

中文摘要

己二腈部分加氢合成氨基己腈是丁二烯氢氰化合成己内酰胺新工艺的关键步骤，研制和开发性能优良的加氢催化剂具有重要的实际意义。

本文采用等体积浸渍法制备了一系列负载型镍基催化剂，利用 BET、TPR、XRD 及活性评价等多种研究方法考察了载体焙烧温度、助剂、还原条件、反应条件等因素对催化剂结构和反应性能的影响，并对催化剂再生进行了初步的探索。

研究表明，由 γ - Al_2O_3 经 1473 K 焙烧获得的 α - Al_2O_3 载体所制备的催化剂具有较佳的己二腈部分加氢反应性能，此与其具有较大孔径及较弱酸性密切相关。 K_2O 助剂可以明显提高 Ni/α - Al_2O_3 加氢反应的稳定性及氨基己腈的选择性，而经 K_2O 和 La_2O_3 二元助剂改性的 Ni/α - Al_2O_3 催化剂性能更佳。

采用高压釜反应器，考察了反应条件对 MgO 、 K_2O 和 La_2O_3 共同改性的 Ni/α - Al_2O_3 催化剂己二腈部分加氢反应性能的影响。结果表明，在 4.4 MPa，377 K 及一定量氨存在的情况下，可以获得己二腈转化率为 73.5% 及氨基己腈的选择性为 78.6% 的结果。在保持催化剂与己二腈的质量合适的比（0.13~0.16）的情况下，通过提高己二腈的浓度可以增大反应体系处理反应物的能力。

通过焙烧-还原方法再生的催化剂可以获得与新鲜催化剂基本接近的己二腈部分加氢反应性能。

关键词：己二腈；氨基己腈；部分加氢；负载型镍基催化剂；浸渍法；助剂

ABSTRACT

The partial hydrogenation of adiponitrile to aminocapronitrile is a key step in the route of synthesis of caprolactam using butadiene as raw material, and it is practically significant to develop a new catalyst with high catalytic performance for partial hydrogenation of adiponitrile.

A series of supported nickel-based catalysts for the partial catalytic hydrogenation of adiponitrile to aminocapronitrile were prepared by the incipient impregnation method. The effects of calcinations temperature of γ -alumina, promoters, reduction conditions and reaction conditions on the physico-chemical properties of catalysts were investigated by means of nitrogen adsorption-desorption (BET), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR) and the performance evaluation with a fixed-bed reactor or an autoclave reactor. The catalyst deactivation and regeneration were also investigated.

The nickel catalyst supported on α - Al_2O_3 derived from γ - Al_2O_3 calcined at 1473 K showed good catalytic performances for adiponitrile partial hydrogenation to aminocapronitrile, which was due to its large pore diameter and absence of acidic sites. Among the catalysts modified with different promoters, the catalyst supported on α - Al_2O_3 and modified with K_2O and La_2O_3 copromoter had the best performance.

The partial hydrogenation of adiponitrile to aminocapronitrile was performed on alumina supported nickel catalysts modified with potassium, lanthanum and magnesium in a high pressure stainless steel reactor. In the presence of ammonia, under the reaction conditions of 4.4 MPa and 377 K, the conversion of adiponitrile and the selectivity of aminocapronitrile reached 73.5% and 78.6% after reaction for 6h, respectively. Keeping the mass ratio of catalyst and adiponitrile as 0.13~0.16 and increasing the concentration of adiponitrile could enhance the capacity of the reactor.

The catalyst deactivation was mainly due to carbon species deposition, and the calcinations-reduction treatment was an effective regeneration method for the deactivated catalyst.

Key words: adiponitrile; aminohexanenitrile; partial hydrogenation; supported nickel-based catalyst; incipient impregnation; promoters

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作和取得的研究成果，除了文中特别加以标注和致谢之处外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 天津大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名：王彩云

签字日期：2007 年 01 月 29 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 天津大学 有关保留、使用学位论文的规定。特授权 天津大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编以供查阅和借阅。同意学校向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的学位论文在解密后适用本授权说明)

学位论文作者签名：王彩云

导师签名：陈吉祥

签字日期：2007 年 01 月 29 日

签字日期：2007 年 01 月 29 日

第一章 绪论

1.1 己内酰胺的应用及生产

1.1.1 己内酰胺的性质及应用

己内酰胺 (caprolactam, 简称CPL) 是白色晶体或结晶性粉末, 分子式为 $C_6H_{11}NO$, 熔点 $68\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 沸点 $140\sim 142\text{ }^{\circ}\text{C}$, 70%水溶液的密度 1.05 g/cm^3 , 易溶于水、乙醇、乙醚、氯仿和苯等。手触有润滑感, 工业品有微弱的叔胺气味, 受热时起聚合反应^[1]。

己内酰胺是重要的有机化工原料之一, 主要用于生产尼龙6树脂、尼龙6纤维 (锦纶) 和薄膜。尼龙6树脂用作汽车、船舶、电子电器、工业机械和日用消费品的构件和组件等; 尼龙6纤维可制成纺织品、工业丝和地毯用丝等; 尼龙6薄膜可用于食品包装等^[2]。己内酰胺主要是通过聚合生成聚酰胺切片 (通常叫尼龙6切片或锦纶6切片), 再进一步加工成锦纶纤维、工程塑料、塑料薄膜, 也可以用来生产环己胺、L-赖氨酸。聚酰胺切片随着质量和指标的不同, 有不同的侧重应用领域^[3]。

世界各地由于下游产业结构及其竞争性产品的不同, 己内酰胺的消费结构也有较大的差别, 如美国己内酰胺主要用于生产地毯, 西欧主要用于生产工程塑料。我国己内酰胺主要用于生产锦纶6, 约占己内酰胺总消费量的60%左右, 其次用于生产尼龙6树脂, 其它下游市场按用量排序依次是短纤维、地毯、渔网丝、塑料薄膜等^[4]。

1.1.2 己内酰胺的消费及需求情况

世界范围内己内酰胺的供需基本平衡, 但地区之间并不平衡。欧洲、日本、北美为己内酰胺主要生产地区, 生产能力约占全球的 60%, 消费量为 49%; 而占全球消费市场 37%的东亚地区 (除日本外) 生产能力仅占全球的 13%, 是己内酰胺主要进口地区。近年来, 世界己内酰胺年均需求增长率为 3%左右, 己内酰胺在亚洲, 尤其是我国一直保持着高速增长的势头, 1994~2005 年, 国内的己内酰胺的消费量年均增长率约为 17%。2004 年国内的产量为 22.8 万 t/a, 需求量为 67.7 万 t/a, 2005 年国内的产量为 21.4 万 t/a, 需求量为 75 万 t/a, 预计到 2010 年国内的需求量将达到 100.6 万 t/a, 而国内的生产能力预计为 57 万 t/a^[1,5]。

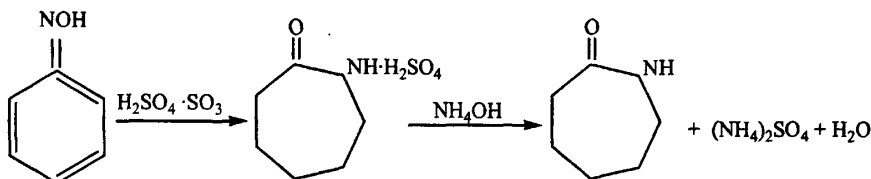
1.1.3 己内酰胺的生产工艺

自从1939年德国法本公司（I. G. Farben, BASF公司前身）通过环己酮-羟胺合成己内酰胺以来，又有许多生产工艺方法问世。目前，世界上约95%的己内酰胺是通过源于拉西法的“酮-肟”工艺路线生产的。DSM/HPO和Allied Signal工艺是两种具有代表性的环己酮-羟胺工艺。在“酮-肟”主流工艺之外，还有日本东丽公司开发的光亚硝化法、意大利SNIA公司开发的甲苯法，但应用范围都很小^[5]。

