

Ni/HZSM-5 的结构及催化木糖醇水相加氢合成液体烷烃的性能研究

江 婷^{1,2} 章 青¹ 王铁军¹ 张兴华^{1,2} 张 琦¹ 马隆龙^{*,1}

(¹ 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用浸渍法制备了 Ni/HZSM-5 双功能催化剂, 采用 BET、XRD、NH₃-TPD、H₂-TPR、FTIR 和 TG 等方法表征了催化剂比表面、孔结构、酸性、还原能力及骨架结构等信息, 研究了其催化木糖醇水相加氢合成液体烷烃的性能及催化剂失活的原因。结果表明, 在优化的金属中心/酸中心的协同作用下, 木糖醇可通过水相加氢高选择性地合成 C₅-C₆ 烷烃; 过高的金属中心或酸中心均会导致 C-C 键断裂形成轻质烷烃, 以 2% Ni/HZSM-5 催化剂上木糖醇水相加氢活性最高, 木糖醇 C 转化率为 94% 液体烷烃总收率可达 90%, 这与其具有较大的比表面积、合适的孔径分布、较多的金属活性中心、适中的酸量和强酸量有关。催化剂 6 次重复使用后活性明显降低, 其骨架部分脱铝和表面积碳是其失活的主要原因。

关键词: Ni/HZSM-5; 木糖醇; 水相加氢; 液体烷烃

中图分类号: O643.3; O614.81*3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)05-0971-08

Ni/HZSM-5 Bi-functional Catalysts: Structure and Performance of Aqueous-Phase Reforming of Xylitol for Liquid Alkane

JIANG Ting^{1,2} ZHANG Qing¹ WANG Tie-Jun¹

ZHANG Xing-Hua^{1,2} ZHANG Qi¹ MA Long-Long^{*,1}

(¹Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

(²Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 10049, China)

Abstract: Bi-functional Ni/HZSM-5 with different Ni loadings were prepared and characterized by BET, XRD, NH₃-TPD, H₂-TPR, FTIR and TG techniques. Effects of metal and acid active sites on the catalyst structure and catalytic performance of aqueous phase reforming of xylitol for liquid alkanes production were studied. The results showed that C₅~C₆ alkanes could be effectively obtained by dehydration and successive hydrogenation of xylitol on the optimized coupling of the metal and acid sites. 2% Ni/HZSM-5 catalyst exhibited the maximal xylitol conversion of 94% and liquid alkanes yield of 90%. Moreover, the surface area and pore volume of thus catalyst were found to be in favor for the reaction. Appropriate amount of metal active sites and acid were also observed in the 2% Ni/HZSM-5 catalyst, which could promote the dehydrogenation and successive hydrogenation of xylitol into alkanes. In addition, the catalyst deactivated heavily after six recycle runs, which might be attributed to the partial dealumination of zeolite framework and coke formation on the surface of the catalyst.

Key words: Ni/HZSM-5; xylitol; aqueous phase reforming; liquid alkane

收稿日期: 2011-08-25。收修改稿日期: 2011-12-14。

国家 973 计划课题(No.2012CB215304), 国际科技合作专项(No.S2012ZR0159)和国家自然科学基金(No.51076157)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: mall@ms.giec.ac.cn, Tel: 020-87057673, Fax: 020-87057737

日益枯竭的化石资源以及迅速增长的能源需求推动人们从可再生资源中获取燃料和动力^[1]。生物质作为当前最丰富的可再生碳资源^[2],其高值利用制取液体燃料及高附加值化工品的转化技术一直是人们研究开发的热点。然而与石油原料有所不同,生物质原料具有低热稳定性及天然亲水性,因此转化生物质需要特殊的反应条件^[3]。近年来,一些研究^[4-6]表明,在水相条件下,生物质基多元醇在双功能催化剂作用下可加氢脱氧合成烷烃产物,其过程被称为 Aqueous Phase Reforming (简写 APR)反应。APR 反应在水相中进行,反应器单一,且生物质原料与生成的烷烃可自动分离,由此避免了大量蒸馏能耗,其能效大大高于传统的生物质转化技术^[7],引起了学界和产业界的高度关注。

Dumesic 研究小组发现,在 220~250 °C、压力 3~5 MPa 条件下,采用金属-酸双功能催化剂,可有效对山梨醇进行脱水加氢生成烷烃,其中主要产物 C₅ 以上液体烷烃可作为生物汽油直接添加到车用燃料中,能耗比传统的乙醇汽油更高^[8-9]。然而 APR 反应机理较复杂,副反应较多,如裂解、水汽转化反应、费托合成等,大大降低了目标液体烷烃收率^[10-12]。目前报道的研究,多以 Pt 为金属活性组分,筛选了一系列酸性载体(如 SiO₂-Al₂O₃、Nb₂O₅、ZrP 等)以提高烷烃收率,但液体烷烃收率均低于 60%^[13-15],产物中存在的副产物醛类及酮类等增加了后续精炼过程的难度^[16]。同时,由于催化剂中贵金属 Pt 负载量较高(4%),催化剂成本昂贵,使其应用受到一定程度的限制。目前,有关分子筛负载非贵金属催化剂应用于木糖醇 APR 反应制取液体烷烃的研究还鲜见相关报道^[17]。

