

Ni/活性炭催化剂上乙醇羰基化性能演变研究

杨文兵^{1,2}, 赵华华^{1*}, 宋焕玲¹, 杨建¹, 赵军¹, 闫亮¹, 丑凌军^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 低碳催化与二氧化碳利用全国重点实验室(筹); 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 活性炭负载的 Ni 基催化剂 (Ni/AC) 在乙醇多相羰基化反应中具有良好的活性, 然而在反应过程中也存在着明显的失活, 因此明确催化剂在反应过程中的失活机理和原因对于提高催化剂的稳定性至关重要. 本文通过浸渍法制备了 Ni/AC 催化剂, 并对不同反应时间的催化剂进行表征分析. 研究表明, 在助催化剂碘乙烷的作用下, 反应初期 Ni 纳米颗粒再分散导致乙醇转化率升高, 而随着反应进行, Ni 物种出现聚集的现象, 导致乙醇转化率明显降低. 在乙醇羰基化反应过程中, 催化剂中的积炭量不断增加, 导致催化剂的比表面积和孔体积不断减小; 结合相关表征发现积炭物种中存在产物丙酸、丙酸乙酯或含有丙酰基的中间体, 且积炭对催化剂的 CO 吸附有抑制作用, 从而使丙酸及丙酸乙酯的选择性降低. 进一步研究表明, 减少碘乙烷的比例会使催化剂的活性明显降低, 但催化稳定性有所提高.

关键词: 乙醇; 羰基化; Ni/活性炭; 失活

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.004

乙醇是一种重要的基础化学品, 作为有机溶剂、燃料、消毒剂等在许多领域均有广泛的应用^[1-2], 可以通过生物质发酵和催化石油、煤、天然气和二氧化碳等方法生产^[3-9]. 由于发酵和分离技术的成熟, 生物质乙醇产量在 2020 年达到 6 540 万吨, 随着乙醇合成技术的进一步发展以及需求量的增加, 乙醇产量将会不断提高, 因此乙醇下游产品的开发也将十分重要^[10-11]. 甲醇均相羰基化合成乙酸已经实现工业化, 而甲醇多相羰基化因其具有产物易于分离、操作压力低和腐蚀程度小的优点受到广泛研究^[12-15]. 乙醇多相羰基化合成的丙酸是重要的化工产品, 可以作为食品饲料的防腐剂和生产农药、香料和医药等产品的基础原料, 我国丙酸的需求量从 2015 年的 3.72 万吨增长至 2022 年的 7.76 万吨; 丙酸乙酯也可以作为溶剂和化妆品添加剂^[16-19]. 因此, 研究乙醇多相羰基化法合成丙酸及丙酸乙酯对开发非石油基路线的丙酸生产工艺具有极其重要的意义.

活性炭负载的 Ni 催化剂 (Ni/AC) 在乙醇多相羰基化合成丙酸及丙酸乙酯中具有良好的活性, 但是其稳定性较差. Gao 等^[20] 制备了改性活性炭负载的 Ni-Cu 合金催化剂用于乙醇羰基化反应. 研究结果发现, 反应 50 h 后, 乙醇转化率从 69.1% 降低至 46.9%, 丙酸及丙酸乙酯选择性从 55.7% 降低至 38.1%, 对 Ni 含量进行测定后发现, 活性组分 Ni 的流失是催化剂失活的主要原因. Zhang 等^[21] 对 Ni/AC 催化剂进行了研究, 发现 Ni 纳米颗粒的聚集和碘化镍 (NiI₂) 的形成是催化剂失活的原因. 冯景贤等^[22] 对 Ni-Sn/AC 催化剂的失活进行研究, 结果表明, 催化剂容易发生积炭, 堵塞孔道, 从而使活性中心减少, 导致催化剂活性降低. 我们团队前期的研究表明^[23-24], 不同孔径和含氧基团的活性炭负载的 Ni 催化剂和含氯的 Ni 催化剂, 在乙醇羰基化过程中也会出现 Ni 流失和积炭, 导致催化剂的稳定性降低. 由此可见, Ni/AC 催化剂的乙醇多相羰基化失活原因尚未达成统一认识.

收稿日期: 2024-09-12; 修回日期: 2024-10-21.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 22372182); 中国科学院“西部之光”计划 (2022); 中国科学院兰州化学物理研究所重点实验室自主部署项目 (CHGZ-202209)(National Natural Science Foundation of China (No. 22372182); CAS “Light of West China” Program(2022); State Key Laboratory Program of the Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS (CHGZ-202209)).

作者简介: 杨文兵 (1995-), 男, 博士研究生, 研究方向为多相乙醇羰基化. E-mail: ywb0252@163.com (Yang Wen-bing(1995-), male, doctor degree candidate, mainly engaged in the research of heterogeneous ethanol carbonylation. E-mail: ywb0252@163.com).

* 通信联系人, E-mail: hhzhao@licp.cas.cn; ljchou@licp.cas.cn.

本文通过浸渍法制备了 Ni/AC 催化剂,系统地研究 Ni/AC 催化剂在乙醇羰基化反应过程中的失活机理和原因,通过系列表征证明, Ni/AC 催化剂在乙醇羰基化反应过程中存在 Ni 流失、Ni 物种的聚集以及积炭。将催化剂的性能和失活因素进行关联发现, Ni 流失对催化剂活性的影响并不明显;反应初期在碘乙烷的作用下, Ni 纳米颗粒出现再分散的现象,乙醇转化率有所升高,而反应后期 Ni 物种聚集造成活性中心的减少使催化剂的乙醇转化率迅速降低;含丙酰基的积炭物种对催化剂的 CO 吸附能力有明显的抑制作用,从而导致丙酸及丙酸乙酯的选择性不断降低。因此,催化剂中 Ni 物种的聚集和积炭导致催化剂的稳定性降低。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Ni/AC 催化剂采用浸渍法制备。首先将 4.71 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, 含量 >98%) 溶解在 30.0 mL 去离子水中,将 10.00 g 活性炭载体 (0.425~0.850 mm, Norit Co. Ltd, Netherlands) 加入至上述溶液中,室温下超声 30 min 后静置 12 h,在红外灯下搅拌浸渍 30 min,然后在 120 °C 烘箱中干燥过夜,最后在管式炉 N_2 气氛中 450 °C 煅烧 3 h,得到新鲜的 Ni/AC 催化剂,记为 Ni/AC-Fresh,其中 Ni 的理论负载量 (质量分数) 为 10.00%。

1.2 催化剂表征

催化剂样品的物相结构采用 Smartlab-SE 型多功能 X-射线衍射仪 (XRD) 进行表征,辐射源为 Cu $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),扫描范围为 $10^\circ \sim 85^\circ$ 。催化剂样品的 Ni 含量通过 Agilent 725-ES instrument 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定,测量前,将 25 mg 催化剂样品置于马弗炉中,升温至 750 °C 保持 3 h 将活性炭载体燃烧除去,剩下的残渣用硝酸完全溶解,反应后的催化剂减去积炭量后计算 Ni 的含量。

