

非晶态合金催化剂对乙烯中微量乙炔的选择加氢

马爱增 陆婉珍* 闵恩泽
(石油化工科学研究院, 北京 100083)

提 要 研究了猝冷法镍磷合金和化学还原法非晶态合金催化剂对乙烯中微量乙炔的选择加氢性能。结果表明, 催化剂的制备方法、载体及催化剂的成分对其催化性能均有很大影响, 化学还原法获得的负载型非晶态合金催化剂具有优良的催化加氢性能; 猝冷法镍磷合金催化剂的稳定性较差, 在较高温度下失活速度加快, 对其失活原因进行了研究。还研究了猝冷法和化学还原法非晶态合金催化剂对乙炔加氢为乙烯的动力学。

关键词 选择加氢 Ni 催化剂 乙烯 乙炔

由于非晶态合金具有特殊的结构, 因而在催化反应中显示出了高的比活性和选择性, 近年来这类催化剂引起了人们的极大兴趣^[1~3]。制备非晶态合金的方法有多种, 其中猝冷法和化学还原法能够得到批量廉价的催化剂而倍受人们的重视^[1~2]。为了研究这两种方法所得催化剂的催化性能, 并探索非晶态合金催化剂实用的可能性, 我们开展了本课题的研究。

碳二(C₂)馏分加氢除乙炔是乙烯工程的重要组成部分, 其主要目的是在不损失乙烯的情况下, 将乙炔的浓度降至10μg/g以下^[4]。选择加氢脱乙炔又分为前加氢和后加氢两种^[5], 前加氢位置在深冷塔之前, 经压缩的裂解气进行加氢除炔, 后加氢是在乙烯第一分馏塔进料前对乙烯乙烷馏分加氢去除乙炔。本工作以后加氢脱除乙炔所需的条件进行研究。

1 实 验

1.1 催化剂的制备

猝冷法Ni-RE-P-Al合金的制备按文献[1]的方法进行。将合金破碎过筛, 选用40~60目合金抽Al制备催化剂。经多种物化分析可以看出其中含有少量的非晶型镍, 目前命名为SRNA-1。利用化学还原法^[2]制备了Ni-P-SiO₂、Ni-B-SiO₂、Ni-B-Al₂O₃负载型催化剂, 其组成见表1。将0.04m³催化剂在湿润状态下装入反应器(见图1), 使用前用高纯氢于383K和空速3000h⁻¹处理2h, 以脱去水或乙醇。

表1 负载型催化剂的组成

Table 1 Compositions of the catalysts prepared by chemical reduction

Catalyst	Ni, w %	P, w %	B, w %
Ni-P-SiO ₂	11.70	1.30	—
Ni-B-SiO ₂	3.71	—	0.37
Ni-B-Al ₂ O ₃	3.65	—	0.30

* 通讯联系人。

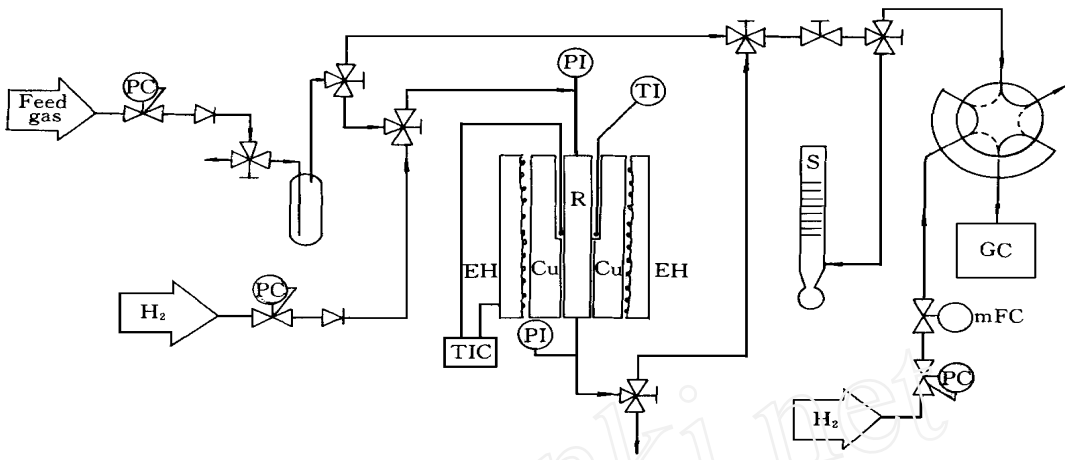


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental set-up

Cu—Copper heating element; EH—Electric heater; GC—Gas chromatograph;
mFC—Mass-flow controller; PC—Pressure controller; PI—Pressure indicator; R—Reactor;
S—Soap-film flow meter; TI—Temperature indicator; TIC—Temperature indicator and controller

