

过渡金属碳化物的研究进展

朱全力 杨 建 季生福³ 王嘉欣 汪汉卿³

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 过渡金属碳化物作为一种催化新材料显示了其独特的性能,在石油馏份的 HDS、HDN、加氢和脱氢反应、烃的异构化和芳构化、甲烷转化、F2T 合成和电催化等反应中都表现出了优良的催化性能。本文综述了国内外关于钼、钨碳化物的制备方法以及在上述反应中的应用研究进展。

关键词 过渡金属碳化物 TPR HDS HDN

中图分类号: O64313; O61214 文献标识码: A 文章编号: 10052281X(2004) 0320382204

Progress of Transition Metal Carbides in Heterogenous Catalysis

Zhu Quanli Yang Jian Ji Shengfu³ Wang Jiaxin Wang Hanqing³

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract The progress in the study of early transition metal carbides in heterogenous catalysis, especially molybdenum and tungsten carbides is reviewed. The supported molybdenum or tungsten carbides or doped with a second metal shows excellent catalytic activity, especially for the hydrotreatment of petroleum distillates, such as hydrodenitrogenation (HDN), hydrodesulfurization (HDS) and isomerization, which makes them the promising substitutes for commercial catalysts. The preparation of carbide as well as its effects on the catalysis is also reviewed.

Key words transition metal carbides; TPR; HDS; HDN

碳化物是一类具有很高的熔点和硬度、极高的热稳定性和机械稳定性、在室温下几乎耐各种化学腐蚀等特点的物质。此外,它还具有与其母体金属相类似的电、磁性质,正是这些性质使得它们被广泛应用于机械切削、矿物开采、制造抗磨和高温部件以及核反应堆等领域^[1,2]。1961 年前苏联的 Gaziev 等^[3]报告了用碳化物、硼化物和硅化物来催化环己烷脱氢制苯,随后法国的一个研究小组在碳化钨上就进行了 1,1,3,3-甲基环戊烷制二甲苯的工作^[4],而这些反应以前通常都是在贵金属上所进行的。但由于这些文献都是用其母语报道的,因而没有引起广泛的关注。自从 1973 年 Levy 和 Boudart^[5]报道了碳化钨具有类似贵金属的电子结构和催化特性以来,碳化物作为一种催化新材料已引起了人们的极大兴趣,在一系列的反应中已充分展现出了其理论

研究的重要意义及其广阔的应用前景。

一、碳化物的结构与性质

碳化物是由碳和金属所形成的“间充性合金”(interstitial alloy),即体积较小的碳原子占据金属原子堆积层的空隙,形成的往往具有简单的晶体结构。对于碳化钼常出现的为具有六方密堆积结构(hcp)的 $2\text{Mo}_2\text{C}^{[6]}$ 、 $2\text{Mo}_3\text{C}_2^{[7]}$,面心立方结构(fcc)的 $2\text{MoC}_{1-x}^{[7]}$,此外还有一些介稳相^[8];对于碳化钨主要有 hcp 结构的 WC 和 fcc 结构的 $\text{W}_2\text{C}^{[9]}$ 。WC 在低温稳定, W_2C 在高于 1447 K 时稳定,但由于在冷却过程中动力学上的相变阻碍或者间隙氧原子的稳定作用, W_2C 在低温下仍能存在。

理论计算表明碳化物中的成键同时包含金属键、共价键和离子键的成分^[10]。金属键与金属-金属

收稿: 2003 年 3 月, 收修改稿: 2003 年 7 月

³ 通讯联系人 e-mail: whgwt@hotmail.com

的键合有关,共价键源于碳原子的 $2s$ 轨道与金属的 d 轨道的相互作用,而离子键和金属原子与碳原子的相互作用有关。过渡金属碳化物的离子性取决于金属组分的电负性,从 B 到 B 族,电负性增加,碳化物中离子性成分也增加。对于碳化钼(或钨),XPS 等表征结果显示电子是由金属原子向碳原子转移(M^+C^-)^[11],碳原子获得电子就意味着碳化物中碳原子周围的电子密度有所增加。这一结果是与用 APW 理论计算的结果相一致的^[12],但却与简单的原子轨道线性组合(LCAO)的计算结果不相符^[13]。电子从金属原子转移到碳原子就减小了金属原子核外 d 电子的填充程度,但金属与间歇碳原子形成合金时,金属原子间距 $M2M$ 增加,导致 d 带产生收缩, d 带收缩就会使得 d 带的填充程度增大^[14],其费米能级附近的 d 带态密度数字增高且类似于 族金属^[15],尽管有电子从金属原子向外转移。 d 带收缩就会导致金属原子核外电子的局域化,使得在催化过程中不易被化学吸附的分子的重叠轨道所获得,于是就减小了它们的结合能。这就会导致被化学吸附的分子的活化所需要的能量减小。

