

碳纳米管金属催化剂在加氢脱氢反应中的应用

曾青华, 董新法*

(华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 介绍了碳纳米管(CNTs)的催化特性。综述了近年来碳纳米管作为载体负载金属(M/CNTs)复合物在各类催化加氢脱氢反应中的应用情况。指出了碳纳米管金属催化剂研究和探索的发展方向。

关键词: 碳纳米管; 催化剂; 加氢脱氢反应

引言

近年来, 碳纳米管因其极大的比表面, 优良的机械性能和化学稳定性, 以及独特的孔隙结构和吸附性能, 被认为是一种优异的载体材料。碳纳米管作为催化剂载体时, 一方面由于自身尺寸属于纳米范围, 可以良好地分散所负载的活性组分, 便于制备纳米级催化剂, 进而提升其反应活性和选择性^[1]; 另一方面由于碳纳米管管壁上含有大量的未成对电子, 碳纳米管和所负载的活性组分之间易于发生相互作用, 不仅使得活性组分可以很容易负载到碳纳米管上^[2,3], 而且对催化反应也可能产生促进作用; 此外, 碳纳米管还对很多气体反应物或产物有很强的吸附作用^[4,5], 可以起着催化-吸附的作用, 促进反应的进行。因此利用不同的化学方法制备的碳纳米管金属或金属氧化物在多相催化领域中取得了广泛的应用。本文主要介绍碳纳米管金属复合物在催化加氢反应中的应用情况, 展望了碳纳米管金属复合催化剂的发展方向。

1 碳纳米管金属复合物在催化加氢反应中的应用

碳纳米管可直接作为催化剂, 用于乙苯脱氢^[6]和 NO 分解^[7]反应; 碳纳米管负载金属催化剂可应用于氨合成^[8,9]、氢甲酰化^[10]、费托合成^[11]以及燃料电池催化剂^[12]等。在催化加氢领域更是展现了广阔的应用前景。

1.1 不饱和醛、酮加氢

1994 年 Planeix 等^[13]采用浸渍法制备了碳纳米管负载的 Ru/CNTs 催化剂, 并应用于肉桂醛选择加氢制备肉桂醇的反应。研究发现, Ru/CNTs 催化剂比 Ru/活性碳(AC)和 Ru/Al₂O₃ 表现出更优异的催化性能, 产物肉桂醇的选择性达到了 92 %, 而同样的反应条件下, 在 Ru/AC 催化剂上, 肉桂醇的选择性最高也只有 40 %。

Ledoux 等^[14]制备了高分散 Pd/CNTs 催化剂, 在常压肉桂醛的选择加氢反应中, 显示较高的催化活性与 C=C 加氢选择性, 其活性与 C=C 加氢产物的选择性均高于商用 Pd/C 催化剂。催化剂较大的外比表面积有利于反应物分子向活性位的扩散, 他们认为这是催化剂活性高以及选择性好的主要原因。该课题组还将粒径为 4~6nm 的 Pd 纳米颗粒引入碳纳米管的内部, 制备了碳纳米管内壁负载的 Pd 催化剂。在肉桂醛选择加氢反应中, 表现出非常好的 C=C 加氢选择性和较好的活性, 优于商用 Pd/C 催化剂。作者认为其独特的载体-金属相互作用、没有微孔存在以及表面含氧官能团是 Pd/CNTs 催化剂性能优异的主要原因^[15]。

作者简介: 曾青华(1982—), 女, 硕士研究生, 主要从事碳纳米管金属催化剂方面的研究;

*通讯联系人, E-mail: cexfdong@scut.edu.cn.

