

活性炭材料对镍基催化剂乙醇气相羰化性能的影响

章 青¹, 王会芳¹, 孙果宋², 黄科林², 方维平¹, 杨意泉¹

¹厦门大学化学化工学院, 福建厦门 361005

²广西化工研究院, 广西南宁 530001

摘要: 采用浸渍法制备了负载在竹炭(BC)、柱状煤质炭(CYC)、果壳炭(FC)、木质炭(WC)和椰壳炭(CC)上的 5 种 Ni 基催化剂, 考察了镍分散度、还原性能及催化乙醇气相羰化制丙酸的性能. 用 N₂ 物理吸附法、X 射线光电子能谱和程序升温脱附等方法研究了活性炭的孔结构特性、表面含氧官能团种类和数量. 结果表明, Ni/CC 的羰化活性最高, 乙醇转化率和丙酸选择性分别为 96.1% 和 93.2%, 而 Ni/BC 的羰化活性最低, 乙醇转化率和丙酸选择性分别为 63.0% 和 32.7%. 催化剂催化羰化性能与其载体活性炭材料的性质密切相关.

关键词: 活性炭; 乙醇; 气相羰化; 丙酸; 表面官能团

中图分类号: O643 文献标识码: A

Influences of Different Active Carbons on the Catalytic Performance of Ni/C Catalysts for Vapor-Phase Carbonylation of Ethanol

ZHANG Qing¹, WANG Huifang¹, SUN Guosong², HUANG Kelin², FANG Weiping^{1*}, YANG Yiquan^{1*}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

²Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning 530001, Guangxi, China

Abstract: Different active carbons, i.e. bamboo charcoal, cylindrical coal, fruit carbon, wood charcoal, and coconut charcoal, were used to prepare Ni/C catalysts for vapor-phase carbonylation of ethanol. The results revealed that the Ni/CC catalyst showed the highest catalytic activity for ethanol carbonylation with 96.1% of ethanol conversion and 93.2% of propionic acid selectivity, but the Ni/BC catalyst showed the lowest activity with 63.0% of ethanol conversion and 32.7% of propionic acid selectivity. The Ni/C catalysts were characterized by CO adsorption and temperature-programmed reduction. Meanwhile, N₂ physical adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and temperature-programmed desorption were used to investigate the structural properties, the species and quantities of surface oxygen functional groups of active carbons. It was found that the catalytic performance of the Ni/C catalysts depended on the nature of active carbons greatly.

Key words: active carbon; ethanol; vapor-phase carbonylation; propionic acid; surface functional group

丙酸是一种重要的化工原料, 广泛应用于合成树脂、粮食保存、食品添加剂、香料和农药等方面^[1]. 目前丙酸的工业生产方法主要是德国 BASF 公司的 Reppe 工艺. 该工艺以羰基镍为催化剂, 在高压 (20~30 MPa) 下由乙烯与 CO 和水反应生成丙酸, 但高压下丙酸具有强腐蚀性, 对反应设备材质要求较高. 采用负载型镍基催化剂由乙醇气相羰化合成丙酸的路线具有成本低、活性高、反应条件温和、操

作简便以及对反应设备要求低等优点, 因而引起国内外学者的广泛关注^[2~5]. 彭峰等^[6]研究了氧化铝、硅胶和活性炭等载体对镍基催化剂上乙醇羰化反应活性的影响, 结果表明, 以活性炭为载体时, 催化剂性能最佳. 活性炭具有发达的孔隙结构、较强的吸附性能和丰富的表面官能团, 广泛用作催化剂载体和吸附剂^[7,8]. 它的性质受原材料种类及生产工艺条件等诸多因素的影响. 目前, 关于活性炭材料的表面化

收稿日期: 2008-12-31.

联系人: 杨意泉. Tel: (0592)2186368; E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn

方维平. Tel: (0592)2186291; E-mail: wpfang@xmu.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2004CB217805); 院校重点合作项目 (0042-K81009).

学性质和官能团的研究较多^[9-13],但有关不同活性炭材料影响 Ni/C 催化剂乙醇羰化反应性能的报道很少.

