

气相苯加氢低 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂性能评价*

龙永福 范真祥 李银奎

(国防科技大学材料工程与应用化学系 长沙 410073)

唐代华 李义成 龚 健

(湖南师范大学化学系 长沙 410081)

摘 要 通过对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体进行化学改性处理,把 Ni 的含量降低(在 5% 以内)制得气相苯加氢低 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂。考察反应条件对其催化活性影响,并对催化剂的活性稳定性、耐热性、抗毒物能力进行评价。结果表明:该催化剂的性能良好。

关键词 苯, 加氢, Ni/ Al_2O_3 催化剂

分类号 TQ 630

Measurement on the Function of Low Modified Nickel-Loaded Al_2O_3 Catalyst for Vapor Phase Hydrogenation of Benzene

Long Yongfu Fan Zhenxiang Li Yinkui

(Department of Material Engineering and Applied Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Tang Daihua Li Yicheng Gong Jian

(Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha, 410081)

Abstract A modified low nickel 5% wt supported Al_2O_3 catalyst was prepared for vapor phase hydrogenation of benzene. The catalytic activity was affected by the reaction condition. The catalytic active stability, thermal stability and toxic endurance were all measured. The result showed that it was a good function catalyst.

Key Words benzene, hydrogenation, Ni/ Al_2O_3 catalyst

苯加氢制环己烷有气相催化法和液相催化法。目前,除个别厂家采用液相加氢外,其余厂家均采用气相加氢工艺。对于气相加氢工艺仍采用传统的 Ni/ Al_2O_3 催化剂^[1,2],它有较好的活性和很好的选择性,但由于这类催化剂中的 Ni 含量一般高达 15 ~ 50% (生产应

* 1996 年 8 月 25 日收稿

用的常为 40% 左右), 因此 Ni 的分散度极差, 致使其热稳定性差、耐毒物能力差等^[3]。而苯加氢制环己烷是强烈的放热反应, 当热量不能很快传输出去就容易使反应出现飞温现象, 操作上很难控制, 催化剂层“热点”温度过高。因此生产部门迫切希望改善这类催化剂的性能。

国内外不少学者曾试图降低其 Ni 的含量和改进制备方法, 以改善其分散度。但很快发现, 当 Ni 的含量减少, 催化剂活性明显下降, 当下降小于 5% 时, 则变得基本无催化活性。这主要是由于 Ni 与载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的强烈相互作用生成尖晶石结构的 NiAl_2O_4 ^[4,5], 使 Ni 很难还原。本文通过对载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行化学改性处理制得低 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂, 并对其性能进行评价, 得到理想的结果。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将工业 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体研细至 40~60 目, 573K 下焙烧 3h; 用含 P、Mo 杂多酸改性液浸渍一定时间, 在 383~393K 下干燥, 然后在 823K 下焙烧; 再用适量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液浸渍 24h, 并在 383~393K 下干燥 2h, 最后在 723K 下焙烧 4h, 即成 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂。

1.2 催化剂性能评价

本工作是在自行组装的加压微反-色谱联用装置上进行^[6], 每次称取催化剂 0.3000g, 预先在 H_2 气流中还原, 在选定的条件下进行评价。

1.3 催化剂抗毒物能力考察

在原料苯中加入 200ppm 的 CS_2 , 采用“原位”中毒法对自制低 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂与进口催化剂进行毒化实验。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对催化剂活性的影响

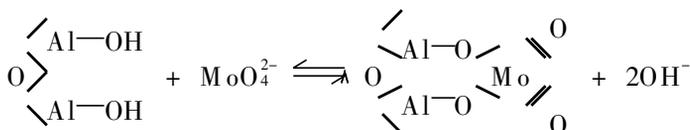
将自制催化剂 LG-3 (Ni 为 5%) 与进口 (Ni 为 14.9%)、国产 (Ni 为 39.5%) 的镍催化剂做对比实验, 结果见表 1。

表 1 温度对不同催化剂活性的影响

温 度 (K)	393	413	433	453	473
LG-3	40.00	84.43	97.14	95.42	93.14
国产	34.37	50.85	94.71	88.30	74.64
进口	39.78	74.59	100	97.33	76.90