二、碳化物的制备

1.1 高温制备方法

传统的粉末冶金方法^[16,17]就是采用金属氧化物、或其水合物、或金属粉末作为前驱物和炭粉在高温下(1 500—2 000)碳化。由于高温下的烧结和过量碳粉的使用,表面被一层很厚的炭所覆盖,所以由这种方法制备的碳化物很少有催化活性,故在催化应用上受到了限制。随后改用 CO 作为碳源来碳化^[18,19],虽然可以增大比表面,但烧结和催化剂上的积碳现象仍难以得到明显改善。通过让金属氧化物或金属在高温下气化后再与碳化气反应^[20-23](chemical vapor deposition, CVD),则可以获得较大比面积的碳化物。另外,通过等离子体溅射方法也可以制得纳米级碳化物颗粒^[24]。但是这些过程都需要在高温下进行,所以是一个大量消耗能量的过程。

2.1 TPR 方法

80 年代发展了程序升温方法(temperature programmed reaction, TPR)来制备碳化物或者氮化物^[25-27]。由于对反应温度进行了严格的控制,因此使得在反应过程中催化剂的烧结与合成的速率达到了最佳的平衡,这样得到的样品具有较大的比表面。在这种方法中一般金属的前驱物采用氧化物,还原气体一般采用 20vol %CH₄—80vol %H₂ 的混合气体。

由于在这种方法中,烃的解离对碳化所需要的温度起到决定作用,即易解离的烃需要的碳化温度相对较低。因此,采用较长链的烃可以在较低的温度下进行碳化。随后报道的采用 10vol %乙烷2氢气混合气^[28]或者 5vol %丁烷2氢气混合气^[29]作为还原气进行碳化的情况确实如此。为了抑制催化剂的烧结,特别是水热烧结,在反应中要求气体流速尽可能地大,升温速率不宜太快,一般采用 1 K/min,所以制备的量通常有限(不超过 1g)。尽管这样,TPR 在现阶段还是在实验室中使用最为广泛的碳化物制备方法。

除了上述的制备方法之外,还有用超声波分散来制备纳米碳化物粒子^[30],利用金属前驱物的裂解^[31]和溶液中的反应^[32,33]制备碳化物等等。

3.1 碳化机理

关于 族金属的碳化物形成的机理,根据碳化原料的不同有不同的解释。但通常都认为首先是 MO₃ 被还原到 MO₂,然后再按照不同的途径进行碳化。利用活性炭来碳化时,认为在 MO₂ 的接界处通过碳在 MO₂ 相中的溶解和 O 的扩散来逐步完成碳化^[34]。而采用 CO 来碳化时,则通过 CO 的歧化所产生的碳来进行碳化^[35]。在这一过程中金属以中间产物而参与反应。在用碳氢化合物进行碳化时,由 MO₂ 所形成的低价氧化物或者金属与烃脱氢的产物反应就导致碳化物的形成^[36-38]。而 Delporte 等人^[39]则认为在氧化物被还原时产生氧空位,烃在表面解离脱氢所产生的碳占据氧空位就形成碳氧化物,随着氧原子不断地被碳取代,于是就形成了碳化物。

在氧化物碳化的过程中,通常会有一个表面重构的过程^[39],并且随着碳不断地向体相渗透和氧不断地向外扩散,就会导致碳化过程中颗粒不断碎裂。这就会导致表面的缺陷增加,而通常这些表面缺陷就是催化剂的活性中心。因此,一方面随碳化程度的增加,样品表面活性位的密度增加;另一方面,样品的比表面也会增加^[38]。从这两方面来说对于催化都是有利的。在形成间充性合金的时候,由于会导致 d 带的收缩, d 带填充程度增加^[14,15],而 d 轨道对于活化底物是至关重要的^[40]。因此,碳化程度对于反应的影响正如 Choi 等^[41]所称,“越高的碳化程度越具有类似贵金属的行为”。

