

含碳铜基催化剂制备及其乙炔选择性加氢性能研究

朱对虎¹, 张嘉璐², 王 伟^{1,*}

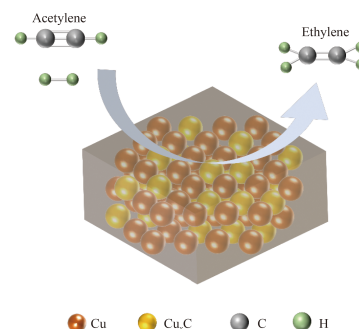
(1. 银川能源学院 化工学院, 宁夏 银川 750105; 2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 向 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中滴加一定浓度的 NaOH 溶液, 同时通入乙炔气体, 制备催化剂前体。前体经 H_2 还原得到含 Cu_xC 的铜基催化剂。对制备的前体和催化剂进行 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、气相色谱-质谱联用 (GC-MS)、透射电镜 (TEM) 和 N_2 物理吸附-脱附等表征和催化乙炔选择性加氢性能评价。研究表明, 在 NaOH 提供的强碱性环境下, Cu^{2+} 被通入的乙炔气还原为 Cu^+ , Cu^+ 与乙炔气反应生成 Cu_2C_2 。在 Cu^{2+} 和碱性共存条件下, Cu_2C_2 发生 Glaser 偶联反应得到聚炔铜, 含有 Cu_2C_2 和聚炔铜的前体经 H_2 还原得到含有 $\text{Cu}_x\text{C-Cu}$ 的铜基催化剂。催化剂最优制备条件为, NaOH 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 物质的量比为 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4:1$, 前体合成温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 乙炔气通入 1 h , 氢气还原温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。最优条件下制备的催化剂在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.1 MPa 反应条件下的乙炔转化率为 100% , 乙烷选择性为 18% , 催化剂活性在 100 h 内保持稳定。

关键词: 碳化铜; 炔铜; 乙炔; 选择加氢

中图分类号: O643

文献标识码: A



Preparation of carbon-containing copper-based catalysts and its performance in selective hydrogenation of acetylene

ZHU Duihu¹, ZHANG Jialu², WANG Wei^{1,*}

(1. School of Chemical Engineering, Yinchuan University of Energy, Yinchuan 750105, China;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The solid precursor was synthesized by adding NaOH dropwise to the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution while passing acetylene gas, and the precursor was reduced under H_2 atmosphere to produce the copper-based catalyst, containing Cu_xC . The prepared precursors and catalysts were characterized by XRD, XPS, TEM, GC-MS and N_2 physisorption-desorption. The catalysts were evaluated in the selective hydrogenation of acetylene. The results showed that in the strongly alkaline environment provided by NaOH , Cu^{2+} is reduced by the introduced acetylene gas to form Cu^+ , which then reacts with acetylene to generate Cu_2C_2 . Under the coexistence of Cu^{2+} and alkaline conditions, Cu_2C_2 undergoes the Glaser coupling reaction to form polyyenic copper. The precursor containing copper acetylide and polyyenic copper is then reduced by H_2 to obtain a copper-based catalyst containing $\text{Cu}_x\text{C-Cu}$. The optimal preparation conditions of the catalyst were acetylene gas flux time of 1 h , molar ratio of NaOH to $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ of $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4:1$, precursor synthesis temperature of $50\text{ }^\circ\text{C}$ and hydrogen reduction temperature of $150\text{ }^\circ\text{C}$. The copper-based catalysts prepared under the optimum conditions showed 100% acetylene conversion and 18% ethane selectivity at $95\text{ }^\circ\text{C}$ and 0.1 MPa , which remained stable for 100 h .

Key words: copper carbide; copper polyyenes; acetylene; selective hydrogenation

乙烯是全球产量最大的基本有机化工产品, 主要用于生产聚乙烯。聚合级乙烯原料要求乙炔含量 $<5\text{ mL/m}^{3[1]}$, 因为乙炔会毒化聚乙烯催化剂并

导致产品质量下降^[2]。工业上普遍使用的乙炔脱除方法是催化选择加氢^[3], 将乙炔杂质转化为产品乙烯。在大量乙烯存在的前提下, 选择性地将乙

Received: 2025-07-14; Revised: 2025-08-16

* Corresponding author. E-mail: wangwei0928153@163.com.

The project was supported by the General Project of Ningxia Higher Education Scientific Research (NYG2024265) and the Ningxia Natural Science Foundation (2023AAC03392).

宁夏高校科学研究一般项目 (NYG2024265) 和宁夏自然科学基金 (2023AAC03392) 资助

炔转化为乙烯而避免将乙烯饱和和加氢生成低值乙烷是催化领域具有挑战性的课题。

工业乙炔选择加氢催化剂一般为 Pd-Ag/Al₂O₃, 存在两个突出问题^[4]: 一是贵金属价格昂贵且资源稀缺; 二是必须严格控制氢炔比, 或者添加 CO 才能保证乙烯不损失, 反应器操作要求严苛。因此, 开发高性能非贵金属乙炔选择加氢催化剂具有重要意义。考虑到现有工业反应器的操作条件限制, 所开发的非贵金属催化剂的使用条件(特别是温度和压力)应与贵金属催化剂相近。