催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线通过 Quantachrome Autosorb IQ₂ 型物理吸附仪进行测定 (-196°C)。测量前,样品在 200 °C 下真空脱气 12 h。催化剂样品的比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程进行计算,微孔比表面积和孔体积采用 t -plot 方法得到,孔径尺寸分布的计算基于假设活性炭材料是裂隙孔、筒形孔和球形孔的混合孔型,采用骤冷固体密度泛函理论 (QSDFT) 方法进行

分析。Ni 纳米颗粒尺寸和分布在 TECNAI G² F20 型透射电子显微镜 (TEM) 上进行,工作电压为 200 kV。催化剂样品积炭量的测定是在空气气氛下,通过 NETZSCH STA 449F3 型热重-差示扫描量热分析仪 (TG-DSC) 测得。

催化剂样品在 He 气氛下的程序升温脱附-质谱 (TPD-MS) 和 CO 程序升温脱附 (CO-TPD) 在 ChemBET Pulsar TPR/TPD 分析仪 (Quantachrome Instruments U.S.) 上进行。TPD-MS 测试前,催化剂样品 (100 mg) 在 120 °C He 气氛 ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 预处理 1 h,冷却至 40 °C,保持 30 min。然后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 450 °C 进行 TPD-MS 过程,同时采用 LCD200M 型在线质谱仪进行检测。CO-TPD 测试过程如下:反应后的催化剂样品 (100 mg) 在 He 气氛 ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 升温至 200 °C,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保持 1 h,然后冷却至 40 °C,将气体切换至 CO 气氛 ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吸附 1 h,吸附饱和后在 He 气氛 ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 吹扫 30 min,在 He 气氛 ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 以 $15^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 400 °C 进行 CO-TPD 测试,采用 TCD 检测。

1.3 催化剂评价

Ni/AC 催化剂的乙醇多相羰基化反应在固定床反应器 (内径为 12 mm, 长度为 300 mm) 中进行。将 2.0 g 新鲜催化剂样品置于石英反应管恒温段,反应前催化剂在 $\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4$ 的混合气氛 ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 下 400 °C 还原 3 h,记为 Ni/AC-Reduced。待温度降至 220 °C,将乙醇 (EtOH) 和碘乙烷 (EtI) 的混合溶液通过微量注射泵以 $0.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 泵入汽化炉进行气化,同时将 CO ($40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 通入,经汽化炉混合后进入反应器进行反应,待反应稳定后 (2 h),每隔 2 h 采样经气相色谱分析。将 EtI/EtOH = 1/10 反应 x h 后的催化剂命名为 Ni/AC- x h (其中 $x = 2, 6, 10, 30$),将其他不同 EtI/EtOH 比例 (0, 1/15 与 1/5) 反应 10 h 后的催化剂命名为 Ni/AC-0、Ni/AC-1/15 和 Ni/AC-1/5。

1.4 产物分析

乙醇羰基化反应的产物主要为丙酸 (PA) 和丙酸乙酯 (EP),副产物产物主要为乙烯以及微量的乙醚和乙烷,将丙酸、丙酸乙酯以及未反应的乙醇和碘乙烷经冷却后离线分析,气体产物在线分析。采用配备热导池检测器 (TCD, 色谱柱: Porapak-Q) 的气相色谱法 (安捷伦 7890A) 对产物和未反应的原料进行了分析。PA 和 EP 的选择性、产率和时空产率

(STY)、EtOH 和 EtI 转化率计算如下:

$$\text{Conv (EtOH)} = \frac{n_{\text{EtOH},\text{in}} - n_{\text{EtOH},\text{out}}}{n_{\text{EtOH},\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Conv (EtI)} = \frac{n_{\text{EtI},\text{in}} - n_{\text{EtI},\text{out}}}{n_{\text{EtI},\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Sel (PA)} = \frac{n_{\text{PA}}}{(n_{\text{EtOH},\text{in}} - n_{\text{EtOH},\text{out}}) + (n_{\text{EtI},\text{in}} - n_{\text{EtI},\text{out}})} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Sel (EP)} = \frac{2n_{\text{EP}}}{(n_{\text{EtOH},\text{in}} - n_{\text{EtOH},\text{out}}) + (n_{\text{EtI},\text{in}} - n_{\text{EtI},\text{out}})} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{STY (PA + EP)} = \frac{n_{\text{PA}} + n_{\text{EP}}}{m_{\text{cat}} \times t} \quad (5)$$

式中 m_{cat} 是催化剂的质量 (g), t 代表催化剂的反应时间 (h).

2 结果和讨论

2.1 催化稳定性

表 1 为 Ni/AC 催化剂乙醇羰基化性能评价结果. 反应 2 h 时, 乙醇转化率为 71.8%, 丙酸的选择性为 15.3%, 丙酸乙酯的选择性为 43.0%. 反应至 10 h 时, 乙醇转化率增加至 88.7%, 后降低至 56.3% (30 h), 而丙酸和丙酸乙酯选择性分别降低至 5.9% 和 25.8%; 丙酸及丙酸乙酯的时空收率在反应 4 h 时达到最大, 为 $2.4 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 而在反应 30 h 时, 降低至 $0.9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 说明催化剂在反应过程中发生了严重的失活问题. 因此, 对不同反应阶段 (2、6、10 和 30 h) 的催化剂进行表征, 分析其失活机理和原因.

表 1 Ni/AC 催化剂在不同反应时间的催化性能

Table 1 Catalytic performance of Ni/AC catalyst at different reaction time

Catalyst	Conv(EtOH)/%	Conv(EtI)/%	Sel(PA)/%	Sel(EP)/%	STY(PA+ EP)/(mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
Ni/AC-2h	71.8	91.3	15.3	43.0	2.2
Ni/AC-6h	87.6	87.6	17.7	31.0	2.4
Ni/AC-10h	88.7	91.0	14.3	24.0	1.9
Ni/AC-30h	56.3	88.1	5.9	25.8	0.9

Reaction condition: $T = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV}(\text{CO}) = 1200 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{LHSV} = 0.5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, molar ratio (EtI/EtOH) = 1/10.

2.2 催化剂活性组分的表征分析

2.2.1 催化剂的物相结构

图 1(a) 为 Ni/AC 催化剂样品的 XRD 图. 由图可知, Ni/AC-Reduced 样品在 $2\theta = 44.5^{\circ}$ 、 51.8° 和 76.3° 存在金属 Ni 的特征衍射峰, 分别属于 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 并且 2θ 在 23.0° 处出现了宽泛的活性

炭衍射峰. Ni/AC-2h 催化剂的 XRD 谱图中 Ni 的特征衍射峰强度明显降低, 且随着反应时间延长, Ni 的特征衍射峰消失, 这可能是 Ni 的流失和再分散导致^[23].

