

Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂在水相加氢体系中的活性及稳定性研究

亢丽娜, 郭江渊, 张鸿喜, 李海涛*, 徐亚琳, 赵永祥*

(山西大学 化学化工学院, 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006)

摘要: 采用浸渍法制备了不同 Si 含量的 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂, 通过吡啶-原位傅里叶变换红外 (Py-FTIR)、X 射线衍射 (XRD)、低温 N₂ 物理吸附 (N₂ Physisorption)、H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 等技术对催化剂进行了表征, 并考察了催化剂在水相 1,4-丁二醇加氢反应中的活性和稳定性. 结果表明: SiO₂ 的引入覆盖了部分 γ -Al₂O₃ 表面, 使暴露的 Al³⁺ 减少, 载体表现出部分 SiO₂ 的表面性质. 随 Si 含量的增加, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂初始活性下降, 产生这一现象的原因是引入 SiO₂ 使活性组分 Ni 与载体之间相互作用减弱, 导致活性组分 Ni 迁移聚集, 且催化剂的孔容和孔径减小. 同时, SiO₂ 显著抑制了 γ -Al₂O₃ 的水合, 催化剂的使用稳定性随 Si 含量的增加而提高. 当 Si 含量为 3% 时, 催化剂的初始活性下降幅度较小, 且催化剂的水热稳定性显著提高, 表现出最佳的反应性能.

关键词: 氧化硅; 氧化铝; 镍; 水热稳定性; 1,4-丁二醇

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

1,4-丁二醇 (BDO) 作为一种重要的基本有机原料, 向下游延伸可生产四氢呋喃 (THF)、 γ -丁内酯 (γ -GBL)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)、聚四亚甲基乙二醇醚 (PT-MEG)、聚氨酯 (PU) 和 3-丁烯-1-醇等高附加值化学品, 在纺织、医疗、军工等领域有着广泛的用途^[1-4]. 工业上, 合成 1,4-丁二醇主要采用 Reppe 法工艺, 即先由甲醛、乙炔合成 1,4-丁炔二醇 (BYD), 1,4-丁炔二醇经加氢制得 1,4-丁二醇. 加氢过程分为两段: 第一段是在较低的温度与压力下, 1,4-丁炔二醇在淤浆床内进行加氢, 采用 Raney Ni 催化剂; 第二段是经一段加氢后的含约 65% H₂O, 30% 1,4-丁二醇及少量加氢不饱和羰基化合物的 1,4-丁二醇粗液在较高的温度与压力下加氢^[5-7]. 第二段加氢是控制 BDO 品质的关键步骤, 通常采用以氧化铝为载体的负载镍催化剂^[8-12]. 前期工作中, 本课题组开发出高性能的加氢催化剂, 研究了催化剂在长时间使用过程中的稳定性及失活行为, 发现在以水为溶剂的加氢反应中, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂长期处于水热条件下发生

Al₂O₃ 水合, 引起催化剂孔结构坍塌及金属颗粒聚集, 最终导致催化剂不可逆失活^[13-14]. 提高以 γ -Al₂O₃ 为载体的负载 Ni 催化剂的水热稳定性成为进一步提升催化剂性能的关键.

近年来, 通过改性方法提高 Al₂O₃ 水热稳定性的研究工作被大量报道. Ravenelle^[15] 等研究了以 γ -Al₂O₃ 为载体的负载型 Pt、Ni 催化剂在水热条件下结构、织构的演变过程, 结果表明活性金属 Pt、Ni 可在一定程度上减缓 γ -Al₂O₃ 的水合速率. 美国专利 US2004/0127586A1^[16] 通过在 γ -Al₂O₃ 中引入 Co、Zr、B 等助剂提高 γ -Al₂O₃ 的抗水合性能. 美国专利 US2011/011955A1^[17] 报道了通过在 Al₂O₃ 中引入 SiO₂ 制备高水热稳定性 Al₂O₃ 吸附剂, 用于天然气的干燥. 我们^[18] 考察了助剂 TiO₂、ZrO₂、Fe₂O₃、SiO₂、CuO、ZnO、K₂O、MgO、CaO、La₂O₃、CeO₂ 等对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂水热稳定性的影响. 研究结果显示, SiO₂ 表现出较其它助剂更优异的抑制 γ -Al₂O₃ 水合的性能, 成为提高 γ -Al₂O₃ 水热稳定性最具潜质的助剂^[19-20]. 然而, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 SiO₂ 的引入, 在提高 γ -Al₂O₃ 抗水合性能的同时, 也将引起负载活

收稿日期: 2014-02-20; 修回日期: 2014-03-09.