1.1.3.1 传统生产工艺

（1）拉西法

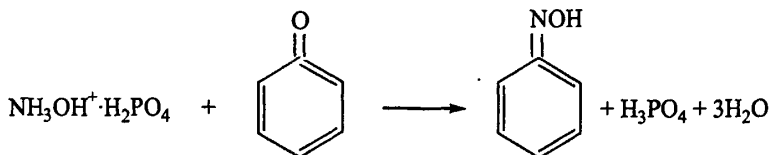
拉西法（Raschig）是工业上生产己内酰胺的最早方法，该生产工艺由甲苯或苯酚为起始原料，加氢生成环己烷（环己醇），环己烷经氧化制得环己醇，环己醇脱氢生成环己酮，环己酮与硫酸羟胺反应生成环己酮肟，环己酮肟再在发烟硫酸作用下，经贝克曼重排反应生成己内酰胺，其中的硫酸羟胺由亚硝酸钠或硝酸铵与亚硫酸氢铵反应而得。贝克曼重排过程如下：



拉西法工艺的不足之处在于羟胺合成、环己酮肟化反应和贝克曼重排反应三个关键步骤中均副产经济价值较低的硫酸铵，环境污染较大，每生产1吨己内酰胺大约会副产4.4吨硫酸铵^[6]。减少甚至消除副产硫酸铵是对传统拉西法改进的主要目标，尤其是荷兰DSM公司开发的HPO工艺，副产硫酸铵量最少，在过去20年新建的绝大多数装置都采用该工艺^[7]。

（2）DSM/HPO 工艺

DSM/HPO 工艺以环己烷为原料，主要工艺步骤：环己烷经氧化和脱氢制环己酮、羟胺制备和环己酮肟化、贝克曼重排与中和、硫酸铵萃取和回收、己内酰胺精制。该工艺的羟胺合成和环己酮肟化两个阶段都是在循环使用的磷酸缓冲液中完成的，不产生硫酸铵。羟胺合成和环己酮肟化主反应如下：



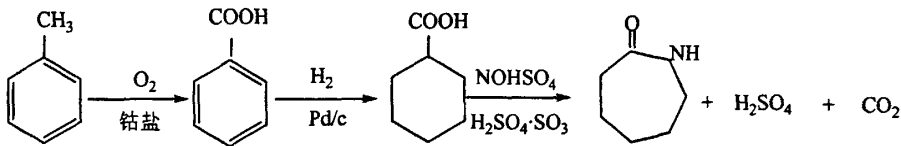
该工艺的优势在于仅在环己酮肟重排反应阶段使用了硫酸，因而大大降低了硫酸铵副产量，但工艺设备复杂，分离精制环节多，工艺控制难度大，催化剂较为昂贵^[5]。

(3) Allied Signal 工艺

该工艺是Allied Signal公司在 50 年代初期开发的，是最早生产己内酰胺方法的改进技术，第一套工业装置建于 1953 年。采用苯酚为原料制环己酮，后继步骤与传统环己酮—羟胺工艺无差别。主要的工艺步骤有：苯酚加氢制环己酮、羟胺制备、环己酮转化为环己酮肟、贝克曼重排、中和、回收提纯、硫酸铵结晶。Allied Signal工艺与其它工艺相比，具有生产安全、产品质量好、消耗低的特点，但因苯酚价格高，来源紧，只有在苯酚供应比较宽松的地区才有经济效益^[8]。

(4) SNIA 甲苯法

该工艺由意大利 SNIA 公司开发，主要工艺过程包括甲苯氧化制苯甲酸，苯甲酸加氢得环己烷羧酸，然后与亚硝酰硫酸反应生成己内酰胺。首先甲苯经空气氧化成苯甲酸，该反应为液相反应，反应温度为 160~170 ℃，压力为 0.8~1 MPa，催化剂为钴盐，还需采用助催化剂。然后，采用钯催化剂将苯甲酸加氢生成环己烷羧酸。环己烷羧酸再与亚硝酰硫酸溶液接触进行亚硝化，己内酰胺以硫酸复合盐的形式产生，随即进行重排得到己内酰胺的酸性溶液。酸性己内酰胺溶液通常要用氨中和，副产硫酸铵，粗己内酰胺先后用甲苯和水萃取，制得精己内酰胺。主要反应历程如下：

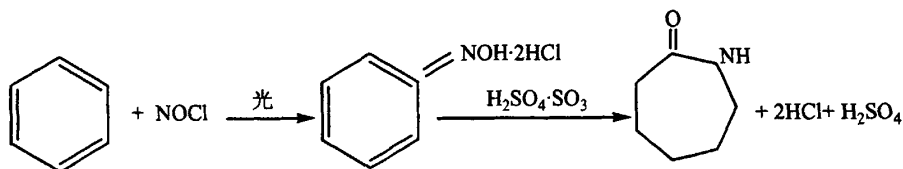
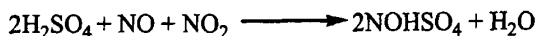


此工艺以甲苯为原料，来源丰富，当甲苯价格低时有很广阔的开发前景。但该法精制过程复杂，产品纯度不好，副产硫酸铵较多，后经改进，简化了精制过程，副产品硫酸铵也较原方法减少了三分之一^[8]。

(5) 东丽光亚硝化法

日本东丽公司开发的环己烷光亚硝化法，主要有二步反应：环己烷与亚硝酰氯和氯化氢发生光亚硝化反应生成环己酮肟盐酸盐，再经贝克曼重排得己内酰胺。

胺，然后经中和及一系列精制工序后得到纯己内酰胺。温度低于 20 ℃时，将盐酸和亚硝酰氯的气体混合物通入环己烷中，由汞灯激活，环己烷与亚硝酰氯开始光化学反应。贝克曼重排及中和精制过程与环己酮-羟胺法相似。亚硝酰氯是由亚硝酰硫酸和氯化氢反应制得，硫酸和氯化氢均参加反应，但既没有生成盐，也没有大的损失。主要历程如下：



东丽环己烷光亚硝化法，工艺流程短，收率高，副产品硫酸铵少；缺点是耗电量大，灯泡更换费用高，需用耐强腐蚀材料^[7]。

表 1-1 各工艺特点比较

Table 1-1 Comparison of different processes for synthesis of CPL

工艺名称	优点	缺点
拉西法	操作易于掌握，生产稳定， 技术成熟，采用催化剂普通， 对设备材质不特殊要求。	所需原料品种多， 能耗高，动力消耗高， 副产硫酸铵多。
DSM/HPO	羟胺生产不需SO ₂ ， 仅重排时使用硫酸， 副产硫酸铵少。	工艺较复杂，工艺控制难度大， 设备材质要求高，催化剂昂贵， 分离精制环节多，耗氢量大。
Allied Signal	生产安全，产品质量好，消耗低。	原料苯酚价格高，来源紧。
SNIA 法	原料丰富，工艺简单， 投资较少，生产安全。	精制过程复杂，产品纯度不高， 副产硫酸铵较多，设备腐蚀大， 催化剂回收困难。
光亚硝化法	工艺流程短，产品收率高， 副产硫酸铵少。	装置投资高，副产品种多， 耗电大，高压汞灯更换费用高， 设备材质要求特殊。

1.1.3.2 生产工艺的改进

由于采用传统工艺生产己内酰胺具有生产成本较高、副产硫酸铵及环境污染严重等缺点，因此扩大装置规模、降低生产成本和采用绿色工艺、减少环境污染

一直是己内酰胺生产新技术研究开发的重点。己内酰胺新工艺的开发, 早期的工作主要致力于减少副产品硫酸铵的量及对原有工艺的局部改进。从近年的研究和应用进展来看, 己内酰胺生产技术发展的主要突破是利用新型催化剂的利用和反应动力学的研究成果。其中, 主要是日本旭化成开发的苯部分加氢制环己烯工艺, 意大利 EniChem 公司开发的以 TS-1 钛硅分子筛为催化剂的肟化工艺, 日本住友公司开发的气相贝克曼重排工艺。

(1) 旭化成的苯部分加氢制环己烯工艺^[9]

日本旭化成开发的苯部分加氢制环己烯工艺, 其步骤为: 1) 苯部分加氢得到环己烯, 采用以超微粒子形式的金属钨为主催化剂、钨化物为助催化剂的催化剂体系; 2) 环己烯水合为环己醇, 旭化成采用自己开发的高硅分子筛催化剂; 3) 环己醇脱氢为环己酮。