无论采用什么样的碳化途径,由于碳化过程中积碳的形成,所以在样品表面存在积碳是难免的。而由于碳化物极易与氧反应,氧的出现又是无处不

在以及碳化过程中要完全除掉氧的困难^[7,42],因此,要得到纯的、按化学计量比的碳化物的表面是一件相当困难的事情。但碳化物有些反应中所表现出的一些独特的催化性能也许正是得益于表面被氧修饰的结果^[43]。

三、碳化物的催化性能

碳化物在一系列的反应中都表现出了很优异的催化性能,这些反应包括石油馏份的加氢处理^[44-46],烃的异构化^[47,48],碳氧化物的加氢以及 F2T 合成反应^[49,50],燃料电池中的电极反应^[51],甲烷的转化^[52,53],烷烃脱氢芳构化^[54]等,在碳化物所催化的这些反应中表现出了可以与贵金属相比拟的催化活性,有些甚至超过了贵金属。

自从 Schlatter 等^[44]报道了过渡金属碳化物对喹啉的加氢脱氮 (HDN) 具有很好的催化活性以来,有关碳化物对于石油馏份的加氢精制 (包括 HDS、HDN 和 HDO 等) 都显示出了很优异的催化性能。Aegerter 等人的研究成果^[45]表明,对于氧化铝担载 10wt %Mo 的催化剂,在 693 K,碳化钼催化剂是硫化钼催化剂对噻吩脱硫活性的 1.5 倍。Schlatter 等人的研究成果^[44]是碳化钼具有与商用 NiMoPAl₂O₃ 或 CoMoPAl₂O₃ 硫化态催化剂相当的活性。而 Sajkowski 和 Oyama 等人的结果^[46]更是表明氧化铝担载的碳化钼的加氢脱硫 (HDS) 活性是商用 Ni₂Mo₂SPAl₂O₃ 体系的 2 倍。Sajkowsky 等^[46]还发现,碳化钼对于煤衍生油的加氢脱氮明显高于商业硫化态 NiMoSPAl₂O₃ 的活性。Ramanathan 和 Oyama 等^[55]研究了具有中等比表面的 2 B 金属碳化物的 HDN 活性,发现这些碳化物不仅具有比商用硫化物高的活性,而且还具有很好的抗硫的特性。对于碳化物的进一步研究发现,碳化物在石油馏份的加氢处理中所表现出的优异性能:一是得益于其高的机械强度;二是在碳化物表面具有高的活性位密度^[45]。对于碳化物中引入第二种金属的影响,Xiao 等人的结果^[28]表明,担载的 CoMo 双金属碳化物几乎可以完全脱除吡啶,同时也表明 Co 可以促进碳化;而碳化程度越高,碳化物越具有类似贵金属的催化行为^[55]。Oyama 等人的结果^[56]也表明在碳化钼中添加 Nb 可以明显提高 HDS 和 HDN 活性。Nb 的添加,不仅增加了催化剂表面的活性位密度,还因为其电子相互作用而改变了活性位的本征活性。Dhandapant 等^[57]的结果表明,同时 HDS、HDO (加氢脱氧) 和 HDY (加氢),碳化

钼要优于担载的铂催化剂,特别是在有硫存在的情况下。其结果还表明,这一高的活性与在反应过程中形成了碳硫化物有关。

在烃的异构化反应中,用氧修饰的碳化物表现出了较高的活性和选择性^[43]。氧的这种修饰作用被认为是提供了异构化所必需的表面酸位,起到了双功能催化剂的作用。但是,在不同温度下用氧处理之后活性有所不同,这可能说明了表面碳氧化物相的不同其活性也是不同的。碳化物对于烃、特别是甲烷的脱氢芳构化也是相当有效的^[54,58,59]。碳化物相被认为对于芳构化具有重要作用,其活性相就包括碳化物相。碳化钨作为电催化剂不仅表现出了较高的活性^[51,60],而且还表现出了比较宽的电极电位。碳化钨可望用于燃料电池的电极材料,以代替贵金属。此外,碳化物在合成氨^[61]与 CO₂ 的加氢^[62]反应中也表现出了相当高的催化活性。