基金项目: 国家国际科技合作 (2013DFA40460); 山西省自然科学基金 (2013011010-5); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20131401120005).

作者简介: 亢丽娜 (1988-), 女, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: htli@sxu.edu.cn, 13603536381; E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn, 0351-7011587.

性组分 Ni 存在状态的改变,并最终对催化剂的活性、使用稳定性产生较大影响.到目前关于 SiO_2 改性 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在含水体系中加氢性能及使用稳定性的系统研究未见文献报道.

我们制备了不同含量 SiO_2 改性的 $\text{Ni}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,考察了 SiO_2 的引入对催化剂活性组分 Ni 的存在状态、催化剂加氢性能以及水热条件下稳定性的影响,为制备出同时具有高水热稳定性、高活性的加氢催化剂提供参考.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

载体的制备:以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体(比表面积 $223\text{ m}^2/\text{g}$, 孔容 $0.62\text{ cm}^3/\text{g}$),正硅酸乙酯的乙醇溶液为浸渍液,采用等体积浸渍法,经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧,制备一系列不同硅含量的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体,标记为 $x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, x 为硅含量.

催化剂的制备:分别以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和上述 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,硝酸镍水溶液为浸渍液,采用等体积浸渍法制备负载 Ni 催化剂.浸渍后的样品经 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ H_2 还原,得到 Ni 负载量 17% 的催化剂,标记为 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.2 催化剂的水热处理及活性评价

催化剂水热处理:将制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 分别置于水热釜内,加入一定量的蒸馏水,在温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下,分别处理 2 h,然后经 N_2 气氛 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 3 h.

催化剂活性评价在高压釜内进行(大连第四仪表厂, FYX-1 型).催化剂用量 0.1 g (粒径 $0.45\sim0.28\text{ mm}$),反应原料 40 mL ,压力 4 MPa ,温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$,转速 400 r/min ,反应时间 2 h.反应原料为 BYD 经低压预加氢后的 BDO 粗液,含约 65% H_2O 、30% BDO 及少量加氢不饱和和羰基化合物如 4-羟基丁醛、环状缩醛 2-(4-羟基丁氧基)-四氢呋喃等.由于物料中不饱和和羰基化合物种类较多,而且含量较低,通过气相色谱法难以准确定量每种化合物含量,采用化学滴定法测定羰基值评价物料中不饱和化合物的含量,加氢后样品的羰基值越小,表明催化剂的活性越高.羰基值测定按照国家标准 GB 6324.5-86 测定^[14].

1.3 催化剂的表征

Py-FTIR 表征在 Bruker Tensor 27 傅立叶红外

光谱仪上测定. 20 mg 样品的自支撑片置于自制的原位红外光谱池中,在 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 0.93 Pa 条件下原位预处理 30 min,降温至 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 吸附吡啶蒸气 15 min,抽真空后记录红外光谱图.

N_2 物理吸附表征在 Micromeritics ASAP 2020 型自动物理吸附仪上进行,样品先于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下高真空脱气预处理 5 h,然后在 $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 N_2 的吸附测定,由 BET 方程计算比表面积.

X-射线衍射(XRD)表征在德国 Bruker D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪上进行,使用 Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15418\text{ nm}$),管电压 40 kV ,管电流 40 mA ,扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim80^\circ$,扫描速率 $6^\circ/\text{min}$.

H_2 程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)在自制装置上进行,将 30 mg (粒径 $0.450\sim0.280\text{ mm}$)催化剂置于石英管中,通入 5% H_2/N_2 混合气,流量为 20 mL/min ,待基线平稳后,以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率程序升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,用热导池检测器(TCD)检测耗氢量.

