

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520060153241

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

芳烃加氢负载型镍基催化剂
及动力学的研究

Study on the Supported Nickel-based Catalysts
and Kinetics for Aromatics Hydrogenation

李 枫

指导教师姓名: 方维平 教 授

专业名称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2009 年 9 月

论文答辩日期: 2009 年 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 9 月

芳烃加氢负载型镍基催化剂及动力学的研究

李 枫

指导教师

方维平教授

厦门大学

The Doctor Dissertation of Science in Xiamen University

**Study on the Supported Nickel-based Catalysts
and Kinetics for Aromatics Hydrogenation**

Feng Li

Supervised by

Professors: Weiping Fang

Department of Chemistry

Xiamen University

September, 2009

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

中文摘要.....	A
Abstract.....	D
第一章 绪论.....	1
1.1 课题研究的背景和意义.....	1
1.2 芳烃加氢催化剂的分类和研究进展.....	2
1.2.1 硫化物催化剂.....	2
1.2.2 贵金属催化剂.....	3
1.2.3 非晶态合金催化剂.....	4
1.2.4 过渡金属氮（磷、碳）化物催化剂.....	5
1.3 制备负载型镍基催化剂的影响因素.....	5
1.3.1 前驱体的影响.....	6
1.3.2 预处理过程的影响.....	6
1.4 芳烃加氢反应热力学.....	7
1.5 芳烃加氢反应动力学.....	8
1.5.1 单环芳烃加氢反应动力学.....	8
1.5.2 双环、三环芳烃和多环芳烃加氢反应动力学.....	9
1.6 溶解度.....	11
1.6.1 溶解度的计算.....	11
1.6.2 溶解度的测定.....	12
1.7 本文的研究内容和目的.....	12
参考文献.....	14
第二章 实验部分.....	24
2.1 主要实验试剂和仪器.....	24
2.1.1 实验试剂.....	24
2.1.2 主要仪器设备.....	25

2.2 催化剂制备.....	26
2.3 催化剂的活性评价.....	26
2.4 催化剂表征.....	27
2.4.1 BET 测试.....	27
2.4.2 化学吸附测试.....	27
2.4.3 SEM 测试.....	27
2.4.4 TEM 测试.....	28
2.4.5 TG 测试.....	28
2.4.6 H ₂ -TPR 测试.....	28
2.4.7 还原过程监测.....	28
2.4.8 TPD 测试.....	28
2.4.9 XPS 测试.....	29
2.4.10 XRD 测试.....	29
2.5 H ₂ 在溶液中溶解度的测定.....	29
2.5.1 实验装置.....	29
2.5.2 实验步骤.....	29
2.5.3 实验溶解度的计算.....	30
2.5.4 测定方法可靠性考察.....	31
参考文献.....	31
第三章 前驱体对 Ni/ γ -Al ₂ O ₃ 催化剂还原性能及加氢活性的影响.....	32
3.1 不同催化剂的萘加氢活性.....	32
3.2 催化剂性质表征与结果讨论.....	33
3.2.1 织构特征.....	33
3.2.2 SEM.....	34
3.2.3 TEM.....	37
3.2.4 TGA 和 H ₂ -TPR.....	38
3.2.5 TPD.....	41
3.2.6 XPS.....	43
3.3 结论.....	45

参考文献.....	45
第四章 新预处理方法对催化剂加氢活性的影响.....	48
4.1 预处理方法.....	48
4.2 萘加氢活性测试.....	49
4.3 催化剂的表征.....	49
4.3.1 织构特征.....	49
4.3.2 TEM.....	52
4.3.3 XRD.....	53
4.3.4 还原检测.....	54
4.3.5 XPS.....	57
4.3.6 TPD.....	60
4.4 正交实验结果与分析.....	63
4.5 结论.....	66
参考文献.....	67
第五章 气体在液相中的溶解度的研究.....	69
5.1 溶解度模型和计算过程.....	69
5.1.1 维里方程的修正.....	69
5.1.2 恒容比热与摩尔内能的表达.....	70
5.1.3 摩尔熵的表达.....	71
5.1.4 摩尔自由能的表达.....	71
5.1.5 偏组分概念及其化学势的表达.....	71
5.1.6 溶解度及其相关物理量.....	72
5.1.7 计算程序.....	74
5.2 计算结果和讨论.....	75
5.2.1 新方程的特点.....	75
5.2.2 $\ln x$ 随 p 的变化规律.....	77
5.2.3 $\ln x$ 随 T 的变化规律.....	78
5.2.3.1 ΔU 对 $\ln x$ 随 T 的变化规律的影响.....	78
5.2.3.2 $\ln x$ 随 T 曲线的形态.....	79

