

低 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂表面性质表征*

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 龚 键

(湖南师范大学化学系 长沙 410081)

摘 要 本文用氧吸附法和程序升温脱附(TPD)法分别考察低 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂的分散度, 环己烷和苯的吸附脱附性能。结果表明: 该催化剂分散性好, 表面至少存在两种吸附中心。苯、环己烷在该催化剂的表面上属于一级可逆吸附脱附过程, 催化剂表面能量分布不均匀。

关键词 Ni/ Al_2O_3 苯 环己烷 吸附 脱附

分类号 TQ426

The Study of Characteristics of the Surface on the Low Ni/ modified Al_2O_3 Catalyst

Long Yongfu Fan Zhenxiang Li Yinkui

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

Tang Daihua Gong Jian

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

Abstract This paper studied the absorption and desorption characteristics of cyclohexane and benzene on the low Ni/ Al_2O_3 catalyst by the method of TPD, and the dispersion- degree of Ni on the low Ni/ Al_2O_3 Catalyst was determined. The result indicated that there were at least two kinds of adsorption centre on the surface of the catalyst, The dispersion degree of Ni was improved, Benzene and cyclohexane were the first order reversible adsorption and desorption process. The energetic distribution of the catalyst is unequal.

Key words Ni/ Al_2O_3 , benzene, cyclohexane, adsorption, desorption.

环己烷是生产环己醇和环己酮的原料, 主要用作光亚硝化法制尼龙单体己内酰胺的原料。95% 以上环己烷是通过苯加氢制得, 广泛应用的催化剂仍然是 Ni/ Al_2O_3 。该催化剂的 Ni 含量高(一般为 20 ~ 40%), 分散度低, 致使其在高温下易烧结, 容易中毒等。我们在前人的工作基础上用含 P、Mo 杂多酸对载体 Al_2O_3 进行改性、研制出 Ni 含量小于 5% 的低 Ni/ 改性 Al_2O_3 催化剂, 大大改善了 Ni 的分散度, 其催化活性、抗毒能力等均优于国外进口的 Ni/ Al_2O_3 催化剂(Ni 为 14. 9%)^[1]。

本文采用氧吸附法测定催化剂中 Ni 的分散度, 程序升温脱附法(TPD) 考察其对苯、环己烷的吸、脱附性能。为进一步探讨苯加氢反应机理和研究反应动力学提供了重要的信息。

1. 实验部分

* 1998 年 8 月 10 日修订
第一作者: 龙永福, 男, 1966 年生, 讲师

1.1 催化剂制备

将载体 Al_2O_3 先用一定浓度的含 P、Mo 的杂多酸溶液浸渍, 烘干并在 823K 下焙烧, 再用一定浓度 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍, 在 773K 下焙烧 2 小时, 最后经磨碎过筛(40~60 目), 备用。

1.2 催化剂中 Ni 分散度测定

本实验采用氧吸附法在多功能装置^[2]上进行。每次实验称取催化剂 0.1g ($\pm 0.0001\text{g}$) 装在反应管中, 先用载气 He 吹扫 20min, 切换 H_2 气(50ml/min) 并以 10K/min 的速率升温到 723K 下恒温 4h(小时), 使负载 Ni 充分还原。在 723K 下改用 He 气吹扫 20min, 随后在 He 气流中逐渐降温至室温, 待检测系统稳定后, 用脉冲方式进氧, 定量进样体积经水银校正为 0.17ml。根据文献^[3]方法计算活性组分的分散度参数:

$$V_{at}^H = \frac{273P V_a^H}{760T}, R = \frac{2V_{at}^H \times M \times 10^{-3}}{22.4W \times p\%} \text{ (分散度)}$$

$$S = \frac{\alpha V_{at}^H N_0 \sigma \times 10^{-3}}{22.4 \times W \times p\%} \text{ (表面积)}, \bar{d} = \frac{5 \times 10^{-4}}{s\rho} \text{ (晶粒度)}$$

式中: V_a^H —氧的吸附量; V_{at}^H —换算成标准状态的氧吸附量; P、T—分别为测定时的大气压、室温; M—金属原子量; ρ —金属密度; σ —金属原子截面积; N_0 —阿佛加德罗常数; p%—催化剂中金属的百分含量 W—催化剂样品重量(g)。