已有研究表明^[5-6], 碳化铜间隙化合物在乙炔选择加氢反应中活性接近贵金属, 乙烯选择性高于贵金属催化剂, 而且选择性对氢气分压变化不敏感^[7]。采用文献^[5]的方法制备含 Cu_xC 的 Cu 基催化剂时, 制备的固体铜盐前体经乙炔热处理、氢气还原得到 Cu_xC-Cu 活性相。在上述方法中, 乙炔热处理温度为 120–150 °C, 在该温度区间内, 部分炔铜发生分解生成 Cu 和无定形碳^[8]。并且, 固体铜盐与乙炔气体反应生成炔铜时, 反应在固体表面上进行, 固体内部的铜盐在氢气还原过程中被还原为加氢活性较低的单质 Cu, 降低了铜源的利用率。为解决上述铜源利用率低的问题, 本工作提出采用条件温和的液相法合成含有炔铜和聚炔铜的前体, 前体经氢气还原制备含 Cu_xC-Cu 乙炔选择加氢催化剂。对制备的前体和催化剂进行结构表征, 考察催化剂制备条件对乙炔选择加氢催化性能的影响, 优化催化剂制备条件。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 前体 Cu(OH)₂(Lt) 合成

称取 2.42 g Cu(NO₃)₂ 溶解于 100 mL 去离子水中, 置于一定温度的水浴中, 在搅拌的条件下通入 20 mL/min 的 N₂ 30 min, 以排出溶液中溶解的空气。停止通入 N₂ 后, 逐滴向 Cu(NO₃)₂ 水溶液中加入 50 mL 一定浓度的 NaOH 溶液, 在滴加 NaOH 溶液的同时, 通入 C₂H₂ (20 mL/min), 溶液中先出现浅蓝色固体悬浮物, 后颜色逐渐变深, 最终变为黑色沉淀。通 C₂H₂ 一定时间后停止, 再次通入 N₂ (20 mL/min) 吹扫 20 min, 以除去溶液中残留的 C₂H₂。将黑色固体沉淀抽滤, 用去离子水洗涤至 pH 值为 7, 在室温下真空干燥 12 h, 得到催化剂前体。将得到的前体记为 Cu(OH)₂(Lt), 其中, L 表示

前体合成过程, *t* 为前体合成温度。

1.1.2 催化剂 Cu(OH)₂(Lt-RT) 制备

称取 0.1 g 上述合成的前体 Cu(OH)₂(Lt), 加入到石英反应管(内径 10 mm)中, 通入 10 mL/min H₂, 以 1 °C/min 的升温速率升温至规定的还原温度, 保持 3 h 后降至室温, 得到乙炔选择加氢催化剂, 记为 Cu(OH)₂(Lt-RT)。其中, R 表示 H₂ 还原过程, *T* 为还原温度。

1.2 催化性能评价

催化剂的乙炔选择性加氢反应性能在固定床反应器中评价。将 0.1 g Cu(OH)₂(Lt) 和 0.6 g 石英砂(60–80 目)混合均匀后放入石英管反应器中, 通入氢气(10 mL/min), 以 1 °C/min 的升温速率升温至规定温度, 达到规定反应温度后保持 3 h 后降至室温。通入反应气体(0.5% CH₄ 作内标气, 0.5% C₂H₂、89.0% C₂H₄ 及 10.0% H₂), 以 3 °C/min 的速率升温至反应温度开始反应, 出口气体利用配备 FID 和 Agilent HP-AL/S 毛细管柱(30 m × 0.530 mm × 15.00 μm)的气相色谱仪(Panna A60)在线分析。由于原料气中 C₂H₄ 含量过高, 无法直接准确地计算出 C₂H₄ 选择性。在反应过程中, 无 C₄ 生成, 且未观察到绿油, 表明无乙炔齐聚物生成。因此, 反应产物仅为 C₂H₄ 和 C₂H₆, 本工作使用 C₂H₆ 选择性表征催化剂的选择性。乙炔转化率和乙烷选择性按下式计算:

$$x(\text{C}_2\text{H}_2)(\%) = \frac{[\text{C}_2\text{H}_2]_{\text{inlet}} - [\text{C}_2\text{H}_2]_{\text{outlet}}}{[\text{C}_2\text{H}_2]_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$s(\text{C}_2\text{H}_6)(\%) = \frac{[\text{C}_2\text{H}_6]_{\text{outlet}}}{[\text{C}_2\text{H}_2]_{\text{inlet}} - [\text{C}_2\text{H}_2]_{\text{outlet}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: [C₂H₂]_{inlet} 及 [C₂H₂]_{outlet} 分别为原料和出口气体中 C₂H₂ 的摩尔分数, [C₂H₆]_{outlet} 为出口气体中 C₂H₆ 的摩尔分数。

1.3 催化剂表征

采用 Sumart Lab X 射线衍射仪测定 XRD, 使用 Cu Kα 放射源, 管电压为 45 kV, 管电流为 200 mA, 扫描速率为 10(°)/min, 10°–90°扫描。采用 Micromeritics Tristar II 3020 在 -196 °C 下测定 N₂ 吸附-脱附曲线, 分别以 BET 和 BHJ 理论计算催化剂比表面积、孔径和孔体积。在 Escalab 250 型 X 射线光电子分光仪上进行催化剂的 XPS 表征, 光源为 Al Kα (1486.6 eV), 电压为 15 kV, 电流为 10 mA, 以 C 1s 的结合能(284.6 eV)为基准

校准不同元素的电子结合能。TEM 表征采用美国 FEI 公司的 Tecnai G2 F30 型电子显微镜, 加速电压 300 kV, 测试前先将样品超声分散在乙醇中, 滴在含有碳膜的铜网上, 待乙醇挥发后, 将干燥的铜网放入仪器内抽真空进行测试。为确定前体中是否含有聚炔铜, 向含有前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 的悬浮液中加入浓盐酸进行水解, 并向水解溶液中加入二氯甲烷进行萃取。对得到的二氯甲烷萃取液进行气相色谱/质谱联用分析, 气相色谱/质谱联用分析 (GC/MS) 在配有 SH-RXi-5Sil MS Shimadzu 色谱柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$) 的 GCMS-QP2020 型色谱/质谱分析仪上进行。设定柱箱温度 40°C , 前进样口温度 280.0°C , 前进样口压力 49.5 kPa, 前检测器温度 290°C 。