Lordi 等^[16]以单壁碳纳米管(SWNTs)为载体,乙二醇液相还原法制备了 Pt/SWNTs 催化剂,应用于 3-甲基-2-丁烯醛选择加氢反应中。通过电子能量损失谱(EELS)与高分辨电镜(HRTEM)发现 Pt 与 SWNTs 之间存在化学键作用。

周仁贤^[17]发现了碳纳米管负载 Pt-Ni 双金属催化剂在肉桂醛加氢制氢化肉桂醛的反应中表现出优异的活性与选择性。在 2 MPa, 70 °C 的反应条件下, Pt-0.34%(wt)Ni/CNTs 催化剂显示最好的催化性能:肉桂醛转化率为 98.6%,氢化肉桂醛的选择性为 88.2%。Pt-Ni 之间的强相互作用会促进 Pt 上吸附的氢原子向碳纳米管溢流,使得活性氢物种数量增加,因此提高了催化活性与氢化肉桂醛的选择性。对于碳纳米管负载 Pt-Co 双金属催化剂的研究发现^[18]:在 2.5 MPa, 60 °C 的条件下, Pt-0.17%(wt)Co/CNTs 催化剂显示最好的催化性能,肉桂醛转化率为 92.4%,肉桂醇选择性为 93.6%。增加 H₂ 压力,有利于 C=O 加氢;而提高反应温度有利于 C=C 加氢。作者认为 Pt-Co 之间的强相互作用同样会促进 Pt 上吸附的氢原子向碳纳米管溢流,这是其催化活性高的主要原因。该课题组^[19]还探讨了不同还原方法制备的碳纳米管负载 Pt-Co 双金属催化剂在肉桂醛选择加氢制肉桂醇反应中的反应性能。Pt-Co/CNTs 采用浸渍法制备,还原方法分别为 H₂ 还原,液相 HCHO 与 KBH₄ 还原。所制备的催化剂表现出不同的催化活性与肉桂醇选择性,KBH₄ 还原氨络合的 Co²⁺ 所制备的 Pt-Co-B/CNTs 催化剂催化活性与肉桂醇选择性最高:在 2 MPa, 70 °C 的反应条件下(条件同 Pt-Ni/CNTs)肉桂醇的选择性最高可达 93.3%。此外,还发现反应体系中痕量酸碱的存在会促进反应的进行。

马红霞等^[20]以内径不同的两种碳纳米管(< 10 nm; CNTs-1; 60~100 nm; CNTs-2)为 Pt 催化剂载体,分别将 Pt 催化剂沉积到 CNTs-1 的外表面与 CNTs-2 的内表面。两种催化剂在肉桂醛选择加氢反应中均表现出较高的催化活性,但是选择性存在很大的差异,Pt/CNTs-2 催化剂具有较高的 C=O 加氢选择性,而 Pt/CNTs-1 催化剂上 C=C 与 C=O 同时加氢。由于碳纳米管内外表面性质(官能团数量以及金属和载体间相互作用)差异,所制备的两种催化剂的粒径大小不同,Pt/CNTs-1 催化剂粒径 < 2 nm,而 Pt/CNTs-2 粒径约为 5 nm。

刘昭铁等^[21]研究了碳纳米管的外管径效应对 3.0%(wt) Pt/CNTs 催化剂在肉桂醛加氢反应中催化性能的影响。反应的条件为 2 MPa, 80 °C,当碳管外径大于 50 nm 时, Pt/CNTs 具有较高的 C=C 选择性(选择性 88%,转化率 100%);当碳管外径小于 40 nm 时, Pt/CNTs 具有较高的 C=O 选择性(选择性 60%~80%)。造成这种差异的主要原因为管径大小不同所引起的电子效应的不同。

1.2 硝基化合物加氢

吕德义等^[22]比较了不同载体 CNTs、AC、 γ -Al₂O₃、SiO₂ 负载 Ni 催化剂在邻硝基甲苯气相加氢制邻甲基苯胺的催化性能。结果表明 Ni/CNTs 催化剂表现出最好的催化活性,其反应物的转化率与产物的选择性分别为 80%和 100%,转化率是 Ni/SiO₂ 的 2.36 倍、Ni/AC 的 1.83 倍、Ni-Al₂O₃ 的 1.49 倍。

