

镍基催化剂催化双环戊二烯加氢反应的研究

夏贾贾¹, 罗国华², 徐新², 王衍力¹

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院化工系, 北京 102617)

摘要:采用固载化骨架镍催化剂对双环戊二烯(DCPD)固定床连续催化加氢合成四氢双环戊二烯进行了研究。考察了温度、压力、氢油比和空速对 DCPD 加氢反应的影响, 结果表明: 固载化骨架镍催化剂对 DCPD 液相加氢合成桥式四氢双环戊二烯(endo-THDCPD)具有良好的催化作用。DCPD 液相加氢反应过程与反应温度、压力、氢油体积比及空速有关, 在反应温度为 40℃, 压力为 2.5 MPa, 氢油体积比为 200, 空速为 2 h⁻¹ 条件下, 对催化剂进行了 500 h 长周期运转, DCPD 的转化率达到 95% 以上; 然后对催化剂进行了再生实验研究和 XRD、SEM 及 BET 表征, 结果表明: 催化剂活性、稳定性和再生性能良好。

关键词: DCPD; 固定床反应器; 催化剂; 加氢工艺; 催化加氢

中图分类号: TQ231.22

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0106-05

Hydrogenation of dicyclopentadiene catalyzed by Nickel catalyst

XIA Jia-jia¹, LUO Guo-hua², XU Xin², WANG Yan-li¹

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The supported Raney Ni is used to hydrogenate DCPD in fix-bed reactor. The influences of temperature, pressure, ratio of hydrogen and oil and space velocity on the hydrogenation of DCPD are studied. The results show that the supported Raney nickel catalyst has effective catalytic activity for liquid-phase hydrogenation of DCPD to yield endo-tetrahydrodicyclopentadiene(endo-THDCPD). The conversion of DCPD is greatly influenced by reaction temperature, reaction pressure, volume ratio of H₂ to oil and liquid volumetric space velocity. Conversion of DCPD during whole evaluation process (500 hours) can reach over 95% in the following conditions: 2 MPa of the reaction pressure, 140℃ of reaction temperature, 2 h⁻¹ of liquid volumetric space velocity and 200:1 of V(H₂)/V(oil). XRD, SEM and BET are used to characterize the catalyst which is regenerated in certain conditions. As a result, the catalyst exhibits favorable properties of stability, regeneration and catalytic performance.

Key words: cyclopentadiene; fixed bed; catalyst; hydrogenation process; catalytic hydrogenation

石油加工副产物 C₅ 馏分的主要组分双环戊二烯(DCPD)是环戊二烯二聚体, 双环戊二烯(DCPD)是一种具有独特结构和高反应性能的化合物, 早期主要应用于农药、橡胶、不饱和树脂等方面, 近年来趋向于开发新型高分子材料及精细化工产品。其中较为引人注目的方向是通过 DCPD 加氢制得一种性能优良具有三环结构的三环癸烷-桥式四氢双环戊二烯(简称 endo-TCD)的固体高密度燃料 endo-THDCPD^[1], 也可以异构化生成挂式四氢双环戊二烯(exo-THDCPD)或金刚烷^[2-3], exo-THDCPD 是一种性能优良的液体高密度燃料, 是目前用量最大、用途最广、综合性能较好的高密度烃燃料, 是现代新型高超音速飞行器的理想燃料^[4-5]。

专家预言 21 世纪将出现一门新的分支学

科——金刚烷化学^[6-7]。目前国外对 DCPD 加氢技术的研究多限于间歇过程, 为了避免 DCPD 分解, 需采用两步加氢, 所用的催化剂多为贵金属或合金催化剂^[8-10], 但这些催化剂均有制备复杂、价格昂贵、活性或选择性较差等缺点。镍基催化剂是一种在石油化工、精细化工领域广泛使用的工业催化剂, 在双环戊二烯加氢过程中使用这种催化剂, 通过改变加氢工艺条件, 可使加氢反应在保持高转化率的同时, 还获得了较好的选择性。虽然骨架镍催化剂是目前唯一工业化的 DCPD 加氢催化剂, 但该催化剂易粉化流失, 强度较差, 使用寿命较短, 不易再生使用^[11], 所以, 笔者对传统的骨架镍进行了改进, 形成了固载化骨架镍催化剂, 考察了氧化铝负载骨架镍催化剂对 DCPD 液相加氢反应的催化性能及