2 结果与讨论

2.1 前体和催化剂表征

2.1.1 前体和催化剂的 XRD 表征

前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 和催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 的 XRD 表征结果如图 1 所示。由图 1 可见, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 在 $2\theta = 32^\circ$ 和 43° 处出现了归属于 Cu_2C_2 的特征衍射峰^[8], 未观察到归属于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰。这说明在通入乙炔气体的条件下, Cu^{2+} 没有生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而是部分被乙炔还原为 Cu^+ , Cu^+ 与在碱性环境中脱除末端质子的乙炔生成 Cu_2C_2 。由于 Glaser 偶联反应生成的聚炔铜为非晶态^[9], 故在 XRD 谱图中未检测到聚炔铜的特征峰。前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 经 150°C 氢气还原后得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 的 XRD 谱图中, 在 $2\theta = 43.4^\circ$ 、 50.4° 和 74.1° 中观察到了归属于 Cu 的特征衍射峰 (Cu PDF#04-0836), 未在 $2\theta = 37.1^\circ$ 处观察到归属于 Cu_xC 的特征衍射峰^[5], 可能是由于 Cu_xC 在催化剂中高度分散, 低于 XRD 检测限。

为确定前体中是否含有聚炔铜, 向含有前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 的悬浮液中加入浓盐酸进行水解, 并向水解溶液中加入二氯甲烷进行萃取。对得到的二氯甲烷萃取液进行气相色谱/质谱联用分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 停留 8.4 min 处出现的峰为溶剂二氯甲烷特征峰, 停留 8.9 及 12.6 min 处出现的峰则分别对应于 $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_6-\text{H}$ 及 $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_8-\text{H}$

的峰^[10]。这说明前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 中除了 Cu_2C_2 外, 还有聚炔铜 $\text{Cu}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Cu}$ 存在。

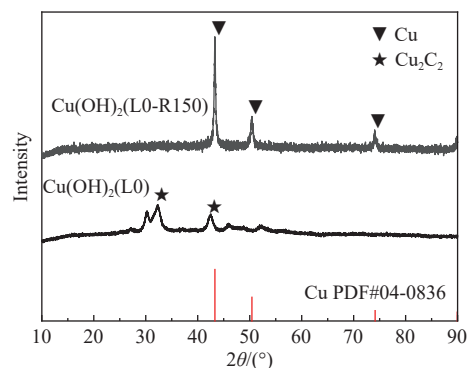


图 1 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 及 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$

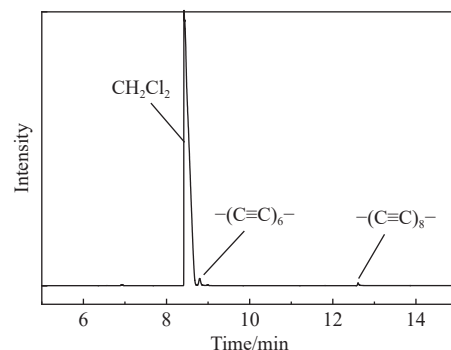


图 2 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 酸解后二氯甲烷萃取液的气相色谱图
Figure 2 Gas chromatograms of dichloromethane extracts obtained after acid hydrolysis of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$

2.1.2 催化剂的透射电镜 (TEM) 表征

催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的 TEM 图像如图 3 所示。由图 3(a) 可观察到 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 呈不规则颗粒状, 颗粒分散于无定形碳层中。由于炔铜和聚炔铜受热会发生分解形成 Cu 和无定形碳^[11-13], 因此, 在催化剂还原过程中, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 前体中存在的炔铜和聚炔铜在被还原的同时, 也会发生分解, 故还原后催化剂表面形成无定形碳。图 3(b) 中可观察到晶面间距为 0.189、0.211 和 0.238 nm 的晶格条纹。其中, 0.189 和 0.211 nm 的晶格条纹分别归属于 Cu(111) 及 Cu(100) 晶面, 而晶面间距为 0.238 nm 的晶格条纹归属于 Cu_xC 相^[5], 说明催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 中存在 Cu_xC 活性相。

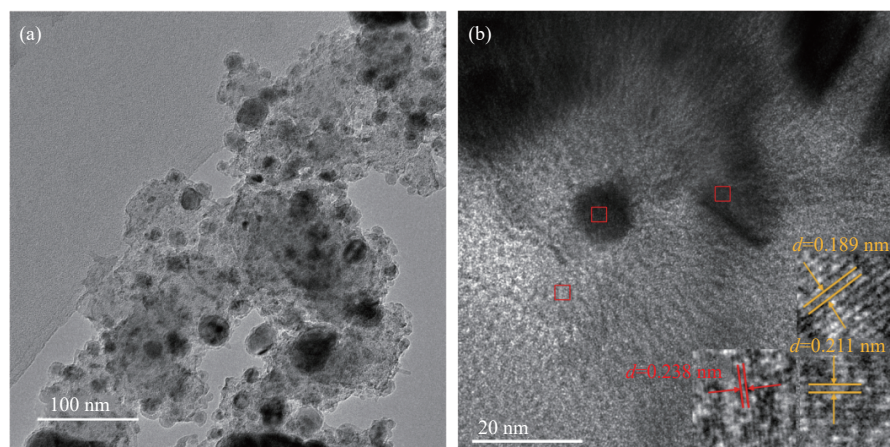


图 3 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的 (a) TEM 和 (b) HRTEM 图像
Figure 3 (a) TEM and (b) HRTEM image of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$