2 结果与讨论

2.1 载体表面性质

图 1 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的 IR 谱图.由图可知, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面在 $3\,731$, $3\,677$ 和 $3\,585\text{ cm}^{-1}$ 处存在 3 种形态的羟基^[21].载体 $7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $3\,741\text{ cm}^{-1}$ 处出现 Si-OH 的红外吸收,同时在 $3\,677$ 和 $3\,585\text{ cm}^{-1}$ 处 Al-OH 的红外吸收强度明显减弱,这表明 SiO_2 覆盖了部分 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面,使得暴露的 Al-OH 减少, Si-OH 增加.图 2 为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的 Py-FTIR 谱图.图中,

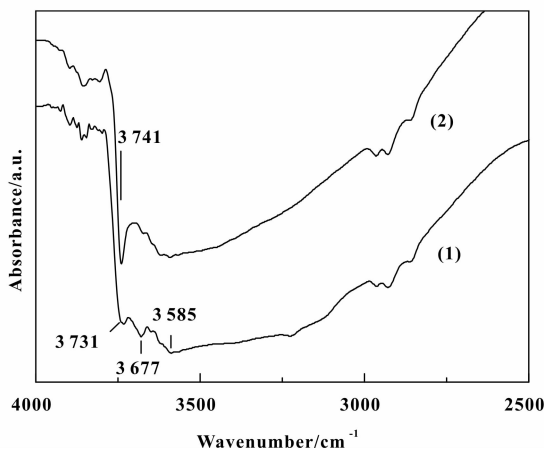


图 1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的 IR 谱

Fig. 1 IR spectra of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1) and $7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2)

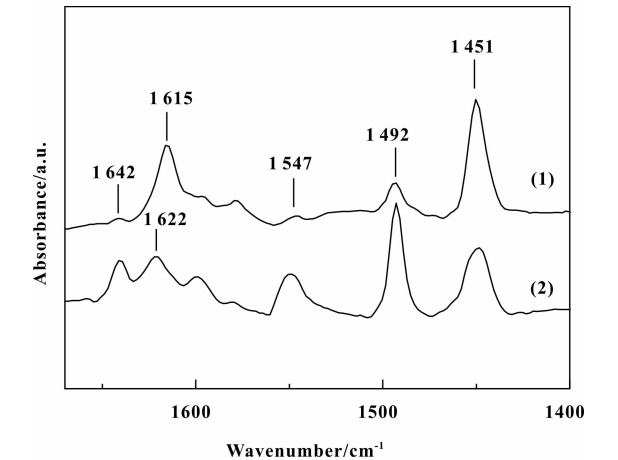


图 2 γ -Al₂O₃ 和 7SiO₂-Al₂O₃ 载体的 Py-FTIR 谱
Fig. 2 Py-FTIR spectra of γ -Al₂O₃ (1) and 7SiO₂-Al₂O₃ (2)

γ -Al₂O₃ 载体在 1 615 和 1 451 cm⁻¹ 处出现较强的红外吸收, 而在 1 642 和 1 547 cm⁻¹ 处存在较弱的红外吸收, 表明 γ -Al₂O₃ 表面酸性以 L 酸为主同时

存在少量 B 酸^[22-25]. 7SiO₂-Al₂O₃ 载体中, 在 1 615 和 1 451 cm⁻¹ 处的红外吸收峰减少, 而 1 642 和 1 547 cm⁻¹ 处的红外吸收峰增加, 表明引入 SiO₂ 后载体表面 L 酸减少, B 酸增加. 在 SiO₂/Al₂O₃ 体系中, L 酸主要来自于暴露的 Al³⁺ 位点, 而 B 酸则由表面的 Si-OH 产生. γ -Al₂O₃ 中大量 L 酸中心的存在表明大量 Al³⁺ 暴露于载体表面, 而引入 SiO₂ 后, L 酸中心减少, B 酸中心增加, 也进一步表明 SiO₂ 的引入覆盖了部分 Al³⁺ 中心, 同时 Si-OH 基团增加.

2.2 新鲜催化剂表征

新鲜 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni/*x*SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的组织参数(列于表 1). 可以看出, 随着 Si 含量的增加, 催化剂的比表面积变化不大, 而孔容由 0.47 cm³/g 下降至 0.34 cm³/g, 孔径则由 11.5 nm 下降至 8.9 nm, 表明 SiO₂ 的引入对 γ -Al₂O₃ 孔道结构造成堵塞.