与传统的环己烷氧化工艺相比, 该工艺大部分设备可用通用材质, 设备费用低; 另外碳的收率和氢气消耗等指标都有较大的改善, 使产品的成本大为降低。

(2) EniChem 无副产硫酸铵的氨肟化工艺

为了简化工艺过程, 意大利 EniChem 公司开发了无副产硫酸铵的氨肟化工艺, 即将环己酮、氨、过氧化氢共存于一体, 采用 TS-1 分子筛催化剂, 以叔丁醇等在反应条件下稳定物质为溶剂^[9], 在一台反应器中直接转化为环己酮肟。大约每生产 1 mol 己内酰胺仅消耗 1 mol 氢气。该技术的环己酮转化率达 99.9%, 环己酮肟选择性为 98.2%; 以环己酮计, 收率超过 99%, 以过氧化氢计收率在 92% 以上。与现有的几种环己酮肟生产方法相比, 该工艺的特点是: 反应条件温和, 选择性高, 副反应少, 副产物为氧和水, 对环境污染小, 在整个己内酰胺生产过程中, 采用该工艺可使副产品硫酸铵减少 75%^[8]。

(3) 日本住友公司的气相贝克曼重排工艺

该工艺将 TS-1 催化剂, 使 H_2O_2 与氨进行氨氧化直接生产环己酮肟的技术, 与环己酮肟气相法贝克曼重排反应技术结合起来。此法采用金属修饰的分子筛作为催化剂, 该分子筛具有高表面积、高硅含量, 其孔道的直径能容纳环己酮肟、己内酰胺及其中间体。由于不需要羟胺装置, 从而降低了费用, 但 H_2O_2 价格贵, 因此只有规模化生产才显示出价格优势和经济性。气相中 0.1 MPa 和 380 °C 在流化床中进行贝克曼重排反应, 把甲醇与环己酮肟以 1: 1 (重量比) 混合, 以提高催化剂的选择性, 甲醇可循环使用, 环己酮肟的转化率达到 99%, 己内酰胺的转化率达 95% 以上, 唯一的副产物是水^[10]。该工艺的优势同样在于可避免现行工艺中副产物硫酸铵的生成。住友化学已在一套 5000 t/a 装置上对新工艺进行试验验证, 目前该公司正在建设一套 6 万 t/a 的己内酰胺工业生产装置, 该装置采用 EniChem 公司的氨肟化制环己酮肟的技术和住友化学的气相贝克曼重排反应技

术相结合, 该两步法结合工艺将比其他工艺具有明显的成本优势^[11]。

1.1.3.3 新工艺路线

丁二烯是重要的石油化工基础原料, 由于丁二烯相对低的价格, 以丁二烯为原料生产己内酰胺比现有工业路线的成本低, 工艺过程产生的副产品基本上可以回收利用, 对环境不会造成很大的影响, 是未来己内酰胺生产绿色化的选择之一。荷兰 DSM 与美国 DuPont 公司合作开发了以丁二烯和一氧化碳为原料的己内酰胺工艺, 美国 DuPont 与德国 BASF 合作开发了丁二烯氢氰化制己内酰胺工艺。

(1) Du Pont/DSM 的丁二烯/一氧化碳工艺

荷兰 DSM 与美国 DuPont 公司合作开发了丁二烯和一氧化碳为原料生产己内酰胺的工艺技术, 工艺不联产硫酸铵, 与常规技术相比, 可节约费用约 30%, 目前正在努力实现工业化。对于该工艺过程要提高转化率和目的产物的选择性, 关键在于催化剂及反应条件的选择。

丁二烯和一氧化碳为原料生产己内酰胺的反应过程分 5 步进行。

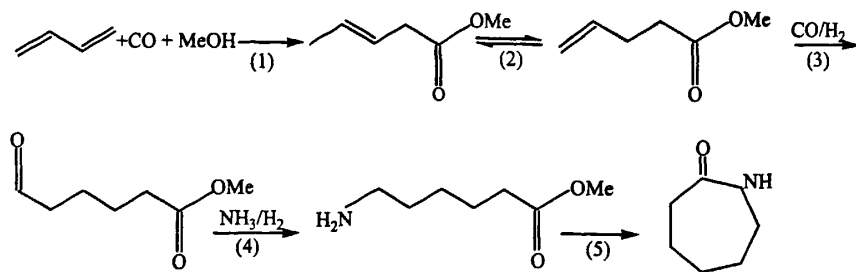
1) 丁二烯羧基化或羧基酯化: 在催化剂存在下, 一氧化碳和水或醇与丁二烯反应生成 3-戊烯酸或 3-戊烯酸甲酯。反应产物是 5 种戊烯酸甲酯的混合物其中 3-戊烯酸甲酯为主要异构体的产物。最初使用钴和吡啶为催化剂, 需要在较高压力和温度下进行; 后来又使用钨和铑贵金属催化剂, 但反应必须在 140 °C 以上进行^[12,13,14]。DuPont 专利采用铑加碘化物为催化剂, 戊烯酸/酯收率为 79%, 采用钨及其配位体为催化剂, 戊烯酸/酯收率为 92%。

2) 3-戊烯酸/酯异构化生成 4-戊烯酸/酯: 异构化用催化剂主组分为载于沸石的零价镍, 或者是负载于硼硅酸盐的钨。反应可在常压和 135 °C 下进行, 3-戊烯酸/酯的单程转化率仅为 8%, 而 4-戊烯酸/酯选择性为 100%^[15]。

3) 戊烯酸甲酯羧基化(氢甲酰化): 戊烯酸甲酯与 CO、H₂ 发生羧基化反应, 生成 5-甲酰戊烯酸甲酯, 并副产一些支链异构体。催化剂为普通的羧基合成用催化剂, 如钴、铑、铂等第 VIII 族金属^[10]。DSM/DuPont 的新专利^[16]中以铑或铱的多齿有机磷配位化合物为催化剂, 3-戊烯酸甲酯转化率 75%~79%, 5-甲酰戊烯酸酯选择性则为 81.5%~82.5%, 相对以前专利有所提高。

4) 5-甲酰基戊烯酸甲酯还原胺化成氨基己酸酯: 从羧基化产物中分离出 5-甲酰戊烯酸/戊烯酸经氨化反应生成氨基己酸酯/己酸。专利文献实施例中的直接采用 5-甲酰戊烯酸, 有的先将其水解成酸后进行氨化还原。反应采用钨催化剂, 在 127 °C 和 9.8 MPa 下得到氨基己酸酯的收率为 88%, 以及 5%~8% 的己内酰胺^[15]。5) 氨基己酸酯环化生成己内酰胺: 反应在惰性溶剂如矿物油或芳烃中加热至 250~270 °C, 环化得己内酰胺。当氨基己酸酯转化率为 97%~98% 时, 己内酰胺的选

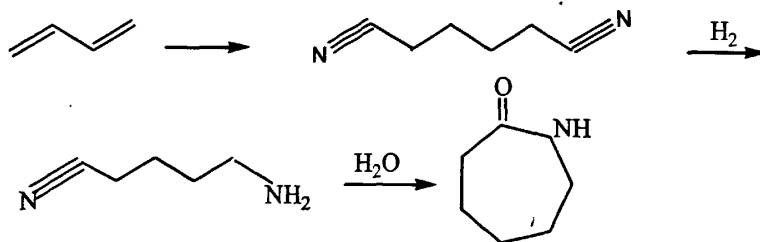
择性为97%~99%^[10]。反应历程如下:



(2) 丁二烯氢氰化工艺合成己内酰胺

丁二烯氢氰化制己内酰胺新工艺由BASF与DuPont公司合作开发成功。

丁二烯氢氰化生产己内酰胺工艺路线包括: 丁二烯氢氰化制己二腈; 己二腈选择性加氢生成氨基己腈; 氨基己腈环化为己内酰胺, 其中关键的工艺步骤为己二腈选择性部分加氢合成氨基己腈。该工艺的主要优点是采用了价格较为低廉的丁二烯, 流程较短, 物耗能耗较低。不副产硫酸铵, 缺点是HCN酸和腈类毒性较大。