本文以纤维素乙醇工业中难以发酵利用的 C₅ 糖衍生物-木糖醇作为研究对象,以硝酸镍作为催化剂前驱体,采用浸渍法制备了不同镍负载量的 Ni/HZSM-5 双功能催化剂,在微型浆态床反应器中进行 APR 反应合成烷烃。采用 BET、XRD、NH₃-TPD、H₂-TPR 等方法研究了催化剂的比表面积、孔结构、晶相、酸量及 Ni 物种还原性质,并与其催化性能进行了关联。考察了 Ni/HZSM-5 催化剂的重复使用性能,探索其在高温水热环境中的稳定性及失活原因。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备双功能负载型镍基催化剂。载体选为 HZSM-5 (粒径 20~40 目,硅铝比为 38,南

开大学催化剂厂)。制备过程如下:将一定量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于去离子水中,称取一定量的载体至于已配置好的硝酸镍溶液中,搅拌加热直至水分蒸干,120 °C 下干燥 4 h,然后转至马弗炉中于 550 °C 焙烧 3 h,得到双功能镍基催化剂,记为 *x*% Ni/HZSM-5 表示,其中 *x* 为 Ni 担载量,*x*=0~4。

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔径分布,采用美国 Micromeritics 公司 ASAP-2010 型比表面积孔径测定仪测试,以 N₂ 为吸附质,于 -196 °C 下吸附。测试前样品在真空条件下于 150 °C 热处理 3 h。采用标准 BET 方程计算其比表面积,采用 BJH 法计算孔径分布。

催化剂的物相结构采用荷兰 Philips 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定,Cu Kα 射线 (λ=0.154 18 nm),Ni 片滤波,X'celerator 探测。工作电流 30 mA,工作电压 40 kV,扫描范围 2θ=5°~80°。

NH₃-TPD 测试在自行组装的程序升温装置上进行。称取 200 mg 样品于 U 形石英管中,先以高纯 He(25 mL·min⁻¹)于 600 °C 处理 1 h,而后冷却至 120 °C,切换为 NH₃ 吸附 30 min,再以高纯 He 气吹扫 30 min 以除去物理吸附态的 NH₃。以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 650 °C,载气 He 流量为 30 mL·min⁻¹,TCD 检测 NH₃ 的脱附。脱附 NH₃ 通入 100 mL 的 0.01 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液吸收。吸收溶液采用 0.01 mol·L⁻¹ 的 NaOH 进行滴定,选 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液和 0.2% 甲基红乙醇溶液(二者体积比为 3:1)为混合指示剂,当溶液由酒红至绿色为滴定结束。脱附的 NH₃ 量可由公式 $n_{\text{NH}_3} = C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} - C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}}$ 计算而得。

H₂-TPR 测试在同 NH₃-TPD 装置上进行,称取 100 mg 样品置于 U 形石英管中,先于 350 °C(30 mL·min⁻¹) 在 N₂ 气氛下处理 1 h,而后冷却至 120 °C,再用 5% H₂+95% N₂ 混合气进行程序升温还原,以 10 °C·min⁻¹ 速率升温至 900 °C,载气流量 30 mL·min⁻¹,TCD 检测耗氢量。还原气通过样品前,采用脱氧剂和脱水剂脱氧脱水,分子筛吸收尾气中的水,通过对比纯 CuO 在还原温度范围内耗氢量来测量样品的耗氢量,并由此来计算催化剂的 Ni 还原度。

TG 分析在德国耐驰 STA409PC 同步热分析仪上进行,在干燥空气气氛下,以 10 °C·min⁻¹ 升温速率从室温升至 900 °C,样品量约为 10~15 mg。

FTIR 测试在德国 Bruker 公司的 Tensor27 型红

外光谱仪上进行,采用 KBr 压片,装样量约为 1~2 mg,测定光谱范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3 催化剂的性能评价

木糖醇 APR 反应在高压间歇式反应釜(100 mL)中进行。催化剂使用前在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下用还原气(5% H_2 +95% N_2)还原 3 h。将 3.0 g 催化剂和 50 mL 木糖醇溶液(6%)加入反应釜中,密封,用 H_2 置换 3 次,调节 H_2 压至 4.0 MPa,搅拌器转速为 500 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,程序升温至 240 $^{\circ}\text{C}$ 开始反应。单次反应时间为 4 h,反应 1 h 后每 15 min 尾气取样分析,尾气流量由湿式流量计显示。反应产物采用日本岛津公司 GC9800 和 GC2010 型气相色谱仪分析,CO 和 CO_2 分析以碳分子筛为色谱柱,Ar 为载气,TCD 检测器。 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 烷烃分析以 SE-30 为色谱柱, N_2 为载气,FID 检测器。反应结束后,反应釜中的液体残留物木糖醇及其他小分子有机物由美国 Waters 公司 2695 型液相色谱测定,以 SH1011 为色谱柱,示差检测器,流动相为 0.005 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 水溶液。木糖醇转化率与烷烃产物选择性分别按如下公式进行计算:

$$\text{Xylitol conversion}\% = \frac{\sum_{i=1}^6 in_{\text{C}_i} + n_{\text{CO}_2}}{5n_{\text{Xylitol}}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Alkane selectivity}\% = \frac{in_{\text{C}_i}}{\sum_{i=1}^6 in_{\text{C}_i}} \times 100 \quad (2)$$