2.1.3 前体和催化剂的 XPS 表征

前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 的 XPS 光谱如图 4 所示。 $\text{Cu } 2p$ 谱图(图 4(a))中, 结合能为 933.0 eV 处观察到归属于 Cu^+/Cu^0 的特征峰^[5], 未观察到归属于 Cu^{2+} 的特征峰。这说明即使使用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为铜源, 前体中的 Cu 物种仍以 Cu^+ 和 Cu^0 的形态存在。这是因为在通入乙炔气体过程中, 溶液中的

Cu^{2+} 被乙炔气体还原为 Cu^+ , Cu^+ 与乙炔反应生成乙炔亚铜^[8]。在 Cu^{2+} 存在和碱性条件下, 乙炔亚铜进行 Glaser 偶联反应得到 $\text{Cu}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Cu}$ ^[14]。在 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 谱图(图 4(b))中, 除位于 932.0 eV 处归属于 Cu^+/Cu^0 的特征峰外, 还观察到位于 932.9 eV 的峰, 与 Cu^+/Cu^0 的特征峰相比, 该峰向高结合能方向偏移, Lu 等^[5] 将其归属为 Cu_xC 的特征峰。

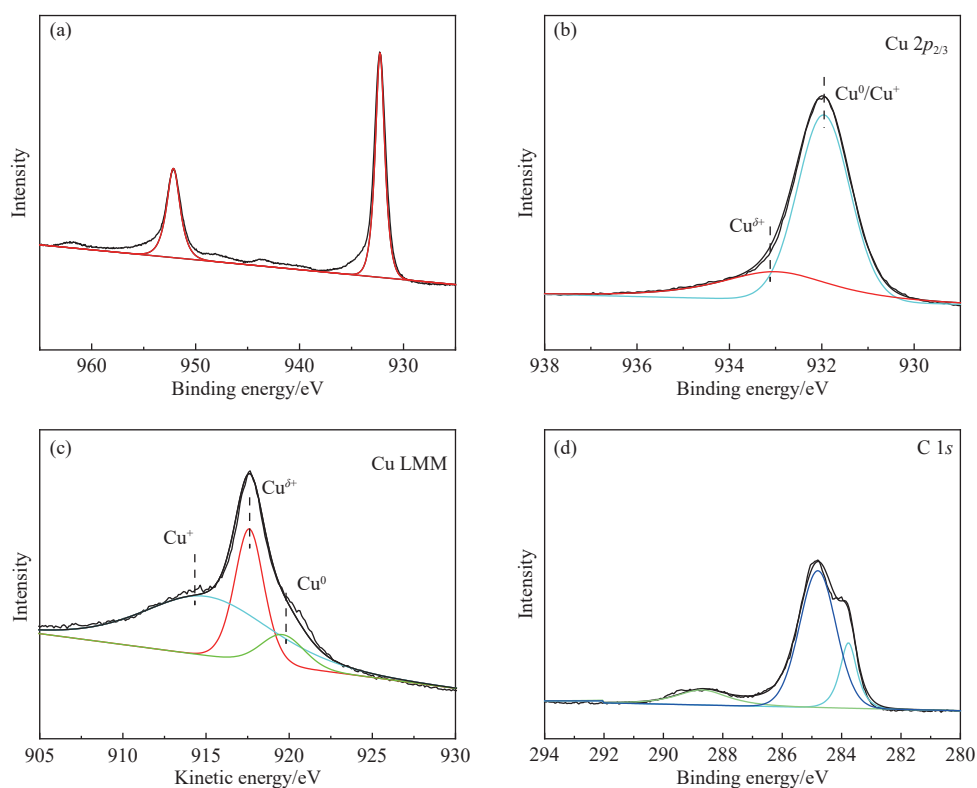


图 4 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 的 (a) $\text{Cu } 2p$ 、(b) $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 、(c) Cu LMM 、(d) $\text{C } 1s$ XPS 谱图
Figure 4 (a) $\text{Cu } 2p$, (b) $\text{Cu } 2p_{3/2}$, (c) Cu LMM , (d) $\text{C } 1s$ XPS spectra of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$

Cu LMM 谱图(图 4(c))中, 915.0 eV 处出现归属于 Cu^+ 的特征峰, 917.6 eV 处出现介于 Cu^+ 和

Cu^0 之间的 $\text{Cu}^{\delta+}$ 峰, 919.6 eV 处出现归属于 Cu^0 的特征峰, 这可能是在液相法合成过程中, 大量乙炔

将少部分 Cu^+ 还原为 Cu^0 。C 1s 谱图(图 4(d))中, 除 284.8 eV 处出现归属于 C-C 键的特征峰外, 283.7 eV 处出现较明显的峰, Cataldo 等^[15] 将其归属于炔铜中 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的 sp 杂化特征峰。285.9 及 288.7 eV 处出现的峰可归属为 C-O 及 C=O 的特征峰, 这可能是前体在测试过程中与空气接触, 生成的部分铜氧化物。

$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 前体经 150 °C 氢气还原后得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的 XPS 光谱如图 5 所示。Cu 2p XPS 谱图(图 5(a))中只观察到归属于 Cu^+/Cu^0 的特征峰, 未观察到归属于 Cu^{2+} 的卫星峰, 说明 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 中的 Cu 均以 Cu^+ 或 Cu^0 价态存在; Cu $2p_{3/2}$ 谱图(图 5(b))中, 结合能 932.4 eV 处的峰归属于 Cu^+/Cu^0 的峰, 而位于 932.9 eV 的峰归属于 $\text{Cu}^{\delta+}$ 。较于 Cu^+/Cu^0 , $\text{Cu}^{\delta+}$ 的 Cu $2p_{3/2}$ 结合能向高