可以看出, 丁二烯氢氰化制己内酰胺路线比丁二烯/一氧化碳工艺流程要简单。

1.2 己二腈部分加氢研究进展

丁二烯氢氰化路线中己二腈选择性加氢是关键步骤, 特别是己二腈选择性加氢反应的高性能催化剂的应用, 可以使该路线中间产物和产品的转化率和选择性达到比较好的水平, 具有工业化的潜力, 对该催化剂的研究开发具有重要的社会效益和应用价值。DuPont、Rhone-Poulenc、BASF 等公司都拥有己二腈选择性部分加氢的数项专利, 但是己二腈选择性加氢反应催化剂的研究在国内基本还是空白。

1.2.1 己二腈及其主要加氢产物的物理性质

己二腈 (adiponitrile) 及主要产物氨基己腈 (aminohexanenitrile)、环己亚胺

(azacycloheptane) 和己二胺 (1,6-hexanediamine) 的物理性质列于下表中:

表 1-2 己二腈及其主要加氢产物的物理性质

Table 1-2 Physical properties of adiponitrile and its primary hydrogenation products

物质	分子量	状态	熔点/℃	沸点/℃	密度 ^a	溶解性
己二腈	108.13	无色透明 油状液体	2.49	2.49	0.965	易溶于甲醇、乙醇、氯仿、苯, 难溶于水、乙醚、环己烷、四氯化碳
氨基己腈	112.18	-	-31.3	128 ^b	-	-
环己亚胺	99.18	无色至微 黄色液体	-37	138	0.88	溶于水
己二胺	116.21	无色片状 结晶	42	205	0.831	易溶于水、微溶于乙醇、苯

a: 293 K; b: 3.6 KPa; 其它为 101.7 KPa

1.2.2 己二腈部分加氢的机理

己二腈加氢反应过程复杂, 如图 1-1 所示^[17], 不同的反应途径能生成不同的加氢中间产物以及环状或链状胺和二胺。己二腈 (ADN) 可以部分加氢生成氨基己腈 (ACN), 而氨基己腈既可以发生深度加氢反应形成己二胺 (HMD), 也可以发生氢化、环化反应形成环己亚胺 (ACH) 以及缩合形成大分子化合物 (例如双己撑三胺, BHT)。其它的副反应包括由二亚胺中间体生成 1,2-二氨基环己胺和环状或线性的 Schiff 碱 (亚胺)。1,2-二氨基环己胺的生成可通过加入 NaOH 或积碳来覆盖催化剂活性位来避免, Schiff 碱的生成可以通过加入氨或第 I 主族的氢氧化物来抑制。无论是环状或线性的 Schiff 碱还是己二胺的生成, 均由氨基己腈进一步深度加氢所致, 所以己二腈选择性部分加氢催化剂的选择性尤为重要。特别是要抑制由其进一步反应生成的主要副产物环己亚胺和己二胺的产生。F. Medina 等^[18]认为己二腈选择性部分加氢生成伯胺是结构敏感性反应, 生成氨基己腈和己二胺、环己亚胺的活性位结是不同的。

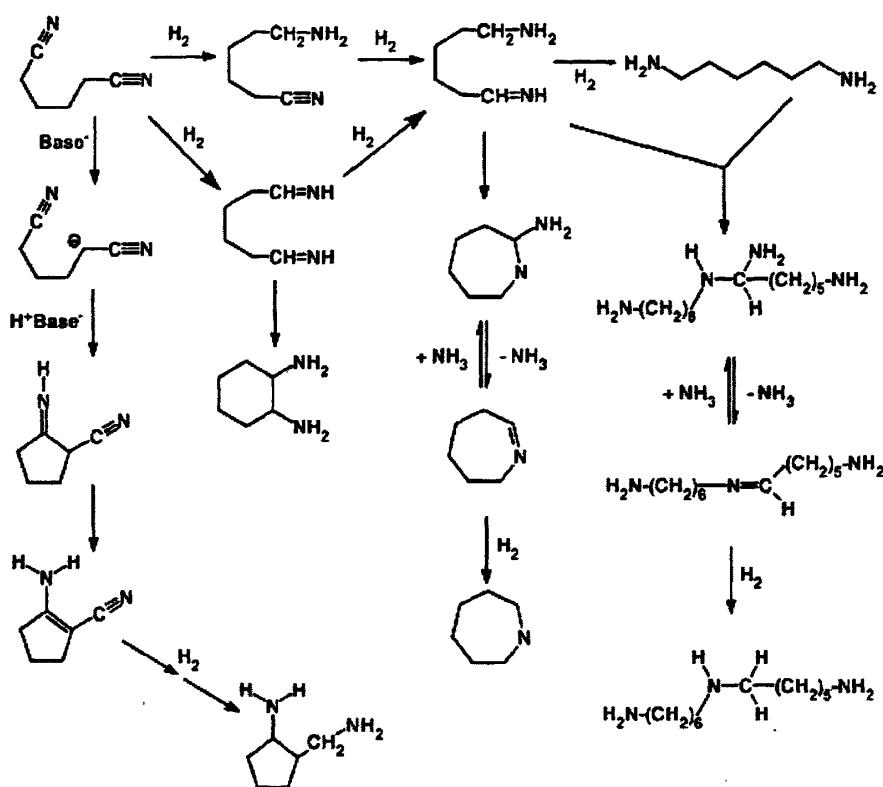


图 1-1 己二腈可能的加氢路线

Fig.1-1 The possible hydrogenation of adiponitrile

1.2.3 己二腈部分加氢多相催化剂研究进展

目前，文献中报道的己二腈部分加氢多相催化剂有非贵金属催化剂（包括 Raney Ni 催化剂、非晶态合金催化剂、非负载型 Ni 基催化剂和负载型 Ni 基催化剂等）以及贵金属催化剂（多为负载型 Rh 催化剂）等。

1.2.3.1 Raney 型催化剂

己二腈加氢一般采用 Raney-Ni、Raney-Co 催化剂或者是掺杂了其它金属的改性 Raney 型催化剂^[19,20]。此类催化剂活性虽高，但其在搅拌过程中易破碎，同时还需要大量的氨来抑制生成仲胺和叔胺的副反应。此外，Raney 型催化剂有较大的表面积并吸附有大量的被活化的氢，暴露在空气中容易引起自燃，所以不能直接干燥和保存，如果不是制备后立即使用则一般密封保存在乙醇或其他溶剂中。此外，在 Raney 型催化剂制备过程中需用碱液来沥滤出金属铝以获得骨架型结构，产生的废液会对环境造成污染。

1.2.3.2 非晶态合金催化剂

非晶态合金具有“长程无序、短程有序”的物质结构,该结构特征使其成为新型催化材料,目前已应用于己二腈加氢反应的研究^[21-24]。

Xinbin Yu等^[21]报道了采用Ni-P非晶态催化剂在常压下己二腈选择性加氢的研究结果。该非晶态催化剂具有较高的表面积和很好的活性,己二腈转化率可达100%,己二胺的选择性达到64%,并且该催化剂可以连续运转120 h,但是氨基己腈的选择性却只有21%。因为非晶态合金特殊的结构使对于己二胺选择性的很高,P的加入改变了Ni活性位的性质,所以对己二胺的选择性有促进作用。但是该催化剂的热稳定性较差,在工业应用中受到一定的限制。

Hexing Li等^[22]对负载型的Ni-B非晶态合金催化剂上己二腈的气相加氢反应进行了研究,考察了催化剂中Ni活性位和Ni-B之间的相互电子作用对催化剂活性的影响。Ni-B/SiO₂非晶态催化剂对己二腈气相加氢具有较好的活性和选择性,己二腈的转化率和己二胺的选择性可分别达到100%和92%,氨基己腈的选择性仍然很低,这可能是由于催化剂特殊的非晶态性质以及Ni与B之间的相互电子作用。此外,他们还发现载体SiO₂可以提高非晶态结构的热稳定性,并且添加MgO的Ni-B/SiO₂催化剂具有更好的稳定性。

1.2.3.3 非负载型Ni基催化剂

过渡金属是腈加氢反应较好的催化剂,特别是金属镍的某一结构利于氨基己腈的选择性。在生产伯胺的过程中,对产物的选择性很重要,因为在高活性的中间体亚胺和腈之间常发生缩合反应生成副产品仲胺和叔胺等。