其中 i 为 C 原子数, C_i 为含 i 个碳原子的烷烃, $i=1,2,\dots,6$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的孔结构分析

不同 Ni 负载量 Ni/HZSM-5 催化剂的孔结构及孔径分布如表 1 和图 1 所示。可以看出,HZSM-5 分子筛具有较大的比表面积,为 416 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,并以微孔

为主,约占 79.3%,介孔占 19.3%,还有少量的大孔(>50 nm)。当其表面负载一定量的 Ni 后,HZSM-5 的比表面积明显下降,同时催化剂的孔体积和平均孔径均相应降低。随着 Ni 负载量增加,比表面积下降尤为明显,Ni 负载量从 1% 增加到 4% 时,催化剂比表面积由原来的 330 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 下降至 257 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,下降幅度达 22.1%,但催化剂孔体积和平均孔径均略有下降,可能是由于过多的 Ni 覆盖在载体表面,Ni 原子发生堆积,堵塞载体的部分孔道,导致催化剂比表面积减小^[18]。当 Ni 负载量较低(1%)时,催化剂的孔径分布没有明显变化,说明 Ni 原子充分吸附和均匀地分散在分子筛表面。当 Ni 负载量增加至 2% 时,催化剂孔结构中微孔所占比例明显减少,由 80.3% 降至 70.3%,中孔数量也由 19.4% 升至 29.3%,同时催化剂的平均孔径也略有增加,这些表明了表明较多的镍物种在分子筛微孔孔道中吸附,经过 550 $^{\circ}\text{C}$ 的焙烧处理过程中,硝酸镍分解的气体(如 O_2 和 NO_2)在微孔孔道中快速扩散,清除了微孔中残余物,同时具有一定程度上的扩孔作用,使得催化剂孔道中的中孔数量有所增加。从图 1 也可以看到,2% Ni/HZSM-5 具有较宽范围的中孔分布,中

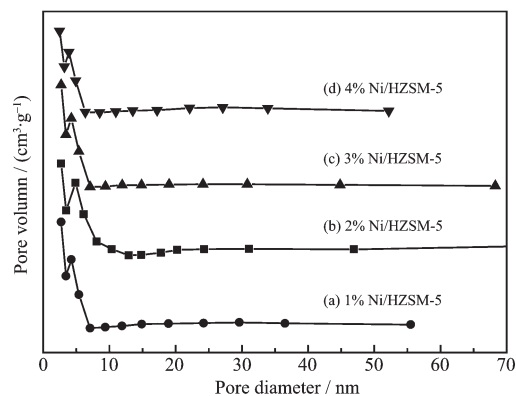


图 1 不同 Ni 负载量的 Ni/HZSM-5 催化剂的孔径分布
Fig.1 Pore size distribution of the Ni/HZSM-5 catalysts with different Ni loadings

表 1 不同 Ni 负载量 Ni/HZSM-5 催化剂样品的孔结构

Table 1 Pore structure properties of the Ni/HZSM-5 catalyst with different Ni loadings

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micropore}} / (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore diameter / nm	Average pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore size distribution / %		
					< 2 nm	2~50 nm	> 50 nm
HZSM-5	416	240	2.81	0.21	79.3	19.3	1.4
1% Ni/HZSM-5	330	209	2.12	0.05	80.3	19.4	0.3
2% Ni/HZSM-5	308	210	2.24	0.05	70.3	29.3	0.4
3% Ni/HZSM-5	295	210	2.18	0.04	76.3	23.4	0.3
4% Ni/HZSM-5	257	203	2.19	0.03	79.7	20.0	0.3

孔孔径集中分布在 5~14 nm 之间。继续增加 Ni 负载量至 4%, 过多的 Ni 物种在中孔孔道内吸附和堆积, 而使得中孔数量有所减少, 中孔孔径分布也缩小至 5~8 nm 范围内, 同时微孔数量相应增加, 其平均孔容略有减小。

2.2 催化剂的物相分析

不同 Ni 负载量的 Ni/HZSM-5 催化剂的 XRD 图如图 2 所示。可以看出, HZSM-5 分子筛在低角度 ($2\theta=7.5^\circ\sim 8.9^\circ$) 和高角度 ($2\theta=22^\circ\sim 25^\circ$) 呈现特征衍射峰, 显示出 HZSM-5 的规则孔道的周期性与高度结晶化。随着 Ni 金属负载量增加, 催化剂中低角度 7.9° 和 8.9° 的衍射峰相对强度呈规律性下降, 表明 HZSM-5 分子筛规则孔道的周期性有所下降^[19], 但在高角度衍射峰强度没有明显变化, 说明分子筛结晶度保持完好^[20]。总体来说, Ni 负载量变化对载体 HZSM-5 的结构没有破坏作用, BET 分析结果也说明了这一点。在 Ni 负载量低于 3% 时, 催化剂样品没有出现 NiO 的特征衍射峰, 说明此时 NiO 在载体表面呈高度分散状态。当 Ni 负载量达到 4% 时, 在 $2\theta=37.1^\circ$ 、 43.1° 和 62.6° 处出现 NiO 的特征峰 (PDF