收稿日期: 2013-07-16

基金项目: 北京市教育委员会科技成果转化和产业化项目(PXM2013-014222-000029)

作者简介: 夏贾贾(1989-), 女, 硕士生, xiajjia@bupt.edu.cn; 罗国华(1966-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为多相催化, 通讯联系人, luoguohua@bupt.edu.cn。

其影响因素。

1 实验部分

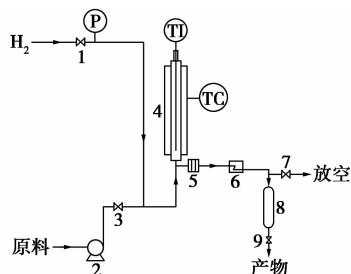
1.1 试剂

双环戊二烯,质量分数 $\geq 99\%$,扬州美亚化工厂生产的工业级双环戊二烯(其中 DCPD 质量分数为 92%)经过理论板为 25 层、 $\Phi 25$ mm 的填料精馏塔提纯;DCPD 原料采用加氢产物为稀释剂;氢气,工业级,质量分数 $\geq 99.5\%$ 。

自制固载化骨架镍催化剂:镍质量分数为 25%,钼质量分数为 0.8%,载体为 Al_2O_3 ,BET 法测得该催化剂的比表面积为 $96.73 \text{ cm}^2/\text{g}$,孔容为 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

1.2 催化剂的评价方法

反应液体原料经过微量计量泵计量,氢气采用气体质量流量计计量,经预混器预混并预热后进入固定床反应器,反应管为内径 10 mm、长 300 mm 的不锈钢管,2.5 mL 催化剂装填在反应器的恒温段,采用同轴热电偶测量床层温度,反应产物经过冷却后进入高分罐,尾气经背压阀放空,对产物定时取样并采用 GC-MS 及 GC-FID 进行定性定量分析,评价装置流程如图 1 所示。



1,3,7,9—阀;2—进料泵;4—反应器;5—质量流量计;
6—冷凝器;8—气液分离罐

图 1 DCPD 加氢评价装置流程

采用 Agilent 科技有限公司生产的 Agilent 6890N/5973N 型 GC-MS 联用仪定性分析加氢产物。采用岛津生产的 GC-2010 气相色谱仪定量分析产物组成,FID 检测器,AC-10 毛细管色谱柱($50 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$),检测器温度为 230°C ,进样器温度为 220°C ,色谱升温程序如下:柱初温为 80°C ,终温为 180°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

DCPD 的转化率(X)和 DHDCPD/THDCPD 的值(C)分别为:

$$X = [(w_0 - w)/w_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$C = w_{\text{DHDCPD}}/w_{\text{THDCPD}} \quad (2)$$

式中, w_0 为反应原料中 DCPD 的质量分数,% ; w 为反应产物中 DCPD 的质量分数,% ; w_{DHDCPD} 为反应产物中 DHDCPD 的质量分数,% ; w_{THDCPD} 为反应产物中 THDCPD 的质量分数,% ;DHDCPD 为 DCPD 加氢的中间产物;THDCPD 为 DCPD 加氢的最终产物。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X 射线衍射分析

催化剂的 XRD 结构分析采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪进行检测,CuK α ,工作电压为 36 kV,工作电流为 20 mA,扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 程序升温还原(H_2 -TPR)

H_2 -TPR 测试在 Micrometric Auto Chem 2910 型程序升温仪上进行,样品质量为 0.1 g,体积分数 5% H_2/N_2 为还原气体,气体流量为 30 mL/min,升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$,热导池(TCD)检测。

1.3.3 SEM 分析

催化剂表面微观形貌在日本电子(JEOL)公司生产的 JSM-5410LV 扫描电镜上进行观测,电子加速电压为 35 kV。

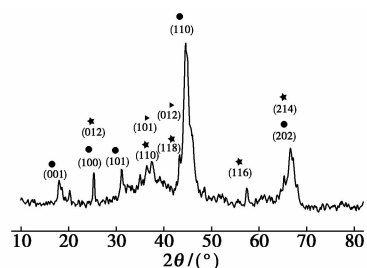
1.3.4 比表面积测定(BET)

