

负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂的结构及苯加氢性能

宋 华¹, 唐 龙¹, 武显春²

(1. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 德克萨斯农工大学化学工程学院, 德克萨斯州 77843, 美国)

摘要:采用化学还原法制备了镍质量分数为7%、镍硼摩尔比为1:3.4的负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂, 并对催化剂进行了表征。结果表明 NiB 以非晶态的形式负载在 γ -Al₂O₃ 载体上; Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂的晶化温度应在 240~440℃; 最佳活化温度在 200~260℃。在反应压力 0.5 MPa、氢苯比 4、空速 1.0 h⁻¹ 的条件下, 反应温度高于 160℃ 时, 苯加氢制环己烷产率均为 100%。

关键词:非晶态 Ni-B/ γ -Al₂O₃; 结构表征; 苯; 环己烷; 加氢

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)01-0054-03

Catalytic oxidation of ethylbenzene to acetophenone over Keggin structure molybdovanadophosphoric heteropoly compounds

SONG Hua¹, TANG Long¹, WU Xian-chun²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;

2. Department of Chemical Engineering, Texas A&M University, Texas 77843, USA)

Abstract: A supported Ni-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalyst with 1:3.4 of the molar ratio of aluminium to boron and 7% of nickel mass fraction are prepared by chemical reduction and then characterized. The results show that: ① NiB are supported on the γ -Al₂O₃ in the form of amorphous, ② and the best crystallization and activation temperatures of Ni-B/ γ -Al₂O₃ amorphous alloy catalysts are within the range of 240-440℃ and 200-260℃, respectively. Under reaction conditions of 0.5 MPa, ratio of hydrogen to benzene of 4, space velocity of 1.0 h⁻¹, and the reaction temperature higher than 160℃, the yield of benzene hydrogenated to cyclohexane can be 100%.

Key words: amorphous Ni-B/ γ -Al₂O₃; structural characterization; benzene; cyclohexane; hydrogenation

非晶态合金催化剂首先于 1980 年被报道^[1], 因其具有晶态合金无法比拟的优良特性吸引了国内外众多催化研究者的关注。对负载型非晶态合金催化剂的制备、化学及结构修饰、催化性能、催化剂的失活及抗硫性能的研究已有很多报道^[2]。化学猝冷法制备的 Ni-B 非晶态合金^[3]的比表面积较小, 化学还原法制备出的 Ni-B 非晶态合金超细微粒^[4-6]具有较大的比表面积, 但成本高, 热稳定性较差, 且与产物分离困难。将 Ni-B 负载到载体上^[7], 可以制备得到热稳定性高、比表面积大的非晶态合金。笔者采用化学沉积负载法制备了负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂, 并对催化剂的结构、组成以及比表面积等进行了表征分析。确定了催化剂的晶化温度、活化温度, 考察了 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 苯加氢

制环己烷反应工艺条件。

1 实验部分

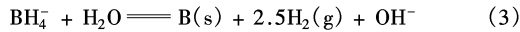
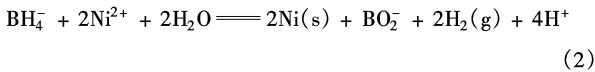
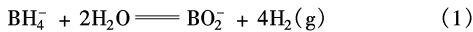
1.1 催化剂的制备

分别称取一定量的一水铝石、丝光沸石及田菁粉, 并按 20:4:1 的比例进行混合, 经过充分研磨后, 挤条成型, 室温阴干 24 h, 110℃ 下烘干 6.5 h, 在 540℃ 下焙烧 4 h 制得催化剂载体。在搅拌下, 用 188.15 g/L 的硝酸镍溶液浸渍催化剂载体 3~4 h, 取出催化剂, 在室温阴干 24 h, 制得催化剂前体 Ni²⁺/Al₂O₃。在 100℃ 下, 将催化剂前体 Ni²⁺/Al₂O₃ 烘干 4.0 h 后, 加入 KBH₄ 的水溶液 30.1 g/L 进行反应, 催化剂前体逐渐变黑, 同时放出大量气体, 过程包括以下反应^[8]:

收稿日期: 2009-10-17

基金项目: 海外学人项目资助(07-06D-01-04-03-02)

作者简介: 宋华(1963-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为工业催化和绿色氧化等, 0459-6503167, songhua@dqpi.edu.cn。



在负载型非晶态合金催化剂的制备中,上述3个反应的速度除与金属离子及反应条件有关外,还与载体的性质有密切的关系,这使催化剂的制备规律变得相当复杂。例如,载体 γ -Al₂O₃ 的酸性有助于反应(3)但阻碍反应(2),因而使非晶态合金中 B 的含量增大。另外,载体的孔结构会对传质过程产生影响。

待无气体放出时,停止搅拌,过滤、洗涤,制得镍质量分数为 7%、镍硼摩尔比为 1:3.4 的黑色 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 合金,保存在无水乙醇中备用。