本文考察了 5 种不同材质活性炭的孔结构和表面化学性质对 Ni/C 催化剂上乙醇气相羰化合成丙酸性能的影响规律,为乙醇气相羰化催化剂载体的筛选和修饰提供参考.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

选择 5 种商用活性炭为载体,分别是竹炭(bamboo charcoal,简称 BC)、柱状煤质炭(cylindrical coal,简称 CYC)、果壳炭(fruit carbon,简称 FC)、木质炭(wood charcoal,简称 WC)和椰壳炭(coconut charcoal,简称 CC).将活性炭载体用蒸馏水洗净,在 110 °C 烘 12 h.催化剂采用等体积浸渍法制备,将上述活性炭分别浸渍于一定浓度的醋酸镍溶液中 24 h,于 110 °C 干燥 12 h,制得相应 Ni/C 催化剂,分别标记为 Ni/BC, Ni/CYC, Ni/FC, Ni/WC 和 Ni/CC,镍负载量均为 5%.

1.2 活性炭材料和催化剂表征

N₂ 物理吸附实验在美国 Micromeritics 公司 TRISTAR 3000 型自动物理吸附仪上进行,样品预先在 120 °C 下真空脱气 3 h,以液氮(-196 °C)为吸附质,测得各样品的 N₂ 吸附-脱附等温线,再通过标准 BET 方程计算其比表面积,用 Barret-Johner-Halenda (BJH) 法计算孔径分布.

活性炭表面元素分析在美国 PHI 公司 Quantum 2000 型 X 射线扫描微探针电子能谱仪(XPS)上进行,以 Al K_α 靶(1486.3 eV)为发射源,以 C 1s 的结合能(284.6 eV)为内标.

活性炭表面含氧官能团的测定在美国 Micromeritics 公司 AutoChem 2910 型自动催化剂表征系统上进行,将 100 mg 活性炭样品置于 U 形石英管中,先在高纯氦气下升温至 110 °C 预处理 1 h,降至 50 °C 后,以高纯 He 为载气(流量 30 ml/min),以 5 °C/min 升温至 850 °C 进行脱附.同时用英国 HIDEN 公司 QIC-20 型质谱仪对活性炭表面脱附的 CO₂ 和 CO 进行同步跟踪分析.

金属分散度的测试在 Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪上利用双等温线法完成.催化剂样品预先在 5% H₂/Ar 混合气中于 450 °C 下还原 1 h,在该温度

下抽真空 1 h,降至室温吸附 CO 至饱和,测得 CO 吸附量.按化学计量比 CO/Ni=1 来计算金属镍分散度.

程序升温还原(H₂-TPR)实验在自组装 TPR 装置上进行,将 100 mg 催化剂样品置于 U 形石英管中,用 5% H₂/Ar 混合气流经样品,流量为 20 ml/min,待基线平稳后,以 10 °C/min 升温至 650 °C, TCD 检测 H₂ 量的变化.

1.3 催化剂评价

催化剂性能评价在固定床连续流动微型反应器(内径 22 mm,长 50 cm)中进行.催化剂装量为 4.0 g,反应前在 N₂ 气氛下于 450 °C 焙烧 2 h,再在 H₂ 气氛下还原 4 h 后降至反应温度,乙醇(EtOH)和碘乙烷(EtI)混合液用微量双柱塞进液泵输入气化炉,与 CO 充分混合后进入反应器.反应条件:进料摩尔比 $n(\text{CO}):n(\text{EtOH}):n(\text{EtI}) = 20:10:1$,温度 270 °C,压力 0.1 MPa,气体空速 2400 h⁻¹.反应产物采用 GC-950 型气相色谱仪程序升温分析, FID 检测器, HP-Plot/Q 毛细管色谱柱(柱长 30 m,管径 0.53 mm).以乙醇转化率和丙酸选择性为催化剂性能评价指标.

2 结果与讨论

2.1 活性炭材料的孔结构特性

图 1 为不同活性炭的 N₂ 吸附-脱附等温线.由图可见,5 种活性炭的等温线明显不同.按照吸附等温线的 BDDT(Brunauer-Deming-Deming-Teller) 分类法,BC 和 CYC 吸附等温线属 I 型,没有滞后环, N₂ 的