5.2.4 标准态下的物理量.....	81
5.3 H ₂ 在环己烷/液体萘混合溶剂中的溶解度估算与实验测定.....	82
5.3.1 估算式.....	83
5.3.2 H ₂ 在环己烷中的溶解度.....	83
5.3.3 H ₂ 在液体萘中的溶解度.....	85
5.3.4 H ₂ 在环己烷/液体萘混合溶剂中的溶解度估算.....	86
5.3.5 H ₂ 在环己烷/液体萘混合溶剂中溶解度的实验测定.....	86
5.4 结论.....	87
参考文献.....	90
第六章 催化反应系统的热力学和动力学研究.....	91
6.1 热力学计算.....	91
6.1.1 反应物质与反应方程.....	92
6.1.2 反应物质的热力学数据.....	93
6.1.3 反应热、反应熵变、反应 Gibbs 自由能变化和反应平衡常数的计算	95
6.2 动力学实验设计.....	99
6.2.1 动力学实验反应器.....	99
6.2.2 动力学实验条件设计.....	99
6.2.3 内外扩散对反应的影响.....	100
6.2.4 溶剂效应.....	102
6.3 实验结果及其初步处理.....	102
6.3.1 实验结果.....	102
6.3.2 实验数据处理简单程序.....	104
6.3.3 转化率 x_A 对相对反应时间 τ_r 关系曲线的拟合.....	104
6.3.4 反应速率 r_c 的求取.....	106
6.3.5 反应速率的验证.....	109
6.4 完全速率方程及其物理意义.....	114
6.5 两种简化的反应历程.....	115
6.5.1 Langmuir-Hinshelwood 历程.....	116

6.5.2 Ridel 历程.....	116
6.6 反应速率方程的建立及其参量关系.....	117
6.6.1 萘加氢生成四氢萘.....	117
6.6.2 四氢萘加氢生成十氢萘.....	124
6.7 反应历程优劣性判断.....	129
6.7.1 萘加氢生成四氢萘.....	129
6.7.2 四氢萘加氢生成十氢萘.....	133
6.8 平衡常量的求取.....	133
6.8.1 C_{H_2} 的表达.....	133
6.8.2 萘加氢生成四氢萘过程中萘吸附平衡常量的求取（历程 III）	134
6.9 结论.....	135
参考文献.....	136
第七章 结束语.....	137
附录.....	139
博士期间发表论文及专利.....	153
致谢.....	154

Content

Abstract in Chinese	A
Abstract in English.....	D
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The background and signification of the project	1
1.2 Process in the studies and classification of catalysts for aromatics	
hydrogenation	2
1.2.1 Sulfide catalysts	2
1.2.2 Noble metal catalysts	3
1.2.3 Amorphous alloy catalysts.....	4
1.2.4 Nitride, phosphide and carbide catalysts	5
1.3 Factors of supported Ni-based catalysts preparation	5
1.3.1 Influence of precursor	6
1.3.2 Influence of pretreatment.....	6
1.4 Thermodynamics of aromatics hydrogenation.....	7
1.5 Dynamics of aromatics hydrogenation	8
1.5.1 Dynamics of monoaromatics hydrogenation	8
1.5.2 Dynamics of di-, tri- and polyaromatics hydrogenation	9
1.6 Solubility.....	11
1.6.1 Calculation of solubility.....	11
1.6.2 Test of solubility	12
1.7 The outline and objectives of the thesis	12
References.....	14
Chapter 2 Experimental	24
2.1 Reagent and instruments	24
2.1.1 Reagent	24

2.1.2 Instruments.....	25
2.2 Catalyst preparation	26
2.3 Activity.....	26
2.4 Catalyst character.....	27
2.4.1 BET test	27
2.4.2 Chemical adsorption test.....	27
2.4.3 SEM test.....	27
2.4.4 TEM test.....	28
2.4.5 TG test.....	28
2.4.6 H ₂ -TPR test	28
2.4.7 Reduction monitor	28
2.4.8 TPD test	28
2.4.9 XPS test.....	29
2.4.10 XRD test.....	29
2.5 Solubility test of H ₂ in liquid	29
2.5.1 Instruments.....	29
2.5.2 Experiment steps.....	29
2.5.3 Solubility calculation	30
2.5.4 Reliability test	31
References.....	31
Chapter 3 Effect of precursor on the reduction performance and hydrogenation activity of Ni/ γ -Al ₂ O ₃ catalysts.....	32
3.1 Catalytic activity	32
3.2 Character, results and discussion	33
3.2.1 Textural properties	33
3.2.2 SEM	34
3.2.3 TEM	37
3.2.4 TGA and H ₂ -TPR.....	38
3.2.5 TPD	41
3.2.6 XPS	43