1.2 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示。反应器采用内径为 3mm、外径为 6mm 的不锈钢管。与反应器紧密配合的铜块是良好的热导体，温度控制系统灵敏度较高，其温度控制精度在 $\pm 0.5\text{K}$ 。

由于乙炔容易发生爆炸，所以乙炔的浓度必须保持在较低状态，因而乙炔与乙烯不能在线混合。本实验所用混合气均须事先配置，放置至少半个月，使气体混合均匀后使用。混合气体的组成由气相色谱法测定。本实验所用五种混合气体的组成见表 2。

原料气由稳压阀，单向阀进入反应器，空速由精密流量调节阀控制。反应后的尾气在 GirdeL-3000GC 上在线分析。GC 分析柱为 $0.4\text{mm} \times 12\text{m}$ STH-A LiO_3 薄层型复合固定相，内含填充玻璃毛细管柱^[6]。分析条件：载气 H_2 ，柱前压 $19.6 \times 10^4 \text{Pa}$ ，柱流量为 1m l/m in ，检测器 FD，尾吹 N_2 流量为 30m l/m in ，燃气 H_2 流量为 30m l/m in ，空气流量为 300m l/m in 。

为了保证数据的可靠性，在每一实验条件下，均测试三次，取其平均值作为该条件下的数值。

表 2 原料气的组成*

Table 2 Inlet compositions of reaction mixtures*

Feed mixture	Ethyne	Ethene	Hydrogen
1	1.65	95.79	2.56
2	1.16	94.40	4.44
3	0.84	96.76	2.40
4	0.59	93.41	6.00
5	0.30	97.13	2.57

* mol%。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能

本实验的主要产物是乙炔加氢生成的乙烯, 副产物为乙烷。另外, 在较高温度下还有聚合物及少量的裂解甲烷生成。本文以乙炔的转化率 (X) 表示催化剂的活性, 以 S (ethane) 和 S_{C_4} 分别表示乙烷和 C_4 的选择性, 并定义为:

$$X = \frac{P^0(\text{ethyne}) - P(\text{ethyne})}{P^0(\text{ethyne})}, \%$$

$$S(\text{ethane}) = \frac{P(\text{ethane})}{P^0(\text{ethyne}) - P(\text{ethyne})}$$

$$S_{C_4} = \frac{P_{C_4}}{P^0(\text{ethyne}) - P(\text{ethyne})}$$

其中 $P^0(\text{ethyne})$, $P(\text{ethyne})$ 分别代表 C_2H_2 的起始分压和尾气中的分压, $P(\text{ethane})$ 为尾气中 C_2H_6 的分压, P_{C_4} 为正丁烷、异丁烷、正丁烯、异丁烯、顺丁烯和反丁烯的分压之和。

2.1.1 反应时间对催化剂性能的影响

催化剂的活性和稳定性是评价催化剂的两项重要的指标, 对非晶态合金催化剂则更是如此。所以, 首先考察非晶态合金催化剂的活性与反应时间的关系, 并与现工业广泛应用的负载 Pd 催化剂 (以下称为催化剂 C) 进行对比。

图 2 为催化剂活性随时间变化曲线, 由于非晶态合金催化剂处于热力学不稳定状态, 在高温下易转变为晶态^[1,2], 所以应在尽量低的温度下使用非晶态合金催化剂。图 2 是在 383K 的结果。