(1) 纯Ni催化剂

F. Medina等^[25]对己二腈选择性加氢纯Ni催化剂的结构和催化性能进行了研究。结果发现,己二腈转化率首先随着NiO相还原程度增加而增加,然后又减小。这主要是由于还原温度过高导致金属Ni相的烧结使活性表面积减小,但也可能由于表面活性位的显著减少,这些活性位负责生成氨基己腈。从NiO还原程度及活性评价数据的结果可以看出,虽然NiO前驱体完全还原温度在500 K左右,但在623~673 K还原获得的催化剂具有较佳的己二腈部分加氢催化剂。

(2) 碱金属氧化物改性的纯镍催化剂

F. Medina等^[18]对己二腈选择性加氢催化剂K₂O/Ni的性质和活性进行了研究。结果表明,当K含量等于或小于 7×10^{-4} K₂O/gNi时,30%己二腈转化率时可以获得100%氨基己腈选择性,然而,更高的K含量在任意己二腈转化率时都能获得100%的氨基己腈选择性。作者认为这可能是由于K含量的增加使催化剂表面的碱性增加,从而有利于目的产物氨基己腈的脱附;同时,催化剂中K含量的增加使

得更多的外部表面不饱和Ni原子发生了重排,最终催化剂活性降低但氨基己腈的选择性提高。此外,碱金属氧化物助剂也通过电子效应影响多相金属催化剂的活性和选择性^[26]。采用K含量为 10.5×10^{-4} K₂O/gNi的催化剂,当H₂/ADN(摩尔比)为300、空速 1500 h⁻¹、常压、443 K时,氨基己腈的选择性可达100%,己二腈的转化率为50~60%。

(3) 碱土金属氧化物改性的纯镍催化剂

Marc Serra等^[27,28]对Ni-MgO催化剂上己二腈常压气相加氢反应进行了研究。MgO/Ni催化剂的晶体形态可以诱导选择性生成伯胺,采用不同路径制备的Ni-MgO催化剂对氨基己腈均表现出较高的选择性,证明了以NiO八面体晶体前驱体获得的镍催化剂对伯胺化合物选择性有利。采用高空速的反应条件有利于缩合产物的脱附;碱性MgO的存在也抑制了缩合反应的发生,从而有利于保持催化剂的活性。催化剂碱性的增加和较大的金属表面积都有利于提高催化剂的反应性能。催化剂反应性能评价结果表明,在H₂/ADN(摩尔比)为1002、空速 10242 h⁻¹、常压及383 K时,氨基己腈的选择性为87%,己二腈的转化率为83%。

Y. Cesteros等^[29]研究发现SrO/Ni催化剂上己二腈的加氢产物主要为环己亚胺及其它环化产物,作者认为这种己二腈加氢的选择性行为很可能与催化剂的碱性有关。采用Sr含量为 3.8×10^{-4} SrO/gNi的催化剂,当常压、443K、H₂/ADN(摩尔比)为300及空速 1500 h⁻¹时,己二腈的转化率为100%,环己亚胺的选择性为36%,环化产物的选择性为40%。

(4) 稀土金属氧化物改性的纯镍催化剂

Y. Cesteros等^[31]还对La₂O₃/Ni上己二腈的加氢反应进行了研究,并与K₂O/Ni以及纯Ni催化剂进行了比较。研究发现,La的作用类似于前述Sr的效果。

1.2.3.4 负载型 Ni 基催化剂

载体对催化剂性能起着极其重要的作用,它不仅作为支撑体以提高活性的分散度,还可以与活性组分发生相互作用,从而影响其结构和性能,有的载体还可能参与反应。

(1) Ni/Fe₂O₃

F. Medina等^[30]研究了己二腈的气相加氢反应中Fe₂O₃负载的Ni基催化剂的性质及催化性能。低Ni负载量时己二腈的转化率较低可能是因为大量的还原Ni与Fe₂O₃存在强相互作用,导致腈加氢活性位的损失,也对Fe₂O₃的还原性能有协同作用。当助剂K的含量为 7×10^{-3} gK/gFe₂O₃时,己二腈的转化率最高可以达到72%。K的添加显著改善了Ni/Fe₂O₃催化剂的性能,提高了氨基己腈的选择性。因而,己二腈的转化率和氨基己腈的选择性都依赖于催化剂中K的含量。这类催

化剂适宜于己二腈在无氮常压条件下连续的催化加氢反应。

(2) Ni/ α -Al₂O₃

F. Medina等^[31]研究了Ni/ α -Al₂O₃催化剂上己二腈的加氢反应,并对不同Ni含量的Ni/ α -Al₂O₃的表面结构和加氢性质进行了考察。研究发现,催化剂中高Ni含量和低还原温度可以使得表面的Ni的分散度增加。在同样的还原温度下,己二腈的加氢转化率随Ni含量的增加而增大, α -Al₂O₃上金属Ni的烧结有利于提高氨基己腈的选择性。当H₂/ADN (摩尔比)为 300, 空速 1000 h⁻¹, 常压下, 443 K时, 0.3 gNi/g α -Al₂O₃催化剂对氨基己腈的选择性可达 100%, 己二腈的转化率为 75%。

F. Medina等^[32]还对Ni-K₂O/ α -Al₂O₃催化剂上己二腈的加氢性能进行了研究。尽管 α -Al₂O₃不是一种典型的分散型载体,但是K或者 α -Al₂O₃有可能充当结构诱导组分来得到大量单一类型的活性位,以得到还原Ni的单一结构和单一晶体大小,从而调整晶体的表面形态和晶粒大小以得到 100%的氨基己腈。己二腈的转化率随着Ni表面积的减小而降低。增加阻碍还原的K的量,转化率也降低,但氨基己腈的选择性随K的含量增加而提高,而环己亚胺和己二胺的选择性则随之降低。0.3 gNi-1.2×10⁻³ gK₂O/g α -Al₂O₃催化剂经 623 K还原时,在常压、443 K、H₂/ADN 比(摩尔比) 300 及其空速 1500 h⁻¹的条件下,己二腈的加氢转化率达到 85%,氨基己腈的选择性为 100%。

(3) Ni/ γ -Al₂O₃

F. Medina等^[33]研究了Ni/ γ -Al₂O₃的性质及其己二腈的部分加氢的反应性能。研究发现,在较低还原温度范围内,随着Ni负载量增加,己二腈转化率急剧增加。而且,Ni/ γ -Al₂O₃比纯 Ni催化剂和低表面的Ni/ α -Al₂O₃催化剂具有较高的热稳定性,并且具有一定的分散性能,所以在温度为 500~723 K范围内还原,催化剂仍没有明显的烧结现象。在常压、443 K、H₂/ADN (摩尔比)为 300 及空速 1500 h⁻¹的条件下,当Ni含量和Ni还原程度都增大时,己二腈的转化率明显提高。但是,高Ni含量和高还原温度有利于己二腈加氢反应向生成环己亚胺的方向进行,己二腈转化率和环己亚胺的选择性可以分别达到 100%。

(4) Ni/graphite

F. Medina等^[34]研究了Ni-K₂O/graphite上己二腈的气相加氢反应。研究发现,石墨载体抑制了NiO的还原,可能是阻碍了成核作用而产生了较小的镍晶粒,因此使高温制备的催化剂保持了较好的催化活性。K助剂对催化剂的己二腈转化率影响不明显,但可以明显提高氨基己腈的选择性。相对于载体,K₂O含量为 0.14% 及Ni含量为 21%的催化剂在常压、443 K、H₂/ADN (摩尔比)为 300 及空速 1500 h⁻¹条件下,氨基己腈的选择性达到 100%,己二腈的转化率超过 50%。

1.2.3.5 其它类型的非贵金属催化剂

J. L. Fierro等^[35]对添加碱金属助剂的铁催化剂上己二腈的催化加氢反应的活性和催化剂的表面性质进行了研究。添加碱金属助剂后,铁催化剂上对氨基己腈的选择性增加。对比于无助剂的铁基催化剂,添加Li的催化剂活性的变化十分小,添加Cs的催化剂的趋势与其他碱金属催化剂不同是因为其不同的氧化物晶体结构。活性评价结果表明,在 H_2/ADN (摩尔比)为 300、空速 1500 h^{-1} 及常压条件下,添加 M_2O (M为碱金属)的铁基催化剂上己二腈的加氢转化率比较低(在 473 K 时,一般低于 20%),己二腈的转化率随反应温度的升高而增加,碱金属的加入提高了氨基己腈的选择性(达到 50%)。

