

镍盐前驱体对 Ni/C 催化剂乙醇气相羰化活性的影响

章 青^a 王会芳^a 孙果宋^b 黄科林^b 方维平^a 杨意泉^{a*}

(^a厦门大学化学化工学院 厦门 361005; ^b广西化工研究院 南宁)

摘 要 采用等体积浸渍法制备了分别以乙酰丙酮镍、氯化镍、硝酸镍和醋酸镍为前驱体负载在活性炭上的 4 种催化剂。用 BET、金属分散度、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、CO 程序升温脱附 (CO-TPD) 和 XRD 等测试技术研究了 4 种催化剂的结构特点和乙醇气相羰化活性。结果表明,以醋酸镍制备的 Ni/C 催化剂的羰化活性最高,乙醇转化率和丙酸选择性分别为 96.1% 和 95.7%,而以乙酰丙酮镍制备的 Ni/C 催化剂的羰化活性最低,乙醇转化率和丙酸选择性分别为 68.9% 和 27.1%。这种活性的差异与镍盐前驱体和活性炭之间的相互作用强弱有着密切关系。醋酸镍组分与活性炭之间的相互作用较强,浸渍组分易在活性炭表面充分吸附,活性中心 Ni 在 240~340 °C 温度范围内对 CO 吸附量最大,还原后金属镍的分散度较好且晶粒较小。

关键词 乙醇,活性炭,镍盐前驱体,气相羰化,丙酸

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2009)08-0976-05

作为一种应用广泛的化工原料,丙酸主要被用于合成树脂、谷物防腐剂、香料中间体及丙酸盐等方面^[1,2]。目前,丙酸的工业生产方法主要来自德国 BASF 公司的 Reppe 工艺,它以乙烯为原料在羰基镍催化下与 CO 和 H₂O 反应生成丙酸,反应需在高压 (24 MPa) 条件下进行且对反应设备防腐要求较高^[3]。而采用负载型 Ni 催化剂气相羰化乙醇合成丙酸路线具有高活性、低成本、催化剂易回收、对反应设备要求低及反应条件温和等优点已引起越来越多的国内外研究者的广泛关注^[4-8]。负载型 Ni 催化剂的催化性能受载体^[9]、制备条件^[10,11]及反应工艺^[4,6]等因素的影响,然而对制备羰化 Ni 催化剂所用镍盐前驱体的影响报道较少。本文采用等体积浸渍法制备 Ni/C 催化剂,分别以乙酰丙酮镍、氯化镍、硝酸镍和醋酸镍为镍盐前驱体负载在活性炭上,利用 BET、金属分散度、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、CO-程序升温脱附 (CO-TPD) 和 XRD 等测试技术考察了不同催化剂结构特点、镍盐前驱体与载体间的相互作用及其在乙醇气相羰化反应合成丙酸上的催化行为。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙酰丙酮镍 (天津阿法埃莎公司),氯化镍、硝酸镍和醋酸镍 (上海国药集团化学试剂有限公司),以上试剂均为分析纯。

GC-950 型气相色谱仪 (上海海欣色谱仪器有限公司); TR ISTAR 3000 型比表面孔径测定仪 (美国 Micromeritics 公司); Micromeritics ASAP 2010 型吸附仪; X Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (荷兰 Philips 公司)。

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍的方法制备 Ni/C 催化剂,分别采用乙酰丙酮镍、氯化镍、硝酸镍和醋酸镍为镍盐前驱体,将载体椰壳活性炭 (0.83~0.55 mm,广西椰宝活性炭厂)浸渍于一定浓度的镍盐溶液中 24 h,先在 70 °C 油浴中边搅拌边干燥 6 h,然后 100 °C 干燥 12 h 制得相应 Ni/C 催化剂前驱体,分别记为 Ni-P、Ni-Cl、Ni-N 和 Ni-A,镍的质量分数均为 5%。

1.3 催化剂活性评价

采用固定床连续流动微型反应器常压下进行活性评价,反应管内径 22 mm,长 50 cm。催化剂装量

2008-08-11 收稿, 2008-12-20 修回

院校重点合作项目 (0042-K81009)