2.2.2 催化剂的 Ni 含量和 TEM

进一步通过 ICP-OES 表征对催化剂中 Ni 的含

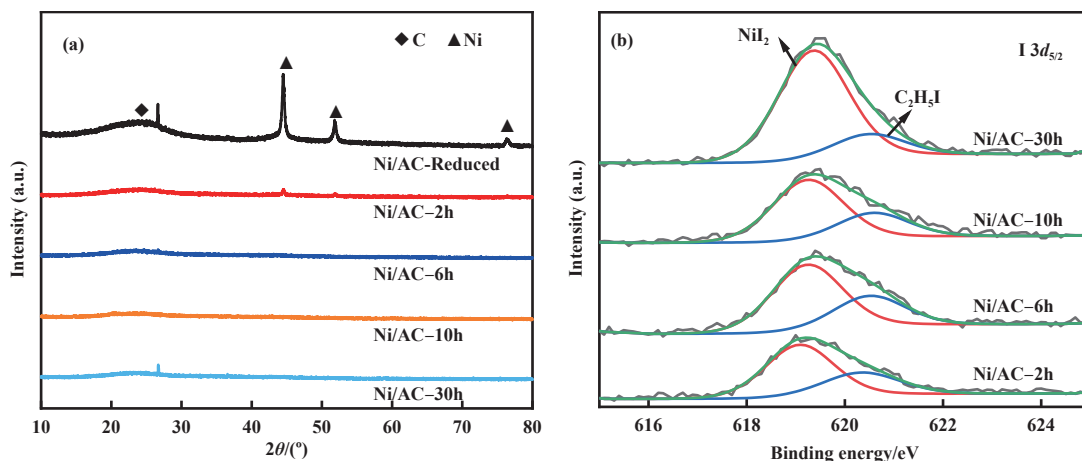


图 1 催化剂样品的 (a) XRD 和 (b) I 3d_{5/2} 的 XPS 谱图

Fig.1 (a) XRD patterns and (b) I 3d_{5/2} XPS spectra of the catalyst samples

量(质量分数)进行分析,如表2所示。Ni/AC-Reduced样品的Ni含量为10.69%,与理论负载量基本一致,但反应后催化剂中Ni含量逐渐降低。图1(b)为催化剂样品I元素的XPS谱图,其中结合能在619.0 eV附近的峰归属于 NiI_2 ,结合能在620.5 eV的峰归属于吸附在催化剂表面的碘乙烷^[25-26]。已有文献报道,在碘甲烷的作用下,Au、Ir、Rh等纳米颗粒会发生再分散,而Au/AC催化剂在碘甲烷作用下,分散过程中会形成 $(\text{Au}_2\text{I})^{\delta+}$ 或 $(\text{Au}_3\text{I}_2)^{\delta+}$ 小团簇^[27-29]。因此,在碘乙烷作用下Ni纳米颗粒也会形成 NiI_2 ,而该物种溶于乙醇,可能导致Ni的流失。Ni/AC-6h样品中

表2 催化剂样品的Ni含量

Table 2 Ni content of the catalyst samples

Sample	Ni content (mass fraction)/%	Ni loss/%
Ni/AC-Reduced	10.69	—
Ni/AC-2h	10.27	4.01
Ni/AC-6h	9.45	11.64
Ni/AC-10h	9.41	12.03
Ni/AC-30h	9.34	12.64
Ni/AC-0	10.48	1.98
Ni/AC-1/15	9.84	8.02
Ni/AC-1/5	9.50	11.17

Ni含量为9.45%(质量分数),大部分Ni仍然存在,所以Ni流失不是导致Ni特征峰消失的原因。Ni/AC-10h样品的Ni含量降低至9.41%,损失比例达到12.03%。通常Ni的流失会造成催化剂的活性中心减少,导致乙醇转化率降低,而这与表1中从2 h至10 h乙醇转化率逐渐升高是不一致的。反应10 h至30 h, Ni流失比例仅增加了0.61%,而乙醇转化率降低了32.4%,因此, Ni流失不是Ni/AC催化剂失活的主要因素。

图2为Ni/AC催化剂样品的TEM图像。由图2可知, Ni/AC-Reduced催化剂样品中Ni纳米颗粒平均尺寸为29.5 nm,反应2 h后, Ni纳米颗粒数量明显减少,且平均尺寸减小为22.9 nm。反应10 h后催化剂中Ni纳米颗粒基本消失,并且出现了不规则聚集的Ni物种,说明在反应过程中,催化剂中Ni纳米颗粒发生了再分散。这被Pang等^[30]的研究证实,在碘甲烷的作用下,活性炭负载的Ni催化剂上Ni纳米颗粒会发生再分散是一致的。因此,反应至10 h时,虽然催化剂中Ni流失比例较高,但是在碘乙烷的再分散作用下,催化剂暴露的Ni活性中心是增加的,从而导致催化剂的乙醇转化率在10 h前增加,这与表1结果相符。相比于反应10 h的催化剂,反应30 h后的催化剂中Ni物种的聚集程度增加但Ni的含量略有降低,因此, Ni物种的聚集是导致催

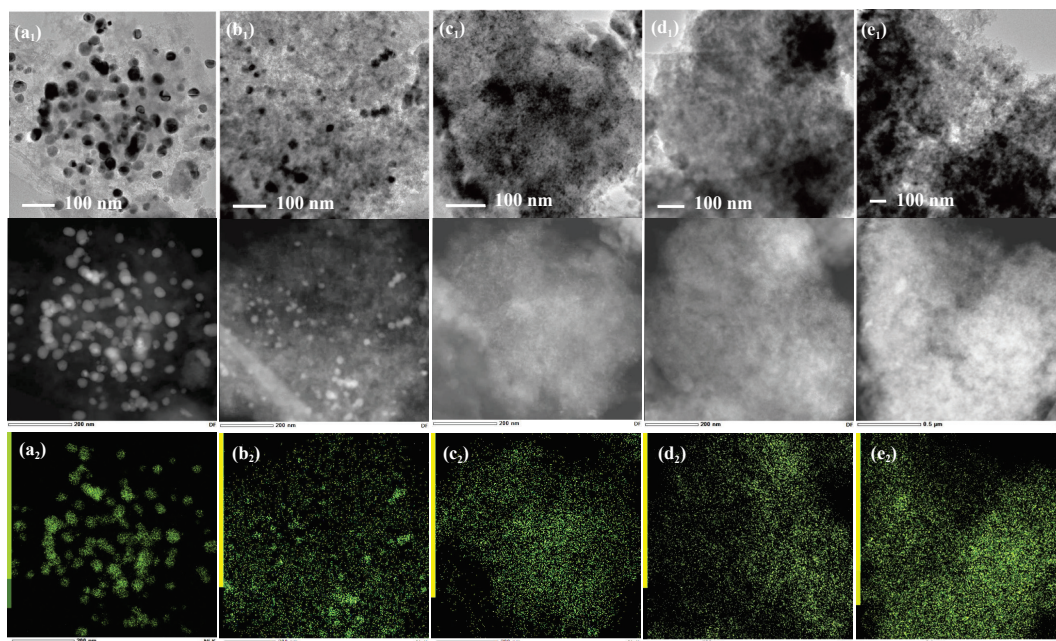


图2 催化剂样品的TEM和mapping图像

Fig.2 TEM and mapping images of catalyst samples

(a₁, a₂) Ni/AC-Reduced; (b₁, b₂) Ni/AC-2h; (c₁, c₂) Ni/AC-6h; (d₁, d₂) Ni/AC-10h; (e₁, e₂) Ni/AC-30h

化剂活性降低的主要原因. 但 Ni/AC-30h 的 XRD 谱图中没有 Ni 物种的特征峰, 推测聚集的 Ni 物种可能是以无定型的形式存在.