催化剂的比表面积及孔结构分析采用 BET 方法在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2010 型吸附测试仪上进行,样品质量约为 0.2 g,测试前样品在 150°C 真空条件下处理 1 h,然后将温度升到 200°C ,抽真空脱气处理 3 h,在液 N_2 冷阱中进行低温 N_2 吸附和脱附实验。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的晶相结构

对固载化骨架镍催化剂的晶相结构进行 XRD 表征,其结果如图 2 所示。



●— Al_3Ni_2 ; *— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ◀— AlNi ; ▶— NiO

图 2 固载化骨架镍催化剂的 XRD 谱图

由图 2 可以看出,固载化催化剂的 XRD 谱图出现明显的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 AlNi 及 Al_3Ni_2 晶相特征衍射峰,他们是生成活性 Ni 的原料相,因为活性组分 Ni 的

衍射峰比较弥散,被其他峰所掩盖,所以 XRD 图中并未检测到 Ni,但 TPR 谱图中 120℃ 左右的吸氢峰显示了活性 Ni 的存在,进一步说明采用骨架镍引入载体表面制备的催化剂有一定的活性,且活性组分镍均匀地分布在催化剂负载氧化物体系中。均匀分散的镍能够更多地增加反应活性位,促进加氢反应活性的提高^[12]。

2.2 催化剂的预还原

固载化骨架镍催化剂中的活性组分镍一部分以弥散的镍形式存在,一部分以氧化镍的形式存在,使用前需用氢气还原。催化剂的 TPR 谱图如图 3 所示。

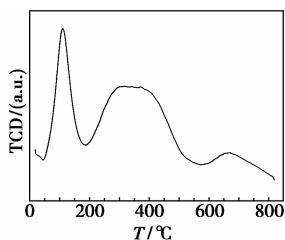


图 3 固载化骨架镍催化剂的 TPR 谱图

由图 3 可见,催化剂出现了 2 个低温还原峰,其中,120℃ 左右的低温还原峰为骨架镍特有的吸氢峰,资料表明^[13-14],200~500℃ 宽化的还原耗氢峰是由负载的镍高于分散阈值时,NiO 聚集于催化剂载体表面形成的。归属于与载体具有强相互作用的处于四面体与六面体空穴的分散态镍的还原耗氢^[15],说明载体表面存在着 2 种形态的氧化镍且他们能在低于 500℃ 下被还原,所以催化剂使用前需要在 400~500℃ 进行适度活化。

2.3 反应条件考察

双环戊二烯在催化剂存在下于一定温度和压力下加氢得四氢双环戊二烯的原理如下^[16]:

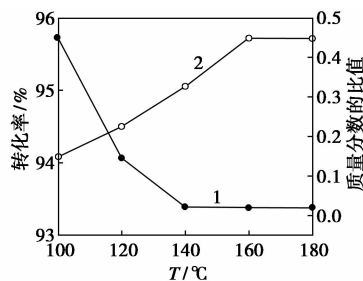


其中,二氢双环戊二烯为中间产物。同时,对双环戊二烯加氢反应条件进行了考察。

2.3.1 温度对加氢反应的影响

温度是加氢反应中比较敏感的因素,文献[17-18]中报道,在加氢反应过程中,DCPD 具有在 170℃ 热分解的性质,因此使反应温度受到一定的限制。温度过低,催化剂无活性或活性太低;温度过高会导致最终产物中环戊烯、环戊烷等副产物增多。在反应压力为 2 MPa,空速为 2.5 h⁻¹,氢油体积比

为 240,稀释比为 3:1 的条件下,温度对 DCPD 加氢反应的影响如图 4 所示。



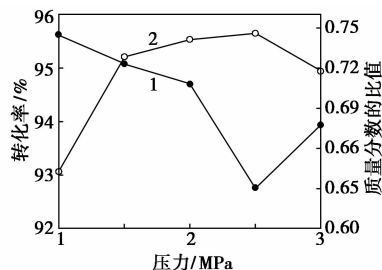
1— $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$;2—DCPD 的转化率