通讯联系人: 杨意泉,男,研究员,博士生导师; E-mail: yyiquan@xmu.edu.cn; 研究方向: 多相催化

为 4.0 g,反应前在 N_2 气氛下焙烧处理 2 h,再在 H_2 气氛下还原 4 h 后降至反应温度 270 °C,乙醇 (99.9%) 和碘乙烷 (99.9%) 混合液用微量双柱塞进液泵输入到气化炉,与 CO 充分混合后进入反应器中反应,4 h 后采样分析。反应条件: $n(CO) : n(EtOH) : n(EtI) = 20 : 10 : 1$, 温度 270 °C, 压力 0.1 MPa, 空速 $1800 h^{-1}$ 。反应产物采用气相色谱仪程序升温分析, HP-Pbt/Q 毛细管色谱柱, 柱长 30 m, 管径 0.53 mm, 氢火焰检测器检测。

1.4 催化剂表征

BET 测试以液氮为吸附质, 通过标准 BET 方程计算其比表面积和孔容孔径。

金属分散度 (D) 利用双等温线法完成。在吸附测试前, Ni/C 催化剂样品在 $V(H_2) : V(Ar) = 5 : 95$ 混合气 450 °C 还原 1 h, 在该温度下抽真空 1 h, 降至室温测定 CO 吸附体积, 按化学计量比 $CO/Ni = 1$ 来计算金属镍分散度。

H_2 -TPR: 在自装 TPR 装置上进行, 称取 100 mg 样品置于 U 形石英管中, 先在 N_2 气氛中 450 °C 焙烧 2 h, 自然冷却至室温, 改用 $V(H_2) : V(Ar) = 5 : 95$ 混合气流经样品, 气体流速为 20 mL/min, 待热导池信号基线平稳后, 以 $10 °C/min$ 的速率程序升温至 550 °C, 热导检测器 (TCD) 检测 H_2 量的变化。

CO-TPD: 在自装 TPD 装置上进行, 称取 100 mg 样品置于 U 形石英管中, 先在高纯 He 气吹扫下升温至 450 °C, 通入 H_2 气还原 60 min, 然后降至室温, 在室温条件下吸附 60 min CO, 然后再用高纯 He 气吹扫至热导池信号基线平稳, 以高纯 He 气为载气, 程序升温脱附, 载气流速 30 mL/min, 升温速率 $10 °C/min$, 热导检测器 (TCD) 检测脱附 CO 量的变化。

利用 X 射线衍射仪表征焙烧和还原处理的催化剂相结构, 激发源为 $CuK\alpha$ ($\lambda = 0.154056 nm$), 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 测试范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$; 扫描步长 0.016° ; 每步时间 12 s, 晶粒大小利用 Scherrer 公式 $D_c = 0.89 \lambda / (B \cos \theta)$ 计算。

2 结果与讨论

2.1 不同镍盐前驱体制备的催化剂对乙醇气相羰化活性的影响

表 1 为不同镍盐前驱体制得的 Ni/C 催化剂对乙醇气相羰化的催化性能评价结果。从表中可以看出, Ni-A 催化剂的催化性能最好, Ni-N 次之, Ni-Cl 再次之, 而 Ni-P 的催化活性最差。表明所用镍盐前驱体的种类对 Ni/C 催化剂的乙醇气相羰化的活性有明显影响。

表 1 不同镍盐前驱体制得的 Ni/C 催化剂对乙醇气相羰化的催化性能

Table 1 Catalytic performances of Ni/C catalysts prepared from different nickel precursors for vapor phase carbonylation of ethanol

	Ni-P	Ni-Cl	Ni-N	Ni-A
Conversion of ethanol/%	68.9	89.3	92.0	96.1
Selectivity to propionic acid/%	27.1	60.1	82.2	95.7