2.3 催化剂积炭分析

2.3.1 催化剂的比表面积和孔结构

图 3 为还原和反应后催化剂样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图. 根据 IUPAC 吸附等温线的分类, 催化剂表现为 I 型等温线^[31]. 在 p/p_0 低时, 所有催化剂样品 N_2 吸附能力均急剧增大, 说明存在明显的微孔结构, 而在 p/p_0 较高时, 出现了较窄的

滞后环, 说明催化剂样品的孔道结构以微孔为主, 存在少量介孔. 从图 3(b) 中可以看到, 反应后催化剂样品在介孔范围的孔径分布无明显变化, 而部分微孔孔径消失, 由此说明反应后催化剂部分孔道被堵塞. 表 3 给出了 Ni/AC 催化剂样品的结构信息. Ni/AC-Reduced 样品的比表面积为 $798 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 随着反应时间的增加, 催化剂比表面积和孔体积不断减小, 30 h 后分别降至 $355 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.23 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是由于乙醇羰基化反应过程中产生了积炭, 堵塞了催化剂样品的孔道^[23-24].

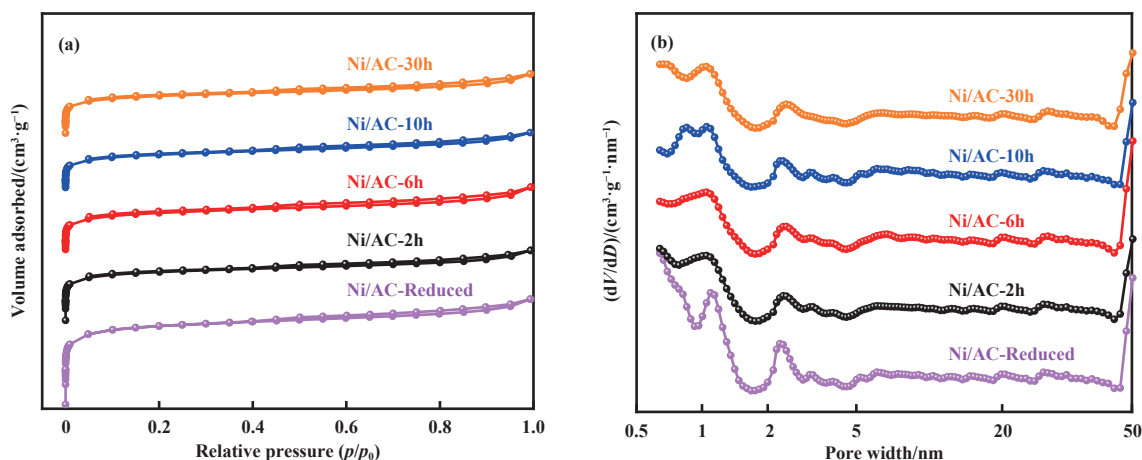


图 3 (a) N_2 吸附-脱附等温线和 (b) 孔径分布

Fig.3 (a) N_2 adsorption-desorption isotherm and (b) pore-size distribution of the catalysts

表 3 催化剂的结构性性质

Table 3 Textural properties of catalysts

Sample	S_{BET} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	S_{micro} $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{total} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	V_{micro} $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
Ni/AC-Reduced	798	682	0.43	0.28
Ni/AC-2h	459	372	0.27	0.15
Ni/AC-6h	416	317	0.27	0.13
Ni/AC-10h	378	285	0.24	0.12
Ni/AC-30h	355	274	0.23	0.11
Ni/AC-0	784	657	0.42	0.27
Ni/AC-1/15	390	302	0.24	0.13
Ni/AC-1/5	363	284	0.23	0.12

2.3.2 催化剂的积炭量

采用 TG-DSC 对新鲜和反应后的 Ni/AC 催化剂进行积炭分析, 如图 4 所示. 新鲜催化剂仅在 $500 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下表现出明显的失重峰 (76.2%), 对应

DSC 曲线上的放热峰, 这是由于活性炭载体在空气中燃烧分解导致. 反应后催化剂的 TG-DSC 曲线中均存在两个明显的失重峰且伴随着放热, 第一阶段 $140 \sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$ 归属于积炭物种的燃烧, 第二阶段 $360 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 归属于活性炭载体的分解^[23]. 经计算可知, 反应 2、6、10 和 30 h 催化剂的积炭量分别为 16.0%、19.7%、23.5% 和 28.6%, 说明随着反应时间增加, 催化剂中的积炭量不断增加, 进而堵塞催化剂部分孔道, 导致其比表面积和孔体积不断减小, 这与 N_2 吸附-脱附实验结果一致.

2.3.3 催化剂表面可脱附的积炭物种

为进一步研究催化剂表面可脱附的积炭物种, 对反应后的催化剂进行了 He 气氛下的 TPD-MS 表征, 如图 5 所示. 检测到的碎片离子峰为 $M = 27$ 、28、29 和 57, 这与丙酸和丙酸乙酯的碎片峰相似, 说明催化剂的积炭物种中存在反应产物丙酸、丙酸乙酯或者含丙酰基的反应中间体 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO-Ni-I}$). 由于活性炭表面具有离域的 π 电子, 会与丙酰基中 $\text{C}=\text{O}$