01-089-7130), 表明 NiO 在载体表面发生轻度聚集而以微晶形式存在。

2.3 催化剂的酸性分析

不同 Ni/HZSM-5 样品的 NH_3 -TPD 结果示于表 2 和图 3。可以看出, HZSM-5 分子筛在 240 和 452℃ 处出现 2 个脱附峰, 表明载体存在强度不同的两种酸中心, 其中 240℃ 处脱附峰可归属于吸附在 HZSM-5 中弱酸位上 NH_3 脱附, 而 452℃ 的脱附峰则可归属于 HZSM-5 中 Si-OH-Al 基团较强吸附的 NH_3 脱附^[21-22], HZSM-5 总酸含量约为 $50.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 其中弱酸含量为 $36.9 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 强酸含量为 $13.6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 这与文献报道相近^[23]。当 HZSM-5 表面负载少量 Ni 时, 其总酸量明显下降, 这可能是由于浸渍法嵌入 Ni 改变了 HZSM-5 载体的酸分布和酸强度^[24]。随着镍负载量增加, 弱酸位 NH_3 脱附峰温度几乎没有发生变化, 而强酸位脱附峰向高温方向偏移, 同时, 催化剂中强酸位的酸量得到明显增加, 而弱酸位的酸量也略有提高。当 Ni 负载量为 2% 时, 样品总酸量及强酸量均为最低, 分别为 $14.0 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $5.6 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。进一步提高镍含量至 4%, 催化

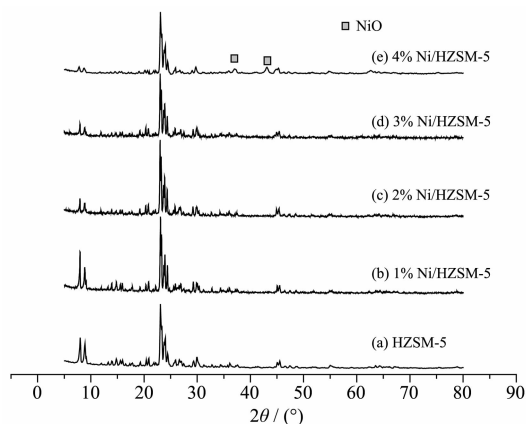


图 2 不同 Ni 负载量的 Ni/HZSM-5 催化剂样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of Ni/HZSM-5 catalysts with different Ni loadings

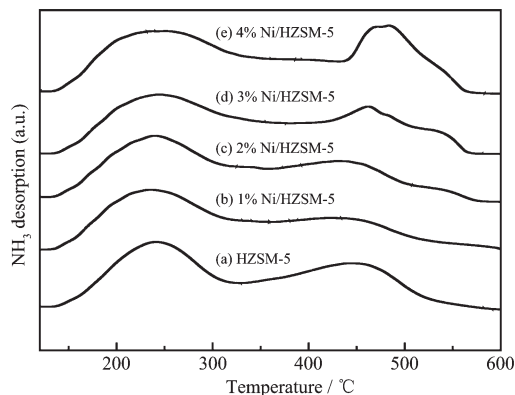


图 3 不同 Ni 负载量的 Ni/HZSM-5 催化剂样品的 NH_3 -TPD 谱

Fig.3 NH_3 -TPD profiles of Ni/HZSM-5 catalysts with different Ni loadings

表 2 不同 Ni 负载量 Ni/HZSM-5 催化剂样品的酸性表征结果

Table 2 NH_3 -TPD results of the Ni/HZSM-5 catalysts with different Ni loadings

Catalysts	Peak position / °C		Acid amount / ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	t_1	t_2	Total	Weak	Strong
HZSM-5	240	452	50.5	36.9	13.6
1% Ni/HZSM-5	236	454	14.2	8.4	5.8
2% Ni/HZSM-5	238	451	14.0	8.4	5.6
3% Ni/HZSM-5	242	465	16.5	9.1	7.4
4% Ni/HZSM-5	244	483	19.2	9.7	9.5

剂中总酸量增至 $19.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 强酸酸量也增至 $9.5 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明了较高的 Ni 负载量有利于增强强酸中心与载体间的相互作用, 并增加了强酸位的酸量, 这一方面促进了木糖醇在酸性位的脱水和异构反应, 另一方面较多的强酸活性位也使得裂解及脱羰基等副反应增多, 进而会导致液体烷烃的选择性有所下降。因而, 2% 的 Ni 负载量有利于促进木糖醇 APR 反应向生成烷烃的方向进行。

2.4 催化剂的还原性分析

不同 Ni 负载量的 Ni/HZSM-5 催化剂样品的 H_2 -TPR 结果示于表 3 和图 4。从图中可以看出, 当 Ni 负载量为 1% 或 2% 时, 样品仅在 320~600 °C 之间出现一个氢气还原峰, 这是由于 Ni 含量较低时, 所有的 Ni^{2+} 均直接与载体接触, 并在载体表面均匀分散, 因而 TPR 谱图表现为一个较宽的还原峰^[25], 此处催化剂的耗氢量相应为 43.5 和 $101.2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 所得到的 Ni 还原度相应为 37.7% 和 48.9%。当 Ni 负载量增至 3%, 催化剂在 384 和 474 °C 处出现 2 个还原峰, 前者可归属于游离态 NiO 的还原峰, 后者可归属于分散态 NiO 的还原峰, 这是因为负载量的增加使得一部分 Ni 并未与载体直接作用, 而是以微晶形式依附于载体, 致使其与载体间相互作用较弱, 还原温度也就较低, 负载量越多, 这种效应就越明显^[26]。同时, 催化剂的耗氢量有所增加, 达到