图 4 温度对 DCPD 加氢反应的影响

由图 4 可以看出,温度升高 DCPD 的转化率和 $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$ 分别呈现增加和下降的趋势,最后趋于平稳。由于加氢反应是放热反应,提高温度能加快反应的进行,但温度过高,造成催化剂超温,加快催化剂表面的积炭且引起副反应,因此,加氢温度在 140℃ 最佳。

2.3.2 压力对加氢反应的影响

加氢反应是分子数减小的反应,增加压力有利于反应平衡向加氢产物方向移动并可提高反应速度,有利于原料向催化剂表面的扩散并抑制积炭的沉积。对于 DCPD 加氢体系而言,氢压 > 3.0 MPa 时会导致 DCPD 裂解的加剧及副产物增多^[19]。在反应温度为 120℃,空速为 2.5 h⁻¹,氢油体积比为 240,稀释比为 3:1 的条件下,压力对 DCPD 加氢反应的影响如图 5 所示。



1— $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$;2—DCPD 的转化率

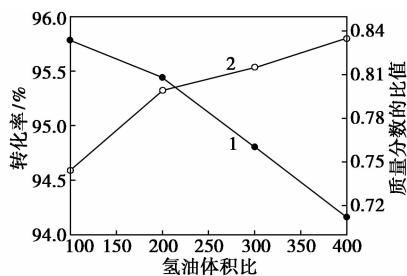
图 5 压力对 DCPD 加氢反应的影响

由图 5 可知,压力对 DCPD 转化率和 $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$ 有显著影响,反应压力增大,DCPD 的转化率先增加后又降低,THDCPD 的生成速度加快,但变化幅度逐渐减小,因为压力较低时,催化剂表面氢气的吸附量较少,催化剂的活性较低且原料和催化剂的接触面积比较少,接触时间短,使得 DCPD 的转化率也相应的较低,且主要生成了 DHDCPD。当操作压力增大时,DCPD 的转化率变

高,由于 DCPD 加氢反应控制在液相中进行,压力增加使氢气在液相中的溶解度加大,因而使加氢反应更容易进行,加氢效果明显变好,所以 DCPD 加氢的压力选定 2.5 MPa 为宜。

2.3.3 氢油体积比对加氢反应的影响

在加氢反应过程中,氢油体积比能够强化传质传热过程,改善催化剂床层的温度分布。在反应温度为 120℃,反应压力为 2 MPa,空速为 2.5 h⁻¹,稀释比为 3:1 的条件下,氢油体积比对 DCPD 加氢反应的影响如图 6 所示。



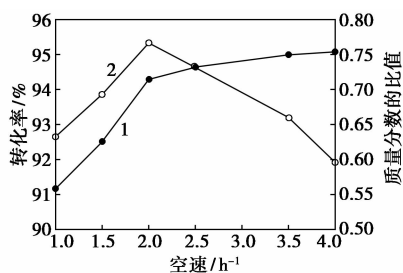
1— $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$; 2—DCPD 的转化率

图 6 氢油体积比对 DCPD 加氢反应的影响

由图 6 可知,随着氢气量的加大,DCPD 的转化率不断增加, $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$ 的比值不断下降,说明反应进行的更彻底,氢气的大量存在一定程度上抑制了催化剂上的副反应,可以起到保护催化剂的作用,但氢气量过大,增加了氢耗量和设备投资,故选用能达到加氢效果的最小值 200 为宜。

2.3.4 空速对加氢反应的影响

对于连续反应过程而言,催化剂的生产能力往往用单位时间内通过催化剂床层的物料体积与催化剂装填体积之比即体积空速作为衡量标准。在反应温度为 120℃,压力为 2 MPa,氢油体积比 240,稀释比 3:1 条件下,空速对 DCPD 加氢反应的影响如图 7 所示。