由图 2 可知, 化学还原法得到的非晶态合金催化剂和催化剂 C 的活性均较稳定, 但猝冷法的 SRNA-1 催化剂却逐渐失活。

催化剂的活性顺序为: $C > NiB-A_2O_3 > NiB-SiO_2 > NiP-SiO_2 > SRNA-1$ 。

就催化剂的活性而言, 化学法制备的三个催化剂均比猝冷法的 SRNA-1 活性高。对于化学法制备的三个催化剂, 载体相同而类金属不同时, 含 B 非晶态合金比含 P 非晶态合金具有更高的活性。非晶成分相同载体不同时, 以 A_2O_3 为载体的非晶态合金催化剂比以 SiO_2 为载体的具有更高的活性。

与催化剂 C 相比, 虽然猝冷法的 SRNA-1 和化学法非晶态的活性均较低, 但以 A_2O_3 为载体的 $NiB-A_2O_3$ 催化剂的活性已显著高于猝冷法的 SRNA-1, 而前者 Ni 的负载量只有 3.65%。这充分展示了负载型非晶态合金催化剂催化加氢的潜力。

此外, 以 $NiB-A_2O_3$ 为代表对比了非晶态合金催化剂与催化剂 C 对乙烷的选择性 (见图 3)。由此可见, 与催化剂 C 相比, 非晶态合金催化剂对乙烷的选择性较高, 且随反应时间呈递增趋势。这说明非晶态合金催化剂作为实用催化剂, 其选择性还应进一步改善。

2.1.2 温度对催化性能的影响

为了考察温度对不同方法制备的催化剂性能的影响, 选取猝冷法的 SRNA-1 和化学法制备的 $NiP-SiO_2$ 催化剂进行了研究, 并与催化剂 C 进行了对比。

(1) 催化活性

图 4~ 图 6 为催化剂的活性随温度的变化曲线。温度较低时, 催化剂的活性都较低; 随温

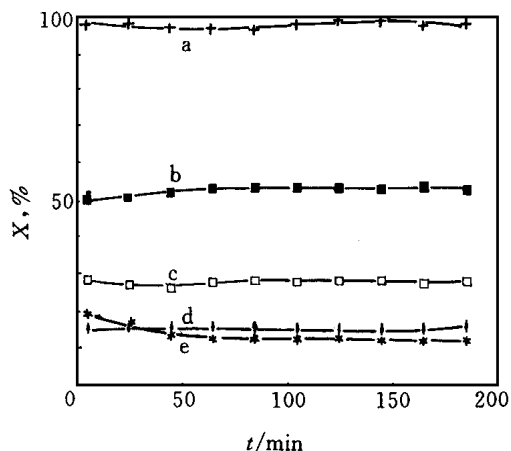


图 2 反应时间与催化剂活性的关系

Fig. 2 Catalyst activity vs. time on line

Feed composition: mixture 1;

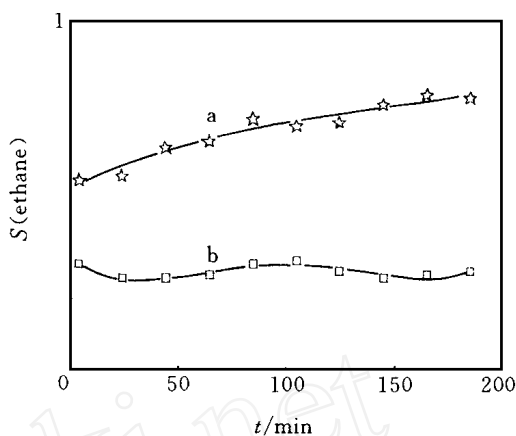
Reaction conditions: $T = 383\text{K}$, $P = 98 \times 10^4\text{Pa}$; $SV = 180000\text{h}^{-1}$; a—Catalyst C; b— $\text{NiB} \cdot \text{AlO}_3$;c— $\text{NiB} \cdot \text{SD}_2$; d— $\text{NiP} \cdot \text{SD}_2$; e—SRNA-1.