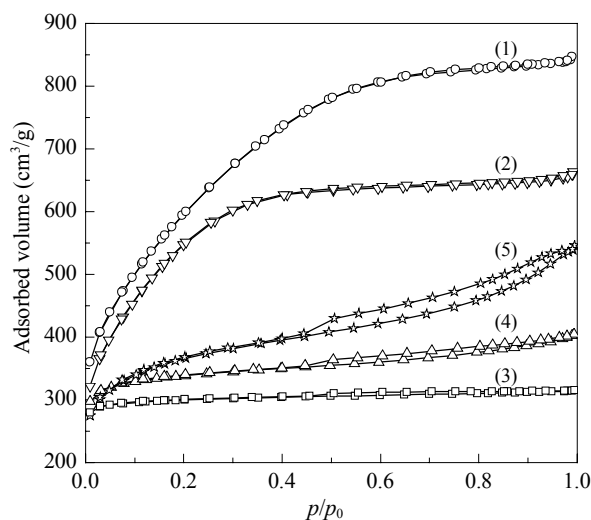


图 1 不同活性炭的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the active carbons. (1) Bamboo charcoal (BC); (2) Cylindrical coal (CYC); (3) Fruit carbon (FC); (4) Wood charcoal (WC); (5) Coconut charcoal (CC).

表1 不同活性炭的孔结构参数
Table 1 Structural properties of the active carbons

Sample	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	Pore distribution (%)		
				< 2 nm	2–50 nm	> 50 nm
BC	2015.4	1.63	2.45	85.1	13.7	1.2
CYC	1105.3	0.79	2.12	79.6	18.1	2.3
FC	862.7	0.36	1.97	68.2	25.7	6.1
WC	909.1	0.31	2.16	61.3	33.4	5.3
CC	936.2	0.29	2.03	59.6	35.5	4.9

吸附量在低压区从原点急剧增加,而在中高压区上缓慢增加,且N₂的吸附量均较大,表明这两种活性炭是典型的微孔材料. FC吸附等温线属II型,在中高压区吸附曲线较平坦,滞后环较小,且N₂的吸附量较小,表明果壳炭以微孔为主,同时具有少量的中孔和大孔. WC和CC吸附等温线也属II型,但均具有明显的滞后环,且N₂的吸附量适中,表明这两种活性炭具有较多数量的中孔.

表1为不同活性炭的孔结构参数. 由表可见,不同材质活性炭的比表面积和孔参数差异很大. BC的比表面积、孔容和孔径最大,且孔径小于2nm的微孔比例最高,占总孔容的85.1%;其次是CYC,其比表面积为1105.3m²/g,含有79.6%的微孔和18.1%的中孔;WC和CC的比表面积差别不大,均具有相当比例的中孔,分别为33.4%和35.5%;FC的比表面积和平均孔径最小,但孔径大于50nm的大孔百分比最大,达到了6.1%.

2.2 活性炭材料的表面化学性质

活性炭表面一般含有酚羟基、羧基、内酯基、羰基、羧酸酐和吡喃酮等含氧基团^[14],从而具有一定的极性和催化性能. 表2列出了5种活性炭的表面元素含量. 由表可见,BC和CYC表面氧含量均较低,仅为6.0%和5.9%. FC和WC表面氧含量较适中,分别为10.3%和14.1%,且FC表面还含有1.1%的氮. 而

表2 不同活性炭的表面元素含量

Table 2 Atomic concentration of the elements on active carbons

Sample	Atomic concentration (%)			
	C	O	Si	N
BC	93.3	6.0	0.5	0.2
CYC	93.4	5.9	0.3	0.4
FC	88.1	10.3	0.5	1.1
WC	85.6	14.1	0.1	0.2
CC	76.3	21.2	1.4	1.1

CC表面氧含量最高,达到21.2%,可见其表面含有较多数量的含氧基团.

由于活性炭表面各种官能团具有自身独特的分解温度区间,因而对5种活性炭材料进行了程序升温脱附(TPD)实验,以考察其表面含氧官能团的分布,结果见图2. 从图2(a)可见,活性炭上CO₂脱附峰温大致分为300~450℃(羧基^[15,16])、550~650℃(内