赵云等^[23]考察了 CNTs 与 AC 负载的 Pt 催化剂在硝基苯加氢中的应用,发现 Pt/CNTs 的催化活性高于 Pt/AC。这是由于 CNTs 的中孔结构有利于 Pt 离子在其外表面的吸附,致使 CNTs 上 Pt 粒子粒径要小,而 AC 负载的 Pt 粒径尺寸较大。此外,适量官能团的存在还有利于 Pt 的还原,而 AC 上大量官能团的存在使得 Pt 的还原要在较高的温度下进行。

房永彬等^[24,25]考察了不同载体包括 CNTs、Al₂O₃、SiO₂ 和 AC 等对非晶态合金 Ni-B, Pt-B 催化剂在邻氯硝基苯选择加氢反应中催化性能的影响。结果发现无论对于 Ni-B 还是 Pt-B 催化剂, CNTs 为载体均表现出优异的性质,具有较好的抑制脱卤的效果,并且保持较高的催化活性。

周仁贤课题组^[26]在研究碳纳米管负载金属 Pt 基催化剂在氯代硝基苯加氢反应中的应用做出了较多的贡献。采用浸渍-氢气还原与浸渍-KBH₄ 还原法制备了两组 Pt/CNTs 和 PtM/CNTs (M = Mn、Fe、Co、Ni 和 Cu)催化剂,考察了其在 *p*-CNB 选择加氢反应中的反应性能。浸渍-氢气还原的催化剂 (Pt/CNTs、PtM/CNTs)在 *p*-CNB 的选择加氢反应中,过渡金属 Fe、Co、Ni 与 Mn 的添加提高了催化剂的催化活性,单位时间内每个活性中心引发的总包反应的次数(TOF)较 Pt/CNTs 催化剂增加 1 倍多,选择性也大幅提高,由原来的 73.5%分别提高到 97.6%、94.7%、98.0% 与 98.5%;Cu 的加入则降低

了 Pt/CNTs 催化剂的催化活性, TOF 仅为原来的 1/5, 但选择性仍有提高(92.3%)。对于浸渍-KBH₄ 还原法制备的 Pt/CNTs (II) 与 PtM/CNTs (II), 在 *p*-CNB 加氢中催化性能有所不同, Fe、Co、Ni、Cu 与 Mn 的添加均降低了 Pt/CNTs (II) 催化剂的催化活性, 但是提高了选择性。Pt/CNTs (II) 的催化活性与选择性高于 Pt/CNTs。

Li 等^[27] 研究了碳纳米管负载金属 Pd 催化剂在氯代硝基苯加氢制苯胺过程中的催化性能, 发现无论 Pd 的负载量多还是少, 高分散的 Pd 和酸氧化后 CNTs 的多孔结构使得 Pd/CNTs 具有极高的活性。

1.3 烯烃加氢

Baker 等对碳纳米纤维负载镍基催化剂在 1-丁烯、1, 3-丁二烯加氢反应中的反应性能进行了系统的研究, 发现 Ni/CNTs 催化剂的活性和选择性不同于 Ni/AC 和 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂。Ni/CNTs 催化剂的粒径大小是 Ni/ γ -Al₂O₃ 的 5 倍, 但是其 1, 3-丁二烯的加氢活性(TOF 为 0.482 s⁻¹)却是 Ni/Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂加氢活性(TOF 为 0.004465 s⁻¹)的 100 倍之多。催化 1-丁烯、1, 3-丁二烯加氢反应的活性顺序为 Ni/CNTs > Ni/AC > Ni/ γ -Al₂O₃, 与催化剂的分散性没有直接关系。作者认为碳纳米纤维载体的结构和化学性质对金属组分的电子性质产生干扰, 从而导致了金属形貌特征的不同, 这可能是碳纳米纤维负载镍催化剂活性不同的主要原因^[28]。

Amoros 等^[29] 分别制备了碳纳米管、炭黑和活性炭负载的 Pd 催化剂, 并考察其催化苯乙炔部分加氢制苯乙烯的催化性能(反应在温和的条件下进行: 50 °C, H₂ 流量为 30 mL·min⁻¹, 压力为 1 bar)。由于 Pd/AC 催化剂上 Pd 颗粒聚集, 其活性和选择性都是三种催化剂中最差的; 而 Pd/MWNTs 催化剂表现出最高的选择性, 循环使用 5 次后, 活性和选择性没有明显的降低, 反应过程中没有发现有 Pd 脱落下来进入溶液中, 避免了贵金属催化剂的损失。