图 3 反应时间与催化剂选择性的关系

Fig. 3 Catalyst selectivity vs. time on line

Feed composition: mixture 1;

Reaction conditions: $P = 98 \times 10^4\text{Pa}$; $SV = 180000\text{h}^{-1}$, $T = 348\text{K}$ for Catalyst C and $T = 383\text{K}$ for $\text{NiB} \cdot \text{AlO}_3$ a— $\text{NiB} \cdot \text{AlO}_3$; b—Catalyst C.度的升高, 催化剂 C 和 $\text{NiP} \cdot \text{SD}_2$ 催化剂的活

性迅速增加, 直至 100%。但 SRNA-1 催化剂随温度的升高活性变化较缓慢, 到 423K 时, 转化率增至最大值 (78.4%); 温度再升高, 活性反而下降。

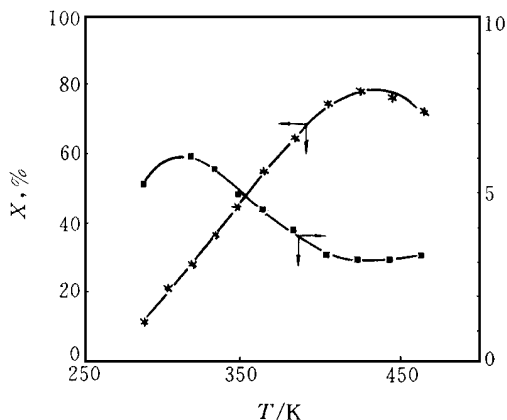


图 4 SRNA-1 催化性能随温度的变化

Fig. 4 Ethyne conversion and ethane

selectivity vs. reaction temperature for SRNA-1

Reaction conditions: $P = 98 \times 10^4\text{Pa}$; $SV = 15000\text{h}^{-1}$; Feed composition: mixture 3

(2) 选择性

在催化剂 C 上乙烷的选择性比在猝冷法和化学法非晶态合金催化剂上都小。对 SRNA-1 催化剂, 当温度较低时, 乙烷的选择性较低, 随反应温度的升高而迅速增加, 但当温度超过

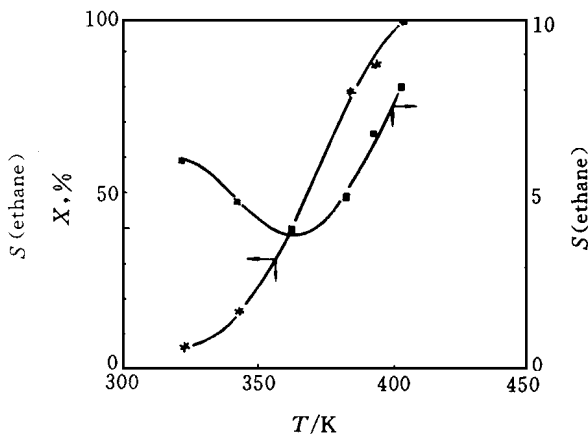
图 5 $\text{NiP} \cdot \text{SD}_2$ 催化性能随温度的变化

Fig. 5 Ethyne conversion and ethane

selectivity vs. reaction temperature for $\text{NiP} \cdot \text{SD}_2$ Reaction conditions: $P = 98 \times 10^4\text{Pa}$; $SV = 90000\text{h}^{-1}$; Feed composition: mixture 3

319K 后, 乙烷的选择性下降, 至 423K 降至最低点, 随后又逐渐上升 (见图 4)。而 Ni-P-SiO₂ 也随温度升高, 选择性逐渐下降至一最小值, 之后, 又升高 (见图 5)。催化剂 C 的乙烷选择性虽略有升高, 但仍小于 2%。

在催化剂 C 上无裂解反应发生, 对 SRNA-1 和 Ni-P-SiO₂ 催化剂, 在较低温度下也没有检测到裂解产物, 但在较高温度时 (383K), 有少量的甲烷 (100~ 500μg/g) 生成。

表 3 中三种催化剂的聚合作用在较低温度下不太明显, 但当反应温度较高时, 在尾气中可以检测到异丁烷 (*i*-C₄H₁₀)、正丁烷 (*n*-C₄H₁₀)、正丁烯 (*n*-C₄H₈)、异丁烯 (*i*-C₄H₈)、顺丁烯 (*c*-C₄H₈)、反丁烯 (*t*-C₄H₈) 等低聚物, 并且随着温度的升高, C₄ 的含量迅速增加 (见表 3)。