$154.2 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 相应 Ni 的还原度也有所增加, 达到 53.1%, 说明镍负载量的增多会引起金属活性位数量的增加。此外, 从图中还可以看到, Ni 负载量增至 4%, 其低温还原峰向低温方向偏移, 从 384 °C 移至 343 °C, 而高温还原峰则由 474 °C 移至 396 °C, 且在 511 °C 出现一个强度较小的还原峰, 此时整个催化剂的耗氢量随金属含量的增加而增至 $174.0 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 但其 Ni 的还原度有所降低, 为 51.3%, 这表明了过多的 Ni 物种会在载体表面上堆积, 从而使得体相 NiO 较难被还原。

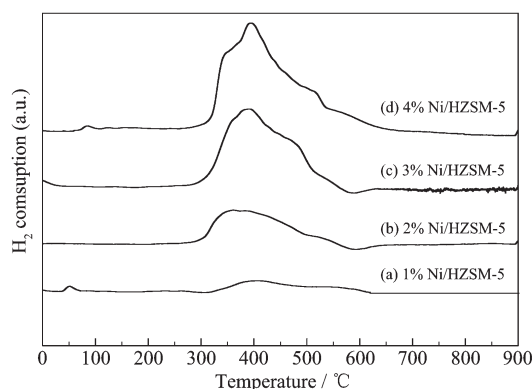


图4 不同 Ni 负载量的 Ni/HZSM-5 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig.4 H_2 -TPR profiles of Ni/HZSM-5 catalysts with different Ni loadings

表 3 不同 Ni 负载量 Ni/HZSM-5 催化剂样品的还原性能

Table 3 H_2 -TPR results of the Ni/HZSM-5 catalysts with Ni metal loadings

Sample	Peak position / °C			Ni reduction degree / %	H_2 consumption / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
	t_1	t_2	t_3		
1% Ni/HZSM-5	405			37.7	43.5
2% Ni/HZSM-5	360			48.9	101.2
3% Ni/HZSM-5	384	474		53.1	154.2
4% Ni/HZSM-5	343	396	511	51.3	174.0

2.5 Ni/HZSM-5 催化剂上木糖醇水相加氢合成液体烷烃反应性能

木糖醇的水相加氢重整反应(APR)在 240 °C, 压力 4 MPa 条件下进行, 考察了 Ni 负载量对 Ni/HZSM-5 催化剂上木糖醇 APR 反应转化率及选择性影响, 其结果如图 5 所示。木糖醇 APR 反应主要产物为烷烃, CO 与 CO_2 在通入氢气的条件下含量较低, 实验结束后液体残留物主要为小分子有机物(如异丁醇, 丙二醇等)和未反应的木糖醇。对 HZSM-5 来说, 木糖醇 C 转化率只有 55%, 这是因为没有

金属中心的催化剂较难发生 C-O 键和 C-C 键加氢反应, 与文献结果一致^[27]。对 1% Ni/HZSM-5 催化剂来说, C 转化率则明显增加, 达到 71%, C_5 烷烃选择性也达到 92%, 这说明了向分子筛中添加 Ni 组分, 提供了金属中心, 有利于木糖醇发生 APR 反应, 同时也说明了木糖醇 APR 反应需要金属-酸双功能催化剂协同作用才能产生烷烃。当 Ni 负载量增加至 2%, C 转化率增加至 94%, 液体烷烃选择性达到最大, 其中 C_5 选择性高达 95%, 液体烷烃总收率超过 90%。当 Ni 负载量增加到 4%, C 转化率无明显

变化,维持在 94%~97% 范围内,但液体烷烃产物的选择性明显下降,其中 C_5 选择性降至 61%,同时, C_1 ~ C_4 轻质烃选择性则由 4% 增加至 37%,说明了此过程中出现了较为严重的 C-C 键断裂,这可能与催化剂中强酸含量增多有关。由 NH_3 -TPD 分析结果可知, Ni 负载量大于 2% 时,催化剂中强酸位的酸量明显增多,加快了 C-C 键断裂反应,如裂解反应及脱羰基反应,进而导致产物分布由重烷烃转向轻质烃。此外, 2% Ni/HZSM-5 催化剂具有较多的金属活性中心和合适的孔径分布,有利于中间物及产物的扩散,这也是使得催化剂上木糖醇水相加氢性能高的原因之一。

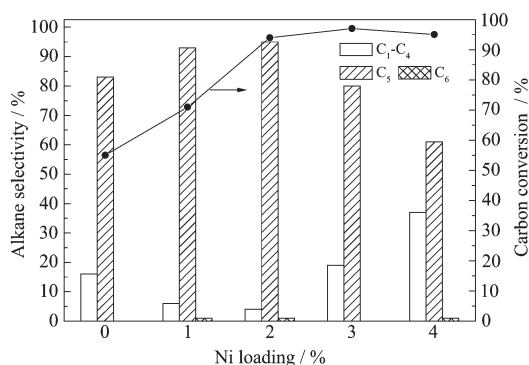


图 5 Ni 负载量对 Ni/HZSM-5 催化剂上木糖醇 APR 反应转化率及选择性影响

Fig.5 Effect of Ni loadings on the catalytic performance of the Ni/HZSM-5 catalysts for APR of xylitol