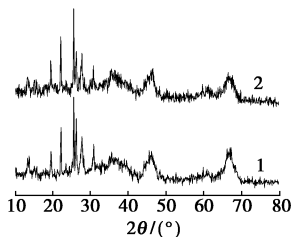
1.2 催化剂的表征及活性评价

催化剂的比表面积(BET法)在 ChemBET3000 化学吸附仪(美国康塔公司)上进行测定。差热分析(TG-DTA)采用 DuPont 2100 型热分析仪(美国 Perkin Elmer 公司)。XRD 表征采用 D/max-2200PC 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学)。ICP 分析采用 IRISIn-trePid 型等离子体发射光谱仪(美国 ThermoElemental 公司)。采用日本用电子株式会社数字化扫描电镜(JSM-6360LA)对得到的催化剂样品作形貌分析。

催化剂的活性评价采用高压微反-色谱联合装置,原料为苯和正己烷(摩尔比为 1:4)。催化剂在 220℃ 下,用 H₂ 活化 0.5 h 后,进行苯加氢反应,产物用气相色谱分析。苯加氢反应机理参见文献[9]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构及比表面积



1—载体;2—Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂

图1 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 X 射线衍射图

图1是负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂与载体的 XRD 图,负载 Ni、B 前后,XRD 图中峰的位置基本没有变化,不同点是载体在 $2\theta = 45^\circ$ 附近为尖锐峰,而 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金在 $2\theta = 45^\circ$ 附近出现的是对应的长程无序结构的宽弥散峰,这是

Ni 系非晶态合金的特征衍射峰,表明 NiB 以非晶态的形式负载在载体上。

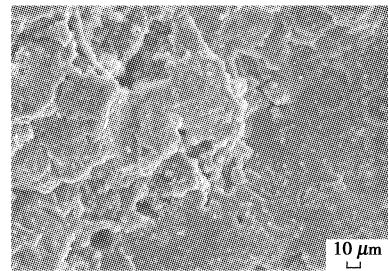


图2 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 SEM 照片

图2为负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态催化剂 SEM 照片,催化剂的表面为无规则的棉絮状,这是因为负载非晶态合金后,粒径在 10~50 nm 的催化剂活性颗粒在载体上有效分散的结果,这是镍基非晶态催化剂的典型特征之一^[10]。负载后非晶态合金催化剂的活性颗粒在载体上有效的分散,提高了催化剂的比表面积和催化活性,同时通过和载体之间的相互作用,使其结构更加稳定。

220℃ 下活化的负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂的比表面积为 235.45 m²/g,而载体的比表面积为 254.58 m²/g。随着 Ni 和 B 活性组分的浸入,比表面积有所下降,因为反应形成的非晶态合金微粒占据了载体孔道,并有可能发生了堆积。

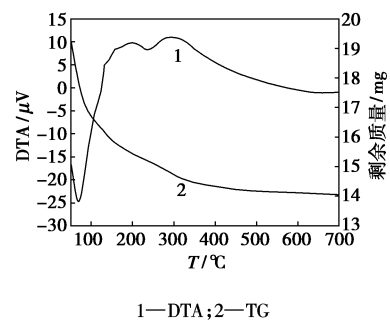


图3 催化剂的 TG-DTA 图

图3为负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂的 TG-DTA 曲线。TG 曲线和 DTA 曲线在 50℃ 之前出现剧烈波动,为催化剂表面的无水乙醇蒸发;DTA 曲线在 100℃ 时出现热峰,表现为吸热效应,为催化剂脱出表面吸附水,当温度超过 260℃ 后,在 DTA 曲线上出现缓慢持续的放热峰,峰高出现在 302℃,最后止于 440℃,这时在 TG 曲线上失重为 99%,根据催化剂组成,这一放热峰应为 NiB 非晶态合金结晶放热峰,因此可以确定非晶态合金催化剂的晶化温度应在 240~440℃。

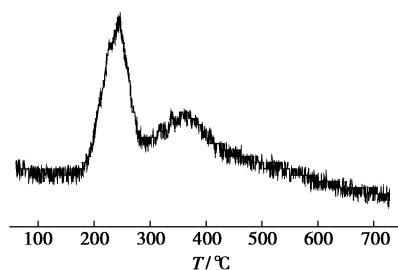


图 4 非晶态合金的 TPR 谱图

图 4 为负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂的 TPR 谱图。所制备的非晶态合金催化剂在 180~280℃ 和 300~410℃ 2 个温度范围出现 2 个还原峰,对应于 NiO 的还原,说明该催化剂分别在 180~280℃ 和 300~410℃ 2 个温度范围内进行活化。当催化剂在 2 个温度附近活化时,一般在较低的还原温度下进行活化可以得到较高的催化活性。所以初步确定催化剂的最佳活化温度在 200~260℃。