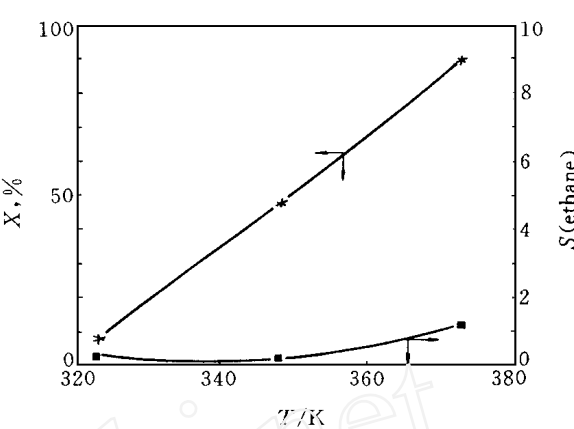


图 6 催化剂 C 的催化性能随温度的变化

Fig 6 Ethyne conversion and ethane selectivity vs reaction temperature for catalyst C

Reaction conditions: $P = 98 \times 10^4 \text{ Pa}$;

$SV = 90000 \text{ h}^{-1}$; Feed composition: mixture 1.

表 3 反应温度对 C₄ 选择性的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on C₄ selectivity

T /K	S _{C₄}		
	Catalyst C	Ni-P-SiO ₂	SRNA-1
334	0	0	0
349	0.05	0	0
364	—	0	0.06
373	0.14	0	—
383	—	0	0.06
393	—	0.08	—
403	—	0.13	0.07
423	—	—	0.08
463	—	—	0.10
483	—	—	0.12

此外, 在不同催化剂上, 开始形成 C₄ 的反应温度也不同。

2.1.3 压力对催化剂性能的影响

压力对 SRNA-1 和 Ni-P-SiO₂ 催化剂的活性和选择性的影响见表 4。随反应总压力的增加, 亦即反应物的分压增加, 乙炔的转化率迅速增大。但乙烷的选择性的变化趋势却正好与此相反 (见表 4)。所以增加压力既可以大幅度增加反应速度, 又可以改善催化剂的选择性。

2.1.4 空速对催化性能的影响

表 5 列出了空速与 SRNA-1 催化剂催化性能的关系。增加空速, 反应的转化率减小, 乙烷的选择性变化不大, 但 C₄ 的选择性却迅速减小, 直至为零 (表 5)。

催化剂 C、Ni-P-SiO₂ 和 Ni-B-SiO₂ 也呈相似的变化趋势。

表 4 压力与活性与选择性的关系

Table 4 Effect of pressure on activity and selectivity

$P / 9.8 \times 10^4 \text{Pa}$	Ethyne conversion, %		S (ethane)	
	SRNA-1	Ni-P-SiO ₂	SRNA-1	Ni-P-SiO ₂
5	10.83	8.79	5.41	8.38
10	16.88	15.45	4.66	8.32
15	20.83	23.33	4.59	8.17
20	25.53	31.82	4.23	7.66

Feed mixture 1, $T = 383\text{K}$, $SV = 15000\text{h}^{-1}$ for SRNA-1 catalyst;

Feed mixture 4, $T = 353\text{K}$, $SV = 18000\text{h}^{-1}$ for Ni-P-SiO₂ catalyst

表 5 空速对催化性能的影响

Table 5 Effect of space velocity on catalytic properties

STP/h^{-1}	$X, \%$	$S \text{ (ethane)}$	S_{C_4}
667	92.83	6.76	0.182
1800	81.41	6.57	0.176
2400	77.24	6.65	0.169
22500	27.35	6.68	0.089
120000	9.40	6.64	0.000

Feed composition: mixture 1; $T = 383\text{K}$; $P = 98 \times 10^4\text{Pa}$

2.1.5 催化剂的失活

由前面的研究知道, 猝冷法制备的催化剂 SRNA-1 的活性不稳定, 进一步的研究表明该催化剂在较高温度下失活速度加快。(见图 7)。为了调查失活原因, 对失活后的催化剂进行了热重和 XRD 研究。