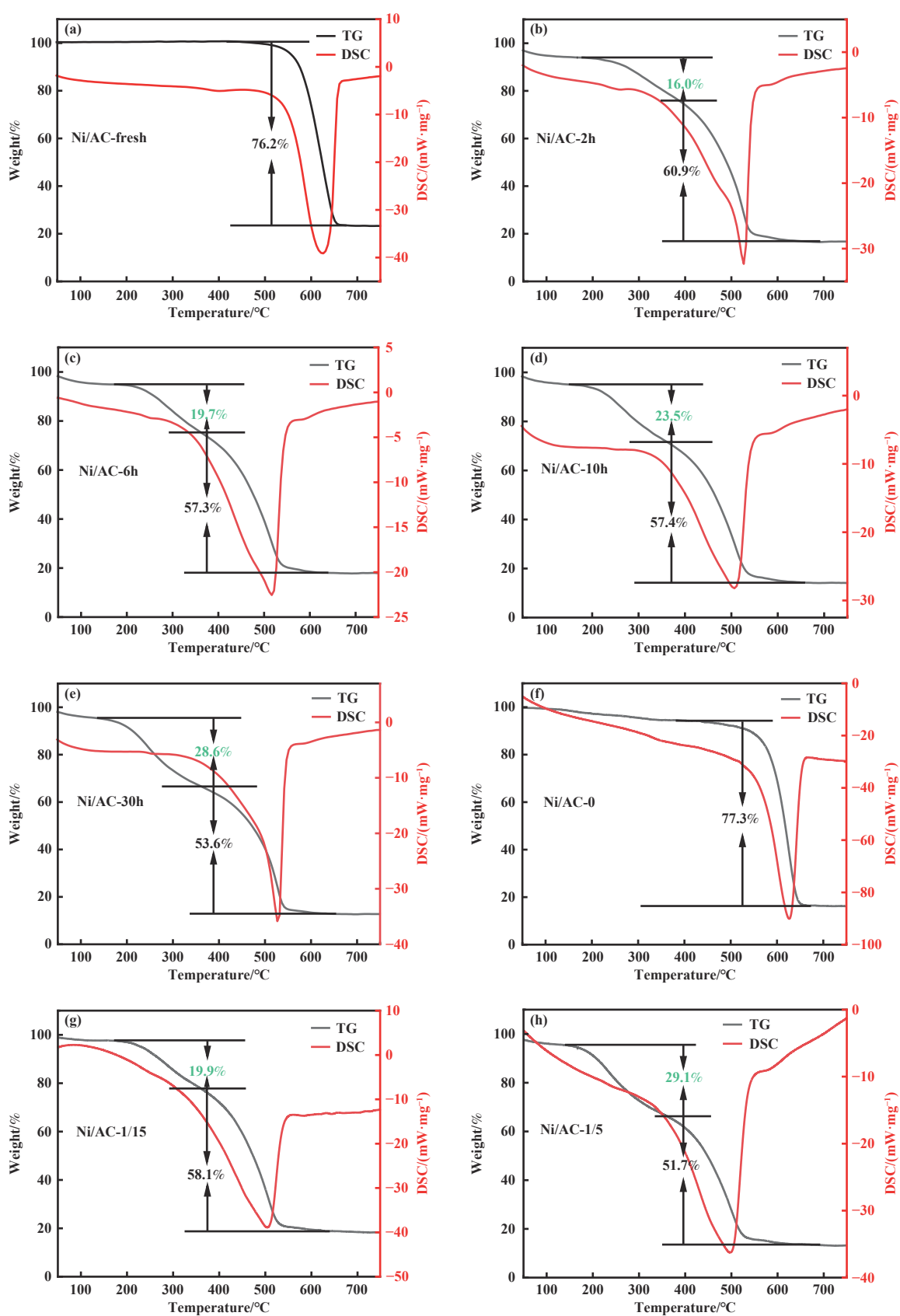


图4 催化剂样品的TG-DSC曲线

Fig.4 TG-DSC curves of catalysts

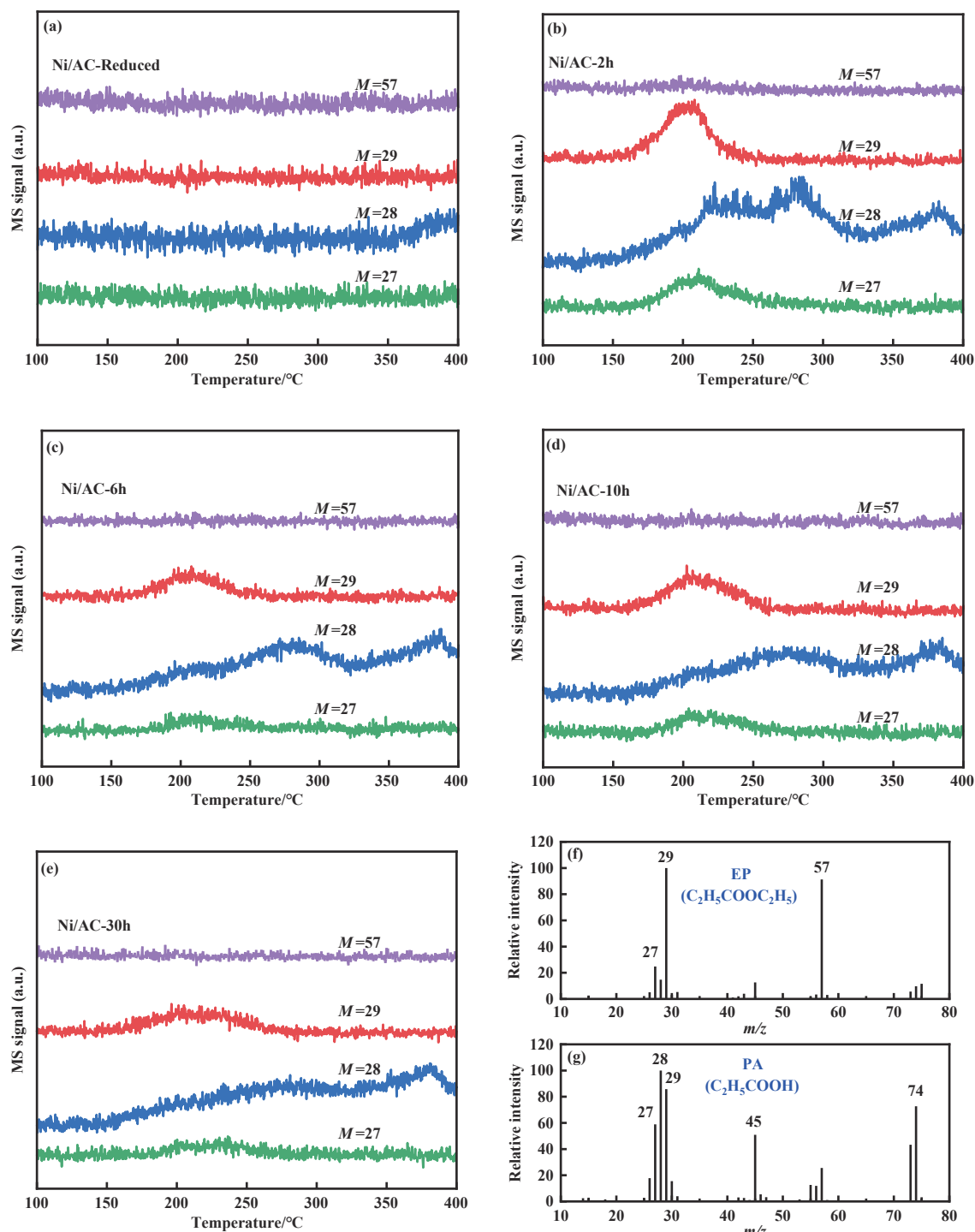


图5 催化剂样品的 TPD-MS(a-e) 和丙酸及丙酸乙酯质谱图 (f-g)
Fig.5 TPD-MS profiles (a-e) of catalyst samples and MS spectra (f-g) of EP and PA

的自由电子相互作用, 因此催化剂会吸附含丙酰基的物质, 如产物丙酸及丙酸乙酯等, 造成积炭^[32-37].