2.6 木糖醇水相加氢催化反应机理探讨

在负载镍基双功能催化剂作用下,水相催化木糖醇加氢重整制备烷烃的可能反应途径如图 6 所示。该过程可能包括 4 个关键反应^[28]:(1) 金属中心上的加氢反应;(2) 酸中心上由 C-O 键断裂反应,主要指脱水反应;(3) 金属中心上由 C-C 键断裂反应,主要指脱羰基反应;(4) 酸中心上 C-C 键增长反应,主要指羟醛缩合反应。在本实验反应条件下,一些副反应如水汽变换反应、类 F-T 合成反应及甲醇化反应也可同时发生。木糖醇首先进行分子间脱水,生成脱水中间体,如酮类,醇类等小分子有机物^[11]。这些中间物种可以在金属-酸中心作用下反复脱水加氢生成 C_5 烷烃,或在该过程中发生 C-C 键断裂反应生成 C_1 ~ C_4 轻质烃及 CO。由于 HZSM-5 载体酸中心可促进异构化反应^[29],约有 20% 的直链烃可转化为其异构烃,从而提高了生物汽油烃类的辛烷值。实验结果表明产物中 CO_2 含量极低,说明在外部供氢的条件下, $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ 水汽变化反应

被抑制。比木糖醇初始 C 链更长的重质烃如 C_6 烷烃的生成可能是由于酸中心促进了 C-C 键增长反应,如羟醛缩合反应。有文献报道多元醇 APR 反应的脱水中间体中含有较多的酮类^[12],这些酮类可在酸中心发生羟醛缩合^[30],生成长链的化合物,这些化合物再移往金属中心上加氢,并经过重复加氢脱水步骤最终生成己烷。此外,有报道称 CO 在金属中心作用下的类 F-T 合成反应也可以生成 C_1 ~ C_6 烷烃产物^[31]。因此,在木糖醇 APR 反应过程中,烷烃产物的分布主要受 C-C 键断裂, C-O 键断裂及加氢反应速率控制。为了获得高收率的液体烷烃,应当提高 C-O 键断裂反应速率,使其与加氢速率相匹配,而 C-C 键断裂反应则须被抑制,这可通过调节催化剂载体酸性及金属负载量来实现。

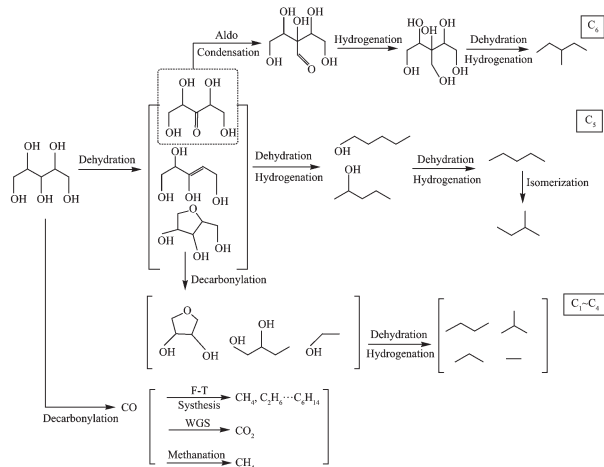


图 6 木糖醇在双功能催化剂作用下制备烷烃的 APR 反应路径

Fig.6 Reaction pathways for the alkane production by APR reaction of xylitol over bi-functional catalysts

2.7 Ni/HZSM-5 催化剂的重复利用性能

为了考察催化剂的可重复利用性,优选的催化剂 2% Ni/HZSM-5 未经再生处理在 240 $^{\circ}C$, 4 MPa 的压力下进行多次重复木糖醇 APR 反应,其实验结果如表 4 所示。从表中可以看出,催化剂在经过前 3 次的重复实验,催化剂性能下降幅度不大,其木糖醇 C 转化率由 94.0% 降至 81.5%, C_5 烷烃选择性也由 95.4% 降至 80.9%。然而,当催化剂经 6 次重复使用后,催化剂失活严重,木糖醇 C 转化率仅有 45.7%, C_5 烷烃选择性为 31.6%,同时 C_1 和 C_2 轻质烷烃的选择性明显增加。木糖醇在催化剂的酸位上易发生聚合反应而形成大分子聚合物,这些聚合物覆盖了催化剂的一些活性位,是催化剂活性下降的

表 4 2% Ni/HZSM-5 催化剂在木糖醇 APR 反应的重复使用性能

Table 4 Results of repeated use of 2% Ni/HZSM-5 catalyst

Entry	Xylitol conversion / %	Alkane selectivity / %					
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
1	94.0	0.3	0.2	2.4	1.0	95.4	0.7
2	90.3	—	5.7	6.0	—	88.4	—
3	81.5	4.5	4.3	9.4	0.6	80.9	0.3
4	60.0	15.8	11.9	26.2	0	46.1	—
5	46.3	14.5	22.7	11.4	3.7	47.7	—
6	45.7	21.7	33.3	0.8	12.6	31.6	—