结合能方向偏移 0.5 eV, 造成该偏移的原因是电子从 Cu 到 C 的转移, 归属于 Cu-C 的特征峰。相较于前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 的 XPS 光谱谱图(图 3(b)), 位于 932.9 eV 的 Cu-C 的特征峰强度明显增高, 说明氢气还原后, Cu_xC 的量增加。在 Cu LMM 谱图(图 5(c))中, 919.6 和 914.2 eV 处的峰分别对应于 Cu^0 和 Cu^+ 物种, 而在 917.4 eV 处的峰归属于 $\text{Cu}^{\delta+}$ 物种 ($0 < \delta < 1$), 为碳化铜 (Cu_xC) 的特征峰^[5]。样品中存在的 Cu^+ 可能为测试过程中部分 Cu 被空气氧化形成。C 1s 谱图(图 5(d))中, 284.8 eV 处出现 C-C 键的特征峰, 286.3 eV 为 C-O 特征峰, 可能是样品接触空气, 表面部分氧化造成的。283.5 eV 处出现了归属于碳化物中碳物种的特征峰^[5], 说明 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 中存在碳化铜 (Cu_xC)。

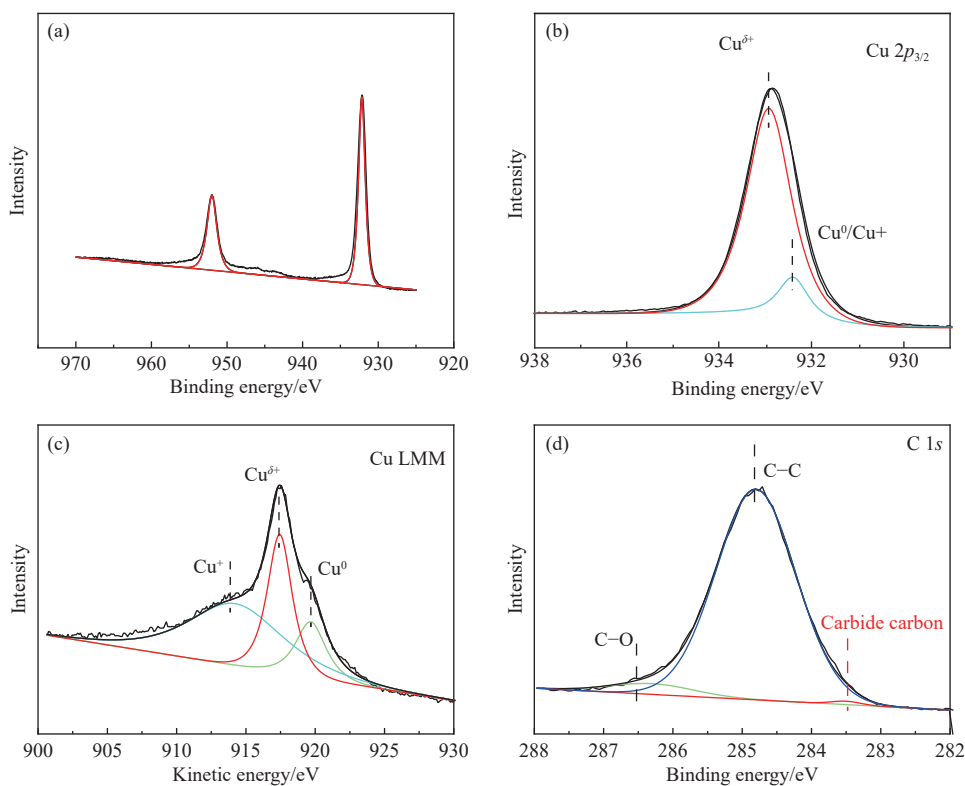


图 5 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的 (a) Cu 2p、(b) Cu $2p_{3/2}$ 、(c) Cu LMM、(d) C 1s XPS 谱图

Figure 5 (a) Cu 2p, (b) Cu $2p_{3/2}$, (c) Cu LMM, (d) C 1s XPS spectra of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$

2.1.4 前体和催化剂的 N_2 物理吸附-脱附

图 6 为前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 和催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的 N_2 吸附-脱附等温曲线。由图 6 可见, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 均为 IV 型 N_2 物理吸附-脱附曲线, 说明前体和催化剂均具有介孔结构。根据图 6 计算的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的比表面积 ($105 \text{ m}^2/\text{g}$) 大于前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 的

($38 \text{ m}^2/\text{g}$)。这是因为前体在氢气还原过程中, 炔铜或聚炔铜同时发生热分解, 故催化剂表面生成了多孔的无定形碳层^[11-13]。

以上表征结果说明, 催化剂前体的合成过程中, NaOH 提供了 Glaser 偶联反应中必须的碱性环境, 而溶液中的 Cu^{2+} , 部分作为氧化剂, 部分被乙炔气体还原为 Cu^+ , Cu^+ 与乙炔反应生成乙炔铜, 乙

炔铜在该条件下进行 Glaser 偶联反应, 生成 $\text{Cu}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Cu}$ 。含有乙炔铜和聚炔铜的前体经氢气还原, 得到含有 $\text{Cu}_x\text{C}-\text{Cu}$ 的催化剂, 外层包覆无定形碳层。

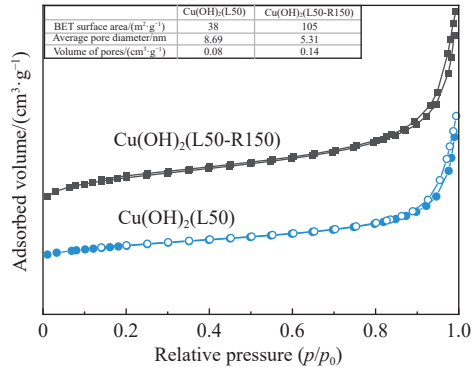


图 6 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的 N_2 吸附-脱附等温曲线

Figure 6 N_2 isothermal adsorption and desorption curves of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ and $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$