2.4 催化剂失活机制讨论

之前的研究表明, 催化剂反应过程中的 CO 吸附能力对丙酸及丙酸乙酯选择性有明显的影响^[23-24], 因此, 对不同反应时间的催化剂进行了 CO-TPD 分

析, 如图 6 所示. 经计算, Ni/AC-2h 样品的 CO 吸附量为 $159.5 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 随着反应的进行, 催化剂的 CO 吸附能力降低, Ni/AC-30h 样品的 CO 吸附量降低至 $111.9 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 如图 6(b) 所示, 催化剂在不同阶段的积炭量与 CO 吸附能力之间存在显著性负相关 (相关系数 $r = -0.982$), 这说明积炭显著抑制了催

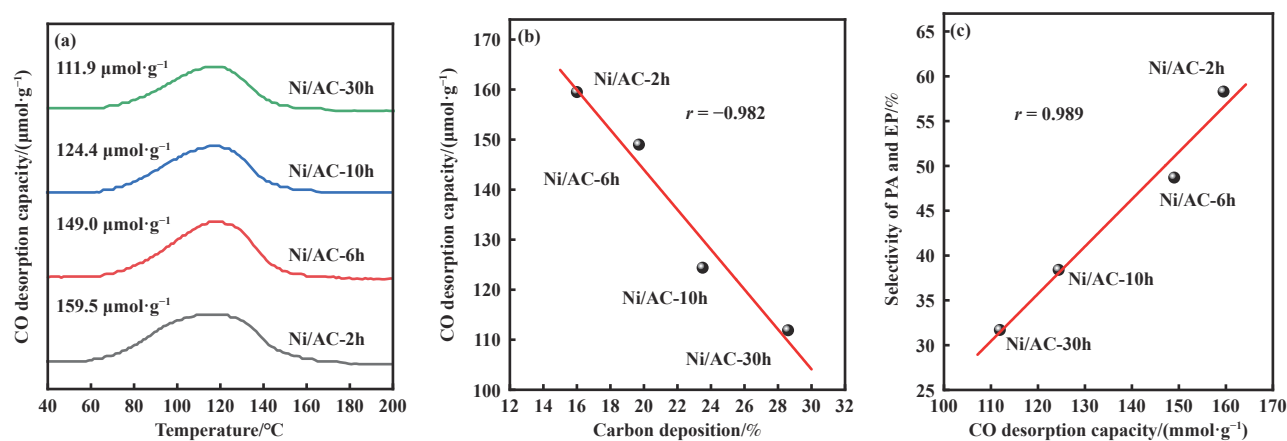


图6 (a) 催化剂样品的 CO-TPD 图, (b) CO 吸附性能与积炭, (c) CO 吸附性能与丙酸及丙酸乙酯选择性之间的关系图
Fig.6 (a) CO-TPD profiles of Ni/AC catalyst samples, (b) the relationship between carbon deposition and CO desorption ability
(c) the relationship between CO desorption ability and PA and EP selectivity

化剂的 CO 的吸附能力. 而如图 6(c) 所示, CO 吸附能力与丙酸及丙酸乙酯选择性之间存在显著性正相关 (相关系数为 $r = 0.989$), 说明催化剂的 CO 吸附能力越强, 丙酸及丙酸乙酯的选择性越高. 因此, 结合积炭表征和催化剂 CO 吸附性能结果表明, 在乙醇羰基化反应过程中, 由于含有丙酰基的产物或中间体等积炭物种不断吸附在催化剂孔道或者活性中心 Ni 表面, 导致催化剂的 CO 吸附能力显著减弱, 从而使丙酸及丙酸乙酯的选择性明显降低. 不同反应阶段催化剂中 Ni 的相关表征结果表明, 反应 10 h 时 Ni 含量明显降低, 但在碘乙烷的作用下, Ni 纳米颗粒会发生再分散的现象, 所以乙醇转化率升高, 反应初期 Ni 活性组分流失并没有导致催化剂失活. 反应 10 至 30 h 时, 活性组分 Ni 流失比例仅增加 0.61%, 但催化剂中 Ni 物种发生了明显的聚集, 导致催化剂活性中心减少, 这与催化剂乙醇转化率降低是一致的. 因此, Ni 物种的聚集是导致乙醇转化率降低的主要原因. 根据文献报道, 反应后的催化剂可以通过氢气处理除去催化剂中的积炭, 从而使催化剂的活性恢复^[34].

2.5 碘乙烷比例对催化剂反应性能的影响

碘乙烷作为助催化剂不但对 Ni/AC 催化剂的性能有影响, 而且会导致 Ni 纳米颗粒发生再分散和流失的现象, 因此, 进一步考察了碘乙烷比例对催化剂活性和稳定性的影响. 不添加碘乙烷时, 反应中无羰基化产物产生, 说明在 Ni/AC 催化剂体系中碘乙烷作为助催化剂对反应活性起着关键的作用. 由图 7 可知, 当 EtI/EtOH = 1/15 时, 催化剂的稳定性

明显提升, 但其丙酸及丙酸乙酯的时空收率明显降低. 当 EtI/EtOH 比例升高时, 催化剂的稳定性降低, 但具有较高的丙酸及丙酸乙酯时空收率. 由图 5 可知, 不添加碘乙烷时, 催化剂中没有积炭产生, 这是由于乙醇羰基化反应缺少助催化剂, 并没有羰基化活性; 而随着 EtI/EtOH 比例由 1/15 增加至 1/5 时, 反应 10 h 的积炭量从 19.9% 增加至 29.1%, 与表 3 中催化剂的比表面积和孔体积降低是一致的. 由图 8 可知, 不添加碘乙烷时, 催化剂中 Ni 纳米颗粒的尺寸基本无变化, 随着 EtI/EtOH 比例的增加, 催化剂 Ni 物种的聚集程度增加. 因此, 降低碘乙烷比例虽然降低了催化剂的羰基化活性, 但是能够抑制催化剂中积炭的产生和 Ni 物种的聚集, 从而改善催化剂的稳定性.