1.4 其它加氢反应

董昆明等^[30] 比较了 CNTs、 γ -Al₂O₃、AC 上负载 Mo/Co 催化剂的催化性能在乙腈和吡咯的加氢脱氮(HDN)反应中催化性能。实验发现, Mo-Co/CNTs 催化的乙腈 HDN 的反应速率是 γ -Al₂O₃ 和 AC 分别负载相同 Mo-Co 载量催化剂的 1.46 和 1.76 倍。相似的反应化学行为在吡咯 HDN 反应中也观测到。氢气的程序升温还原(H₂-TPR)研究揭示, 与 γ -Al₂O₃ 或 AC 负载的体系相比, CNTs 负载催化剂具有较高的可还原性: 不仅表现在其还原所需温度较低, 还表现在较高的还原“比耗氢量”; 后者暗示有较多的高价 Moⁿ⁺ 物种可被还原至具催化活性的较低价态(Mo⁴⁺); 在另一方面, CNTs 载体对 H₂ 优异的吸附活化性能可期在工作态催化剂表面营造较高氢稳态浓度的表面氛围; 这两方面的因素都有助于乙腈或吡咯加氢脱氮反应速率的提高。

Pan 等^[31] 用 5% 铈和 5% 锰分别负载在 CNTs 的内部和外部用于 CO 加氢制备乙醇的反应, 发现把铈和锰负载在内部的催化剂的活性是担载在外部的 16 倍, 反应持续 112h 活性保持不变。用 CNTs 载体的催化剂在这些加氢反应中表现出好的催化活性和选择性的原因有以下几个方面: 一是金属离子和 CNTs 的强烈的相互作用; 二是金属离子在 CNTs 中空结构有利于液相的传质和传热, 以及 CNTs 独特的限域作用提高了 CNTs 内部反应物分子的压力从而人为地增加活性位上反应分子的浓度, 提高了反应速率。

李传等^[32] 对 CNTs 和 γ -Al₂O₃ 负载的 Mo 金属催化剂在孤岛减压渣油(GDVR)加氢裂化反应中催化效果做了对比。结果表明: Mo/CNTs 金属催化剂具有很好的加氢、脱硫及抑焦效果。在相同反应条件下, 以 Mo/CNTs 为催化剂的加氢裂化反应产物中的重油含量都高于 Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 同时生焦量、气体含量及轻油收率均比 Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂的小。这些都表明 Mo/CNTs 催化 GDVR 的催化性能优于 Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

Andersson 等^[33] 研究表明: 在 CO 加氢甲烷化反应过程中, CO 分子在 Ni 基催化剂的活性粒子表面的活化存在结构敏感性, 在不同大小的 Ni 粒子簇上, CO 的活化能不同, 且当纳米 Ni 粒子簇的大小小于一定尺寸时, 活性组分 Ni 对 CO 的甲烷化表现出专一性。这些研究成果为我们提供了重要的信息, 即在碳纳米管上负载金属镍制备尺度合适和构型特征的 Ni/CNTs 催化剂, 并将其应用于 CO 低温甲烷化过

程,有望大幅度提升低温甲烷化过程中 CO 的转化率和选择性。

金亚旭等^[34]考察了 Ni/CNTs 在常温常压下对叶绿素加氢反应的性能,发现碳纳米管在催化作用中起到分散金属颗粒的作用,同时可能与镍有强的金属/载体相互作用,从而表现出高的催化活性。