1.3 催化剂对苯、环己烷的吸、脱附性能

在多功能装置上进行, 先使催化剂充分还原。如果考察在 H_2 气氛中环己烷或苯的吸附、脱附特性时, 则在还原处理后调节 H_2 气流量为 30ml/min, 炉温逐渐降至吸附温度(303K、323K、373K 等)。若在 He 气氛中进行上述实验, 则在还原温度下切换 He 气吹扫 20min(30ml/min) 再降温至吸附温度、保持恒定, 吸附质(环己烷、苯)分别盛于鼓泡器中, 由所用的载气带出不同分压的蒸气经取样阀。当检测系统和其气流中吸附质浓度稳定之后, 由取样阀脉冲进样进行吸附, 然后进行程序升温脱附, 每次升温速度 β 为 14K/min。根据 TPD 谱图, 按文献^[4]峰宽法快速测定程序升温脱附活化能、计算脱附活化能 E_d , $E_d = R \ln(N_1/N_2)^n T_1 T_2 / T$ 。

式中 N_1 、 N_2 分别为脱附到 T_1 、 T_2 时剩余吸附量, n 为脱附级数, $T(T_2 - T_1)$ 为温度值表示的峰宽, R 为气体常数。

当取半峰高的峰宽 $T_{1/2}$ 时, $n = 1$ 时, $R \ln(N_1/N_2)^n = 0.02$, 所以, $E_d = 0.02 T_1 T_2 / T_{1/2}$

由脱附峰的面积与进样量比计算不同温度下的脱附量 (θ)。

2. 结果与讨论

2.1 催化剂 Ni 的分散度

表 1 列出氧吸附法测得的低 Ni/改性 Al_2O_3 和进口 Ni/ Al_2O_3 (Ni 为 14.9%) 催化剂 Ni 的分散度参数。

表 1 不同 Ni/ Al_2O_3 催化剂 Ni 分散度参数*

催化剂用量 (g)	Ni 含量 (w%)	Ni 的分散度参数		
		R	S(m ² /g)	\bar{d} (Å)
0.1033	5	0.38	257.59	25.47
0.1001	4	0.32	230.78	21.81
0.1025	3	0.34	240.12	23.49
0.1005	14.9(进口)	0.11	77.75	72.25

* He 为载气, 吸附质为 O_2 , 室温。

表 1 中看到在 Ni 含量为 3~5% 范围内, Ni 分散度几乎没有变化, 晶粒大小比较接近, 进口 Ni/ Al_2O_3 的分散度明显差于低 Ni/改性 Al_2O_3 , 原因是采用含 P、Mo 杂多酸改性处理, Mo 通过离子交换可

与 Al₂O₃ 载体结合从而改变 Al₂O₃ 的表面性质,抑制 NiAl₂O₄ 生成, Ni 还与 Mo 作用生成 NiMoO₄^[5], 所以催化剂还原前 Ni 主要以 NiO、NiMoO₄ 形式存在, 还原后的 Ni 有很好的分散性。图 1 示出低 Ni/Al₂O₃(Ni 为 5%) 和进口 Ni/Al₂O₃(Ni 为 14.9%) 的 SEM 照片进一步证实上述结果。

进口 Ni/Al₂O₃(Ni 为 14.9%)低 Ni/改性 Al₂O₃(Ni 为 5%)图 1 不同 Ni/Al₂O₃ 催化剂 SEM 照片

2.2 He 气流中环己烷、苯的吸、脱附性能

实验表明:还原好的催化剂在 He 作为载气、吸附温度 $T_{吸}$ 为 323K 吸附环己烷后,经一定保留时间都出现等温脱附和程度升温脱附(TPD)两个谱峰, TPD 脱附峰峰巅温度 T_m 为 403K, 典型脱附谱峰见图 2 所示, 同时以苯为吸附质, 在相同条件下也能获得图 2 所示的两个脱附谱峰, 但发现苯的吸附保留时间和 TPD 谱峰 T_m 值比环己烷的大一些。由此可知, 在该催化剂表面上环己烷和苯有两种吸附型式, 或者说其表面至少存在两类吸附活性中心。经实验验证各个脱附峰气体组成中除了载气外分别只有苯或环己烷。这说明脱附过程中未发生表面反应, 因此在该实验条件下环己烷和苯在此催化剂表面上应属于一级可逆吸附、脱附过程。

2.3 H₂ 气流中环己烷、苯的吸附、脱附性能

改用 H₂ 作为载气, 该催化剂对环己烷和苯的吸、脱附规律与上述结果比较没有实质性改变, 通过大量实验获得不同 $T_{吸}$ 下的 TPD 过程中各种基本参数, 见表 2。在比较中发现, 在 H₂ 气氛中环己烷和苯