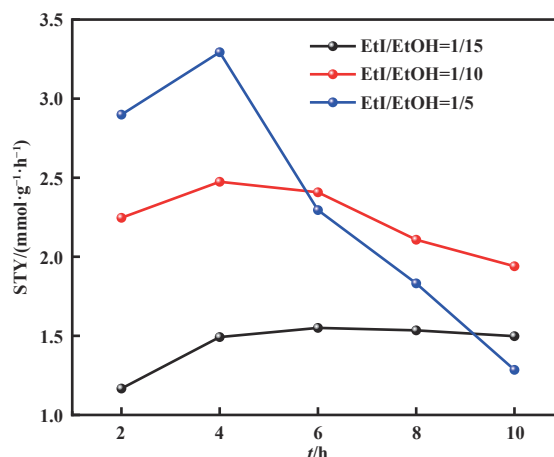


图7 不同碘乙烷比例下 Ni/AC 催化剂的催化性能
Fig.7 Catalytic performance of Ni/AC catalyst at different EtI/EtOH ratio

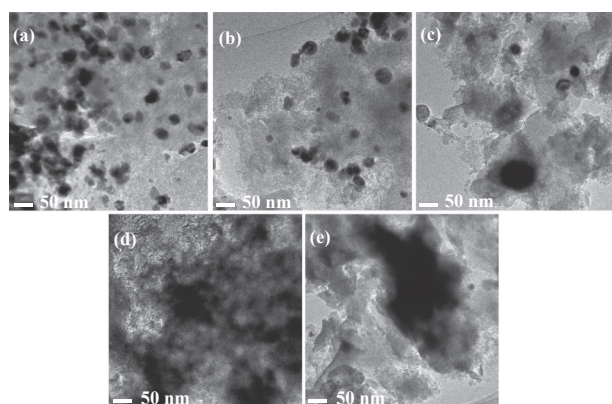


图8 Ni/AC 催化剂的 TEM 图像 (a) 还原的, 碘乙烷比例为 (b) 0, (c) 1/15, (d) 1/10, (e) 1/5

Fig.8 Ni/AC TEM images of catalyst (a) Reduced, the mole ratio of EtI/EtOH (b) 0, (c) 1/15, (d) 1/10, (e) 1/5

3 结论

本文采用浸渍法制备了 Ni/AC 催化剂用于乙醇多相羰基化合成丙酸及丙酸乙酯, 系统地研究了催化剂的失活过程, 结果表明, 催化剂的失活由积炭和 Ni 物种的聚集造成. 在助催化剂碘乙烷的作用下, 反应初期 Ni 纳米颗粒发生了再分散现象, 导致催化剂的乙醇转化率有所升高; 但之后 Ni 物种明显聚集导致催化剂活性中心减少, 使催化剂的乙醇转化率迅速降低. 积炭与 CO 吸附之间存在显著性负相关, 即反应过程中丙酰基产物或者中间体在催化剂上吸附, 造成催化剂的 CO 吸附能力降低; 而 CO 吸附与羰基化产物的选择性之间存在显著性正相关, 即催化剂的 CO 吸附量减少导致丙酸及丙酸乙酯的选择性不断降低. 通过降低碘乙烷的比例能够减少积炭和 Ni 物种的聚集, 提高催化剂的稳定性, 但催化剂羰基化活性明显降低. 因此, 在不降低或者少量降低羰基化活性的前提下, 通过添加其他组分抑制催化剂表面离域的 π 电子和增强与 Ni 之间的相互作用, 从而抑制积炭和 Ni 物种的聚集来提高催化剂的稳定性, 具有前景且富有挑战性.

参考文献:

[1] Morad M H. Current status and future perspectives of efficient catalytic conversion of bioethanol to value-added chemicals and fuels[J]. *Arab J Chem*, 2024, **17**(2): 105560.

[2] Abdulrazzaq H T, Schwartz T J. Catalytic conversion of ethanol to commodity and specialty chemicals[M].

Netherlands: Elsevier, 2019: 3–24.

[3] Gao J, Li Z K, Don M, *et al.* Thermodynamic analysis of ethanol synthesis from hydration of ethylene coupled with a sequential reaction[J]. *Front Chem Sci Eng*, 2020, **14**(5): 847–856.

[4] Lin Y, Tanaka S. Ethanol fermentation from biomass resources: Current state and prospects[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2006, **69**(6): 627–642.

[5] Manochio C, Andrade B R, Rodriguez R P, *et al.* Ethanol from biomass: A comparative overview[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, **80**: 743–755.

[6] Wang C T, Zhang J, Qin G Q, *et al.* Direct conversion of syngas to ethanol within zeolite crystals[J]. *Chem*, 2020, **6**(3): 646–657.

[7] Ren Z H, Younis M N, Li C S, *et al.* Highly active Ce, Y, La-modified Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenation of methyl acetate to ethanol[J]. *RSC Adv*, 2020, **10**(10): 5590–5603.

[8] Qian Q L, Cui M, Zhang J J, *et al.* Synthesis of ethanol via a reaction of dimethyl ether with CO₂ and H₂[J]. *Green Chem*, 2018, **20**(1): 206–213.

[9] Chen Wen(陈文), Wang Cun-wen(王存文), Ying Wei-yong(应卫勇), *et al.* In-situ DR-FTIR study of ethanol synthesis from CO/H₂ over rhodium-based catalyst(铑基催化剂上 CO+H₂ 合成乙醇的原位漫反射红外光谱研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2007, **21**(4): 356–361.

[10] Feng L L, Guo J, Pang J F, *et al.* Nonenzymatic ethanol production in sustainable ways[J]. *Green Chem*, 2024, **26**(15): 8564–8582.

[11] Sun J, Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(4): 1078–1090.

[12] Kalck P, Le Berre C, Serp P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, **402**: 213078.

[13] Liu Ling(刘玲), Xu Bao-hua(许宝华), Cao Hong-bing(曹宏兵), *et al.* Study on multiphase polymer nickel complex catalyzed methanol carbonylation(多相高分子镍配合物催化甲醇羰基化反应研究)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2007, **21**(1): 54–57.

[14] Ren Z, Lyu Y, Song X G, *et al.* Review of heterogeneous methanol carbonylation to acetyl species[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2020, **595**: 117488.