2.2 不同镍盐前驱体制备的催化剂的孔结构特征及金属分散度

表 2 为不同镍盐前驱体制备的 Ni/C 催化剂的结构特性及金属分散度。从表中可以看出, 与载体活性碳相比, 不同镍盐催化剂的孔结构均有所变化。比表面积和孔体积大小顺序: $Ni-A > Ni-N > Ni-Cl > Ni-P$, 平均孔径的变化则不太明显。其中 Ni-P 的比表面积和孔体积分别降低了 25.8% 和 25.6%, 表面镍分散度只有 10.7%; 对 Ni-Cl 和 Ni-N 来说, 比表面积分别下降了 22.4% 和 20.2%, 相应孔体积分别下降了 22.1% 和 20.8%; 而 Ni-A 催化剂的比表面积和孔体积分别降低了 12.0% 和 1.4%, 金属 Ni 的分散度为 37.1%。由此说明, 以强酸性镍盐或以大分子有机镍盐为前驱体, 活性组分不易进入载体活性碳孔道, 并在孔道内发生堆积效应引起活性炭孔道堵塞; 而以醋酸镍为前驱体浸渍活性碳载体, 其活性组分可被充分吸附和均匀分散, 从而使催化剂的羰化活性最高。这说明了醋酸镍组分在活性碳载体上被充分吸附和均匀分散, 从而使催化剂的羰化活性最高。

表 2 不同镍盐前驱体制备的 Ni/C 催化剂的结构特性及金属分散度
Table 2 Structural properties and nickel dispersion of Ni/C catalysts prepared from different nickel precursors

Sample	Nickel precursor	BET surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	D _{Ni} /%
Support		884.8	0.4583	2.0720	
Ni-P	Ni(acac) ₂	655.7	0.3406	2.0778	10.7
Ni-Cl	NiCl ₂	686.2	0.3569	2.0807	19.3
Ni-N	Ni(NO ₃) ₂	705.2	0.3629	2.0584	24.8
Ni-A	Ni(CH ₃ COO) ₂	778.3	0.3935	2.0858	37.1

2.3 不同镍盐前驱体制备的催化剂与活性碳之间的相互作用

图 1 为不同镍盐前驱体制得的 Ni/C 催化剂前驱体的 TPR 曲线。从图中可以看出,在室温至 550 范围内,催化剂 Ni-P、Ni-N 和 Ni-A 均出现单一的还原峰,可归属于表相 NiO 还原为单质 Ni 的过程,而 Ni-Cl 催化剂在 390 和 445 处出现 2 个相连的还原峰,可分别归属于 NiCl₂ 中表相 NiO 和体相 NiO 的还原过程,且 4 种催化剂的还原峰(低于 400)的温度按照 Ni-P < Ni-Cl < Ni-N < Ni-A 顺序逐渐升高。NiO 与载体之间的相互作用强弱影响着还原温度,这种相互作用越弱,镍物种在较低温度时越易被还原^[12]。TPR 峰也能反映出粒径的大小,大颗粒与载体间的相互作用弱,易在较低温被还原^[12,13]。Ni-A 的还原峰(405)要比 Ni-P(374)高 31 ,表明 Ni-P 中镍物种大部分在较低温度下即被还原,镍物种与活性碳之间的相互作用较弱,导致高温还原后镍晶粒较大;而 Ni-A 中镍物种在活性碳表面高度分散且与活性碳之间存在较强的相互作用而较难被还原,高温还原后镍晶粒较小。

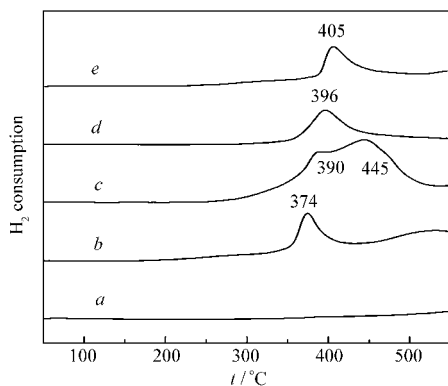


图 1 不同镍盐前驱体制得的 Ni/C 催化剂前驱体的 TPR 曲线

Fig 1 TPR profiles of Ni/C catalyst precursors prepared from different nickel precursors
a support; b Ni-P; c Ni-Cl; d Ni-N; e Ni-A