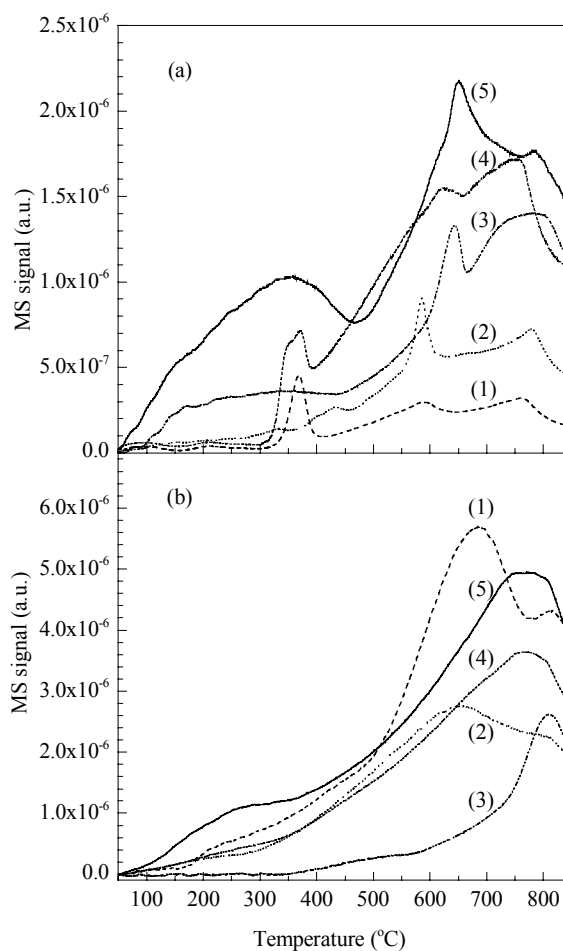


图2 不同活性炭表面脱附曲线

Fig. 2. TPD spectra of active carbons. (a) CO₂ evolution; (b) CO evolution. (1) BC; (2) CYC; (3) FC; (4) WC; (5) CC.

酯基^[15,17]和 700~800 °C (羧酸酐^[18]) 3 个区间. 5 种活性炭表面均出现羧基、内酯基和羧酸酐的脱附峰, 且脱附的羧基峰面积按 CYC<FC<BC<WC<CC 顺序逐渐增大, 而脱附的内酯基和羧酸酐峰面积均按 BC<CYC<FC<WC<CC 顺序逐渐增大, 可见 CC 表面含有较多数量的羧基、内酯基和羧酸酐, 而 BC 表面的内酯基和羧酸酐较少. 由图 2(b) 可见, CO 脱附峰温也可分为 600~700 °C (酚羟基^[16])、700~750 °C (醚基^[16,17]) 和 750~850 °C (羰基^[15,16]) 3 个区间. BC 和 CYC 表面均出现酚羟基和羰基的脱附峰, 但前者的这两个脱附峰面积更大, 表明 BC 表面上酚羟基和羰基的数量较多. FC 只在 800 °C 附近出现单一脱附峰, 表明 FC 表面含有羰基; 而 WC 和 CC 在 700~850 °C 则出现两个相连的峰, 可归属于醚基和羰基的脱附, 且 CC 的这两个脱附峰面积均比 WC 大, 表明 CC 表面含醚基和羰基的数量较多. 可见, CC 表面含氧基团的种类和数量都较多, 这与其表面氧含量较高相一致.

2.3 活性炭材料对 Ni/C 催化剂 Ni 分散度的影响

表 3 为不同活性炭制备的 Ni/C 催化剂上 Ni 的分散度及其面积. 由表中数据可以看出, Ni 分散度及面积受不同材质活性炭的影响较大. 5 种催化剂上 Ni 的分散度按 Ni/CC>Ni/WC>Ni/FC>Ni/CYC>Ni/BC 顺序逐渐降低, Ni 的面积也遵循相同的变化规律. 催化剂 Ni/BC 的 Ni 分散度和面积最低, 分别为 19.1% 和 128.6 m²/g, 这是由于 BC 具有较多数量的微孔和较强的吸附能力, 使得活性组分在其孔道内的吸附速率快, 并发生了堆积效应, 导致 Ni 分散不均匀. 催化剂 Ni/CYC 和 Ni/FC 上 Ni 分散度均有所增加. 由于 WC 和 CC 均具有较多数量的中孔结构, 使活性组分在其表面能充分吸附和均匀分散, 相应催化剂上 Ni 的分散度和金属面积明显增加, 其中 Ni/CC 的

表 3 不同活性炭制备的 Ni/C 催化剂上的 Ni 分散度及面积
Table 3 The dispersion and metal surface of Ni over the catalysts supported on different active carbons

Catalyst	Ni dispersion (%)	Metal area (m ² /g)
Ni/BC	19.1	128.6
Ni/CYC	24.7	164.9
Ni/FC	25.8	172.3
Ni/WC	33.2	221.9
Ni/CC	37.1	247.0

镍分散度和金属面积最大, 分别为 37.1% 和 247.0 m²/g.