表 1 水热处理前后 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni/*x*SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的组织参数以及 Ni 晶粒尺寸
Table 1 Textural properties and Metal Ni crystallite size of Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/*x*SiO₂-Al₂O₃ catalysts before and after hydrothermal treatment

Sample	Specific surface Area/(m ² · g ⁻¹)		Pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)		Average pore diameter/nm		Ni crystallite size		
	before	after	before	after	before	after	before	after	Levels of Ni aggregation/%
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	164	98	0.47	0.36	11.5	14.5	10.78	13.78	27.8
Ni/1.5SiO ₂ -Al ₂ O ₃	158	125	0.44	0.35	10.9	12.7	12.84	13.44	4.7
Ni/3SiO ₂ -Al ₂ O ₃	155	145	0.42	0.39	10.6	11.5	13.57	13.87	3.3
Ni/5SiO ₂ -Al ₂ O ₃	152	143	0.39	0.36	9.9	10.4	14.48	14.58	0.7
Ni/7SiO ₂ -Al ₂ O ₃	149	145	0.34	0.33	8.9	9.2	15.42	15.54	0.7

note: “before” is the fresh catalysts; “after” is the catalysts after hydrothermal treatment.

图 3 是催化剂经 450 °C 空气焙烧后样品的 H₂-TPR 图. Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 340 ~ 550 °C 间出现一个宽化的耗氢峰, 峰顶温度在 500 °C, 这表明催化剂中 NiO 主要以与 γ -Al₂O₃ 相互作用较强的高分散物种存在, 小于 400 °C 耗氢峰的存在表明存在少量与载体具有弱相互作用的 NiO 物种^[26-30]. Ni/1.5SiO₂-Al₂O₃ 催化剂在 320 到 520 °C 间出现两个峰顶温度分别为 380 与 470 °C 的彼此相连的耗氢峰, 与 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, TPR 峰的起止温

度、峰顶温度均向低温区迁移. 进一步增加 Si 含量, 催化剂 TPR 峰继续向低温区迁移, 而且较低温区耗氢峰的峰面积逐渐增大, 较高温区的耗氢峰面积相应减小. 还原温度的变化反应了活性组分与载体间相互作用的程度. 上述结果表明, SiO₂ 的引入使 NiO 与载体之间的相互作用减弱, 引入 Si 含量越高, 减弱的幅度越大. 结合前期的 IR、Py-FTIR 表征结果可知, 造成这一现象的原因可能是, 引入的 SiO₂ 物种沉积到 γ -Al₂O₃ 表面覆盖了部分 Al³⁺,

使得载体表面呈现出一定的 SiO_2 表面性质, 随着 SiO_2 含量的增加, 覆盖度增加, 与 Al^{3+} 接触的 Ni^{2+} 物种减少, 而与 SiO_2 表面接触的 NiO 物种增加. 由于 Ni 与 SiO_2 的相互作用弱于 Ni 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相互作用, 致使催化剂的 H_2 -TPR 峰向低温区迁移.

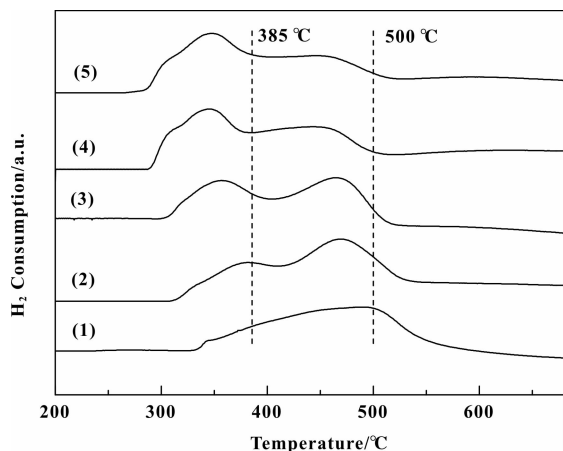


图 3 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 图
Fig. 3 H_2 -TPR profiles of $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts
(1) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (2) $\text{Ni}/1.5\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (3) $\text{Ni}/3\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (4) $\text{Ni}/5\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (5) $\text{Ni}/7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 4 为经还原后 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图. 所有样品均在 $2\theta = 37^\circ$ 、 46° 和 66.5° 处出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰; 在 $2\theta = 44.5^\circ$ 、 51.7° 和 76.4° 处出现金属 Ni 的晶相衍射峰, 未观察到 NiO 物种存在, 表明催化剂还原较为完全.

