

文章编号: 0253-2409(2006)02-0214-04

助剂 Cu 对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂低温还原性能影响

刘勇^{1,2}, 李学宽¹, 吕占军¹, 秦张峰¹, 王建国¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 制备了一系列铜质量分数不同的 CuNi/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 进行了 TPR 和 XRD 表征并测定了该系列催化剂对苯加氢制环己烷的催化活性。结果表明, 助剂 Cu 的负载量对低温(160 °C)还原后催化剂的催化活性影响很大, 在铜镍原子摩尔比为 1:1 时, 催化剂具有较高的催化活性和稳定性。添加铜组分可促进镍在载体表面分散, 使负载 NiO 的还原温度降低, 催化活性提高。

关键词: Cu; Ni/ γ -Al₂O₃; 低温还原

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effects of Cu promoter on the low temperature reducibility of Ni/ γ -Al₂O₃

LIU Yong^{1,2}, LI Xue-kuan¹, LÜ Zhan-jun¹, QIN Zheng-feng¹, WANG Jian-guo¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract: A series of CuNi/ γ -Al₂O₃ catalysts with different Cu contents were prepared and evaluated by the gas-phase benzene hydrogenation as a probe reaction. After reduction at 160 °C, the Cu-promoted CuNi/ γ -Al₂O₃ catalysts exhibited considerably higher activity than Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts, and the copper content played an important role in the catalyst reducibility and catalytic activity. The catalyst, CuNi/ γ -Al₂O₃ with copper to nickel atomic ratio 1:1, exhibited best catalytic activity and stability. XRD(X-ray diffraction) results showed that the addition of copper to the Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts significantly improved the dispersion of NiO over γ -Al₂O₃, the CuNi/ γ -Al₂O₃ with copper to nickel atomic ratio 1:1 had optimal dispersion, and further addition was accommodated by the decreasing of the dispersion of NiO. TPR(temperature programmed reduction) results suggested the addition of copper promoted the reducibility of supported nickel oxide by enhancing surface segregation of a NiO-like phase, while copper to nickel atomic ratio in excess of 3:5 had practically no additional promoting effect.

Key words: Cu; Ni/ γ -Al₂O₃; reduction; low-temperature

Ni/ γ -Al₂O₃ 是工业上重要的加氢催化剂, 广泛应用于苯加氢制环己烷、烯烃加氢制烷烃和裂解汽油选择性加氢脱除二烯等。Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂使用前必须经过还原方有加氢活性。然而, 由于金属与载体的强相互作用(SMSI), Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的还原需在较高温度下进行^[1], 所以容易导致催化剂的烧结, 降低活性和使用寿命^[2,3]。因此, 提高 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的低温还原能力具有重要的意义。

添加金属助剂对提高 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的还原性能是一种有效的方式。例如, 添加少量的 Pt、Pd、Ru、Rh、Os 和 Ir 提高了 NiO 和 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的低温还原能力^[4~7], 而 Cu 的添加可使催化剂在较低的温度下还原并表现出优良的催化活性^[4,8,9]。本文以苯加氢制环己烷为探针反应, 考察铜负载量对

Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂低温还原性能的影响, 为制备性能优良的加氢催化剂提供有价值的信息。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 将工业 γ -Al₂O₃ 载体研至 40 目~60 目, 用溶有适量的 Ni(NO₃)₂ 和 Cu(NO₃)₂ 的溶液进行等体积浸渍, 在 110 °C~120 °C 干燥 12 h, 在 450 °C 下焙烧 4 h。所有样品镍的质量分数为 12.6%。催化剂表示为 Cu(*x*)Ni/ γ -Al₂O₃, 其中 *x* 为相对于 Ni 的 Cu 的质量分数(Cu 原子/10 镍原子)。为了对比, 用同样的方法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂。

1.2 催化剂反应性能评价 反应性能测试在自制固定床微反-色谱联用装置中进行, 用苯转化率表示催化剂的活性。催化剂在氢气气氛下升温至某一温

收稿日期: 2005-06-18; 修回日期: 2005-12-07。

联系作者: 王建国, E-mail: iccigw@sxicc.ac.cn。

作者简介: 刘勇(1977-), 男, 山西霍州人, 硕士, 从事加氢催化剂的研究。E-mail: liuyong@sxicc.ac.cn。

度,恒温还原8 h后,通入原料油(6#溶剂油+12%苯)进行苯加氢反应。催化剂用量1 mL,温度160 ℃,氢气压力0.5 MPa~0.7 MPa,液相体积空速5.0 h⁻¹~6.0 h⁻¹,体积氢油比200。反应产物用GC-9A型气相色谱仪分析。