3.3 Conclusions.....	45
References.....	46
Chapter 4 Effect of a new pretreatment on the catalyst hydrogenation activity	48
4.1 Pretreatment	48
4.2 Catalytic activity	49
4.3 Characterization	49
4.3.1 Texture properties	49
4.3.2 TEM	52
4.3.3 XRD	53
4.3.4 Reducion monitor.....	54
4.3.5 XPS	57
4.3.6 TPD	60
4.4 Results and analysis of orthogonal test.....	63
4.5 Conclusions.....	66
References.....	67
Chaper 5 Study on gas solubility in liquid.....	69
5.1 Modeling and calculation scheme.....	69
5.1.1 Modification of virial state equation.....	69
5.1.2 Expression of constant-volume specific heat capacity and mole internal energy.....	70
5.1.3 Expression of mole entropy	71
5.1.4 Expression of mole free energy	71
5.1.5 Concept of partial component and expression of chemical potential ...	71
5.1.6 Solubility and its relative physical dimensions.....	72
5.1.7 Program of calculation.....	74
5.2 Calculation results and discussion	75
5.2.1 Features of the new equation	75
5.2.2 Changes of $\ln x$ with p	77
5.2.3 Changes of $\ln x$ with T	78

5.2.3.1 The impact of ΔU^\ddagger on changes of $\ln x$ with T	78
5.2.3.2 Morphology of $\ln x$ vs T curve.....	79
5.2.4 Physical dimensions in standard state.....	81
5.3 H ₂ solubility evaluation and test in hydrogen-cyclohexane-naphthalene system	82
5.3.1 Evaluation equation	83
5.3.2 Solubility in hydrogen-cyclohexane system.....	83
5.3.3 Solubility in hydrogen-naphthalene system.....	85
5.3.4 Solubility evaluation in hydrogen-cyclohexane-naphthalene system...	86
5.3.5 Solubility test in hydrogen-cyclohexane-naphthalene system.....	86
5.4 Conclusions.....	87
References.....	90
Chapter 6 Study of thermodynamics and dynamics of reaction system	91
6.1 Calculation of thermodynamics	91
6.1.1 Reactants and reaction equations	92
6.1.2 Thermodynamic data of the reactants	93
6.1.3 Calculation of $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r G$ and K_p	95
6.2 Design of dynamics experiments	99
6.2.1 Reactor of dynamics experiments.....	99
6.2.2 Design of dynamics experiment conditions.....	99
6.2.3 Influence of external and internal diffusion.....	100
6.2.4 Solvent effect	102
6.3 Experiment results and primary treatment.....	102
6.3.1 Experiment results	102
6.3.2 Treatment of experiment results.....	104
6.3.3 Correlation of x_A to τ_r	104
6.3.4 Calculation of r_c	106
6.3.5 Validation of reaction rate.....	109

6.4 Full rate equation and its meaning	114
6.5 Two reaction mechanisms	115
6.5.1 Langmuir-Hinshelwood	116
6.5.2 Rideal	116
6.6 Establishment of full rate equation and the relationship of parameters	117
6.6.1 Naphthalene to tetralin	117
6.6.2 Tetralin to decalin	124
6.7 Judgment of reaction mechanism	129
6.7.1 Naphthalene to tetralin	129
6.7.2 Tetralin to decalin	133
6.8 Calculation of K	133
6.8.1 Expression of C_{H_2}	133
6.8.2 Calculation of K_{N_0} for naphthalene to tetralin	134
6.9 Conclusions	135
References	136
Chapter 7 Conclusions	137
Appendix	139
List of publications and patents	153
Acknowledgement	154

中文摘要

芳烃加氢催化剂的研发是催化领域一直关注的问题之一。为了寻求性能更佳的芳烃加氢催化剂,本文研究了不同镍前驱体和不同预处理方法对负载型镍基催化剂催化活性的影响。此外,氢气在液相中的溶解度对芳烃液相加氢反应影响较大,也是相关计算包括动力学计算中的重要数据之一。本文提出一个溶解度的关系式,建立了溶解度测定装置,并对液相萘加氢和四氢萘加氢两个反应进行了动力学试验和计算,探究其可能的反应历程。