2.2 催化剂制备条件优化

采用液相法制备 $\text{Cu}_x\text{C}-\text{Cu}$ 的过程中, 铜盐种类、乙炔气通入时间、 NaOH 浓度、前体合成温度以及氢气的还原温度均会影响催化剂的性能。

2.2.1 铜盐种类

固定前体合成条件 ($\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ 物质的量比 2:1, 前体合成温度 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 通乙炔气 0.5 h), 分别使用等摩尔量的 CuCl_2 、 CuSO_4 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为铜源合成 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 。不同铜源制备的催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 在反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa 条件下催化乙炔选择性加氢反应性能如图 7 所示。

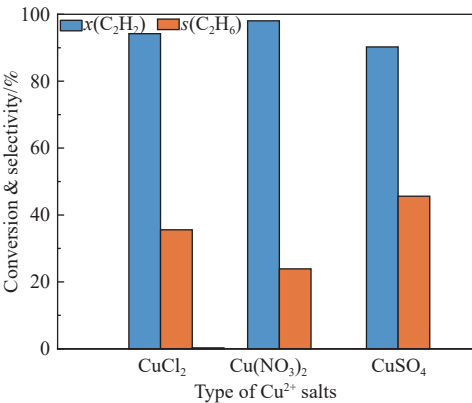


图 7 不同铜盐制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 的乙炔选择性加氢性能 ($100\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa)

Figure 7 Acetylene selective hydrogenation performance of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ prepared with different type of Cu^{2+} salts at $100\text{ }^\circ\text{C}$ and atmospheric pressure

由图 7 可见, 相同反应条件下, 三种铜盐制备的催化剂均具有较高的乙炔转化率。其中, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为铜源制备的催化剂的乙炔转化率最高 (达到 100%), 而乙烷选择性最低 (24.9%), 故选择 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为催化剂前体制备的铜盐。

2.2.2 乙炔气通入时间

将不同乙炔气通入时间的前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0})$ 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行氢气还原, 得到催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 。在反应温度为 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa 条件下进行乙炔选择性加氢反应, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 催化性能如图 8 所示。由图 8 可见, 通乙炔气时间为 0.25 h 制备的催化剂的乙炔转化率达到 91.1%。乙炔气通入时间延长至 1 h, 制备的催化剂的乙炔转化率升高到 97.3%, 乙烷选择性仅为 11.8%。乙炔气通入时间延长至 1.5 h 后, 催化剂性能出现了明显下降, 其乙炔转化率仅为 67.9%。这可能是通乙炔气时间过长, 溶液中大量 Cu^{2+} 被还原为 Cu^+ , 使得作为氧化剂的 Cu^{2+} 量减少, 抑制了生成聚炔铜的 Glaser 偶联反应, 使得聚炔铜的生成量减少^[16], 经氢气还原后催化剂中 Cu_xC 的量降低, 催化剂活性下降。综合考虑乙炔转化率及乙烷选择性, 选择通乙炔气时间 1 h 为最优条件。

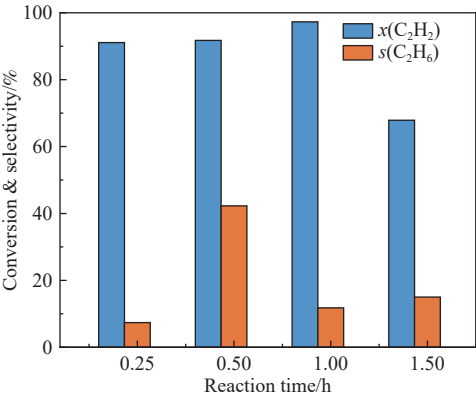


图 8 不同通乙炔气时间合成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 的乙炔选择性加氢性能 ($95\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa)

Figure 8 Acetylene selective hydrogenation performance at $95\text{ }^\circ\text{C}$ of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ prepared under varying reaction time

2.2.3 NaOH 加入量

固定 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 加入量为 2.42 g, 不同 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ 比例制备的催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 在 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 0.1 MPa 反应条件下的催化乙炔选择性加氢性能如图 9 所示。由图 9 可见, $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=2:1$ 时制备的催化剂的乙炔转化率为 97.3%, 乙烷选择性为 11.8%; 当 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4:1$ 和 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=6:1$ 时制备的

催化剂的乙炔转化率分别为 100.0% 及 87.9%, 但乙烷选择性急剧增加, 分别达到 122.8% 和 131.3%; 继续增加 NaOH 至 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=8:1$, 催化剂的乙炔转化率降为 83.3%, 乙烷选择性为 73.6%。

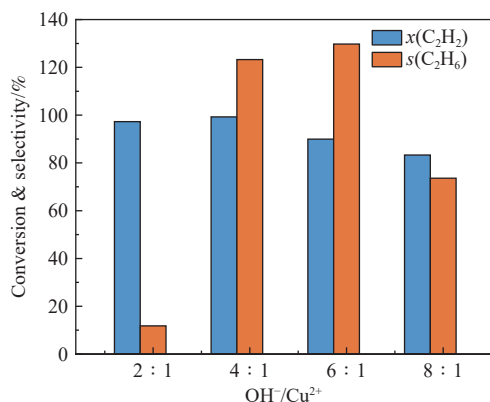


图 9 不同 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ 比例制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ 乙炔选择性氢化性能 (95 °C, 0.1 MPa)

Figure 9 Acetylene selective hydrogenation performance at 95 °C of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L0-R150})$ prepared with different $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}$ ratios