1— $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$; 2—DCPD 的转化率

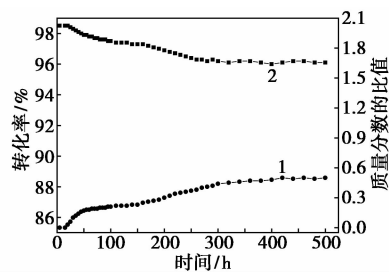
图 7 空速对 DCPD 加氢反应的影响

从图 7 可看出,随着空速的增加,DCPD 的转化率呈现先变大后减小的趋势,但空速继续加大,加氢

产品略带有淡黄色且 $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$ 的比值变化不明显;这是因为空速升高,反应物在催化剂床层的停留时间缩短,加氢深度不够;但空速过低,单位时间内的进料量减少,影响装置负荷,考虑以上因素,DCPD 加氢的适宜的空速为 2 h⁻¹。

2.4 催化剂的稳定性考察

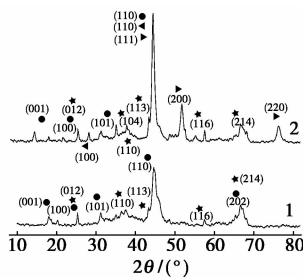
DCPD 加氢的适宜工艺条件为:温度为 140℃,压力为 2.5 MPa,空速为 2.0 h⁻¹, $V(\text{氢}):V(\text{油})$ 为 200,在该条件下对催化剂进行了 500 h 长周期运转,结果如图 8 所示。



1— $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$; 2—DCPD 的转化率

图 8 固载化骨架镍催化剂催化 DCPD 加氢反应结果

由图 8 可以看出,经过 500 h 的运转,催化剂活性并没有明显的下降,DCPD 的转化率和 $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$ 的比值逐渐趋于平稳,对新鲜的固载化骨架镍催化剂和使用 500 h 后的催化剂进行 XRD 表征,结果如图 9 所示。



●—Al₃Ni₂; ★—α-Al₂O₃; ◀—AlNi; ▶—Ni
1—新鲜催化剂; 2—使用 500 h 后的催化剂

图 9 新鲜催化剂与使用 500 h 后催化剂的 XRD 谱图

虽然 Al₃Ni₂ 是 Ni-Al 合金中最重的结合形态^[20],是主要的活性相,但 NiAl 也是生成活性 Ni 的原料相^[21],由图 9 可见,使用 500 h 后催化剂的活性相由富铝相 Al₃Ni₂ 转化为仍具有一定活性的贫铝相 AlNi,且活性组分镍的晶相被检测出来,说明催化剂运转 500 h 后仍具有一定的活性。

2 种催化剂的 BET 表征结果如表 1 所示。

表 1 催化剂的物化性质对比

项目	新鲜催化剂	运转 500 h 催化剂
比表面积/($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	96.7331	94.0413
孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.2062	0.1983
孔径/nm	8.7487	8.5932

运转 500 h 后催化剂的分散度有所减小,比表面积、孔径和孔容与新鲜催化剂相比差别不大,这与表 1 中催化剂的比表面积和孔结构表征相一致。表明固载化骨架镍催化剂物化性能稳定。为了考察催化剂的重复使用性,将催化剂在 450°C 下按一定升温速率进行再生实验,并对再生后的催化剂进行了评价,结果如图 10 所示。

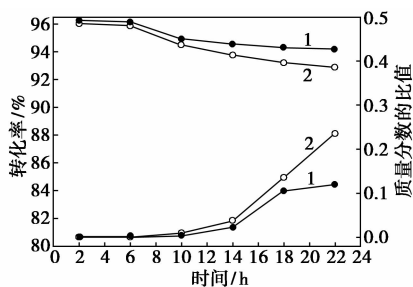
1—新鲜催化剂;2— 450°C 再生

图 10 新鲜催化剂与再生催化剂的实验结果

由图 10 可以看出,再生后 DCPD 的转化率和 $w(\text{DHDCPD})/w(\text{THDCPD})$ 的比值并没有出现大幅度的改变,说明此次再生对催化剂的活性恢复良好,可基本达到新鲜催化剂的水平。也说明固载化骨架镍加氢催化剂不仅加氢活性较好,而且还具有很好的再生性和稳定性。

3 结论

(1) 采用将骨架镍负载到载体上的方法制备得到固载化的骨架镍催化剂,其中 XRD、TPR、SEM 及 BET 结果表明,该催化剂产生了还原性能不同的多种镍原子活性位,金属镍与载体的相互作用较强,并在其表面呈极细分散状态。