1.3 催化剂表征 H₂-TPR表征在TL-5000-II多用吸附仪上进行。6% H₂/N₂为还原气体,经过脱水、脱有机杂质、脱氧多级净化,高纯N₂作为载气。样品装量50 mg,热导(TCD)检测。样品首先经过300 ℃ N₂气氛予处理,在高纯N₂中吹扫1 h后,降至室温切换H₂/N₂,待TCD基线稳定后,以10 ℃/min的升温速率开始程序升温到720 ℃,气体流量30 mL/min。

样品的物相分析在Rigaku P/max-2500型X射线衍射仪上室温进行。使用Cu K α 射线,管电压

40 kV,管电流100 mA,步长0.02°。数据由计算机自动采集。

2 结果和讨论

2.1 还原温度对Ni/ γ -Al₂O₃和Cu/ γ -Al₂O₃催化剂苯转化率的影响 表1为不同温度下还原8 h后的Ni/ γ -Al₂O₃催化剂上苯的转化率。由表1可知,对于Ni/ γ -Al₂O₃催化剂,400 ℃还原后样品的苯转化率保持在99%以上,而250 ℃和160 ℃还原后苯转化率只有4%和2%。Ni基催化剂的加氢活性与等温还原时生成的金属镍的量有关。还原时生成的镍越多,加氢活性越高。250 ℃和160 ℃还原后,较低的苯转化率表明,Ni/ γ -Al₂O₃催化剂低温是难以还原的。Cu/ γ -Al₂O₃催化剂在400 ℃和160 ℃催化活性极小,说明铜只是一种还原助剂,并不是苯加氢制环己烷反应的活性组分。

表1 不同温度还原后的Ni/ γ -Al₂O₃和Cu/ γ -Al₂O₃催化剂的苯加氢催化活性

Table 1 Catalytic activity of benzene hydrogenation with reaction time over catalysts after reduction at different temperature

Catalyst	Reduction temperature <i>t</i> /℃	Benzene conversion $x_{\text{mol}}/\%$					
		8 h	16 h	24 h	32 h	40 h	48 h
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	400	99.4	99.8	100	100	99.8	99.8
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	250	3.6	4.2	3.8	4.9	5.0	4.3
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	160	1.3	1.5	1.1	1.6	1.6	1.4
Cu/ γ -Al ₂ O ₃	400	1.7	1.8	1.8	1.6	2.0	1.2
Cu/ γ -Al ₂ O ₃	160	1.2	0.9	1.1	1.4	1.2	1.3

2.2 Cu(*x*)Ni/ γ -Al₂O₃催化剂低温还原后苯加氢活性 Cu(*x*)Ni/ γ -Al₂O₃催化剂在160 ℃还原8 h后,其催化活性见表2。由表2可见,在引入铜的初始,Cu(*x*)Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的苯加氢催化活性明显增加。Cu(4)Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的苯转化率已达到100%,而Ni/ γ -Al₂O₃催化剂苯转化率几乎为零。Cu(4)Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的高活性表明,160 ℃还原时Cu的加入提高了Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的低温还原性能。继续添加铜时催化剂的初活性保持不变,而在反应28 h后,随着铜质量分数的增加,苯转化率从87.1%增加到100%,又减小到89.6%。由表2可知,Cu(10)Ni/ γ -Al₂O₃催化剂有较佳的催化活性和稳定性,表明Cu作为还原助剂,只有在一定的范围内才理想。负载量过低助还原作用不理想,过高则会适得其反,同时,Cu的掺杂影响 γ -Al₂O₃表面上Ni的分散情况。在引入铜的初始,NiO在 γ -Al₂O₃表面上的分散度增加,当Cu/Ni摩尔比为1:1时,Ni的分散度较高,苯加氢反应稳定性较好;当Cu/Ni摩尔比偏离1:1时,Ni的分