由于氧化物相是一种比碳化物相更稳定的相,特别是在高温的情况下。因此,若在高温又有氧物种的存在下,碳化物则会表现出其不稳定性。如在甲烷的部分氧化、甲烷的水蒸汽重整和 CO₂ 重整^[52]中都很快出现了失活,压力越低失活越快。失活的主要原因就是在反应过程中转化为氧化物以及转化为氧化物之后所产生的挥发。通过改变条件或是对催化剂进行一些修饰有可能抑制这种失活:如在加压的条件下进行甲烷的部分氧化^[52];或者在较高合成气浓度的条件下碳化物催化剂还是很稳定的^[63];我们也发现在进料中 CH₄/O₂ 稍高于 2 的情况下也可以在一定程度上抑制这种失活。当碳化物担载在氧化钨上之后,进行甲烷的 CO₂ 重整不仅活性高,且也很稳定^[64]。我们也发现,当碳化物用少量镍或者钴修饰之后,可以明显改善催化剂在甲烷部分氧化制合成气中的稳定性。这些金属的修饰不仅在反应过程中抑制了碳化物向氧化物的转变,还提高了活性位的本征活性。

四、展 望

鉴于碳化物具有一些宝贵的物理性质,并且在很多反应中还表现出了很优异的催化性能,特别是对于石油馏份的加氢精制,不仅对除去馏份中有害的 S 和 N 等杂元素有高的活性,而且对烃还有相当高的异构化活性。这样不仅可以起到清洁燃料油的作用,同时还可以提高燃料油的品质——辛烷值,这无疑是石油炼制行业所极其希望的。然而,要把碳

