

文章编号:1007-6492(1999)04-0071-03

## Cu/SiO<sub>2</sub> 加氢催化剂的载体的扩孔处理研究

李永峰, 陈宜良, 徐 军, 郭士岭, 卫冬燕, 程爱珠

(郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 硝基苯气相加氢反应受内扩散速率控制, 故为了有效减小内扩散的影响, 有必要对反应所用 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的载体硅胶进行扩孔处理. 通过在硅胶中加入扩孔剂碳酸钠溶液和氨水溶液对其进行扩孔处理, 研究了扩孔的一些规律, 并对由扩孔后硅胶制备的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂进行了铜含量、孔容、密度和活性比表面的测定, 由此确定制备 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂时扩孔处理的最佳条件为: 使用质量分数为 0.67% 的碳酸钠溶液作扩孔剂, 在 50 ℃ 下进行扩孔, 并在 500 ℃ 下焙烧数小时即可.

**关键词:** Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂; 扩孔处理; 硅胶载体; 制备

**中图分类号:** TQ 426.6

**文献标识码:** A

自 60 年代聚氨酯弹性体、泡沫体发展以来, 作为重要有机中间体的苯胺, 其需求量迅速增长, 主要应用于染料、合成橡胶助剂、医药等方面. 目前各国均广泛采用硝基苯气相催化加氢制备苯胺. 气相加氢所用 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备, 现多采用把硅胶载体置于铜氨液中, 用浸渍吸附法负载铜. 浸渍法制备铜基催化剂的具体操作条件和操作过程已基本趋于成熟, 制备催化剂的最佳条件也已确定, 但硝基苯气相加氢反应是受内扩散速率控制的, 内扩散阻力大小直接影响催化剂活性; 且铜的浸渍负载过程是受内扩散控制的, 硅胶的孔径大小, 孔道通畅与否对铜的负载存在直接的影响. 为了减小内扩散影响, 需要对载体硅胶进行扩孔处理, 而以往对 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的研究多集中在浸渍过程, 在对硅胶载体进行扩孔处理方面还未有研究. 有鉴于此, 我们在这一方面作了一些有益的探索.

### 1 实验部分

#### 1.1 硅胶扩孔处理方法

硅胶由南京无机化工厂提供, 粒度为  $(0.375 \sim 0.76) \times 10^3$  nm.

**氨水扩孔法:** 用氨水与蒸馏水配制一定体积比的扩孔液, 加入硅胶混合搅拌后, 置于一定温度水浴中 7 h, 然后抽滤冲洗, 在烘箱中于 120 ℃ 烘

干.

**碳酸钠扩孔法:** 配制一定浓度碳酸钠溶液, 加入硅胶混合搅拌后, 置于确定温度水浴中, 待烧杯中的水分基本蒸发完全, 硅胶颗粒之间只存在轻微粘着现象后, 先在烘箱中于 120 ℃ 烘干, 再在马弗炉中于 500 ℃ 下焙烧.

#### 1.2 加氢铜基催化剂的制备

称取一定量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  置于烧杯中溶解完全, 然后配制成一定浓度的氨水溶液, 将其逐滴加入硝酸铜溶液中, 调节 pH 值在 10~11 左右, 制成铜氨液. 接着将一定量扩孔后硅胶加入铜氨液中, 在 90 ℃ 水浴中连续搅拌 3 h, 最后抽滤冲洗干燥, 在马弗炉中于 400 ℃ 焙烧 4 h.

#### 1.3 催化剂的表征

以苯作为吸附剂采用静态 BET. 采用重量吸附法, 测定扩孔硅胶的比表面. Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂分别采用碘量法、四氯化碳吸附法<sup>[1]</sup>、比重瓶法<sup>[2]</sup>测定催化剂的铜含量、孔容和密度. 催化剂的活性比表面测定采用以 CO 作为吸附剂的脉冲色谱法<sup>[3]</sup>.

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 硅胶扩孔处理研究

在扩孔方面, 文献上一般采用热液扩孔法和焙烧扩孔法<sup>[4,5]</sup>, 但热液扩孔法虽操作简单, 却需

收稿日期: 1999-07-07; 修订日期: 1999-09-10

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(994032700)

作者简介: 李永峰(1976-), 男, 河南省许昌市人, 郑州工业大学硕士研究生.