图 8 为在 423K 反应 80h 的催化剂在氮气中的热失重曲线, 热失重曲线由五段组成: 从室温到 473K, 失去易挥发的低聚物约 1.5%; 从 473K 到 563K, 催化剂增重约 0.2%, 这是由于 N₂ 中的 O₂ 与催化剂发生缓慢氧化的结果; 由 563K 至 623K, 失重约 2%; 从 623K 至 772K, 失重约 1.5%; 但当温度高于 773K, 催化剂逐渐增重, 这也是催化剂氧化的结果。排除氧化增重, 催化剂的失重共计约 5%, 这些热脱附物中既有易挥发的轻烃, 又有分子量较大的重烃。催化剂的失活与重质烃类的覆盖有一定关系。

图 9 为催化剂失活前与后的 XRD。由此可以看出, 催化剂的结构也发生了变化。

在反应前, 催化剂主要是面心立方晶体 Ni 的结构, 同时还有少量的 Al₃Ni₂ 和 Al₃Ni 物相。但在 423K 反应 80h 后, 面心立方晶体 Ni 的结构减少, 并出现大量的 Al₃Ni 的结构。

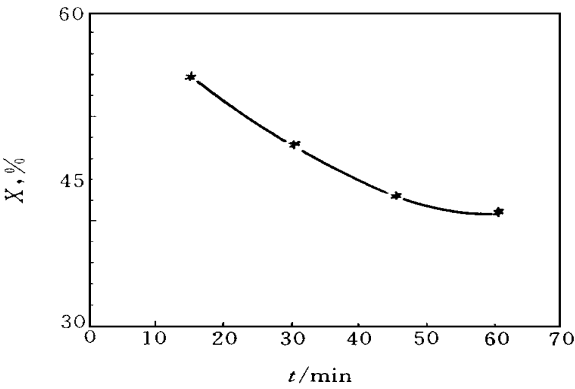


图 7 在 483K 下 SRNA-1 催化剂的失活曲线

Fig 7 Ethyne conversion vs time at 483K for SRNA-1 catalyst

Reaction conditions: $P = 98 \times 10^4\text{Pa}$; $SV = 22500\text{h}^{-1}$;

Feed composition: mixture 1.

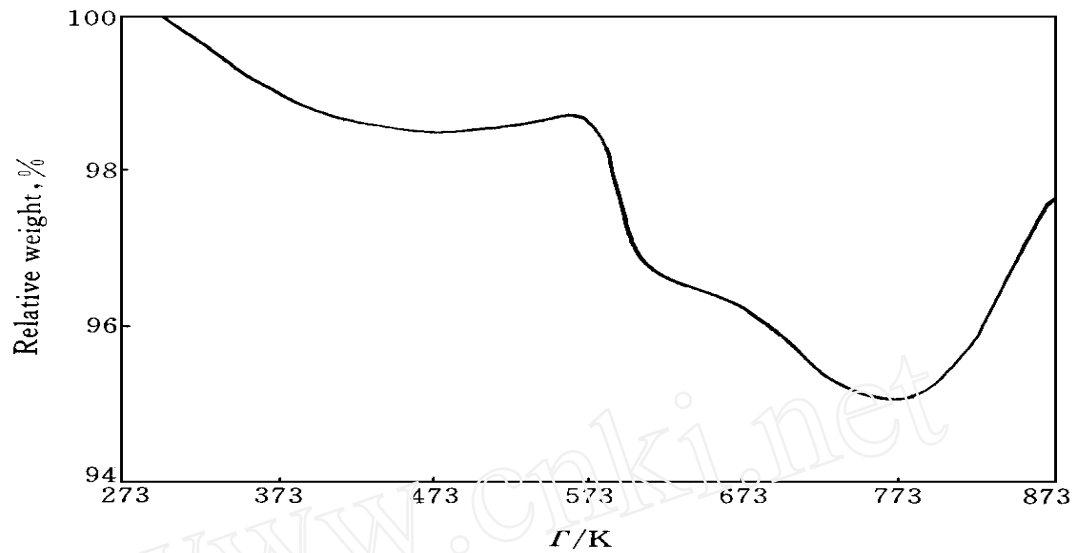


图 8 在 423K 反应 80h SRNA-1 催化剂的热失重曲线 (N₂)
Fig. 8 Weight-loss by temperature-programmed heating (in N₂)
of SRNA-1 catalyst operated at 423K for 80h