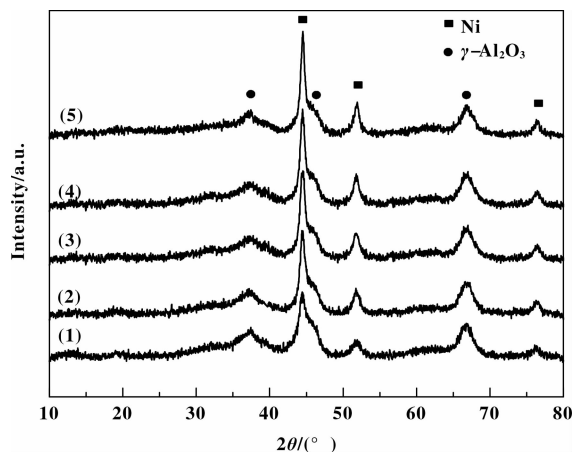


图 4 还原后 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts after reduction
(1) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (2) $\text{Ni}/1.5\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (3) $\text{Ni}/3\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (4) $\text{Ni}/5\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (5) $\text{Ni}/7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

对比各催化剂的 Ni 晶相衍射峰可以看出, 与 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, 随着 Si 含量的增加, $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Ni 的特征衍射峰强度增加, 峰形变窄. 这表明引入 SiO_2 后, 催化剂的 Ni 晶粒尺寸长大. 结合 TPR 结果可知, 造成这一现象的原因主要是 Ni 与载体间相互作用减弱, 引起焙烧、还原过程中 Ni 的迁移聚集.

2.3 催化剂稳定性

为考察催化剂在含水体系中的使用稳定性, 对样品进行了水热催速老化实验, 并对水热处理后的样品进行了 XRD 及 N_2 物理吸附表征. 图 5 是经水热处理后催化剂的 XRD 谱图. $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂经水热处理后, 出现了薄水铝石的特征衍射峰 ($2\theta = 14.4^\circ$ 、 28° 、 38.3° 、 49° 、 55° 、 63.8° 、 64.5° 、 66.8° 和 72°), 这说明载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生水合生成薄水铝石. $\text{Ni}/1.5\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经水热处理后, 其 XRD 谱图中同样可以观察到薄水铝石的特征衍射峰 (图 5(2)). 但与 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, 其生成的薄水铝石晶相衍射峰的强度减弱, 说明载体中引入 1.5% Si 能在一定程度上抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的水合. 继续增加载体中 Si 含量达到 3%、5%、7% 时, 催化剂经水热处理后, 均未观察到薄水铝石的特征衍射峰, 说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 几乎没有发生水合, 更大幅度地抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的水合.

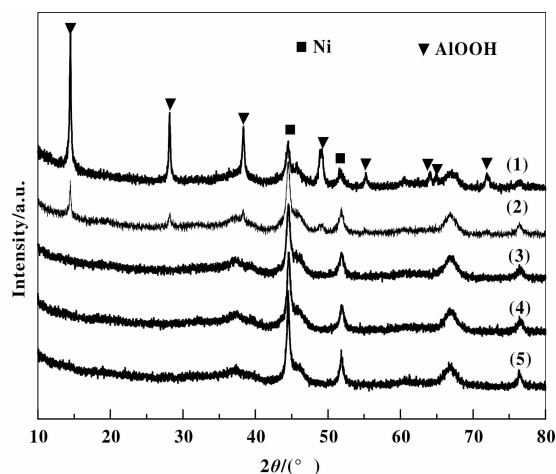


图 5 经水热处理后 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/x\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts after hydrothermal treatment
(1) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (2) $\text{Ni}/1.5\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (3) $\text{Ni}/3\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (4) $\text{Ni}/5\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$; (5) $\text{Ni}/7\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

依据图4与图5,采用Ni(200)衍射峰的半峰宽值,根据Scherrer公式计算得到Ni/ γ -Al₂O₃和Ni/ x SiO₂-Al₂O₃催化剂水热处理前后Ni晶粒的平均粒径,如表1所示.对比水热前后样品的Ni晶粒平均粒径发现Ni的晶粒尺寸在不同程度增大,但随着Si含量增加,增大幅度减小,主要原因在于SiO₂的引入抑制了载体水合,及由此引起的Ni的迁移聚集.这一结果进一步说明^[18],SiO₂是提高Ni/ γ -Al₂O₃催化剂水热稳定性的良好助剂,并随SiO₂含量的增加催化剂的水热稳定性明显提高.