原因之一。另外,催化剂在高温水热环境中可能发生骨架铝部分脱落,并有积碳的形成^[32],这也是致使催化剂活性下降的原因之一。

为了进一步了解催化剂在重复反应过程中的失活原因,利用红外技术对使用过的 2% Ni/HZSM-5 催化剂进行了表征,如图 7 所示。对于 HZSM-5 载体和新鲜 Ni/HZSM-5 催化剂,红外谱图上均可观察到 3 606 和 3 740 cm^{-1} 的吸收峰,分别对应于 Si-Al 桥较强酸性羟基和骨架终端弱酸羟基。对于反应后的 Ni/HZSM-5 催化剂,3 606 cm^{-1} 的吸收峰强度明显下降,而 3 740 cm^{-1} 的吸收峰强度变化不大,说明

水热反应过程中催化剂强酸中心更容易受水热处理影响^[33],催化剂的酸量随反应时间延长而逐渐降低。同时,在反应后的催化剂谱图上依然可以发现 450 和 548 cm^{-1} 处吸收峰,说明 HZSM-5 的骨架结构没有发生改变^[34]。HZSM-5 载体 TO_4 对称和反对称伸缩吸收峰 1 101 和 1 224 cm^{-1} 在反应后强度明显减弱,可能是由于分子筛骨架中四配位 Al 在反应中被水解为 $\text{Al}(\text{OH})_3$,使得 Al-O 键数量有所减少^[35],表明催化剂在高温水热环境中有脱铝现象发生,进而导致活性有所下降。

为了对催化剂积碳行为进行探讨,对单次反应及 6 次反应后的 2 种 2% Ni/HZSM-5 催化剂进行热重分析表征,其 TG 和 DSC 曲线如图 8 所示。从图 8a 中可以看到,催化剂反应一次后的失重曲线比较缓慢,总失重率约在 14% 左右。重复 6 次实验后,失重率增加至 32%,表明随着反应时间的延长,积碳现象变得严重。图 8b 显示催化剂表面碳物种随反应的变化情况。在单次反应后,催化剂 DSC 图中出现 2 个失重段,分别为 250~470 和 470~650 $^{\circ}\text{C}$,分别对应于催化剂表面残留有机物和大分子有机物燃烧放热。而对于反应 6 次后的催化剂,催化剂主放热段从低温向高温方向移动,表明样品表面碳物种发生变化,催化剂表面有积碳生成。元素分析结

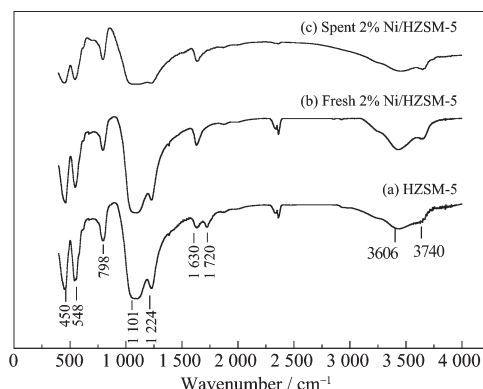


图 7 2% Ni/HZSM-5 催化剂的红外谱图

Fig.7 FTIR spectrum of 2% Ni/HZSM-5 catalyst

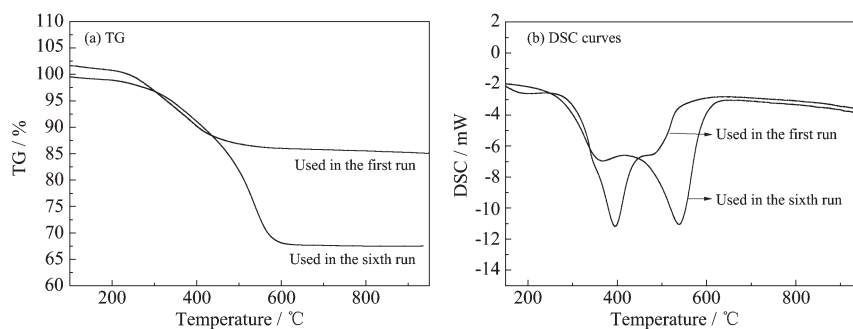


图 8 反应后的 2% Ni/HZSM-5 催化剂的热重分析

Fig.8 Thermal analysis curves of the used 2% Ni/HZSM-5 catalysts

果显示催化剂反应1次后,其C/H比为2,而6次反应后C/H比增大到5,可推测表面碳物种在重复试验中由无定形碳转化为石墨碳^[36]。这些积碳的生成将覆盖催化剂表面的活性位,堵塞分子筛孔道,加速催化剂失活。