(2) 通过试验得出 DCPD 加氢的最适宜工艺条件为:温度为 140°C ,压力为 2.5 MPa,空速为 2.0 h^{-1} , $V(\text{氢}):V(\text{油})$ 为 200,在该条件下,DCPD 的转化率达到 95% 以上。

(3) 固载化的骨架镍催化剂经 500 h 寿命考察表明,该催化剂具有活性高和稳定性好的特征,且对于失活的催化剂在一定温度下焙烧,可以使其活性

得到恢复。

参考文献

- [1] Kurisaki K. Production method of dicyclopentadiene from C_5 fraction of hydrocarbon pyrolysis [J]. Chem Econ Eng Rev, 1976, 8 (10): 19.
- [2] 张香文,苗谦,邹吉军,等. 分子筛催化 endo-THDCPD 异构制备 exo-THDCPD [J]. 化工学报, 2007, 58 (12): 3059-3063.
- [3] Xing E, Zhang X, Wang L, et al. Greener synthesis route for jet propellant-10: The utilization of zeolites to replace AlCl_3 [J]. Green Chemistry, 2007, 9: 589-593.
- [4] 张香文,米镇涛,李家玲. 巡航导弹用高密度烃燃料 [J]. 火炸药学报, 1999, 22 (4): 41-45.
- [5] 邢恩惠,米镇涛,张香文. 用作新型高密度燃料的高张力笼状烃的研究进展 [J]. 火炸药学报, 2004, 27 (2): 13-16.
- [6] 郭建维,米镇涛. 由环戊二烯连续加氢制环戊烯的方法 [J]. 化工新型材料, 1996, (1): 12.
- [7] Kautz i T, Mas am i H. Process for depolymerizing dicyclopentadiene [J]. Chem E con Eng Rev, 1985, 17 (10): 23.
- [8] 米镇涛,杨军,李德庆. 双环戊二烯连续催化加氢的研究 [J]. 化学通报石油化工, 1997, 7 (4): 41-43.
- [9] 钱延龙,廖世健. 均相催化进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 464-486.
- [10] 杨军,郭建维,米镇涛,等. 双环戊二烯连续催化加氢 [J]. 石油化工, 1998, 27 (7): 475-478.
- [11] 郭建维,崔英德,米镇涛,等. 双环戊二烯催化加氢技术进展 [J]. 石油化工, 2001, 30 (3): 117-119.
- [12] 关媛,魏科年,林西平,等. 负载型 $\text{NiO}-\text{MoO}_3/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 超细镍金属催化剂加氢性能的研究 [J]. 天然气化工, 2011, 36 (1): 25-28.
- [13] 张黎峰,林俊藩,陈鼓. 氧化镍与 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体间的相互作用 [J]. 无机化学学报, 1991, 7 (1): 122-127.
- [14] 王小勇,江德恩,赵璧英,等. NiO 及其前身态在 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上分散容量的研究 [A]. 第九届全国催化学术会议论文集, 北京, 1998, 35-36.
- [15] 张玉红,许苓,盛世善,等. 溶胶-凝胶法制备甲烷部分氧化制合成气用催化剂 [J]. 催化学报, 1998, 11 (19): 550.
- [16] Mizui Kinya, Takeda Masami, Iwata Tadao. Hydrogenation resin and modified hydrocarbon resin product: US, 4533700 [P]. 1985-08-06.
- [17] Rycz Kows Ki J, React K. Hydrogenation methods [J]. Inet Catal Lett, 1989, 40 (2): 189.
- [18] Richard V, Norton Dublin, Steven C Howe Columbus. Production of high energy fuel: US, 4270014 [P]. 1981.
- [19] 米镇涛,杨军. 双环戊二烯加氢研究进展 [J]. 化工新型材料, 1995, 23 (9): 20-25.
- [20] 王文兴. 工业催化剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1978: 48-51.
- [21] 江志东,陈瑞芳,王金渠. 雷尼镍催化剂 [J]. 化学工业与工程, 1997, 14 (2): 23-31. ■