2 碳纳米管负载金属复合物在催化脱氢反应中的应用

同样,作为脱氢催化剂, M/CNTs 也表现出较高的催化活性。胡云霞等^[35]利用“湿-干多相态”反应模式研究了 Ni/CNTs 催化剂在环己烷脱氢反应过程中的性能。结果表明:镀液 pH 为 5.2~2.0 条件下制备的催化剂的镍颗粒较小且分散性较好,对环己烷脱氢具有良好的催化作用,脱氢生成苯和氢气的选择性可达 100%。多相态模式下,在 523K, 1 mL · g⁻¹ 环己烷/催化剂用量时,环己烷的脱氢转化率可达 68.7%。

Liu 等^[36]研究了 Co/CNTs 催化剂的催化脱氢性能,发现两种催化剂体系的 Co/CNTs 和 Co/CNTs (氧化过的)虽然在环己醇氧化成环己酮的反应中表现出几乎相同的选择性(95%),但转化率大不相同,后者能使环己醇的转化率较前者高出 20%。

Mestl 等^[37]对炭黑、石墨、CNTs 负载的铁催化剂的催化性能在乙苯的氧化脱氢(ODH)反应中作了对比,发现高温下(550 °C)下 Fe/CNTs 是最稳定也是催化性能最好的。

3 结论与展望

综上所述, CNTs 负载的金属催化剂 M/CNTs 在催化加氢脱氢中表现了优异的活性和选择性。根据现有开发技术分析,今后研究还需注意以下几个问题:

(1) 纳米粒子催化剂的稳定性。工业生产上要求催化剂能重复使用,又由于纳米粒子的微观尺寸效应以及高活性,如何保证催化剂的稳定性非常重要。而且目前大多报道集中在纳米活性组分的负载技术,缺少纳米金属粒子尺寸和晶形构成的可控调变的相关研究;

(2) M/CNTs 微观结构对催化性能的影响: CNTs 自身结构和表面修饰的官能团对催化反应的影响;负载在 CNTs 上的活性组分对催化反应的影响; CNTs 与活性金属组分之间的相互作用;活性组分在 CNTs 上的分布;催化活性位的确定等等。随着科技的进步以及对 CNTs 和活性组分结合机理的进一步认识,碳纳米管金属复合材料必将在诸多领域得到更加广泛的应用。

参考文献:

- [1] Kustov A L, Frey A M, Larsen K E, Johannessen T, Norskov J K, Christensen C H. *App Catal A- Gen*, 2007, 320: 98~104.
- [2] Diaz Flores P E, Lopez-Urias F, Terrones M, Rangel-Mendez J R. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 334: 124~131.
- [3] Ang L M, Hor T S A, Xu G Q, Tung C H, Zhao S P, Wang J L S. *Carbon*, 2000, 38: 363~372.
- [4] Christov M, Sundmacher K. *Surf Sci*, 2003, 547: 1~8.
- [5] Skoulidas A I, Sholl D S, Johnson J K, Sholl D S. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(18): 1~4.
- [6] Zhao T J, Sun W Z, Gu X Y, Ronning M, Chen D, Dai Y C, Yuan W K, Holmen A. *App Catal A- Gen*, 2007, 323: 135~146.
- [7] Luo J Z, Gao L Z, Leung Y L, Au C T. *Catal Lett*, 2000, 66(1-2): 91~97.
- [8] Chen H B, Lin J D, Cai Y, Wang X Y, Yi J, Wang J, Wei G, Lin Y Z, Liao D W. *App Surf Sci*, 2001, 180(3-4): 328~335.
- [9] Liang C H, Li Z L, Qiu J S, Li C. *J Catal*, 2002, 211(1): 278~282.
- [10] Zhang Y, Zhang H B, Lin G D, Chen P, Yuan Y Z, Tsai K R. *App Catal A- Gen*, 1999, 187(2): 213~224.
- [11] Bezemer G L, Bitter J H, Kuipers H P C E, Oosterbeek H, Holeyijn J E, Xu X D, Kapteijn F, van Dillen A J, de Jong K P. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(12): 3956~3964.
- [12] Li W Z, Liang C H, Qiu J S, Zhou W J, Han H M, Wei Z B, Sun G Q, Xin Q. *Carbon*, 2002, 40(5): 787~803.
- [13] Planeix J M, Coustel N, Coq B, Brotons V, Kumbhar P S, Dutarte R, Geneste P, Bernier P, Ajayan P M. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(17): 7935~7936.
- [14] Pham-Huu C, Keller N, Charbonniere L J, Ziessel R, Ledoux M J. *J Mol Catal A-Chem*, 2001, 170(1-2): 155~163.
- [15] Tessonnier J P, Pesant L, Ehret G, Ledoux M J, Pham-Huu C. *App Catal A- Gen*, 2005, 288(1-2): 203~210.
- [16] Lordi V, Yao N, Wei J. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 733~737.