2.2 反应动力学

2.2.1 活化能

用微分反应器测定了在猝冷法 SRNA-1 和化学还原法 Ni-P-SiO₂ 非晶态合金催化剂上乙炔加氢速度, 以 $\ln r$ 对 $1/T$ 作图, 得到 Arrhenius 直线 (图 10)。从斜率求出该反应在 SRNA-1 和 Ni-P-SiO₂ 上的表观活化能分别为 24.30 和 39.90 kJ/mol, 这比用 Pd-Al₂O₃ 作催化剂^[4]时的活化能 67.2 kJ/mol 小。活化能较小, 说明催化剂在较低温度下就具有较高的反应活性, 但同时也表明, 对催化剂通过提高温度而达到提高活性的程度有限, 特别是对于 SRNA-1 催化剂, 在较高温度下容易发生聚合反应和催化剂结构的变化, 反而使催化剂的活性降低。所以, 此类催化剂更适合于在较低温度下的加氢反应。

2.2.2 反应级数

乙炔的催化加氢反应速度可以用以下经验方程式来表示^[4,7]:

$$r = k P_{\text{ethyne}}^x P_{\text{hydrogen}}^y$$

式中 k 为速度常数, x 和 y 分别为反应对乙炔和氢气的反应级数。

首先研究了在 SRNA-1 和 Ni-P-SiO₂ 上反应速度与乙炔分压之间的关系 (见表 6), 当氢气初始浓度恒定时, 反应速度不随乙炔浓度的改变而变化。所以, 在这两种催化剂上反应对乙炔均为零级。

表 6 乙炔分压对反应速度的影响

Table 6 Dependence of reaction rate on ethyne concentration

C ₂ H ₂ mol%	H ₂ mol%	$r/\text{mol} \cdot (\text{ml Cat} \cdot \text{h})^{-1}$	
		SRNA-1	Ni-P-SiO ₂
1.652	2.561	3.05×10^{-3}	5.46×10^{-3}
0.300	2.571	3.04×10^{-3}	5.45×10^{-3}

Reaction conditions: $P = 98 \times 10^4 \text{ Pa}$; $T = 383 \text{ K}$ for SRNA-1 and $T = 353 \text{ K}$ for Ni-P-SiO₂

在此基础上, 进一步考察了氢气分压与反应速度的关系, 其结果示于图 11。此结果表明,

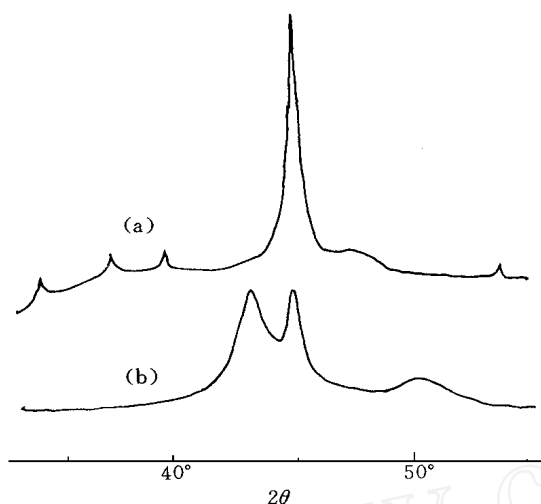


图 9 反应前(a)与反应 80h 后(b)催化剂的 XRD 谱
Fig. 9 XRD of SRNA-1 catalyst before reaction
(a) and after reaction for 80h (b)

在所研究的反应条件下,在这两种催化剂上乙炔的加氢速度对氢气均为一级反应。

动力学研究结果表明,在两种不同方法制备的非晶态催化剂上,乙炔加氢为乙烯的动力学方程是一样的,但反应的活化能却不同,说明这两种催化剂活性中心既具有相似性,又不完全相同。

3 结 论

与猝冷法相比,化学法制备的非晶态合金催化剂具有优良的催化加氢性能。载体和催化剂的成分对其性能有较大的影响,其中以 Al_2O_3 为载体的 Ni-B 非晶态合金催化剂的活性虽然低于现在工业上广泛应用的催化剂 C,但已经大大优于猝冷法的 SRNA-1,如能进一步提高其活性并改善其选择性,有希望成为性能更优良的实用催化剂。猝冷法 SRNA-1 催化剂在较高温度下,由于结构的变化和积碳而引起活性迅速下降。