Jover 等^[16] 根据动力学计算结果, 认为溶液碱性增强会减小炔烃去质子过程的反应能垒, 提高反应速率。因此, 推测过量的 NaOH 形成的强碱性条件导致反应速率过快, 形成聚合度较高的聚炔铜, 无法在后续氢气还原过程中生成 Cu_xC 活性相, 导致反应活性下降。由于乙炔选择加氢反应的目的是去除乙炔杂质, 因此, 优先考虑乙炔转化率, 选择 $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4:1$ 为最优合成条件。

2.2.4 前体合成温度

不同前体合成温度制备的催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Lt-R150})$ 的乙炔选择加氢催化性能如图 10 所示。由图 10 可见, 前体合成温度为 0 °C 时制备的催化剂的乙炔转化率在 0.1 MPa、95 °C 的反应条件下达到 100.0%, 乙烷选择性为 123.3%。升高前体合成温度至 50 °C 时, 所制备的催化剂的乙炔转化率达到 100.0%, 乙烷选择性降至 53.1%。继续升高前体合成温度至 75 °C 时, 所制备的催化剂的乙炔转化率下降至 95.3%, 乙烷选择性下降至 30.9%。这可能是因为较高的前体合成温度, 提高了 $\text{Cu}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Cu}$ 的聚合度^[16]。同时, 在较高的合成温度下, 部分 Cu_2C_2 会受热分解^[12], 降低了催化剂中活性相 Cu_xC 的含量。综合考虑乙炔转化率和乙烷选择性, 为减少催化剂的过加氢现象, 选择前体合成温度 50 °C 为最优前体合成条件。

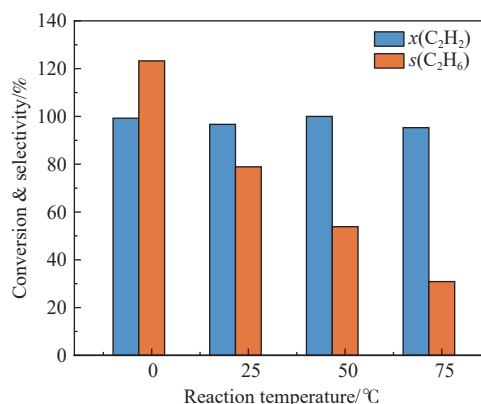


图 10 不同温度合成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Lt-R150})$ 的乙炔选择性氢化性能 (95 °C, 0.1 MPa)

Figure 10 Acetylene selective hydrogenation performance at 95 °C of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{Lt-R150})$ prepared under varying reaction temperature

2.2.5 氢气还原温度

以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为铜源, 在乙炔气通入时间为 1 h, $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4:1$, 温度为 50 °C 条件下制备前体, 前体经不同氢气还原温度 (120–180 °C) 还原, 制备得到的催化剂的催化性能如图 11 所示。由图 11 可见, 120 °C 氢气还原制得的催化剂的乙炔转化率仅为 31.7%。升高氢气还原温度至 150 °C, 催化剂的乙炔转化率增加至 100.0%, 乙烷选择性为 53.1%。进一步提高氢气还原温度至 180 °C, 得到的催化剂的乙炔转化率和乙烷选择性均较低, 分别为 87.9% 和 29.7%。这是因为较低的氢气还原温度使乙炔铜和聚炔铜前体不能充分被还原分解, 活性相 Cu_xC 生成量减少。而过高的氢气还原温度会导致前体在该过程中部分受热分解, 得到单质 Cu 和无定形碳, 同样导致 Cu_xC 的生成量减少。综合考虑, 最优氢气还原温度为 150 °C。

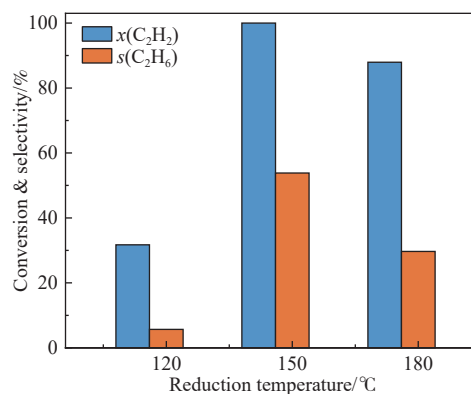


图 11 不同氢气还原温度下制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R7})$ 的乙炔选择性氢化性能 (95 °C, 0.1 MPa)

Figure 11 Acetylene selective hydrogenation performance at 95 °C of $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R7})$ prepared under varying reduction temperature

综上所述, 催化剂的最优制备条件为: 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为铜源, 乙炔气通入时间为 1 h, $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4:1$, 前体合成温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 氢气还原温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.3 催化剂稳定性

0.1 MPa 、 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 反应条件下, $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 催化乙炔选择加氢反应的乙炔转化率和乙烷选择性随反应时间的变化如图 12 所示。

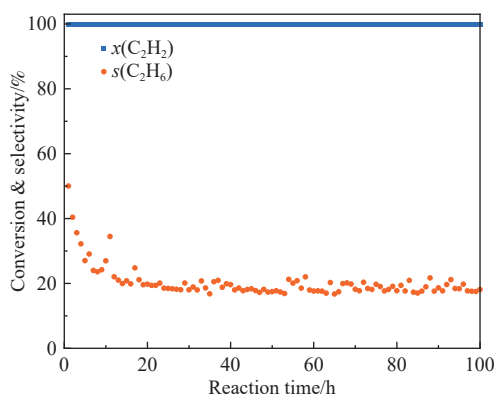


图 12 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 催化乙炔选择性加氢反应的转化率和乙烷选择性随反应时间的变化

Figure 12 Variation of conversion and ethane selectivity with time in selective hydrogenation of acetylene catalyzed by $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$