专利CN1113854C^[36]中采用一种基于Fe的化合物作为催化剂,在 25 MPa、393 K条件下向反应器内加入 400 ml/h己二腈、660 mL/h NH_3 和 500 标准L/h H_2 的混合物,反应进行 1000 h试验之后,己二腈的转化率为 70%,总选择性(ACN+HMD)恒为 99.5%,ACN的选择性恒定为 40%。

另外, Bernard Coq等^[37]研究了含Ni具有类水滑石结构的LDHs (Layered Double Hydroxides) 催化剂上己二腈的液相加氢反应。结果发现,当催化剂中Ni/Mg/Al为 0.60/0.15/0.25 时,在 2.5 MPa、323~353 K条件下,氨基己腈的选择性和收率均最大(70%转化率时,选择性为 66%; 85%转化率时,收率为 55%)。

1.2.3.6 贵金属催化剂

目前,文献中报道的贵金属催化剂多用于己二腈的液相加氢反应中,其中较多采用负载型贵金属 Rh 催化剂。

G. Capannelli等^[38]采用金属气相沉积法制备了Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在 3.0 MPa 和 337 K下反应 4.5 h后己二腈的转化率和氨基己腈的选择性分别达到 100%和 45%,而温度为 353 K时,己二腈的转化率和己二胺的选择性分别可达 100%和 90%。但是催化剂在初次之后就出现了失活现象,并且氨基己腈的选择性迅速降低(约 60%),虽然通过乙醇洗涤和氢气处理可使催化剂的活性恢复,但是氨基己腈的选择性却只能部分恢复(约 45%)。

表 1-3 己二腈部分加氢反应催化剂的催化性能

Table1-3 Catalytic performance of partial hydrogenation of adiponitrile

催化剂	温度/K	空速/h ⁻¹	H ₂ /ADN	转化率/%	ACN 选择性/%	文献
Raney-Ni ^a	353	-	-	86	86	[20]
非晶态 Ni-P	473	1700	37	100	21	[21]
非晶态Ni-B/SiO ₂	523	1700	37	87	20	[22]
Ni 催化剂	463	1500	300	78	63	[25]
K ₂ O/Ni	443	1500	300	60	100	[18]
Ni-MgO	383	10242	1002	87	83	[28]
Ni-K ₂ O/Fe ₂ O ₃	443	1500	300	55	100	[30]
Ni/ α -Al ₂ O ₃	443	1500	300	75	100	[31]
Ni-K ₂ O/ α -Al ₂ O ₃	443	1500	300	85	100	[32]
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	443	1500	300	60	29	[33]
Ni-K ₂ O/graphite	443	1500	300	60	100	[34]
Na ₂ O/Fe	473	1500	300	20	50	[35]
Rh/ γ -Al ₂ O ₃ ^b	353	-	-	100	90	[38]

a: 反应压力为 6.9 MPa; b: 反应压力为 3.0 MPa; 其它为常压条件下。

1.3 本论文研究内容

己二腈部分加氢生成氨基己腈反应是丁二烯氢氰化路线制备己内酰胺的关键步骤。研制成本低、性能好及环境友好的己二腈部分加氢催化剂具有重要的应用价值。本课题的研究目的是研制性能良好的负载镍基催化剂。

文献表明, Al₂O₃载体负载Ni催化剂具有较佳的己二腈部分加氢反应性能, Ni基催化剂中载体为 α -Al₂O₃的催化剂的催化性能最优, 所以本研究采用购买的工业品 γ -Al₂O₃经高温焙烧而成的 α -Al₂O₃作为催化剂的载体。

一些研究^[18,32,35]表明, K₂O能够改善负载型镍基催化剂的己二腈部分加氢反应的反应性能, 将K₂O作为第一助剂, 而La₂O₃、CeO₂等^[39,40,41]结构型助剂通常可以提高金属活性组分的分散度, 而Fe₂O₃、Co₂O₃等^[42]助剂可能与Ni产生相互作用从而影响到催化剂的反应性能, 将它们作为第二助剂进行筛选, 以获得性能优异的Ni基催化剂。

主要研究内容如下:

1.考察不同焙烧温度的Al₂O₃载体对负载镍催化剂的己二腈部分加氢反应性能的影响。

2.选择考察镍含量、助剂对催化剂性能的己二腈部分加氢反应性能的影响。

3.催化剂加氢反应性能的考察分别采用固定床反应器及高压釜反应器, 考察

反应条件对催化剂性能的影响。

4.采用 BET、XRD、TPR 等研究方法对催化剂比表面、物相结构、还原性能等进行表征研究,分析影响催化剂结构和性能的因素,为设计制备性能更佳的催化剂提供依据。

第二章 实验方法

2.1 实验原料与试剂

表 2-1 原料与试剂规格及产地
Table 2-1 Producer and grade of materials and reagents

原料	规格及纯度	生产厂家
己二腈	工业品	辽阳化纤厂
无水乙醇	分析纯	天津大学科威公司
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市光复精细化工研究所
KNO_3	分析纯	沈阳化学试剂厂
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市光复精细化工研究所
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市苏庄化学试剂厂
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市光复精细化工研究所
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市大港一中化学厂
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	分析纯	天津市化学试剂三厂
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	工业品	温州氧化铝厂
氢气	普纯	天津伯克气体工业公司
氮气	高纯	天津伯克气体工业公司
氩气	纯	天津伯克气体工业公司
空气	普纯	天津伯克气体工业公司

2.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备催化剂。采用的载体为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （由 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 煅烧而得）或改性的氧化铝（由改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 煅烧而得），按照催化剂中各组分的负载量和载体的饱和吸水量配制硝酸镍及助剂硝酸盐的混合溶液浸渍载体，充分混合后置于空气中自然晾干，在 383 K 下干燥过夜，然后于 673 K 下焙烧 4 h 后获得催化剂的前驱体。

本论文中制备的催化剂组成及标号如表 2-2 所示。

表 2-2 催化剂组成及其编号

Table 2-2 Composition and code of catalyst samples

催化剂编号	载体焙烧温度/ K	载体粒度/ 目	催化剂成分/wt.%	载体改性/wt.%
ASH-1	773	20~40	Ni:25; K:0.1	-
ASH-2	1173	20~40	Ni:25; K:0.1	-
ASH-3	1273	20~40	Ni:25; K:0.1	-
ASH-4	1373	20~40	Ni:25; K:0.1	-
ASH-5	1473	20~40	Ni:25; K:0.1	-
ASH-6	1573	20~40	Ni:25; K:0.1	-
25Ni0.1K3Co	1273	20~40	Ni:25; K:0.1; Co:3	-
25Ni0.1K3Fe	1273	20~40	Ni:25; K:0.1; Fe:3	-
25Ni0.1K3Mg	1273	20~40	Ni:25; K:0.1; Mg:3	-
25Ni0.1K3Ce	1273	20~40	Ni:25; K:0.1; Ce:3	-
25Ni0.1K3La	1273	20~40	Ni:25; K:0.1; La:3	-
25Ni0.1K	1273	20~40	Ni:25; K:0.1	-
25Ni	1273	20~40	Ni:25	-
1-25Ni	1273	大于 80	Ni:25	-
1-25Ni0.1K	1273	大于 80	Ni:25; K:0.1	-
1-25Ni0.1K1La	1273	大于 80	Ni:25; K:0.1; La:1	-
1-25Ni0.1K3La	1273	大于 80	Ni:25; K:0.1; La:3	-
m-25Ni0.1K1La	1273	大于 80	Ni:25; K:0.1; La:1	0.5 Mg
M-25Ni0.1K1La	1273	大于 80	Ni:25; K:0.1; La:1	1 Mg

2.3 催化剂的还原活化处理

浸渍法制备的催化剂焙烧后, 活性组分 Ni 以氧化态形式存在, 不具有催化活性, 在反应前应预先在一定条件下还原。

采用固定床反应器对催化剂进行评价时, 催化剂在指定温度下用氢气-氮气混合气原位还原 450 min, 然后降至反应温度通入反应原料。

采用高压釜反应器评价催化剂反应性能时, 催化剂在内径 8 mm 的石英管反应器内还原。将一定质量的催化剂装入该反应器, 装置如图 2-1 所示。在氢气-氮气混合气中升温至还原温度, 然后在氢气-氮气混合气气氛下恒温还原 2 h, 还原后的催化剂在该气氛中降温并快速将其转移进高压釜的反应物乙醇溶液中, 将反应釜装好以备实验。