本文研究获得如下的主要结果。

(1) 选用硝酸镍、乙酸镍、乙酸镍-柠檬酸及相应焙烧后的氧化物为前驱体,氢气气氛下 430 °C 还原 4 h 制得 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂,利用 BET、TG、H₂-TPR、H₂-TPD、SEM、TEM 和 XPS 等谱学方法,对催化剂性质进行表征,结果表明:

(a) 焙烧过程强化了活性组分与载体之间的相互作用,使活性组分还原变难,导致催化剂氢吸脱附性能和萘加氢活性大幅度下降。(b) 负载型催化剂不焙烧直接还原时,负载的金属组分在还原气氛下先分解后还原,而且更易还原,还原后的催化剂整体上表现出强的氢气吸脱附性能和高的萘加氢活性。但是,不同镍盐种类表现出不同的行为: Ni(NO₃)₂ 易热分解和易还原,而生成的金属粒子容易聚结;有机镍盐 Ni(AC)₂ (乙酸镍) 和加柠檬酸的 Ni(AC)₂ 较 Ni(NO₃)₂ 稳定,其分解还原较难,但由于有机物分解形成的积炭起到隔离作用,金属粒子的聚结受到抑制,分散性较好。相比而言,乙酸镍中加入柠檬酸后,其分解还原变得更难,与催化活性相关的低温脱氢能力变弱,导致其加氢活性较低。不同镍前驱体的萘加氢活性顺序为: Ni(AC)₂ > Ni(NO₃)₂ > 加柠檬酸的 Ni(AC)₂ > 氧化物。(c) 由以上两点可见,对于负载型催化剂 Ni/ γ -Al₂O₃,其还原性与萘加氢活性具有密切关系,适中的还原性具有较高的加氢活性。

(2) 提出和试验一种新的催化剂预处理方法: 将未焙烧的催化剂样品在还原气氛下不经程序升温过程而直接置于还原温度还原,短时间还原后,在室温环

境下快速冷却。与常规方法制备的催化剂相比,在相互协调的还原温度、还原气流速和还原时间条件下,以该法制备的催化剂可获得更高的萘加氢活性。对于负载型Ni/ γ -Al₂O₃催化剂,当还原温度小于700 °C时,随着还原温度的升高,催化剂分解和还原程度逐渐提升,其金属分散度和活性也随之提高;当还原温度大于700 °C时,还原状态有所不同,但在合适的条件下,所得催化剂仍可获得高的金属分散度和加氢活性。对于NiO含量为6.5%的负载型催化剂前驱体,在还原温度750 °C和氢气流速27 mL·min⁻¹的条件下,不经程序升温快速还原20 min后,所得还原态催化剂在150 °C, 3.0 MPa的反应条件下,萘转化率为99.8%,十氢萘收率为72.7%。本方法特别适合于低负载量NiO/ γ -Al₂O₃的还原。

(3) 从修正的维里方程出发,推导出系统摩尔自由能的表达式,再提出“偏组分”的概念,得到化学势的方程,最后根据溶解平衡时溶质在气液两相化学势相等的原理导出溶质在溶剂中的溶解度新关系式

$$\ln x = A_{0g} \ln(p/T) + \hat{a}_g p/T^3 + \hat{b}_g p/T^2 + \hat{c}_g p/T - \Delta\hat{U}_0/T + (\Delta\hat{S}_0 - \Delta\hat{C}_0) + \Delta\hat{C}_0 \ln T。$$

该式参量具有物理意义,而且引入“偏组分”概念后,推导过程中不需要溶剂不挥发的假设。以此式对15个不同系统的溶解度文献数据进行拟合计算,最大平均误差(ARD)为3.76%。对氢气-环己烷和氢气-环己烷-萘两个系统进行溶解度实验测定,并与理论估算值进行比较。结果表明,上述溶解度关系式适用范围广,拟合精度高,与实验测定方法都具有可信性。

(4) 热力学计算结果表明,萘加氢生成四氢萘、四氢萘加氢生成十氢萘和萘加氢生成十氢萘三个反应的摩尔焓变 $\Delta_r H$ 都为负值,且Gibbs自由能下降幅度随温度升高而减小,说明升高温度在热力学上对反应的正向进行不利。上述三个反应的摩尔熵变 $\Delta_r S$ 都为负值,表明氢气分子和萘环结合后,体系的运动自由度降低。

(5) 动力学试验以及数据处理和分析结果表明:(a) 萘加氢生成四氢萘和四氢萘加氢生成十氢萘反应的反应速率在实验考察温度(80 °C~180 °C)和压强

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