- [17] Li Y, Lai G H, Zhou R X. App Surf Sci, 2007, 253(11): 4978~4984.
- [18] Li Y, Zhu P F, Zhou R X. App Surf Sci, 2008, 254(9): 2609~2614.
- [19] Li Y, Li Z G, Zhou R X. J Mol Catal A- Chem, 2008, 279(1): 140~146.
- [20] Ma H X, Wang L C, Chen L Y, Dong C, Yu W C, Huang T, Qian Y T. Catal Commun, 2006, 8(3): 452~456.
- [21] Liu Z T, Wang C X, Liu Z W, Lu J. App Catal A- Gen, 2008, 344(1-2): 114~123.
- [22] 吕德义, 徐铸德, 徐丽萍, 葛中华. 浙江工业大学学报, 2002, 30(5): 464~466.
- [23] Zhao Y, Li C H, Yu Z X, Yao K F, Ji S F, Liang J. Mater Chem Phys, 2007, 103(2-3): 225~229.
- [24] 房玄彬. 工业催化, 2006, 14(10): 59~61.
- [25] 房玄彬. 工业催化, 2007, 15(11): 35~37.
- [26] Han X X, Chen Q, Zhou R X. J Mol Catal A-Chem, 2007, 277(1-2): 210~214.
- [40] Li C H, Yu Z X, Yao K F, Ji S F, Liang J. J Mol Catal A-Chem, 2005, 226(1): 101~105.
- [28] Park C, Backer R T K. J Phys Chem B, 1999, 103(13): 2453~2459.
- [29] Domingues S D, Murcia A B, Pradhan B K, Baker R T K. J Phys Chem C, 2008, 112(10): 3827~3834.
- [30] Dong Kun-ming, Zhou Jin-mei, Lin Guo-dong, Zhang Hong-bin. J Xiamen Univ, 2005, 44(2): 217~223.
- [31] Pan X, Fan Z, Chen W, Ding Y J, Luo H Y, Bao X H. Nat Mater, 2007, 6(7): 507.
- [32] 李传, 石斌, 崔敏, 商红岩, 阙国和. 石油与天然气化工, 2007, 36(4): 288~290.
- [33] Andersson M P, Abild P F, Remediaki I N, Bligaard T, Jones G, Engbæk J, Lytken O, Hørch S, Nielsen JH, Sehested J, Rostnup-Nielsen JR, Norskov JK, Chorkendorff I. J Catal, 2008, 255: 6~19.
- [34] 金亚旭, 刘宗健, 陈卫祥, 徐铸得. 物理化学学报, 2002, 18(5): 459~462.
- [35] 胡云霞, 安越, 曹警伟, 徐国华, 刘芙. 高校化学工程学报, 2010, 24(3): 429~434.
- [36] Liu Z J, Yuan Z Y, Zhou W. Phys Chem, 2001, 3(12): 2518~2521.
- [37] Gerhard Mestl, Maksimova N I, Keller N, Roddatis V V, Schlögl R. Angew Chem Int Ed, 2001, 40(11): 2066~2068

Application of M/CNTs in Hydrogenation Catalytic Reactions

ZENG Qing-hua, DONG Xin-fa

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Catalytic properties of carbon nanotubes are introduced and the application of CNTs supported metal (M/CNTs) in the field of hydrogenation catalytic reactions within recent several years was reviewed. And the development orientation of M/CNTs in the future is also pointed out.

Key words: CNTs; Catalyst; Hydrogenation reaction