2.2 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 苯加氢制环己烷反应工艺条件的研究

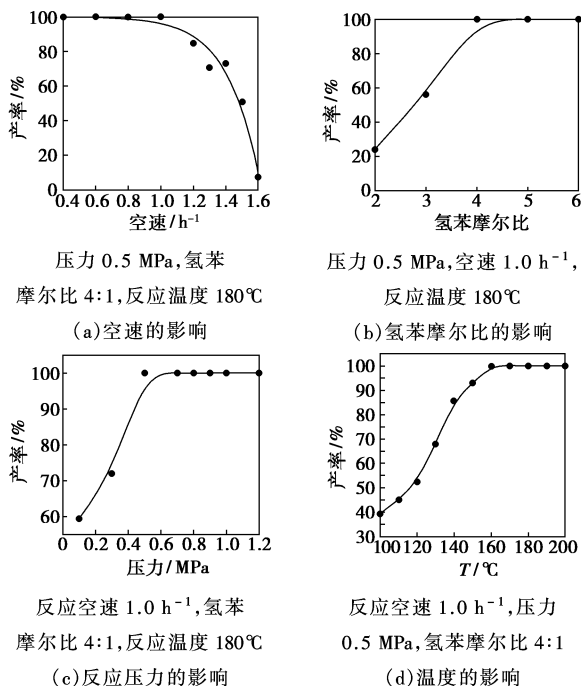


图 5 工艺条件的影响

图 5 显示了工艺条件的影响。图 5(a)显示当空速低于 1.0 h⁻¹,环己烷产率为 100%;增大空速环己烷产率则下降。这是因为空速越大,原料与催化剂接触的时间越短,反应越不充分的原因。

图 5(b)可以看出,当氢苯摩尔比为 4:1 时,环己烷产率已达到 100%。增加氢苯摩尔比,反应平衡向正反应方向进行,有利于加氢反应进行。但从

经济角度考虑,在满足加氢要求的前提下,应尽可能选择较低的氢苯摩尔比。

从图 5(c)可得出,提高反应压力有利于苯加氢反应,这是因为苯加氢生成环己烷的反应是反应分子数减少的反应。因此在条件允许的情况下,应尽可能选择在较高的反应压力条件下操作,以保证溶剂油有效地达到苯加氢制环己烷。

图 5(d)可以看出,当反应温度低于 160℃ 时,随反应温度的升高,环己烷产率迅速增大;当反应温度高于 160℃,环己烷产率均达到 100%。

3 结语

采用化学还原法制备了镍含量为 7%、镍硼摩尔比为 1:3.4 的负载型 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂,并对催化剂进行了表征。XRD 分析结果表明 NiB 以非晶态的形式负载在载体上;Ni-B/ γ -Al₂O₃ 非晶态合金催化剂的晶化温度应在 240~440℃;最佳活化温度在 200~260℃。工艺条件优化实验结果表明,苯加氢制环己烷反应的最佳工艺条件为反应压力 0.5 MPa、氢苯摩尔比 4:1、空速 1.0 h⁻¹的条件下,反应温度高于 160℃,此时环己烷产率可达到 100%。

参考文献

- [1] Smith G V, Brower W E Jr, Matyjaszczyk M S, *et al.* Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis [C]//Seiyama T, Tanabe K. Tokyo. Amsterdam: Elsevier Press, 1981:355.
- [2] Weijiang Wang, Qiao Minghua, *et al.* Study on the deactivation of amorphous NiB/SiO₂ catalyst during the selectivity hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene[J]. Applied Catalysis A: General, 1998, 168:151.
- [3] 赖君玲.非晶态合金催化剂的研究进展[J].辽宁化工,2003,32(5):201-203.
- [4] 沈俭一,李智渝,陈懿.Ni-B 超细非晶合金的化学制备、反应机理及性质研究[J].无机化学学报,1995,11(1):1.
- [5] 杨军,柴亮,邓景发,等.非晶态合金作催化材料的研究:IV.超细非晶态 Ni-B 催化剂的制备及催化性能研究[J].化学学报,1994,52(1):53.
- [6] Deng J F, Yang J, Sheng S S, *et al.* The study of ultrafine Ni-B and Ni-P amorphous alloy powders as catalysts[J]. J Catal, 1994, 150(2):434.
- [7] China Petrochemical Corp, Research Institute of Petroleum Processing. Amorphous alloy catalyst containing boron, its preparation and use: US, 6051528[P]. 2000-06-03.
- [8] 郭贻诚,王震西.非晶态物理学[M].北京:科学出版社,1984.
- [9] Singh U K, Vannice M A. Kinetic and thermodynamic analysis of liquid 2 phase benzene hydrogenation[J]. AIChE J, 1999, 45(5):1059-1071.
- [10] Yamashita H, Yoshikawa M, Funabiki T, *et al.* Catalysis by Amorphous Metal Alloy[J]. J Chem Soc: Faraday Trans I, 1986, 82(6):1771. ■