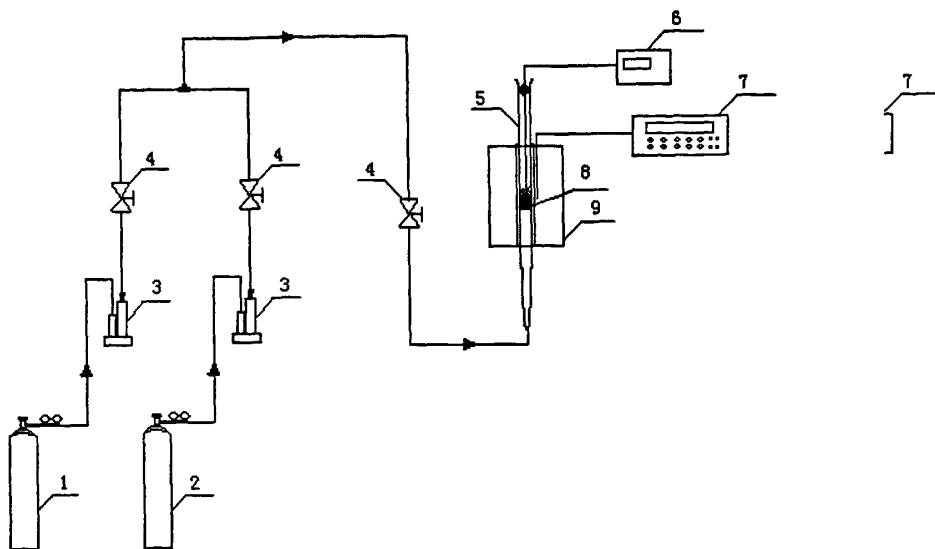


图 2-1 催化剂还原装置示意图

Fig. 2-1 Schematic diagram of catalyst reduction

1. H₂ 2. N₂ 3. mass flow meter 4. two-way valve 5. reactor
6. temperature display 7. temperature controller 8. catalysts 9. furnace

2.4 催化剂的活性评价

催化反应性能评价分别在固定床反应器和高压釜反应器中进行。

2.4.1 固定床反应器评价装置与评价操作步骤

采用内径为 12 mm 的不锈钢管固定床反应器对催化剂的己二腈加氢反应性能进行评价，装置如图 2-2 所示，活性评价的相关参数见表 2-3。

表 2-3 固定床反应器操作条件

Table 2-3 Manipulative conditions of fixed-bed reactor

操作参数 / 单位	数值
催化剂装填量 / g	4
催化剂的粒度 / mesh	20~40
己二腈浓度 / V(ADN)/V(EtOH)	1/4
反应温度 / K	453
反应压力 / MPa	0.1
氢腈比 / molar ratio	45
催化剂空速 / h ⁻¹	0.24

评价的操作步骤如下：

1. 将一定质量的催化剂放置在反应器恒温区中，在指定温度下采用氢气-氮气混合气还原；
2. 还原结束后，在氢气-氮气混合气中降温至反应温度，并将气体切换为氢气；
3. 开启微量泵，使一定流量的己二腈的乙醇溶液进行连续进入到反应器中；
4. 每小时取一次样进行产物定量分析；
5. 反应结束后，关闭微量泵，升温至一定温度，用氢气吹扫 90 min，降温至室温，拆卸反应器，取出催化剂，清理反应器管内残留的液体。

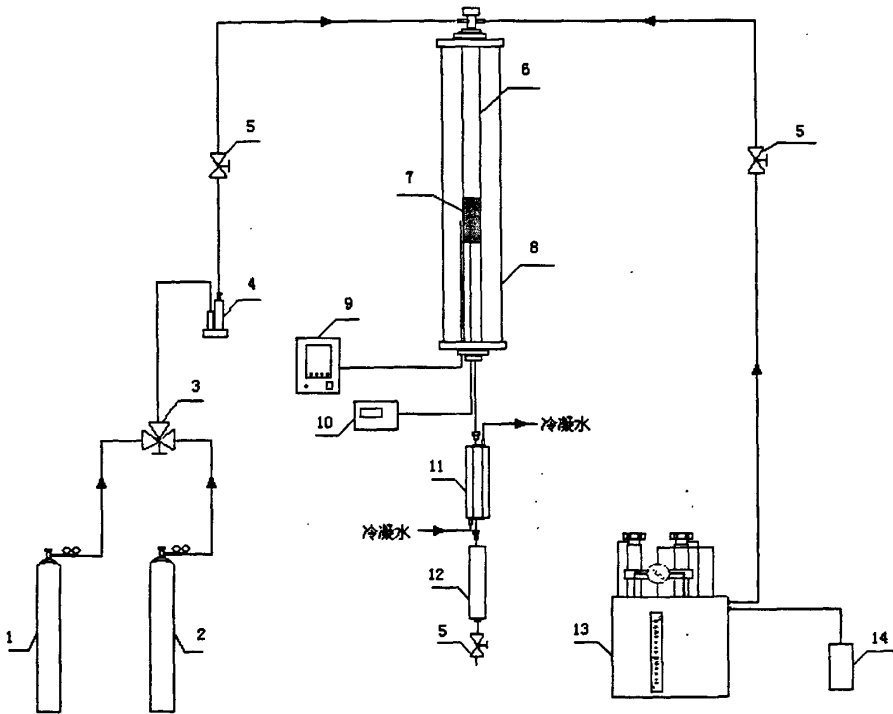


图 2-2 催化剂活性评价实验装置示意图

Fig.2-2 Schematic diagram of catalyst performance evaluation in fixed-bed reactor

1. H_2 2. reductive gas 3. three-way valve 4. mass flowmeter 5. two-way valve
6. fixed-bed reactor 7. catalyst 8. furnace 9. temperature controller
10. temperature display 11. condenser 12. segregator 13. micro-pump 14. feed

2.4.2 高压釜反应器评价装置与评价操作步骤

催化剂的活性评价采用威海自控反应釜有限公司生产的 WDF-025 型 250 mL 高压釜中，反应装置如图 2-3 所示。

操作步骤:

1. 量取一定体积及一定浓度的己二腈乙醇溶液，加入到干净的高压釜内；
2. 将于一定温度下经氢气-氮气混合气还原后的催化剂在氢气-氮气混合气保护下快速移入高压釜内的乙醇溶液中；
3. 密封高压釜，检查气密性；
4. 通氢气置换釜内的空气，重复 3~4 次；
5. 当考察氨对催化剂反应性能的影响时，在置换高压釜内空气后通入一定量的氨。
6. 在常压下，以一定的升温速度缓慢加热高压釜到反应温度；
7. 达到设定温度后，通入氢气加压至反应压力，开启搅拌，转数为 800 rpm，开始反应，每隔 1 h 取样一次进行分析；
8. 反应结束后，关闭搅拌器及控温仪，待高压釜自然降温至室温后，卸压，取出反应溶液及催化剂，清洗高压釜。

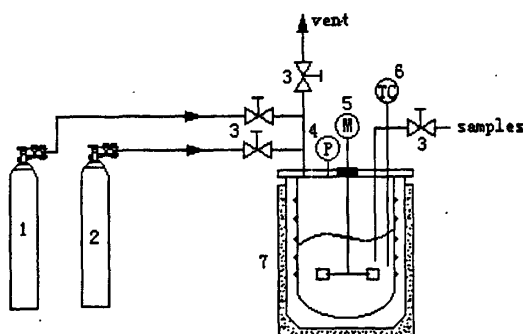


图 2-3 催化剂活性评价实验装置示意图

Fig.2-3 Schematic diagram for catalyst performance evaluation in autoclave reactor

1. N_2 2. H_2 3. valve 4. pressure gauge 5. motor 6. thermocouple 7. autoclave

2.5 己二腈部分加氢产物分析

采用北京分析仪器厂 SP-3420 型气相色谱仪对反应产物进行定量分析，色谱信号由浙江大学智能信息研究所研制的系列色谱数据工作站进行数据处理，采用氢焰检测器。色谱条件如下：