高压釜,而焙烧扩孔法设备简单,但操作复杂,故采用新的扩孔方法,即氨水扩孔法和碳酸钠扩孔法.考虑扩孔温度和扩孔剂浓度 2 个因素的影响,对氨水法和碳酸钠法分别做正交实验.由于平均

孔径  $R$  由孔容  $V_p$  和表面积  $S$  共同决定<sup>[6]</sup>,即  $R = 5V_p/(2S)$ ,故由扩孔后硅胶的比表面和孔容数据,可得出其平均孔径的大小.实验结果见表 1.

表 1 扩孔后硅胶的平均孔径变化

样品	扩孔温度/℃	扩孔剂含量/%	浓度/(mol/l)	比表面/(m <sup>2</sup> /g)	孔容/(ml/g)	平均孔径/nm
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 1*	90	0.27		174	0.8142	11.7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 2*	90	0.67		169	0.8573	12.7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 3*	90	0.93		86	0.7864	22.9
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 4*	90	1.33		73	0.7431	25.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 5*	50	0.27		165	0.8027	12.2
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 6*	50	0.67		158	0.8478	13.4
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 7*	50	0.93		109	0.7957	18.3
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 8*	50	1.33		80	0.7769	24.3
氨水法 1*	90		7.50	187	0.7516	10.0
氨水法 2*	90		5.00	229	0.8263	9.0
氨水法 3*	90		3.75	193	0.7389	9.6
氨水法 4*	90		3.00	253	0.7256	7.2
氨水法 5*	50		7.50	232	0.7491	8.1
氨水法 6*	50		5.00	233	0.8436	9.1
氨水法 7*	50		3.75	238	0.7231	7.6
氨水法 8*	50		3.00	232	0.7388	8.0
未扩孔硅胶	—	—	—	288	0.8514	7.4

由表 1 可得出扩孔规律为:(1)对氨水法扩孔,扩孔液即氨水的浓度和扩孔温度对扩孔效果影响较小,孔径基本不随两者变化而变化;(2)对碳酸钠法扩孔,在同一扩孔温度下,扩孔液浓度即碳酸钠含量越高,扩孔程度越好,孔径越大;在同一扩孔液浓度下,扩孔温度对扩孔效果影响较小;(3)对 2 种扩孔方法,碳酸钠法比氨水法扩孔更有规律,且扩孔效果更好,说明扩孔剂微弱的碱性对扩孔更为有利,所以在制备 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂时,采用碳酸钠法扩孔后的硅胶.

考虑到扩孔后的硅胶经浸渍承载活性组分

后,虽然催化剂孔道变大,反应物和产物的内扩散阻力会有所减小,但是孔道太大时催化剂上活性组分易于流失,催化剂机械强度也会降低.故扩孔后的硅胶存在一个适宜孔径的问题,这需要对由扩孔后硅胶制备的 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂进行一系列表征,才能最终确定扩孔的最佳条件.

2.2 催化剂的表征

将经碳酸钠法扩孔后的硅胶,采用浸渍法制备 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂,并对其进行了一系列的性能表征,包括催化剂孔容、堆密度、表观密度和活性比表面的测定.实验结果见表 2.

表 2 Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的表征

样品	扩孔剂含量/%	扩孔温度/℃	铜含量/%	孔容/(ml/g)	堆密度/(g/ml)	表观密度/(g/ml)	活性比表面/(m <sup>2</sup> /g)
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 1*	0.27	90	18.3	0.6055	0.6265	1.0044	1.81
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 2*	0.67	90	16.1	0.6567	0.5821	0.9312	2.20
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 3*	0.93	90	16.4	0.5762	0.6466	1.0000	1.74
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 4*	1.33	90	15.6	0.5314	0.6800	1.0632	1.33
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 5*	0.27	50	16.7	0.5898	0.6520	0.9656	1.78
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 6*	0.67	50	16.4	0.6487	0.6023	0.9287	2.23
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 7*	0.93	50	15.9	0.6278	0.6069	0.9409	1.65
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 法 8*	1.33	50	15.3	0.5636	0.6513	1.0282	1.37
河南化工厂用催化剂			17.0	0.6626	0.6189	0.9105	2.04