[15] Aisha Nulahong(艾沙·努拉洪), Ma Ya-ya(马亚亚), Mo Wen-long(莫文龙), *et al.* Preparation of nano Au/TS-1 catalyst and catalytic performance for the

- carbonylation of methanol(纳米 Au/TS-1 催化剂的制备及用于甲醇羰基化体系)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2017, **31**(2): 121–131.
- [16] Song Jun(宋军). Study on nickel-based catalyst for vapor phase ethanol carbonylation(乙醇气相羰基化镍基催化剂研究)[D]. Qinhuangdao(秦皇岛): Northeast Petroleum University(东北石油大学), 2013.
- [17] Yang Wen-bing(杨文兵), Zhao Hua-hua(赵华华), Song Huan-ling(宋焕玲), *et al.* Research progress of heterogeneous catalysts for carbonylation of ethanol to propionic acid and ethyl propionate(乙醇羰基化制丙酸及丙酸乙酯多相催化剂研究进展)[J]. *Fine Chem(精细化工)*, 2023, **40**(3): 511–520.
- [18] Dake S B, Kolhe D S, Chaudhari R V. Carbonylation of ethanol using homogeneous Rh complex catalyst: Kinetic study[J]. *J Mol Catal*, 1984, **24**(1): 99–113.
- [19] Wang Bei-lei(汪蓓蕾), Zhang Xiao-bin(张晓斌), Sun Zhi-yuan(孙志愿), *et al.* Productive application and developing prospect of propionic acid(丙酸的生产应用和发展前景)[J]. *Chem Prod Technol(化工生产与技术)*, 2001, **8**(1): 27–29.
- [20] Gao P F, Wang J W, Zhang X F, *et al.* Influence of dispersion and stabilization of active metals on Ni-Cu/AC catalyst on gas phase carbonylation of ethanol[J]. *Fuel*, 2021, **292**: 120308.
- [21] Zhang Q, Wang H F, Sun G S, *et al.* Study on Ni/C catalysts for vapor phase carbonylation of ethanol[J]. *J Nat Gas Chem*, 2008, **17**(4): 355–358.
- [22] Feng Jing-xian(冯景贤). The deactivation mechanism of ethanol carbonylation over Ni-Sn/C catalyst(乙醇羰基化 Ni-Sn/C 催化剂失活机理的研究)[J]. *J South China Univ Technol, Nat Sci(华南理工大学学报: 自然科学版)*, 2001, **29**(9): 74–76.
- [23] Yang W B, Zhao H H, Song H L, *et al.* Vapor-phase ethanol carbonylation over Ni supported on activated carbon: Influence of the textural properties and oxygen-containing groups[J]. *Chem Eng J*, 2023, **476**: 146595.
- [24] Yang W B, Zhao H H, Song H L, *et al.* Chlorine-containing Ni/AC catalysts for heterogeneous ethanol carbonylation[J]. *Mol Catal*, 2024, **567**: 114396.
- [25] Tjandra S, Zaera F. The thermal chemistry of ethyl iodide chemisorbed on Ni(100)[J]. *Surf Sci*, 1993, **289**(3): 255–266.
- [26] Solymosi F, Bugyi L, Oszko A, *et al.* Generation and reactions of CH₂ and C₂H₅ species on Mo₂C/Mo (111) surface[J]. *J Catal*, 1999, **185**(1): 160–169.
- [27] Muramatsu S, Koyasu K, Tsukuda T. Oxidative addition of CH₃I to Au⁻ in the gas phase[J]. *J Phys Chem A*, 2016, **120**(7): 957–963.
- [28] Feng S Q, Song X G, Ren Z, *et al.* La-stabilized single-atom Ir/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation to methyl acetate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **5**(12): 4755–4763.
- [29] Mu J L, Long G F, Song X G, *et al.* Engineering the coordination environment of single-Rh-site with N and S atoms for efficient methanol carbonylation[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, **33**(52): 2305823.
- [30] Pang F, Song F E, Xiao H, *et al.* Increased dispersion of nickel particles supported on activated carbon by treating with methyl iodide[J]. *Catal Lett*, 2018, **148**: 3018–3023.
- [31] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure Appl Chem*, 2015, **87**(9/10): 1051–1069.
- [32] Pereira M F R, Soares S F, Órfão J J M, *et al.* Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups[J]. *Carbon*, 2003, **41**(4): 811–821.
- [33] Pang F, Song F E, Zhang Q D, *et al.* Study on the influence of oxygen-containing groups on the performance of Ni/AC catalysts in methanol vapor-phase carbonylation[J]. *Chem Eng J*, 2016, **293**: 129–138.
- [34] Yao S L, Yang C H, Tan Y S, *et al.* Deactivation and regeneration of an activated carbon-supported nickel catalyst for methanol carbonylation in the vapor phase[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(11/12): 2107–2111.
- [35] Liu Wei(刘玮), Gao Yong-le(高永乐), Jiang Li-jia(蒋丽佳), *et al.* Research progress on catalyzed selective oxidation of alcohols by doped porous carbon materials(掺杂多孔碳材料催化醇选择性氧化研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(6): 559–568.
- [36] Zhou Min-ling(周敏玲), Chen Ke(陈珂), Peng Wu-jin(彭武金), *et al.* Progress on the catalytic activity of nitrogen heterocyclic compounds in the electrooxidation of benzyl alcohols(氮杂环化合物对苄醇电氧化的催化媒介作用研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(3): 263–272.
- [37] Guo Xian-zhe(郭贤哲), Wang Dong-wei(王东伟), Zhang Xiao-hui(张晓慧), *et al.* CoO_x particles anchored on Pd/HAC catalyst for enhancing the acetylene dicarbonylation performance(CoO_x 引入 Pd/HAC 催化剂增强乙炔双羰基化反应活性)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2024, **38**(1): 1–6.

Performance Evolution of Ethanol Carbonylation on Ni/Activated Carbon Catalyst

YANG Wen-bing^{1,2}, ZHAO Hua-hua^{1*}, SONG Huan-ling¹, YANG Jian¹, ZHAO Jun¹,
YAN Liang¹, CHOU Ling-jun^{1*}

(1. State Key Laboratory of Low Carbon Catalysis and Carbon Dioxide Utilization; State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ni-based catalysts supported by activated carbon (Ni/AC) have been observed to display good activity for the heterogeneous ethanol carbonylation reaction. However, it has also been demonstrated that Ni/AC catalysts are susceptible to deactivation during the reaction process. Therefore, it is crucial to gain insight into the deactivation mechanism and the rationale during the reaction process, with an aim to enhance the catalyst's stability. In this study, the Ni/AC catalyst was prepared using an impregnation method, and the catalysts with varying reaction times were characterized and analyzed. The findings demonstrated that the re-dispersion of Ni nanoparticles in the presence of co-catalyst ethane iodide led to an enhancement in the initial ethanol conversion. Conversely, the aggregation of Ni species resulted in a notable reduction in the ethanol conversion over the 10 to 30 h period. The amount of carbon species deposited on the catalyst rises in conjunction with the duration of the reaction, which consequently results in a reduction in the specific surface area and pore volume of the catalyst. It was further determined that the carbon deposited species may contain propionic acid, ethyl propionate, or intermediates containing propionyl. The deposition of carbon significantly impeded the CO adsorption of the catalyst, resulting in a reduction in the selectivity of propionic acid and ethyl propionate. Subsequent investigation revealed that a reduction in the proportion of ethyl iodide led to a notable decline in catalyst activity, accompanied by an enhancement in catalytic stability.

Key words: ethanol; carbonylation; Ni/activated carbon; deactivation