2.4 活性炭材料对 Ni/C 催化剂还原性能的影响

图 3 为不同活性炭制备的 Ni/C 催化剂的 H₂-TPR 曲线. 由图可见, 催化剂 Ni/CYC, Ni/FC, Ni/WC 和 Ni/CC 均出现两个还原峰, 分别对应于表相 NiO 和体相 NiO 的还原, 而 Ni/BC 催化剂仅出现一个还原峰, 可归属于表相 NiO 的还原, 且 5 种催化剂的低温还原峰温度按 Ni/CC<Ni/FC~Ni/WC<Ni/CYC<Ni/BC 逐渐升高. NiO 的还原温度受其与载体间相互作用的影响, 相互作用越弱, 镍物种越易被还原^[19]. Ni/BC 低温还原峰温要比 Ni/CC 的高 99 °C, 表明 Ni/CC 中镍物种与载体作用较适中, 分散均匀, 因而在较低温度下就被还原为镍单质, 而 Ni/BC 中镍物种与 BC 之间的相互作用较强, 在较低温度下难以被还原. Ni/CYC, Ni/FC 和 Ni/WC 上镍物种低温还原峰的温度变化不大, 但其还原峰峰形有较大差异, 这与载体性质有关.

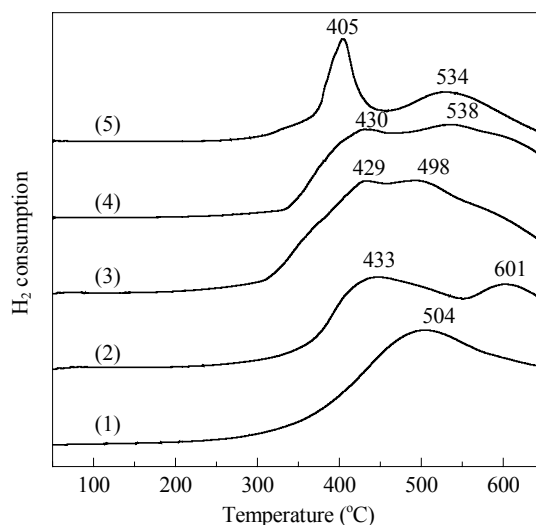


图 3 不同活性炭制备的 Ni/C 催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig. 3. H₂-TPR profiles of Ni/C catalysts supported on different active carbons. (1) Ni/BC; (2) Ni/CYC; (3) Ni/FC; (4) Ni/WC; (5) Ni/CC.

2.5 活性炭材料对 Ni/C 催化剂乙醇羰化性能的影响

图 4 为不同活性炭制备的 Ni/C 催化剂上乙醇气相羰化反应性能. 由图可见, Ni/BC 的活性最低, 乙醇转化率和丙酸选择性分别为 63.0% 和 32.7%, 而以 CC 为载体制备的催化剂 Ni/CC 的活性最高, 乙醇转化率和丙酸选择性分别为 96.1% 和 93.2%. 5 种催化

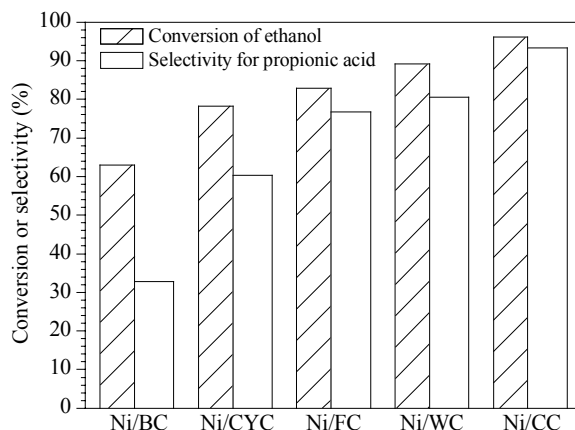


图4 不同活性炭制备的Ni/C催化剂对乙醇气相羰化的催化性能

Fig. 4. The catalytic performance of Ni/C catalysts supported on different active carbons for vapor phase carbonylation of ethanol.