由表2数据可看出,在催化剂的铜含量方面,实验样品的铜含量都大于15%,满足Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂中作为活性中心的铜的含量不能过低的要求。由表2数据还可看出,在扩孔温度相同时,随扩孔剂含量增加,孔容先增大后减小,并在扩孔剂含量为0.67%时为最大。而由堆密度、表观密度数据可看出,堆密度、表观密度也存在类似的规律,即随扩孔剂含量增加,堆密度、表观密度先减小后增大,并在扩孔剂含量为0.67%时为最小。综合两者变化规律,一方面可以看出,孔容与堆密度、表观密度存在对应关系,即孔容越大,其堆密度、表观密度越小;另一方面可以看出,在扩孔剂含量为0.67%时,堆密度出现最小值,孔容出现最大值。从内扩散方面考虑,堆密度越小,孔容越大,对提高内扩散效率因子有利。而且通过与河南化工厂苯胺制备使用的工业催化剂,在以上各种性能的总体比较中,发现还是在扩孔剂含量为0.67%时所对应的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>法2\*和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>法6\*,与河南化工厂所用催化剂较为接近。考虑到扩孔温度低时降低成本,故可初步确定本次实验制备的最佳催化剂为Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>法6\*。

考虑到孔容和密度测定为催化剂的宏观表征,故还采用脉冲色谱法对催化剂的活性比表面进行了测定。因为该方法通过CO在载铜催化剂上的不可逆吸附,对Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂的不同活性表面进行比较,故可作为催化剂活性相对值大小

比较的一种理想手段。通过对样品和河南化工厂所用催化剂的测定,结果表明Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>法6\*的活性均大于其它样品和河南化工厂所用催化剂的活性,故进一步确定了Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>法6\*为本次实验制备的最佳催化剂。

### 3 结论

综上所述,制备硝基苯气相加氢所用Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂时,进行扩孔处理的最佳条件为:使用碳酸钠质量分数为0.67%的溶液作为扩孔剂,在500℃下进行扩孔,并在500℃下焙烧数小时即可。

### 参考文献:

- [1] 尹元根. 催化剂研究方法(Ⅰ)[J]. 石油化工, 1980, 9(4): 256-268
- [2] 孙培勤, 刘大壮, 赵科, 等. 乳液聚合胶粒形态研究的理论问题分析[J]. 郑州工业大学学报, 1998, 19(增刊): 6-10.
- [3] 袁景辉. 脉冲色谱法在测定Cu/SiO<sub>2</sub> 催化剂活性比表面积中的应用[J]. 吉林石油化工, 1984(2): 1-4.
- [4] 中国科学院吉林应用化学研究所. 多孔硅胶的扩孔处理[J]. 石油化工, 1976, 5(6): 612-616.
- [5] 刘培生. 多孔硅胶的锂盐的扩孔处理[J]. 广东化工, 1991(4): 28-29.
- [6] 厦门大学化学系高分子组. 多孔硅胶物性的测定[J]. 石油化工, 1978, 6(5): 472-477.

## Expanding Treatment of Silica Gel Supporter Used in Cu/SiO<sub>2</sub> Hydrogenation Catalyst

LI Yong - feng, CHEN Yi - liang, XU Jun, GUO Shi - ling, WEI Dong - yan, CHENG Ai - zhu

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** In order to reduce the effect of internal diffusion in the hydrogenation reaction, the silica gel supporter of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst must be treated beforehand. Through using sodium carbonate solution and ammonium hydroxide as expanding agents, the silica gel supporters are expanded to study the expanding law. Then Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared with the expanded silica gel supporters are characterized. Through comparing the results, the best expanding situation in preparing Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst is determined as follows: choosing sodium carbonate solution of quality fraction 0.0067 as expanding agent which is to be expanded at 500℃ and torrefied at 500℃ for some hours.

**Key words:** Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst; expanding treatment; silica gel supporter; preparation