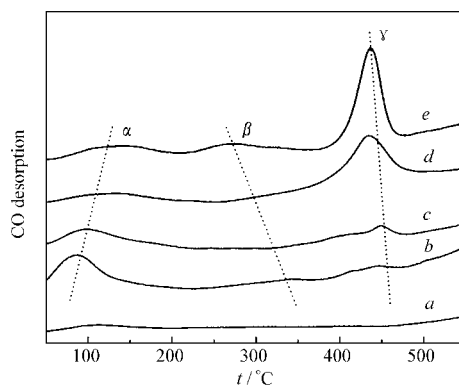


图 2 不同镍盐前驱体制得的 Ni/C 催化剂的 CO-TPD 曲线

Fig 2 CO-TPD profiles of Ni/C catalysts prepared from different nickel precursors
a support; b Ni-P; c Ni-Cl; d Ni-N; e Ni-A

2.4 不同镍盐前驱体制备的催化剂的 CO-TPD 结果

图 2 显示了 4 种镍盐前驱体的还原态 Ni/C 催化剂的 CO-TPD 图。图中可见,在室温 ~ 550 范围内,4 种催化剂皆出现 3 个 CO 脱附峰,峰为 90 ~ 110 ;峰为 240 ~ 340 ,峰为 410 ~ 460 。4 种催化剂的低温 脱附峰的温度按 Ni-P < Ni-Cl < Ni-N < Ni-A 的顺序上升,且峰逐渐宽化,峰峰温很低属 CO 的物理吸附,在碳化反应条件(270)下根本不起碳化反应作用;高温 脱附峰的温度按 Ni-P > Ni-Cl > Ni-N > Ni-A 顺序下降,但对 CO 的吸附量则逐渐上升,此峰对 CO 吸附太强,对碳化反应贡献不大。脱附峰的温度按 Ni-P > Ni-Cl > Ni-N > Ni-A 顺序下降,其脱附温度与碳化反应温度相近,是乙醇羰基化的活性中心位,与其它 3 种催化剂相比,Ni-A 催化剂中的 脱附峰峰面积最大,峰温为 263 ,由此说明,以醋酸镍为前驱体的 Ni-A 催化剂,镍物种与活性炭的相互作用较强,碳化活性最高。

2.5 不同镍盐前驱体制备的催化剂的物相分析

为了更好地描述镍盐前驱体对乙醇碳化活性的影响,本文考察了催化剂在经过 450 煅烧和 H₂ 气

还原后的镍晶粒尺寸的变化。图 3 和图 4 为不同镍盐前驱体制备的 Ni/C 催化剂经氧化和还原处理后的 XRD 谱图。从图 3 中可以看出, 4 种催化剂在 N₂ 气氛中经过 450 °C 煅烧后, 2 均在 37.14 °、43.19 °、62.77 和 75.35 出现 NiO 的衍射峰, 与标准卡 (JCPDS card, No. 00-044-1159) 相符合; 而 Ni-A 催化剂 2 还在 44.41 和 51.76 出现 Ni 的衍射峰, 与标准卡 (JCPDS card, No. 01-089-7128) 相符合, 说明了 4 种催化剂在高温惰性条件下镍盐前驱体均完全分解成 NiO, 而在 Ni-A 催化剂中, NiO 与活性碳之间的相互作用或醋酸根分解产生的 C 促使部分 NiO 还原成单质 Ni。根据 X 射线峰宽化法计算氧化后 NiO 晶粒的大小见表 3。从表中可以看出, 晶粒大小顺序为: Ni-Cl > Ni-P > Ni-N > Ni-A。经过高温焙烧后 Ni-A 中 NiO 晶粒最小, 只有 25.6 nm; Ni-Cl 中 NiO 晶粒最大, 达到 92.2 nm。说明醋酸镍分子高度分散在活性炭表面, 经过高温处理后 NiO 与活性碳之间作用力加强, 使得晶粒不易烧结; Ni-Cl 中由于少量 Cl 的存在引起结构和电子效应使得 NiO 晶粒易烧结长大^[14]。此即表明了镍盐前驱体在活性炭表面的分散状况受阴离子种类的影响较大。