剂的活性按 Ni/BC<Ni/CYC<Ni/FC<Ni/WC<Ni/CC 逐渐增加。

前面2.2节已经提到,催化剂性能最好的Ni/CC所采用的载体中含较多的内酯基、羧酸酐或羰基,没有酚羟基。而性能较差的Ni/BC和Ni/CYC所使用的活性炭中含有较多的酚羟基和较少的内酯基、羧酸酐或羰基。由此可见,活性炭表面含有C=O的内酯基、羧酸酐或羰基有利于提高丙酸选择性,酚羟基中-OH对丙酸的生成不利,而由于羰基同时含有C=O和-OH,因而对丙酸的选择性贡献不大。醚基对活性影响不明显。尽管FC和WC表面含有的官能团与CC类似,但这些基团的数量远没有后者多,因而Ni/FC和Ni/WC的活性不及Ni/CC。

此外,由于BC具有丰富的微孔结构和较强的吸附能力,不利于活性组分在其表面的分散和还原,使得Ni/BC催化剂的活性较低,同时也不利于产物丙酸分子的脱附,故其选择性相应较低。CYC和FC孔结构参数居中,因而活性组分在表面的分散状况有所改善,且与载体间的相互作用也有所减弱,有利于Ni物种还原,使得催化剂活性有所提高。而WC和CC具有发达的中孔和合适的比表面积,从而有利于活性组分在其表面均匀分散和还原,同时也有利于丙酸分子的脱附,因而催化剂活性相应较高。

3 结论

由于5种活性炭材料的孔结构和表面化学性质存在明显差异,导致相应Ni/C催化剂上乙醇气相羰化性能差别较大。竹炭具有丰富的微孔、较大的比表面积及较少的表面内酯基、羧酸酐或羰基等含C=O官能团,所制备的催化剂Ni/BC中Ni分散性较差,不利于其还原,其乙醇转化率和丙酸选择性均最低,分别为63.0%和32.7%;而椰壳炭具有发达的中孔结构、合适的比表面积及较多的表面内酯基、羧酸酐或羰基等含C=O官能团,所制备的催化剂Ni/CC中Ni分散度最高,较易还原,其乙醇转化率和丙酸选择性均最高,分别为96.1%和93.2%。

参 考 文 献

- Patil R P, Kelkar A A, Chaudhari R V. *J Mol Catal*, 1992, **72**: 153
- 彭峰, 黄仲涛. 催化学报 (Peng F, Huang Zh T. *Chin J Catal*), 1996, **17**: 197
- 邓祥贵, 李兆基, 吴棱. 催化学报 (Deng X G, Li Zh J, Wu L. *Chin J Catal*), 1991, **12**: 439
- Sarkar B R, Chaudhari R V. *Catal Surv Asia*, 2005, **9**: 193
- Zhang Q, Wang H F, Sun G S, Huang K L, Fang W P, Yang Y Q. *J Nat Gas Chem*, 2008, **17**: 355
- 彭峰, 冯景贤, 黄仲涛. 燃料化学学报 (Peng F, Feng J X, Huang Zh T. *J Fuel Chem Technol*), 1997, **25**: 474
- Celzard A, Albinia A, Jasienko-Halat M, Maréché J F, Furdin G. *Carbon*, 2005, **43**: 1990
- Rodríguez-Reinoso R. *Carbon*, 1998, **36**: 159
- Boehm H P. *Carbon*, 1994, **32**: 759
- Lillo-Ródenas M A, Cazorla-Amorós D, Linares-Solano A. *Carbon*, 2005, **43**: 1758
- Zhou J H, Sui Zh J, Zhu J, Li P, Chen D, Dai Y Ch, Yuan W K. *Carbon*, 2007, **45**: 785
- Gorgulho H F, Mesquita J P, Goncalves F, Pereira M F R, Figueiredo J L. *Carbon*, 2008, **46**: 1544
- Nevskaia D M, Castillejos-Lopez E, Guerrero-Ruiz A, Muñoz V. *Carbon*, 2004, **42**: 653
- Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. *Activated Carbon*. New York: Elsevier, 2006. 183
- Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, Órfão J J M. *Carbon*, 1999, **37**: 1379
- Zielke U, Hüttinger K J, Hoffman W P. *Carbon*, 1996, **34**: 983
- Zhuang Q L, Kyotani T, Tomita A. *Carbon*, 1994, **32**: 539
- Otake Y, Jenkins R G. *Carbon*, 1993, **31**: 109
- Wang Sh B, Lu G Q. *Appl Catal A*, 1998, **169**: 271