水热处理2 h后Ni/ γ -Al₂O₃和Ni/ x SiO₂-Al₂O₃催化剂的织构参数(列于表1).结合水热处理前样品的物理吸附数据可以看出,水热处理后Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的比表面积由164 m²/g减小到98 m²/g,孔容由0.47 cm³/g减小到0.36 cm³/g,孔径由11.5 nm增大到14.5 nm.结合XRD数据可知,这主要是由于水热环境导致了载体 γ -Al₂O₃水合,孔结构被破坏.Ni/1.5SiO₂-Al₂O₃催化剂比表面积由158 m²/g减小到125 m²/g,孔容由0.44 cm³/g减小到0.35 cm³/g,孔径由10.9 nm增大到12.7 nm,变化幅度减弱.载体中Si含量进一步增加至5%与7%时,催化剂的比表面积、孔容减小幅度、孔径增长幅度进一步减小,催化剂保持了原有的孔道结构,原因在于SiO₂的引入抑制了水热条件下载体 γ -Al₂O₃的水合.

2.4 催化剂评价结果

图6为水热前后催化剂活性评价结果.催化剂未经水热处理时,随着SiO₂的引入及SiO₂含量的增加,加氢产物羰基值呈现升高趋势.结合表征数据可以发现造成催化剂活性下降的主要原因在于活性组分Ni的迁移聚集引起的分散度下降.

水热处理后,Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的加氢产物羰基值从1.48增加到5.43,羰基值增长了3.67倍,而引入1.5% Si时,Ni/SiO₂-Al₂O₃催化剂的加氢产物羰基值从1.52增加到3.86,羰基值增长了2.54倍,增长幅度明显减少.随着Si含量的继续增加,Ni/SiO₂-Al₂O₃催化剂的加氢产物羰基值的增长幅度减小.结合水热后催化剂的XRD和N₂物理吸附数据结果可以发现,催化剂中SiO₂的引入抑制了 γ -Al₂O₃的水合,延迟了由于载体 γ -Al₂O₃水合而引起的Ni晶粒聚集,抑制了Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的失活,提高了Ni/ γ -Al₂O₃催化剂在含水体系中的使用稳定性.

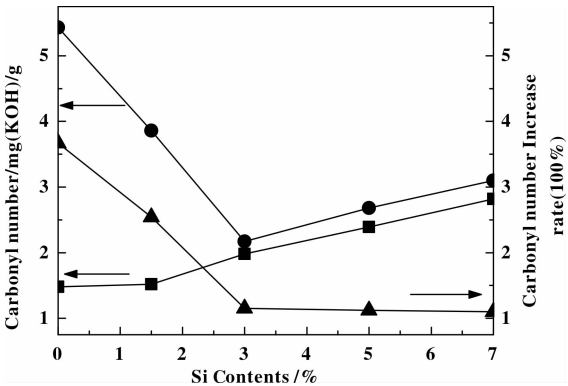


图6 水热前后Ni/ γ -Al₂O₃和Ni/ x SiO₂-Al₂O₃催化剂活性评价结果
Fig. 6 Catalysts performance for Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/ x SiO₂-Al₂O₃ catalysts before and after hydrothermal treatment
(■) before hydrothermal treatment; (●) after hydrothermal treatment; (▲) carbonyl number increase rate (100%)

综合水热前后催化剂的评价结果可以看出, SiO₂的引入对Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的初始活性具有抑制作用,催化剂的初始加氢活性随SiO₂含量增加而降低.但对催化剂的稳定性具有促进作用,随Si含量增加,催化剂活性的下降幅度减小.基于初始活性较高及水热稳定性较好两方面的共同作用,经水热处理后Ni/3SiO₂-Al₂O₃催化剂加氢产物的羰基值最低.在实际工业过程中,催化剂的稳定性往往占有更重要的地位,为了获得优异的稳定性甚至可以牺牲部分初始活性.经对比,Ni/3SiO₂-Al₂O₃催化剂具有更优异的工业应用价值.