注: 压力 200k Pa, 氢苯摩尔比为 4, 重量空速 5h^{-1}

从表中看出, 自制催化剂的温度适应范围较宽, 其反应活性受高温的影响比国产的和进口的要小, 而低温度下的活性要高。其原因是 LG-3 催化剂是用含 P、Mo 杂多酸改性液处理制得, Mo 通过离子交换可与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体结合从而改性载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面性质,



抑制了 NiAl_2O_4 的生成,同时 Ni 还与 Mo 作用生成 NiMoO_4 , 催化剂还原之前 Ni 主要以 NiO 、 NiMoO_4 形式存在,从而改善了 Ni 的分散度使催化剂保持较高的催化活性。因此可以预料,在合理调节其他条件下,自制催化剂的反应温度在 433K 基础上可以降低,这无疑在生产上是十分有利的。

在实验条件下考察压力对催化剂活性的影响,结果见表 2。

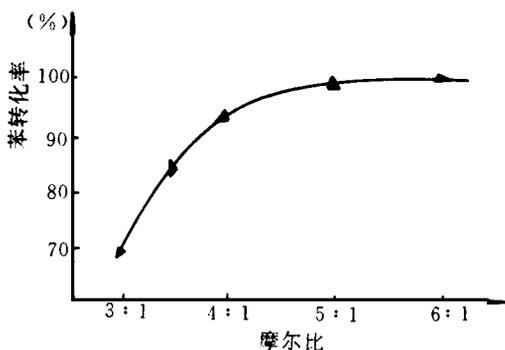
表 2 压力对 Ni 量为 5% 催化剂活性的影响

压力(kPa)	100	150	200	250	300
苯的转化率(%)	90.40	92.66	96.14	100	100

注: 温度 433K , 氢苯摩尔比为 4, 重量空速 5h^{-1}

从表 2 看到,当液体苯空速 5h^{-1} , 反应温度为 433K , 操作压力 250kPa 时,苯的转化率可达 100% 。若改变其他反应条件,反应系统的压力还能降低。如将氢苯摩尔比改为 5 时,反应系统中压力为 200kPa ,苯的转化率即达 100% 。目前苯加氢制环己烷的生产工艺中,其体系压力一般为 800kPa 左右,因此本催化剂可在较低的压力下使用,这同样是有好处的。

在压力 200kPa 、重量空速 5h^{-1} 、温度 433K 条件下考察氢苯摩尔比对催化活性的影响,结果见附图(自制低 Ni /改性 Al_2O_3 催化剂 Ni 量为 5%)。



附图 氢苯摩尔比对催化剂活性的影响

从化学计量上看氢苯摩尔比等于 3,但实际上反应时,必须增加氢苯摩尔比才有利苯的转化速度增加,但 H_2 气的耗量太大对生产不利。

2.2 催化剂活性稳定性及重复性考察

在给定实验条件下,测定不同镍含量催化剂的活性随时间的变化,结果见表 3。

表 3 不同镍含量催化剂活性随时间的变化

反应时间(h)	5	10	20	30	40
5%	96.14	95.80	95.60	95.05	94.80
4%	94.54	94.21	93.81	93.41	93.15
3%	93.36	92.85	92.32	91.55	91.46

注: 压力 200kPa , 温度 433K , 氢苯摩尔比 4, 空速 5h^{-1}

表 3 结果表明低 Ni/ 改性 Al₂O₃ 催化剂连续操作 40h 后, 活性变化很小, 说明其活性的稳定性良好。另外, 将同一催化剂多次使用, 反复还原与每次试验称取新鲜样品相比, 其催化活性有良好的重现性, 结果见表 4。

表 4 不同催化剂活性与还原次数关系

还原次数	1	2	3	4
5%	94.14	93.51	93.07	92.00
4%	93.18	92.21	91.05	91.02
3%	90.98	90.05	89.05	87.30
5%*	94.00	93.40	93.00	92.50