散度降低,由于苯加氢为强放热反应,反应一段时间后,镍晶粒容易迁移和聚集,使活性表面积减小,苯加氢活性降低。

表2 160 ℃还原后Cu(*x*)Ni/ γ -Al₂O₃和Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的苯加氢催化活性

Table 2 Catalytic activity of benzene hydrogenation with reaction time over CuNi/ γ -Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts after reduction at 160 ℃

Catalyst	Benzene conversion $x_{\text{mol}}/\%$					
	8 h	12 h	16 h	20 h	24 h	28 h
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	1.3	1.2	1.5	1.3	1.1	1.4
Cu(2)Ni/ γ -Al ₂ O ₃	34.8	20.6	8.0	3.9	2.9	3.5
Cu(4)Ni/ γ -Al ₂ O ₃	100	99.3	100	100	93.2	87.1
Cu(6)Ni/ γ -Al ₂ O ₃	100	100	100	100	98.7	96.7
Cu(10)Ni/ γ -Al ₂ O ₃	100	100	100	100	100	100
Cu(12)Ni/ γ -Al ₂ O ₃	100	100	100	100	97.4	89.6

Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的还原能力与镍物种在 γ -Al₂O₃表面的存在形式有关。张玉红等^[10]研究表明,晶相NiO较易还原,NiAl₂O₄尖晶石较难还原,

高分散的 NiO 处于二者之间。图 1 是不同样品的 H_2 -TPR 谱图。对于 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂, 300 °C ~ 460 °C 还原峰属于与 γ - Al_2O_3 相互作用较弱的晶相 NiO 的还原峰^[3, 11], 460 °C ~ 600 °C 还原峰和 650 °C 微弱的肩峰可能属于与 γ - Al_2O_3 相互作用较强的在表面上高分散的八面体和四面体配位的 Ni^{2+} 的还原^[12]。对 Cu/ γ - Al_2O_3 催化剂, 两个还原峰在 200 °C ~ 300 °C, 250 °C 附近的还原峰是 CuO 的还原峰, 而接近 300 °C 附近的还原峰是 $CuAl_2O_4$ 表层尖晶石的还原^[13]。由图 1 可见, 随着 Cu/Ni 原子摩尔比的增大, 低温峰的耗氢量增加, 峰顶温度向低温区域移动。但 Cu/Ni 摩尔比超过 3.5 时, 低温峰不再向低温区域移动, 表明 Cu 质量分数的增加, 对低温峰已没有促进作用, 而在 460 °C ~ 600 °C 还原峰面积逐渐减小直至消失, 说明 Cu 的引入减少了八面体配位 Ni^{2+} 的质量分数, 增加了 NiO 的质量分数, 从而促进了 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂的还原。但对于四面体配位 Ni^{2+} 没有促进作用^[8]。

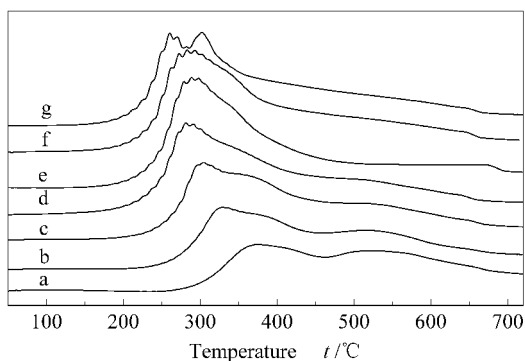


图 1 不同样品的 TPR 谱图

Figure 1 TPR characterization of calcined catalysts in 6% H_2/N_2 with heating rate of 10 °C/min

a Ni/ γ - Al_2O_3 ; b Cu(2)Ni/ γ - Al_2O_3 ; c Cu(4)Ni/ γ - Al_2O_3 ; d Cu(6)Ni/ γ - Al_2O_3 ; e Cu(10)Ni/ γ - Al_2O_3 ; f Cu(12)Ni/ γ - Al_2O_3 ; g Cu/ γ - Al_2O_3