3 结论

采用浸渍法制备的SiO₂-Al₂O₃载体中SiO₂覆盖了部分 γ -Al₂O₃表面,使载体表现出SiO₂的表面性质.SiO₂的引入使催化剂的孔容、孔径减小,对 γ -Al₂O₃孔道结构造成堵塞;同时使Ni与载体之间相互作用减弱,导致活性组分Ni迁移聚集,Ni/SiO₂-Al₂O₃催化剂的初始活性下降.然而,引入SiO₂后载体Al₂O₃的水合被抑制,水热稳定性增加,水热处理后催化剂孔结构得到了很好的保持,Ni晶粒尺寸的增长幅度变缓,当Si量为3%时Ni/3SiO₂-Al₂O₃催化剂样品经水热催速老化后表现出最低的羰基值,具有最优异的加氢性能.

参考文献:

[1] Hass T, Jaeger B, Weber R, et al. New diol processes;

- 1,3-propanediol and 1,4-butanediol[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **280**(1): 83–88.
- [2] Zhao F Y, Ikushima Y, Arai M. Hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol in supercritical carbon dioxide promoted by stainless steel reactor wall[J]. *Catal Today*, 2004, **93/95**: 439–443.
- [3] Chaudharl R V, US[P], 6, 469, 221, 2002.
- [4] Heidelberg R F, US [P], 5, 977, 417, 1999.
- [5] Ichikawa N, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, *et al.* Dehydrogenative cyclization of 1,4-butanediol over copper-based catalyst[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **212** (1/2): 197–203.
- [6] Bad Dürkheim RB, US [P], 6, 262, 317, 2001.
- [7] Liang Xu (梁旭), Li Hai-tao (李海涛), Zhang Yin (张因), *et al.* Influence of pore structure of carrier on catalytic performance of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for secondary hydrogenation of butynediol (载体孔结构对丁炔二醇二段加氢 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂加氢性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2009, **23**: 209–214.
- [8] Zhao Yong-xiang (赵永祥), Li Hai-tao (李海涛), Yang Xue-ying (杨学英), *et al.* CN[P]. (中国专利) 1013063A, 2008.
- [9] Bai Gen-xin (白庚辛), Huang Feng-xing (黄凤兴), Xu Hong-fen (徐宏芬), *et al.* CN[P]. (中国专利) 1081174, 1994.
- [10] Karl Heinz Hoffmann (卡尔-海因茨·霍夫曼), Nicole Chaudet (妮科尔·肖德尔), Peter Mathias Fritz (彼得·马蒂亚斯·弗里兹), *et al.* CN[P]. (中国专利) 1172792, 1998.
- [11] Chen S C, US [P], 5, 426, 250, 1995
- [12] Li Hai-tao (李海涛), Chen Hao-ran (陈昊然), Zhang Yin (张因), *et al.* Preparation and characterization of carbon-covered alumina supported Ni catalyst and its catalytic performance for hydrogenation (炭包覆氧化铝负载镍催化剂的制备和表征及其催化加氢性能)[J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32**: 111–117.
- [13] Li H T, Xu Y L, Gao C G, *et al.* Structural and textural evolution of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst under hydrothermal conditions[J]. *Catal Today*, 2010, **158**: 475–480.
- [14] Li H T, Zhao Y Y, Gao C G, *et al.* Study on deactivation of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1,4-butanediol aqueous solution[J]. *Chem Eng J*, 2012, **181/182**: 501–507.
- [15] Ravenelle R M, Copeland J R, Kim W G, *et al.* Structural changes of γ -Al₂O₃ supported catalysts in hot liquid water[J]. *ACS Catalysis*, 2011, **1**: 552–561.
- [16] Jin Y, US [P]. 0, 127, 586, 2004.
- [17] Kanazirev V I, WO [P]. 140103, 2007.
- [18] Sun Zi-jin (孙自瑾), Li Hai-tao (李海涛), Xu Ya-lin (徐亚琳), *et al.* Effects of the promoter on catalytic activity and hydrothermal stability of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts (助剂对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性和抗水合性能的影响)[J]. *Industrial Catalysis* (工业催化), 2012, **20**: 14–18.
- [19] Zhao Yong-xiang (赵永祥), Xu Ya-lin (徐亚琳), Li Hai-tao (李海涛), *et al.* CN [P]. (中国专利) 101786024B, 2012.
- [20] Zhao Yong-xiang (赵永祥), Li Hai-tao (李海涛), Song Mei-ting (宋美婷), *et al.* CN[P]. (中国专利) 102145286B, 2012.
- [21] Niwa M, Katada N, Murakami Y. Thin silica layer on alumina: evidence of the acidity in the monolayer[J]. *J Phys Chem*, 1990, **94**: 6441–6445.
- [22] Crépeau G, Montouillout V, Vimont A, *et al.* Nature, structure and strength of the acidic sites of amorphous silica alumina: An IR and NMR study[J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 15172–15185.
- [23] Rajagopal S, Marzari J A, Miranda R. Silica-alumina-supported metal oxide catalysts: genesis and demise of brønsted-lewis acidity[J]. *J Catal*, 1995, **151**: 192–203.
- [24] Basila M R, Kantner T R, Rhee K. The nature of the acidic sites on a silica-alumina. characterization by infrared spectroscopic studies of trimethylamine and pyridine chemisorption[J]. *J Phys Chem*, 1964, **68**: 3197–3207.
- [25] Ge Yuan-yuan (盖媛媛), Jia Zhi-qi (贾志奇), Zhao Li-li (赵丽丽), *et al.* Evolution of acidity properties and catalytic performance for tetrahydrofuran polymerization of SiO₂-Al₂O₃ during heat treatment process (热处理过程中 SiO₂-Al₂O₃ 酸性质演变及催化四氢呋喃聚合性能)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**: 166–172.
- [26] Zhang Shu-juan (张淑娟), Zhang Fu-xiang (章福祥), Li Lan-dong (李兰冬), *et al.* Effect of calcination temperature on propane selective reduction nitric oxide over Ni-Al₂O₃ catalysts (Ni-Al₂O₃ 催化剂焙烧温度对丙烷催化还原 NO 反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2006, **20**: 446–448.
- [27] Yang R C, Li X G, WU J S, *et al.* Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: Surface Ni species-catalytic activity correlation[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, **368**(1/2): 105–112.
- [28] Ji Min (纪敏), Zhou Mei-juan (周美娟), Bi Ying-li