虽然不同方法得到的非晶态合金催化剂对乙烯加氢为乙烷的表观活化能不同,但却具有相同的动力学方程。

致谢:宗保宁博士提供了镍铝合金,杨海鹰博士提供了 GC 分析方法,在实验中还得到达志坚博士、梁玉英老师和梁微小姐的帮助,谨致谢意。

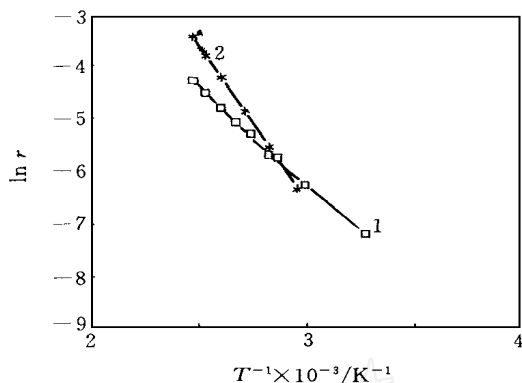


图 10 $\ln r$ 与 $1/T$ 关系
Fig. 10 Arrhenius plot for
hydrogenation of ethyne

$P = 98 \times 10^4 \text{ Pa}$; feed mixture 2 for SRNA-1
and feed mixture 1 for NiP-SO_2
1—SRNA-1; 2— NiP-SO_2

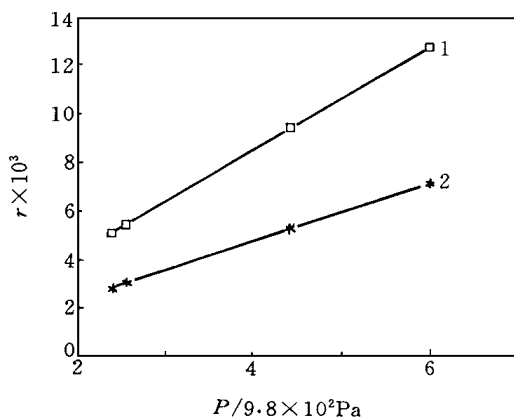


图 11 乙炔的转化速度与氢分压的关系

Fig. 11 Dependence of reaction
rate on hydrogen partial pressure
Reaction conditions:

$P = 98 \times 10^4 \text{ Pa}$; $T = 383 \text{ K}$ for
SRNA-1 and $T = 363 \text{ K}$ for NiP-SO_2 ;
Feed composition: mixture 1, 2, 3, 4 and 5
1—SRNA-1; 2— NiP-SO_2

参 考 文 献

- 1 宗保宁等 CN 91111807. 1
- 2 Deng J F et al Appl Catal, 1988, 37: 339
- 3 陈海鹰等 化学学报, 1994, 52: 877
- 4 Aduriz H R et al Appl Catal, 1990, 58: 227
- 5 北京化工研究院一室 石油化工, 1982, 11: 511
- 6 Yang H Y et al High Resolution Chromatography, 1992, 15: 180
- 7 Stammbach M R et al Appl Catal, 1990, 58: 209

ACTIVITY AND SELECTIVITY OF AMORPHOUS METAL ALLOY CATALYSTS FOR ETHYNE HYDROGENATION IN A LARGE EXCESS OF ETHENE

Ma A izeng Lu W anzhen Min Enze

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract Hydrogenation activity of amorphous metal alloy catalysts prepared by rapidly quenching method and chemical reduction for ethyne hydrogenation in a large excess of ethene was examined by using a microreactor. The feed gas mixtures were prepared by mixing ethene and ethyne with ultra-high-purity hydrogen before use. The feed mixtures and the reaction products were analysed by gas chromatography (GC). The results show that the preparing methods, supports and compositions of the catalysts have great influence on their catalytic properties. The supported amorphous metal alloy catalysts prepared by chemical reduction exhibit superior catalytic properties. However, the activity of SRNA-1 prepared by rapidly quenching method is unstable, and the cause has been investigated. Besides, the kinetics of ethyne hydrogenation over SRNA-1 and Ni-P-SiO₂ catalysts was studied.

Key words selective hydrogenation, Ni catalyst, ethyne, ethene