由图 12 可知, 乙炔转化率在 100 h 内稳定在 100%, 而乙烷选择性在反应开始时较高, 在反应的前 10 h 内, 随反应时间的延长, 乙烷选择性缓慢下降, 当反应时间达到 20 h, 乙烷选择性逐步稳定在 18%。这可能是因为催化剂经氢气还原后, 在催化剂表面会残留一部分活泼氢。原位还原的催化剂在直接通入反应气时, 残留的活泼氢加速了加氢

反应速率。而乙炔选择加氢反应作为强放热过程 ($\Delta H = -174.3\text{ kJ/mol}$)^[4], 在固定床反应器达到设定温度 ($95\text{ }^\circ\text{C}$) 后, 催化剂床层因反应放热形成微热点, 导致局部温度显著高于设定值, 进而引发乙炔过度加氢生成乙烷。在 100 h 的反应过程中, 床层及下游均没有观察到液体 (绿油) 产生。催化剂的良好稳定性可能源于催化剂的多孔碳层, 碳层形成的空间位阻可抑制乙炔齐聚反应^[7]。

3 结论

在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的合成温度下, 向 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中滴加 NaOH 溶液的同时, 通入乙炔气体 1 h, 得到固体催化剂前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$, 前体经 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 氢气还原 3 h 得到含 Cu_2C 铜基乙炔选择加氢催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 。前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 及其盐酸水解产物和催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的表征结果表明, 采用该液相法制备的前体中存在 Cu_2C_2 和 $\text{Cu}-(\text{C}\equiv\text{C})_n-\text{Cu}$ 。前体经氢气还原后, 得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 催化剂中含有 Cu_2C 、 Cu 和无定形碳, 多孔无定形碳的生成使得催化剂 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 的比表面积大于前体 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50})$ 的比表面积。

铜盐种类、 NaOH 加入量、前体合成温度、乙炔气通入时间和氢气还原温度均会影响催化剂的性能。催化剂最优制备条件为以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为铜源, 乙炔气通入时间为 1 h, $\text{OH}^-/\text{Cu}^{2+}=4:1$, 前体合成温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 氢气还原温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。最优条件下制备的 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{L50-R150})$ 在 0.1 MPa 和 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 反应条件下, 乙炔转化率达到 100%, 乙烷选择性为 18%, 在反应 100 h 内催化性能稳定。

参考文献

- [1] GUO Z L, LIU Y F, LIU Y, et al. Promising sic support for Pd catalyst in selective hydrogenation of acetylene to ethylene[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, **442**: 736–741.
- [2] LIU F, XIA Y, XU W, et al. Integration of bimetallic electronic synergy with oxide site isolation improves the selective hydrogenation of acetylene[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, **60**(35): 19324–19330.
- [3] LI B, CUI X, O'NOLAN D, et al. An ideal molecular sieve for acetylene removal from ethylene with record selectivity and productivity[J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(47): 1704210.
- [4] 胡颖, 金立, 毛祖旺, 等. 乙炔选择加氢贵金属催化剂替代研究进展[J]. *石油化工*, 2021, **50**(4): 361–367.
(HU Ying, JIN Li, MAO Zuwang, et al. Research progress on substitution of noble metal catalysts for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Petrochem Technol*, 2021, **50**(4): 361–367.)
- [5] LU C, ZENG A, WANG Y, et al. High-performance catalysts derived from cupric subcarbonate for selective hydrogenation of acetylene in ethylene stream[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2021, **2021**: 997–1004.
- [6] et al. A highly active catalyst derived from CuO particles for selective hydrogenation of acetylene in large excess ethylene[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, 25–33.
- [7] LU C, ZENG A, WANG Y, et al. Copper-based catalysts for selective hydrogenation of acetylene derived from $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [J]. *ACS Omega*, 2021, **6**(4): 3363–3371.
- [8] BRUHM T, ABRAM A, HÄUSLER J, et al. Walter Reppe Revival—Identification and genesis of copper acetylides Cu_2C_2 as active species in ethynylation reactions[J]. *Chem Eur J*, 2021, **27**(68): 16834–16839.

- [9] CATALDO F. Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications[M]. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [10] CATALDO F, COMPAGNINI G, SCANDURRA A, et al. Silver and copper polyynides: A study with HPLC, FT-IR and XPS spectroscopy[J]. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct*, 2008, **16**(2): 126–141.
- [11] OXLEY J, SMITH J, STEINKAMP F, et al. Study on exposing supported copper compounds to acetylene[J]. *J Chem Health Saf*, 2017, **24**(2): 26–33.
- [12] BRAMELD V, CLARK M, SEYFANG A P. Copper acetylides[J]. *J Soc Chem Ind*, 1947, **66**(10): 346–353.
- [13] CATALDO F. Structural relationships between dicopper diacetylide ($\text{Cu-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Cu}$) and dicopper acetylide ($\text{Cu-C}\equiv\text{C-Cu}$)[J]. *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1998, **35**(3): 281–291.
- [14] AKHTAR R, ZAHOOR A F. Transition metal catalyzed Glaser and Glaser-Hay coupling reactions: Scope, classical/green methodologies and synthetic applications[J]. *Synth Commun*, 2020, **50**(22): 3337–3368.
- [15] CATALDO F, CASARI C S. Synthesis, structure and thermal properties of copper and silver polyynides and acetylides[J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2007, **17**(4): 641–651.
- [16] JOVER J, SPUHLER P, ZHAO L, et al. Toward a mechanistic understanding of oxidative homocoupling: The Glaser–Hay reaction[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(12): 4200–4209.

作者简介:



朱对虎(1983), 硕士, 副教授, 主要从事铜基催化剂的设计合成及催化性能评价,
E-mail: 454948133@qq.com。



王伟(1973), 博士, 教授, 主要从事纳米功能材料研究和清洁能源转化和利用,
E-mail: wangwei0928153@163.com。