表 3 不同镍盐前驱体制备的 Ni/C 催化剂氧化和还原后的晶粒大小变化

Table 3 Particle sizes of Ni/C catalysts prepared from different nickel precursors after oxidation or reduction

Catalyst	Nickel precursor	D _c / nm	
		oxidized	reduced
Ni-P	Ni(acac) ₂	53.7	59.8
Ni-Cl	NiCl ₂	92.2	46.9
Ni-N	Ni(NO ₃) ₂	33.0	43.8
Ni-A	Ni(CH ₃ COO) ₂	25.6	34.3

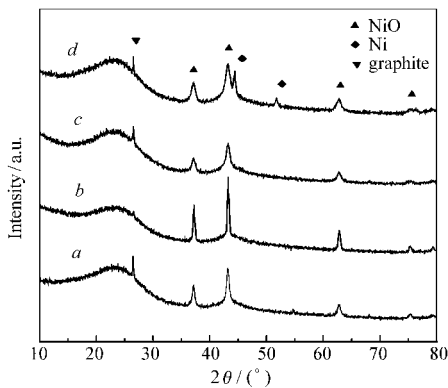


图 3 不同镍盐前驱体制备的氧化态 Ni/C 催化剂的 XRD 谱图

Fig 3 XRD patterns of oxidized Ni/C catalysts prepared from different nickel precursors
a Ni-P; b Ni-Cl; c Ni-N; d Ni-A

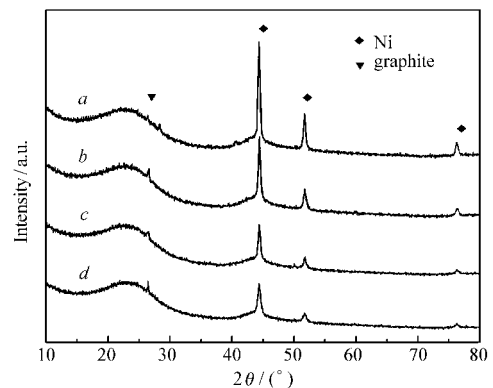


图 4 不同镍盐前驱体制备的还原态 Ni/C 催化剂的 XRD 谱图

Fig 4 XRD patterns of reduced Ni/C catalysts prepared from different nickel precursors
a Ni-P; b Ni-Cl; c Ni-N; d Ni-A

从图 4 中可以看出, 4 种催化剂经过 H₂ 还原后, 2 均在 44.37 °、51.72 和 76.34 ° (JCPDS card, No. 01-089-7128) 出现单质 Ni 的衍射峰, 表明经过 H₂ 气还原后, NiO 均被还原成单质镍, 但还原前后晶粒大小变化明显不同。从表 3 中可以看出, 与高温煅烧前 NiO 晶粒相比, Ni-P、Ni-N 和 Ni-A 还原后 Ni 晶粒均有所长大, 而 Ni-Cl 经还原后 Ni 晶粒则明显减小, 说明 H₂ 气可以削弱 Ni-Cl 中 Cl 对晶粒尺寸的影响。还原后 Ni 晶粒大小顺序为 Ni-P > Ni-Cl > Ni-N > Ni-A。

上述结果表明, 由乙酰丙酮镍、氯化镍、硝酸镍和醋酸镍为前驱体制备的 Ni/C 催化剂在结构和性能上均存在一定差异。不同镍盐前驱体中镍物种与活性碳之间的相互作用明显不同, 镍盐在活性炭上的吸附及分散状况受前驱体中阴离子的影响。以醋酸镍与活性碳之间相互作用较强, 活性组分在活性炭表面均匀分散, 镍晶粒小, 对乙醇气相羰化活性最高。