3 结 论

镍负载量对于木糖醇水相加氢合成液体烷烃反应的转化率与液体烷烃选择性有明显影响。在240℃,4 MPa压力下,镍负载量为2%时,Ni/HZSM-5催化剂催化木糖醇反应效果最好,其中C转化率为94%,目标产物C₅烷烃选择性最高可达95%,而液体烷烃总收率可达90%。提高镍负载量对木糖醇转化率影响不大,但目标产物C₅及C₆烷烃选择性明显下降,这是由于较多的镍物种使得催化剂强酸位增多,并引发较多C-C键断裂反应。2% Ni/HZSM-5催化剂具有较大的比表面积、合适的孔径分布、较多的金属活性中心、适中的酸含量,且强酸较少,故其木糖醇水相加氢活性最高。对其进行重复性试验发现,6次反应后催化剂活性下降明显,伴有积碳和脱铝现象。因此,下一步工作的重点是提高镍基催化剂在高温水热环境的稳定性和使用寿命,并研究催化剂的再生性能。

参考文献:

- [1] Bull T E. *Science*, **1999**,**286**:2086-2086
- [2] Davda R R, Shabake J W, Huber G W, et al. *Appl. Catal.*, **2005**,**56**:171-186
- [3] Huber G W, Chheda J N, Barrett C J. *Science*, **2005**,**308**:1446-1450
- [4] Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:1549-1551
- [5] Shabaker J W, Huber G W, Davda R R, et al. *Catal. Lett.*, **2003**,**88**:1-8
- [6] Huber G W, Dumesic J A. *Catal. Today*, **2006**,**11**:119-132
- [7] SHEN Yi-Hong(沈宜泓), WANG Shuai(王帅), LUO Chen(罗琛), et al. *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2007**,**19**:431-436
- [8] Huber G W, Iborra S, Corma A. *Chem. Rev.*, **2006**,**106**:4044-4098
- [9] Kunkes E L, Simonetti D A, West R M, et al. *Science*, **2008**, **322**:417-421
- [10] Shabaker J W, Huber G W, Davda R R, et al. *Catal. Lett.*, **2003**,**88**:1-8
- [11] Kirilin A V, Tokarev A V, Murzina E V, et al. *ChemSusChem*, **2010**,**3**:708-718
- [12] Li N, Huber G W. *J. Catal.*, **2010**,**270**:48-59
- [13] West R M, Liu Z Y, Peter M, et al. *ChemSusChem*, **2008**,**1**:417-424
- [14] West R M, Kunkes E L, Simonetti D A, et al. *Catal. Today*, **2009**,**147**:115-125
- [15] West R M, Tucker M H, Braden D J, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**:1743-1746
- [16] Chheda J N, Dumesic J A. *Catal. Today*, **2007**,**123**:59-70
- [17] Jiang T, Wang T J, Ma L L, et al. *Appl. Ener.*, **2012**,**90**:51-57
- [18] CAO Yu-Xia(曹玉霞), Sun Jia-Xing(孙家兴), CHEN Qun(陈群), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.(Huagong Jinzhan)*, **2007**, **26**:1630-1640
- [19] LI Jian(李剑), TAN Yi-Sheng(谭猗生), YANG Cai-Hong(杨彩虹), et al. *J. Fuel. Chem. Tech.(Ranliao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**38**:96-101
- [20] LU Ren-Qing(吕仁庆), WANG Qiu-Ying(王秋英), XIANG Shou-He(项寿鹤). *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2002**, **23**:421-424
- [21] Hunger B, Hoffmann J, Heitzsch O, et al. *J. Therm. Anal.*, **1990**,**36**:1379-1391
- [22] Lobree L J, Hwang I C, Reimer J A, et al. *J. Catal.*, **1999**, **186**:242-253
- [23] Li N, Tompsett G A, Huber G W. *ChemSusChem*, **2010**,**3**:1154-1157
- [24] Romero M D, Calles J A, Rodriguez A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**,**36**:3533-3540
- [25] LIU Qi-Ying(刘琪英), LI Yong(李勇), CAI Wei-Jie(蔡伟杰), et al. *J. Mol. Catal.(Fenzi Cuihua)*, **2007**,**21**:294-299
- [26] Davada R R, Shabaker J W, Huber G W, et al. *Appl. Catal. B*, **2005**,**56**:171-186
- [27] QIU Ke(邱珂), ZHANG Qing(章青), JIANG Ting(江婷), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2011**,**32**:612-617
- [28] Simonetti D A, Dumesic J A. *Catal. Rev.*, **2009**,**51**:441-484
- [29] Li Y P, Wang T J, Wu C Z, et al. *Catal. Commun.*, **2009**, **10**:1868-1874
- [30] Chheda J N, Dumesic J A. *Catal. Today*, **2007**,**123**:59-70
- [31] Shabaker J W, Dumesic J A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**:3105-3112
- [32] Pirngruber G D, Seshan K, Lecher J A. *J. Catal.*, **2000**,**190**:396-405
- [33] HU Xiao-Yan(胡晓燕), LI Chun-Yi(李春义), YANG Chao-He(杨朝合). *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**:0001-0009
- [34] WANG Shu-Jun(汪树军), LIANG Juan(梁娟), GUO Wen-Gui(郭文珪), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **1992**, **13**:279-283
- [35] ZHU Jian-Hong(朱剑虹), YU Jian(余剑), DUAN Zheng-Kang(段正康), et al. *Chin. J. Pro. Eng.(Guocheng Xuebao)*, **2010**,**10**:97-102
- [36] Kechagiopoulos P N, Voutetakis S S, Lemonidou A A, et al. *Energy Fuels*, **2006**,**20**:2155-2163