注: 压力 200k Pa, 温度 433K, 氢苯摩尔比 3.5, 空速 5h⁻¹。

* 半月后重新测定结果。

2.3 催化剂耐热性考察

3 种催化剂先在反应温度 433K 下测定苯的转化率, 然后升温至 873K。在 H₂ 气保护下停 1h, 再降温到 433K, 考察催化剂活性复原情况, 结果见表 5。

表 5 3 种催化剂耐热比较

催化剂	升温前苯转化率	温度变化	升温后苯转化率
LG-3	94.14	433 ~ 873	94.00
国产	84.00	433 ~ 873	74.50
进口	96.00	433 ~ 873	94.20

注: 压力 200k Pa, 温度 433K, 氢苯摩尔比 3.5, 空速 5h⁻¹

从表 5 看到低 Ni/ 改性 Al₂O₃ 催化剂在温度突变前后的反应活性基本不变, 但国产催化剂的活性下降很大, 进口镍催化剂活性亦下降。原因是自制的催化剂 LG-3(Ni:5%) 的镍的分散度得到改善, 在高温下不易烧结继续保持较高活性。由此看到低 Ni/ 改性 Al₂O₃ 催化剂有较好的耐热性和热稳定性。

2.4 催化剂抗毒物能力考察

在原料苯中加入 200ppm 的 CS₂, 采用‘原位’中毒法, 对自制(Ni 为 5%) 催化剂与进口催化剂进行毒化实验, 结果见表 6。

表 6 反应时间与催化活性的关系

反应时间(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
自制(Ni 为 5%) 催化剂	100	100	100	100	98.00	85.40	79.80	70.00	52.80
进口(Ni 为 14.9%) 催化剂	100	100	96.91	88.10	82.70	78.40	68.70	62.90	46.90

注: 催化活性用苯的转化率表示

从表 6 看到, 在相同时间(通过毒物量相同) 情况下, 自制催化剂与进口催化剂的活性相差较大。例如反应 8h 后, 苯的转化率分别为 52.8% 和 46.9%。可以推测, 当两种催化剂的活性降至零时, 前者的抗毒能力要大于后者, 其主要原因是自制低 Ni/ 改性催化剂中

Ni 的分散度得到改善, 减少生成 NiS 的可能性。

3 结论

用含 P、Mo 杂多酸改性液处理载体 γ -Al₂O₃, 使 Ni 附载量在 5% 以内, 制得一种催化活性较高的低 Ni/ 改性 Al₂O₃ 催化剂, 它的最佳反应条件, 压力 200 ~ 300kPa, 反应温度 433K 左右, 氢苯摩尔比 4 ~ 5。因该催化剂的活性组分 Ni 分散度得到改善, 致使它的催化活性稳定性及耐热性优于国产镍催化剂, 它的抗毒能力大于进口镍催化剂, 这对改进苯加氢制环己烷所用的 Ni/ Al₂O₃ 催化剂的性能是一种成功的实践, 具有重大的理论意义和实用价值。

参考文献

- 1 唐之社. 苯加氢反应特征与控制及其开发环己烷生产的意见. 湖南化工, 1987(3): 11
- 2 唐之社. 苯加氢催化剂及其新产品开发与应用. 金陵石油化工, 1988, 6(3): 36
- 3 庞先, 陈立斌, 黄仲涛. 气相苯加氢制环己烷 Pt/Al₂O₃ 催化剂的研究. 化学反应工程与工艺. 1988, 4(4): 9
- 4 刘希尧, 康小洪, 杨先春等. Ni-W/ γ -Al₂O₃ 加氢催化剂的制备方式对活性组分分布化学状况的影响. 催化学报, 1986, 7(2): 101
- 5 吴之仁, 林玉, 张英贤. Mo-Ni-W-P 浸渍液与催化剂活性的关系. 石油化工, 1987, 16(6): 397
- 6 柳树诚, 李义成, 马如梅. 加压微型反应器-色谱装置的建立及其初步的动力学考察. 湖南师院学报(自然科学版), 1984(1): 39

(责任编辑 石少平)