图 2 是 450 °C 焙烧后不同样品的 XRD 谱图。由图 2 可以发现, 在引入铜的初始 43.3° 和 62.6° 处出现了 NiO (JCPDS 47-1049) 的特征衍射峰, 并没有 CuO 的特征衍射峰, 可能 Cu 以高分散的表层尖晶石 $CuAl_2O_4$ 形式存在^[14]。继续添加铜, Cu(10)Ni/ γ - Al_2O_3 样品在 35.4° 和 38.5° 处出现了晶相 CuO (JCPDS 44-0706) 的衍射峰。同时, 从 Ni/ γ - Al_2O_3 到 Cu(10)Ni/ γ - Al_2O_3 样品, NiO 晶相衍射峰强度减弱, 半峰宽变大, 晶粒尺寸变小, 表明随着铜质量分数的增加, NiO 的分散度增加。进一步添加

铜, NiO 晶相衍射峰强度增强, 半峰宽变小, 晶粒尺寸变大, 表明 NiO 的分散度减小, 这与苯加氢活性评价结果一致。

图 3 是还原后样品的 XRD 谱图。由图 3 可以发现, 还原后的 Ni/ γ - Al_2O_3 , 显示晶相 NiO 的衍射峰, 可见在 160 °C 下, 负载 NiO 不能被还原。在 Cu(4)Ni/ γ - Al_2O_3 样品中, NiO 的衍射峰宽化, 强度减弱, 50.4° 和 51.8° 处有两个小峰出现 (分别属于金属铜 (JCPDS 04-0836) 和金属镍 (JCPDS 04-0850)^[15]) 表明 NiO 和 CuO 已部分被还原。在 Cu(10)Ni/ γ - Al_2O_3 还原样品的 XRD 谱图中, 43.4° 和 44.2° 处分别出现了金属铜和金属镍的特征衍射峰, 表明 NiO、CuO 已被还原。43.4° 的衍射峰比典型纯金属铜的衍射峰高 0.1°, 意味着含铜量较高的 Cu-Ni 合金的形成, 而 44.2° 的衍射峰比典型金属镍的

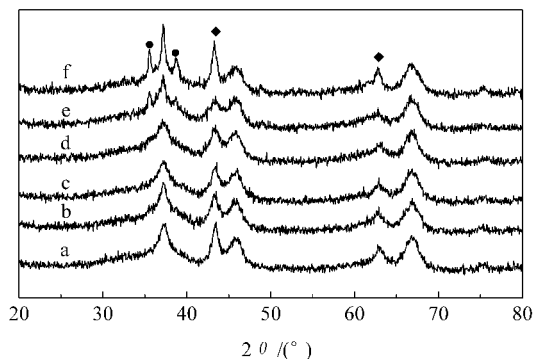


图 2 焙烧态样品的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the calcined catalysts
a Ni/ γ - Al_2O_3 ; b Cu(2)Ni/ γ - Al_2O_3 ; c Cu(4)Ni/ γ - Al_2O_3 ; d Cu(6)Ni/ γ - Al_2O_3 ; e Cu(10)Ni/ γ - Al_2O_3 ; f Cu(12)Ni/ γ - Al_2O_3
◆ NiO; ● CuO

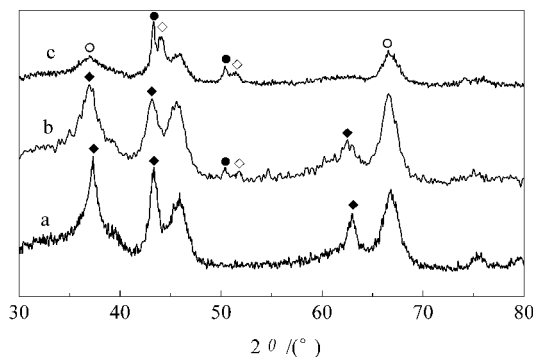


图 3 还原态样品的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of the catalysts reduced at 160 °C for 8 h
a Ni/ γ - Al_2O_3 ; b Cu(4)Ni/ γ - Al_2O_3 ; c Cu(10)Ni/ γ - Al_2O_3
◇ Ni; ● Cu; ◆ NiO; ○ γ - Al_2O_3

衍射峰低 0.3° ,表明富镍合金的形成^[13]。由于在较低的还原温度下,氧化铜首先在氢气环境中还原成铜晶核,形成了富铜的合金。然后,铜晶核以某种方式作为与之相邻的氧化镍的晶核,增加了氧化镍的成核速率,促进了氧化镍的还原。随着反应的进行,未还原的 NiO 继续还原,从而形成了富镍的合金^[16]。