- (毕颖丽), *et al.* Study of methane reforming with carbon dioxide over Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MgO and Ni/SiO₂ catalysts (Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MgO, Ni/SiO₂ 催化剂上甲烷与二氧化碳重整反应的研究)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1997, **11**(1): 6-12.
- [29] Zhang Li-feng (张利峰), Wang Yi-ping (王一平), Huang Qun-wu (黄群武). Hydrogen production for fuel cell via ethanol steam reforming reaction over Ni-La catalysts (Ni-La 催化剂上乙醇水蒸气重整制氢——燃料电池氢源技术)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2008, **22**: 385-391.
- [30] Ren Shi-biao (任世彪), Qiu Jin-heng (邱金恒), Wang Chun-yan (王春燕), *et al.* Influence of nickel salt precursors on the hydrogenation activity of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst (镍盐前体对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化加氢活性的影响)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2007, **28**: 651-656.

Activity and Stability of Ni/SiO₂-Al₂O₃ Catalyst in the Aqueous Phase Hydrogenation System

KANG Li-na, GUO Jiang-yuan, ZHANG Hong-xi, LI Hai-tao*, XU Ya-lin, ZHAO Yong-xiang*
(Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: A series of Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts with different Si contents were prepared by impregnation methods. All the catalysts were characterized by pyridine-in situ Fourier transform infrared (Py-FTIR), X-ray diffraction (XRD), low temperature N₂ Physisorption (N₂), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR). The catalytic activity and stability for the hydrogenation of aqueous phase 1,4-butyndiol were evaluated. The results show that part of the γ -Al₂O₃ surface is covered by SiO₂ with reducing the exposure of Al³⁺. The support exhibits similar properties with SiO₂. As the increase of Si content, the interaction between the metal Ni and the support is reduced, which cause the aggregation of metal Ni and the decrease of pore volume and pore diameter, and the decay of the initial activity. Meanwhile, the hydration of γ -Al₂O₃ is significantly inhibited because of the addition of SiO₂. With the raise of Si content, the stability of catalyst increase. When the Si content is 3%, the catalyst shows the best performance due to a small decrease of the initial activity and significant increase of the hydrothermal stability.

Key words: silica; alumina; nickel; hydrothermal stability; 1,4-butyndiol