参 考 文 献

- 1 Patil R P, Kelkar A A, Chaudhari R V. *J Mol Catal*[J], 1992, **72**(2): 153
- 2 CUI Ying-De (崔英德). *Chem Ind Eng Prog* (化工进展) [J], 1995, **1**: 42
- 3 Reppe W. US Pat 2 604 490[P], 1952
- 4 DENG Xiang-Gui (邓祥贵), LI Zhao-Ji (李兆基), WU Ling (吴凌). *Chinese J Catal* (催化学报) [J], 1991, **12**(6): 439
- 5 GUO You-Jia (郭友嘉), REN Qing (任清). *Chinese J Chromatogr* (色谱) [J], 1992, **10**(1): 42
- 6 PENG Feng (彭峰), HUANG Zhong-Tao (黄仲涛). *Chinese J Catal* (催化学报) [J], 1996, **17**(3): 197
- 7 FENG Jing-Xian (冯景贤), WANG Da-Wei (王大为), HUANG Zhong-Tao (黄仲涛). *J Mol Catal* (China) (分子催化) [J], 1998, **12**(1): 15
- 8 GUAN Xin-Xin (关新新), ZHAO Wei-Jun (赵维君). *Ind Catal* (工业催化) [J], 1999, **7**(3): 23
- 9 PENG Feng (彭峰), FENG Jing-Xian (冯景贤), HUANG Zhong-Tao (黄仲涛). *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报) [J], 1997, **25**(5): 474
- 10 LU Jin-Hong (刘金红), ZHANG Qian (张倩), YAO Hu-Qing (姚虎卿). *Nat Gas Chem Ind* (天然气化工) [J], 2007, **32**(4): 12
- 11 WANG Ding-Zhu (王定珠), YANG Cai-Hong (杨彩虹), LU Xue-Dong (卢学栋), HAN Yi-Zhuo (韩怡卓), LI Wen-Bin (李文彬). *Nat Gas Chem Ind* (天然气化工) [J], 1996, **21**(2): 15
- 12 Wang S B, Lu G Q. *Appl Catal A: Gen*[J], 1998, **169**(2): 271
- 13 Li B T, Watanabe R, Maruyama K, Kumori K, Tomishige K. *Catal Today*[J], 2005, **104**(1): 7
- 14 Baeza B B, Ruiz R I, Ruiz G A. *Appl Catal A: Gen*[J], 2000, **192**(2): 289

Influences of Different Nickel Salt Precursors on Catalytic Performances of Ni/C Catalysts for Vapor-phase Carbonylation of Ethanol

ZHANG Qing^a, WANG Hui-Fang^a, SUN Guo-Song^b,
HUANG Ke-Lin^b, FANG Wei-Ping^a, YANG Yi-Quan^{a*}

^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005;

^b Guangxi Research Institute of Chemical Industry, Nanning)

Abstract Different nickel salt precursors, namely, nickel acetylacetonate, nickel chloride, nickel nitrate and nickel acetate, were used to prepare Ni/C catalysts for the vapor phase carbonylation of ethanol. The activity testing results reveal that the Ni/C catalyst prepared from nickel acetate showed maximal catalytic activity for the carbonylation of ethanol, with an ethanol conversion of 96.1% and a propionic acid selectivity of 95.7% in comparison with that prepared from other nickel precursors, while the catalyst prepared from acetylacetonate nickel showed a minimum activity with an ethanol conversion of 68.9% and a propionic acid selectivity of 27.1%. The Ni/C catalysts were characterized by means of BET measurement, metal dispersion test, H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR) and XRD. It was found that the catalytic performances of the Ni/C catalysts depended, to a great degree, on the interaction between nickel species and active carbon support. The nickel acetate molecule was confirmed to be easily adsorbed on the surface of active carbon, leading to a stronger interaction between nickel species and active carbon support, thereby increasing the absorption capacity of CO. Meanwhile, a better dispersion of the active component and smaller nickel crystallites were found.

Keywords ethanol, active carbon, nickel salt precursor, vapor-phase carbonylation, propionic acid