3 结 语

(1) 助剂铜的引入降低了负载 NiO 的还原温

度,提高了低温还原后催化剂的苯加氢催化活性,这证明添加 Cu 是提高 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的低温还原性能的一种有效方式。

(2) 添加助剂铜促进了镍物种在载体上的分散,提高了催化剂的稳定性。

(3) 助剂铜的负载量对低温还原后催化剂的苯加氢催化活性有较大影响,在镍铜原子摩尔比为 1:1 时,Ni 的分散度较高,催化剂有较高的催化活性和稳定性。

参考文献:

- [1] 刘勇,李学宽,王建国. Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ 催化剂上苯加氢制环己烷[J]. 石油化工,2004 ,33(增刊):s861-s863.
(LIU Yong ,LI Xue-kuan ,WANG Jian-guo. Study on Ni-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst for benzene hydrogenation to cyclohexane[J]. Petrochemical Technology ,2004 ,33(suppl):s861-s863.)
- [2] HILL F N ,SELWOOD P W. Structure and activity of supported nickel catalysts[J]. J Am Chem Soc ,1949 ,71(7):2522 -2529.
- [3] ZIELINSKI J. Morphology of nickel/alumina catalysts[J]. J Catal ,1982 ,76(1):157-163.
- [4] CHARCOSSET H ,FRETY R ,SOLDAT A ,TRAMBOUZE Y. Increase of reducibility of NiO by H₂ , due to pretreatment with salt solutions [J]. J Catal ,1971 ,22(2):204-212.
- [5] NOWAK E J ,KOROS R M. Activation of supported nickel oxide by platinum and palladium[J]. J Catal ,1967 ,7(1):50-56.
- [6] NOWAK E J. Catalysis of the reduction of supported nickel oxide[J]. J Phys Chem ,1969 ,73(11):3790-3794.
- [7] 王越,叶季蕾,段华超,刘源. 钡改性的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲烷部分氧化的研究[J]. 燃料化学学报,2005 ,33(5):750-754.
(WANG Yue ,YE Ji-lei ,DUAN Hua-chao ,LIU Yuan. Study on partial oxidation of methane over Ba modified Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2005 ,33(5):750-754.)
- [8] ROMAN A ,DELMON B. Promoter and carrier effects in the reduction of NiO/SiO₂[J]. J Catal ,1973 ,30(3):333-342.
- [9] SANKAR G ,VASUDEVAN S ,RAO C N R. Extended X-ray absorption fine structure studies of bimetallic Cu-Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. J Phys Chem ,1986 ,90(21):5325-5328.
- [10] 张玉红,熊国兴,盛世善,刘盛林,杨维慎. NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用[J]. 物理化学学报,1999 ,15(8):735-741.
(ZHANG Yu-hong ,XIONG Guo-xing ,SHENG Shi-shan ,LIU Sheng-lin ,YAN Wei-shen. Interaction of NiO with γ -Al₂O₃ supported of NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica ,1999 ,15(8):735-741.)
- [11] de BOKX P K ,WASSENBERG W B A ,GEUS J W. Interaction of nickel ions with a γ -Al₂O₃ support during deposition from aqueous solution[J]. J Catal ,1987 ,104(1):86-98.
- [12] WANG J ,DONG L ,HU Y H ,ZHENG G S ,HU Z ,CHEN Y . Dispersion of NiO supported on γ -Al₂O₃ and TiO₂/ γ -Al₂O₃ supports[J]. J Solid State Chem ,2001 ,157(2):274-282.
- [13] LEE J-H ,LEE E-G ,JOO O-S ,JUNG K D. Stabilization of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane[J]. Appl Catal A ,2004 ,269(1-2):1-6.
- [14] FRIEDMAN R M ,FREEMAN J J ,LYTLE F W. Characterization of Cu/Al₂O₃ catalysts[J]. J Catal ,1978 ,55(1):10-28.
- [15] Powder Diffraction File ,International Centre for Diffraction Data JCPDS.
- [16] BONET F ,GRUGEON S ,DUPONT L ,URBINA R H ,GUERY C ,TARASCÓN J M. Synthesis and characterization of bimetallic Ni-Cu particles[J]. J Solid State Chem ,2003 ,172(1):111-115.