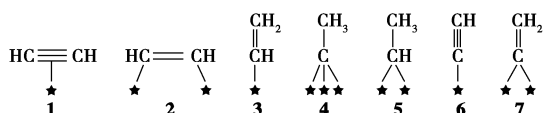


图 4 乙炔加氢过程中可能存在的表面物种^[15]

3 结语

NiB、NiB/CNTs 非晶态合金在乙炔选择性加氢
反应中有较好的稳定性,连续使用 650 min 后乙炔
转化率达 80% 以上,用碳纳米管负载非晶态 NiB 合
金则可以抑制聚合物的形成及沉积,提高催化剂的
稳定性。乙烷选择性随反应进行逐渐下降,最终趋
于稳定, NiB 合金上乙烷选择性约为 9.5%, NiB/
CNTs 合金约为 7.5%。乙烯选择性随反应进行逐渐
上升,最终趋于稳定, NiB 合金上乙烯选择性约为
52%, NiB/CNTs 合金约为 55%。

参考文献

- [1] Vincent M J, Gonzalez R D. A Langmuir-Hinshelwood model for a hydrogenation transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over a Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by the sol-gel method[J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 217: 143 - 156.
- [2] Jin Y M, Datye A K, Rightor E, et al. The influence of catalyst restructuring on the selective hydrogenation of acetylene to ethylene[J]. J Catal, 2001, 203: 292 - 306.
- [3] Chen X Y, Hu H R, Liu B, et al. Selective hydrogenation of 2-ethylan-
- [4] Liu Z, Dai W L, Liu B, et al. The effect of boron on selective benzene hydrogenation to cyclohexene over ruthenium boride powders[J]. J Catal, 1999, 187: 253 - 256.
- [5] Nhut J-M, Pesant L, Tessonnier J-P, et al. Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 254: 345 - 363.
- [6] 胡长员, 李凤仪, 张荣斌, 等. 碳纳米管对非晶态 NiB 合金催化剂性能的影响[J]. 分子催化, 2005, 19(5): 346 - 350.
- [7] Jiang L Q, Gao L. Modified carbon nanotubes: An effective way to selective attachment of gold nanoparticles[J]. Carbon, 2003, 41: 2923 - 2929.
- [8] Hu Changyuan, Li Fengyi, Zhang Rongbin, et al. Effects of neodymium on the properties of Ni-B/CNTs amorphous alloy catalyst[J]. J Chin Chem Soc, 2007, 54(2): 559 - 562.
- [9] 胡长员, 李凤仪, 张荣斌, 等. 几种非晶态 Ni-B 合金催化剂的物化和催化性能比较研究[J]. 南昌大学学报: 理科版, 2006, 30(6): 564 - 568.
- [10] 王敏炜, 李凤仪, 彭年才. Ni-La-Mg 上催化裂解甲烷生成碳纳米管的研究[J]. 新型炭材料, 2005, 20(1): 28 - 32.
- [11] Zhang R B, Li F Y, Zhang N, et al. Benzene hydrogenation over amorphous NiB/bentonite catalyst and promoting effect of Nd[J]. Appl Catal A: Chem, 2003, 239: 17 - 23.
- [12] 王鹏, 李辉, 曹勇, 等. 负载型非晶态合金催化剂 (NiB/SiO₂) 与己二腈气固相常压加氢的研究[J]. 复旦学报, 1999, 38(1): 2 - 6.
- [13] Li H X, Wu Y D, Luo H S, et al. Liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over the Co-B amorphous alloy catalyst[J]. J Catal, 2003, 214: 15 - 25.
- [14] 马爱增, 陆婉珍, 闵恩泽. 非晶态合金催化剂对乙烯中微量乙炔的选择加氢[J]. 石油学报: 石油加工, 1996, 12(2): 29 - 37.
- [15] Molnar A, Sarkany A, Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity[J]. J Mol Catal A: Chem, 2001, 173: 185 - 221.
- [16] Asplund A. Coke formation and its effect on internal mass transfer and selectivity in Pd-catalysed acetylene hydrogenation[J]. J Catal, 1996, 158: 267 - 278.
- [17] Rodriguez J, Marchi A J, Borgna A, et al. Effect of Zn content on catalytic activity and physicochemical properties of Ni-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene[J]. J Catal, 1997, 171: 268 - 278.
- [18] 郝志显, 魏昭彬, 王来军, 等. γ -Mo₂N 催化剂上的乙炔选择加氢[J]. 催化学报, 2000, 21(3): 217 - 221.
- [19] Kang J H, Shin E W, Kim W J, et al. Selective hydrogenation of acetylene on TiO₂-Added Pd Catalysts[J]. J Catal, 2002, 208: 310 - 320. ■