表 2 低 Ni/改性 Al₂O₃ 上环己烷的 TPD 参数

He				H ₂			
$T_{吸}$ (k)	TPD 峰 (θ)	T_m (k)	E_d (KJ/mol)	$T_{吸}$ (K)	TPD 峰 (θ)	T_m (k)	E_d (KJ/mol)
294	0.36	383	18.4	293	0.42	350	15.1
303	0.23	391	20.1	305	0.28	359	17.2
323	0.13	403	27.2	324	0.19	371	22.2
353	0.08	415	35.4	355	0.12	392	24.4
373	0.05	421	54.5	372	0.08	410	30.1
423	0.014	454	75.6	423	0.06	441	52.1

的 TPD 峰 T_m 值相应都低于在 He 气氛中的结果, 而相应的峰面积却增大。如 $T_{吸}$ 为 323K、以 H₂ 为载气时, 环己烷的 TPD 峰 T_m 为 372K(在 He 气中则为 403K), 峰面积为 3cm²(在 He 气中为 2cm²)。由此可见, H₂ 不仅是苯加氢制环己烷的反应物种之一, 同时对其反应体系状况有很好的影响, 因为 T_m 降低意味着环己烷和苯与催化剂表面结合力削弱, 吸附和脱附的活化能减少, 从而可使表面复盖率增加, 提

高反应能力,亦有利于产物的脱附。

根据表中的数据,当以脱附活化能 E_d 值对脱附量(θ)作图,见图3,从中可以明显看出,不管 H_2 还是 He 作为载气, E_d 随 θ 变化都不是线性关系,这样就排除了该催化剂表面能量分布呈均匀分布的可能性。同样,对苯而言其 E_d 随 θ 的变化规律与图2结果相似。

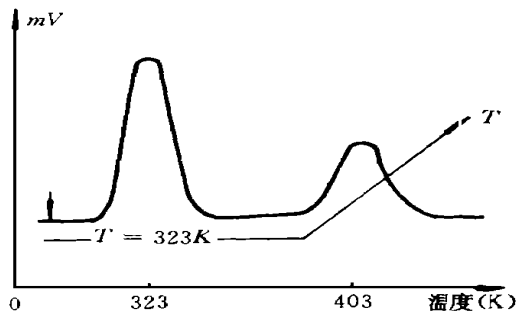


图2 环己烷的脱附谱图
(载气 He , $T_{吸} = 323K$ $\beta = 14K/min$)

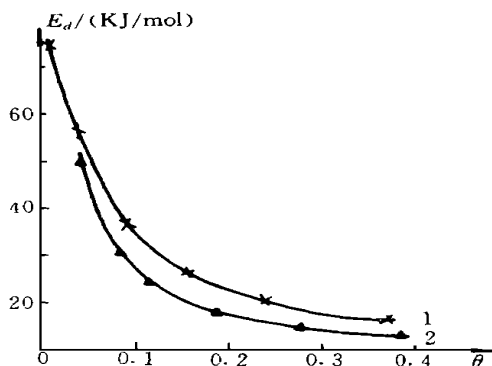


图3 E_d 随 θ 变化关系图
(环己烷 1—在 He 中, 2—在 H_2 中)

3. 结论

用氧吸附法测定低 Ni/Al_2O_3 催化剂(Ni 4%)的分散度($R = 0.32$ $S = 230.78(m^2/g)$ $\bar{d} = 21.81A$)其分散性优于进口 Ni/Al_2O_3 (Ni 14.9%)。

用程序升温脱附(TPD)法测定低 Ni/Al_2O_3 催化剂对苯、环己烷的吸附脱附性能,表明该催化剂表面至少存在两种吸附中心,苯、环己烷的表面吸附、脱附属于一级可逆过程,表面能量分布不均匀。

参考文献

- 唐代华,龙永福,龚键等.新型苯加氢制环己烷低 Ni/Al_2O_3 催化剂的研制.现代化工 1993, 9(13): 23
- 龚键.研究催化剂表面性质的多功能测试装置的建立与应用.湖南师范学院学报(自然科学版), 1984; (1) 47
- 龚键,尹笃林,林立恒. Pd/C 催化剂中 Pd 的分散度和对 H_2 的吸附、脱附性能的研究.湖南师范大学学报(自然科学版) 1990; 13(3): 227
- 龚键.峰宽法快速测定程序升温脱附活化能.高等学校化学学报, 1990; 9(11): 1025
- 龙永福,李银奎,龚键等.制备条件对低 Ni/Al_2O_3 催化活性的影响.化学试剂, 1998, 20(1): 8