化物的这些可贵的性质应用于工业生产中,还有很多工作要做,其中最关键的就是如何能大规模地生产这些高表面的碳化物催化剂。

参考文献

- [1] Oyama S T. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides (ed. Oyama S). Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1996. 1
- [2] Luthin J, Linsmeier C H. J. Nuclear Materials, 2001, 290P293: 121—125
- [3] Gaziev G A, et al. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1961, 140: 863
- [4] Muller J M, Gault F G. Bull. Soc. Chim. France, 1970, 2: 416
- [5] Levy R B, Boudart M. Science, 1973, 181: 547—549
- [6] Lee J S, Oyama S T, Boudart M. J. Catal., 1987, 106: 125—133
- [7] Oshikawa K, Nagai M, Oni S. J. Phys. Chem. B, 2001, 105: 9124—9131
- [8] Lu J, Hugosson H, Eriksson O, et al. Thin Solid Films, 2000, 370: 203—212
- [9] Iglesia E, Ribeiro F H, Boudart M, et al. Catal. Today, 1992, 15: 307—337
- [10] Chen G. Chem. Rev., 1996, 96: 1477—1498
- [11] Ramqvist L. J. Appl. Phys., 1971, 42: 2113—2127
- [12] Ern V, Switendick A C. Phys. Rev. A, 1965, 137: 1927—1936
- [13] Lye R, Logothsis E M. Phys. Rev. A, 1966, 147: 622—635
- [14] Siegel R. Semiconductors and Insulators, 1979, 5: 47
- [15] Heine V. Phys. Rev. A, 1967, 153: 673
- [16] Schwartzkopf P, Kieffer R. Refractory Hard Metals. New York: Macmillan, 1953
- [17] Levy R B. Advanced Materials in Catalysis (eds. Burton J J, Gar2ten R L). New York: Academic Press, 1977
- [18] Ross P N, Stonehart P. J. Catal., 1977, 48: 42—59
- [19] Saito M, Anderson R B. J. Catal., 1980, 63: 438
- [20] Leclercq L, Imura K, Yoshida S, et al. Preparation of Catalysts (eds. Delmon B, Grange P, Jacobs P A, et al.). Amsterdam: Elsevier, 1978. 627
- [21] O'Brien R J, Xu L, Bi X X, et al. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides (ed. Oyama S T). Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1996. 362
- [22] Ledoux M J, Phan2Huu C. Catal. Today, 1992, 15: 263—284
- [23] Ledoux M J, Hantzer S, Phan2Huu C, et al. J. Catal., 1988, 114: 176—185
- [24] Ronsheim P, Mazza A, Christensen A N. Plasma Chem. Plasma Process, 1981, 1: 135
- [25] Oyama S T. Ph D Dissertation, Stanford University. Stanford, CA, 1981
- [26] Volpe L, Boudart M. J. Solid State Chem., 1985, 59: 332—347
- [27] Volpe L, Boudart M. J. Solid State Chem., 1985, 59: 348—356
- [28] Xiao T C, York A P E, Al2Megren H, et al. J. Catal., 2001, 202: 100—109
- [29] Xiao T C, York A P E, Williams V C, et al. Chem. Mater., 2000, 12: 3896—3905
- [30] Li S, Lee J S, Hyeon T, et al. Appl. Catal. A, 1999, 184: 1—9
- [31] Graudon J M, Leclercq L, Leclercq G, et al. J. Mater. Sci., 1993, 28: 2449—2454
- [32] Zeng D, Hampden2Smith M. Chem. Mater., 1993, 5: 681
- [33] Zeng D, Hampden2Smith M. Chem. Mater., 1992, 4: 968—970
- [34] Chaudhury S, Mukerjee S K, Vaidya V N, et al. J. Alloys Comp., 1997, 261: 105—113
- [35] Lemaitre J, Vidick B, Delmon B. J. Catal., 1986, 99: 415—427
- [36] Leclercq G, Kamal M, Graudon J M, et al. J. Catal., 1996, 158: 142—169
- [37] Davidson C F, Alexander G B, Wadsworth M F, et al. Metallurg. Trans. B, 1978, 9B: 553—557
- [38] Hanif A, Xiao T, York A P E, et al. Chem. Mater., 2002, 14: 1009—1015
- [39] Delporte P, Mcunier F, Phan2Huu C. Catal. Today, 1995, 23: 251—267
- [40] Zhou T, Liu A, Mo Y, et al. J. Phys. Chem. A, 2000, 104: 4505—4513
- [41] Choi J S, Bugli G, Dj ega2Mariadassou G. J. Catal., 2000, 193: 238—247
- [42] Bouchy C, Phan2Huu C, Heinrich B, Chaumont C, et al. J. Catal., 2000, 190: 92—103
- [43] Liu N, Rykov S A, Chen J G. Surf. Sci., 2001, 487: 107—117
- [44] Schlatter J C, Oyama S T, Metcalfe J E, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27: 1648—1653
- [45] Aegerter P A, Quigley W W C, Simpson G J, et al. J. Catal., 1996, 164: 109—121
- [46] Sajkowski D J, Oyama S T. Appl. Catal. A, 1996, 134: 339—349
- [47] Gallo P D, Meunier F, Phan2Huu C, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36: 4 166—4 175
- [48] Hemming F, Wehrer P, Katrib A, et al. J. Mol. Catal. A, 1997, 124: 39—56
- [49] Nagai M, Kurakami T, Oni S. Catal. Today, 1998, 45: 235—239
- [50] Ranhotra G S, Bell A T, Reimer J A. J. Catal., 1987, 108: 40—49
- [51] Hwu H H, Chen J G. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 2029—2039
- [52] Claridge J B, York A P E, Brungs A J, et al. J. Catal., 1998, 180: 85—100
- [53] Sehested J, Jacobsen C J H, Rokni S, et al. J. Catal., 2001, 201: 206—212
- [54] Yuan S D, Bee S, Hamid D, et al. J. Mol. Catal. A, 2002, 184: 257—266
- [55] Ramanathan S, Oyama S T. J. Phys. Chem., 1995, 99: 16 365
- [56] Yu C C, Ramanathan S, Dhandapani B, Chen J G, Oyama S T. J. Phys. Chem. B, 1997, 101: 512—518
- [57] Dhandapani B, St Clair T, Oyama S T. Appl. Catal. A, 1998, 168: 219—228
- [58] Yang J, Deng F, Zhang M J, et al. J. Mol. Catal. A, 2003, 202: 239—246
- [59] Bouchy C, Schmidt I, Anderson J R, et al. J. Mol. Catal. A, 2000, 163: 283—296
- [60] Liu N, Kourtakis K, Figueroa J C, et al. J. Catal., 2003, 215: 254—263
- [61] Kojima R, Aika K. Appl. Catal. A, 2001, 219: 141—147
- [62] Nagai M, Kurakami T, Oni S. Catal. Today, 1998, 45: 235—239
- [63] Sehested J, Jacobsen C J H, Rokni S, et al. J. Catal., 2001, 201: 206—212
- [64] Naito S, Tsuji M, Miyao, T. Catal. Today, 2002, 77: 161—165