色谱柱：SE-54 毛细管柱

柱长：30 m

汽化室温度：573 K

检测室温度：553 K

柱温：从 363 K 至 558 K 程序升温，升温速率 15 K/min

2.6 反应活性及选择性计算方法

催化剂的反应性能采用己二腈的转化率和氨基己腈、己二胺、环己亚胺、缩合产物和聚合产物的选择性来表示。本反应体系中产物混合物中主要组成有 ADN、ACN、ACH 和 HMD 等。

采用色谱分析获得的各组分的峰面积计算己二腈的转化率及产物的选择性。

ADN 的转化率以及产物的收率及选择性由下式求得：

$$\text{ADN 转化率: } X = (100 - y_{\text{ADN}}) \times 100\% \quad (2-1)$$

y_{ADN} 为己二腈在产物混合物中的面积百分含量。

$$\text{产物 } i \text{ 的选择性: } S_i = \frac{y_i}{\sum y_i} \times 100\% \quad (2-2)$$

y_i 为产物 i 组分在产物混合物中的面积百分含量。

$$\text{产物 } i \text{ 的收率: } Y_i = \frac{S_i}{X} \quad (2-3)$$

2.7 催化剂的物化性质表征

2.7.1 BET 比表面积测定

采用 N_2 吸附法在 Thermo-Finnigen 公司生产的 Sorptomatic 1990 型静态物理吸附仪测定各催化剂的 BET 比表面。

2.7.2 物相组成测定 (XRD)

XRD 测试采用 PANalytical 公司生产的 X'pert Pro 型多晶粉末衍射仪，辐射源为 $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0.17902 \text{ nm}$)，管电压 40 kV，管电流 40 mA，扫描范围为 $20^\circ \sim 110^\circ$ 。

2.7.3 程序升温还原实验 (TPR)

样品的程序升温还原实验在自建装置上进行，实验装置示意图如图 2-4 所示。采用内径为 4 mm 的石英管反应器，样品用量 100 mg，还原气为 10 vol% 氢气-氮气混合气，流量为 40 mL/min，升温速率 10 K/min，由室温升温至 1173 K，用

热导池检测耗氢量，桥电流 140 mA，采用双笔记录仪同时记录温度和耗氢信号曲线。

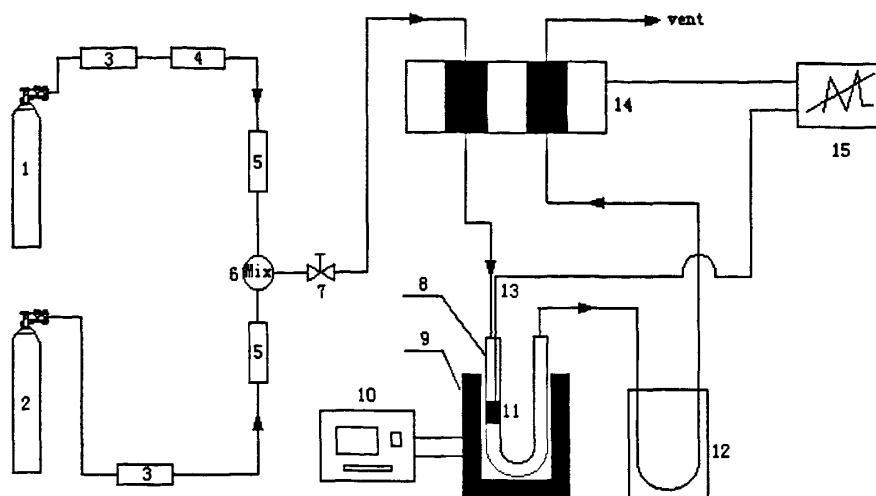


图 2-4 程序升温还原实验装置示意图

Fig.2-4 Schematic diagram for TPR experiment

1. H_2 2. N_2 3. drying tube 4. deoxidant 5. flow meter 6. gas mixer
7. three-way valve 8. quartz reactor 9. furnace 10. temperature controller
11. catalyst sample 12. water cooling trap 13. thermocouple 14. TCD 15. recorder

第三章 固定床反应器中己二腈部分加氢反应的研究

3.1 引言

丁二烯氢氰化路线是己内酰胺绿色化生产过程的重要选择之一^[43]。与传统生产己内酰胺的“羟-胺”路线相比,该路线具有原料成本低、工艺流程短、物耗能耗较低、不副产硫酸铵等优点。其中,己二腈(ADN)部分加氢合成氨基己腈(ACN)是丁二烯氢氰化路线的关键步骤^[44]。

目前,己二腈的催化加氢反应主要采用雷尼镍催化剂^[45,46],雷尼镍催化剂活性虽高,但在制备、储存及应用过程中存在一些环境及安全问题,如制备过程中产生废液、暴露在空气中容易引起自燃等。一些研究者^[47,48]对负载型的贵金属催化剂进行了研究,该类催化剂具有高活性和高选择性,但是缺点是成本高,制备过程复杂。对于负载型Ni基催化剂用于己二腈部分加氢过程的研究较少,而负载型Ni基催化剂具有成本低、活性好和制备简单等特点,并且通过助剂改性可以有效地改善催化剂的反应性能。

有文献报道,少量K₂O的加入可以增加Ni基催化剂上氨基己腈的选择性。本研究试图寻找一种制备简单、价格低廉的负载型Ni基催化剂,并且对于己二腈部分加氢反应具有较好的催化性能。本章采用等体积浸渍法制备了一系列Ni基催化剂,系统考察了不同焙烧温度的Al₂O₃载体和助剂对负载型Ni基催化剂对己二腈部分加氢反应性能的影响。

3.2 载体焙烧温度对己二腈加氢催化剂反应性能的影响

依据文献报道,载体对于己二腈部分加氢性能的影响较大,其中具有相对较小的比表面和非酸性载体有利于己二腈部分加氢制备氨基己腈。本小节利用在不同焙烧温度下得到的Al₂O₃载体制备了K₂O改性的负载型Ni基催化剂,考察了载体的结构及其对己二腈部分加氢催化剂反应性能的影响。

3.2.1 载体焙烧温度对催化剂比表面和孔结构的影响

表 3-1 给出了由不同温度焙烧载体制备的催化剂的比表面和孔容。由表中数据可知,随着载体焙烧温度的提高,所制备催化剂的比表面和孔容逐渐减小,而孔径则逐渐增大。随着载体焙烧温度的提高,由于载体表面和体相的相变等原因

将导致其比表面及孔容的减小和孔径增大,相应地由不同温度焙烧载体制备的催化剂将有相同的变化趋势。由催化剂的性能评价结果(见 3.2.4 节)可知,催化剂的比表面和孔径对己二腈部分加氢反应性能影响较为明显。

对比载体 ASH-0 和催化剂 ASH-5 可知,载体浸渍活性组分以后,比表面、孔容以及孔径均有不同程度的降低,这主要是由于负载的活性组分堵塞了一部分载体孔道所致,同时也说明了活性组分负载量对催化剂的宏观物性有一定的影响,从而会影响催化剂的反应性能。

表 3-1 不同温度焙烧载体制备的催化剂比表面积及孔容
Table 3-1 Specific surface areas and pore structure of nickel catalysts supported on alumina calcined at different temperature

Catalyst	Composition of Catalyst	Calcination Temperature of carrier/ K	Specific surface areas /m ² /g	Pore specific volume /cm ³ /g	Average Pore Radius /nm
ASH-0	Al ₂ O ₃	1473	15.8	0.5361	67.9
ASH-1	25%Ni-0.1%K/ Al ₂ O ₃	773	179.9	-	-
ASH-2	25%Ni-0.1%K/ Al ₂ O ₃	1173	102.2	-	-
ASH-3	25%Ni-0.1%K/ Al ₂ O ₃	1273	84.3	0.4419	10.5
ASH-4	25%Ni-0.1%K/ Al ₂ O ₃	1373	29.5	0.3988	27
ASH-5	25%Ni-0.1%K/ Al ₂ O ₃	1473	13.2	0.3856	58.3
ASH-6	25%Ni-0.1%K/ Al ₂ O ₃	1573	9.6	0.3737	78

3.2.2 由不同温度焙烧载体所制备催化剂的 XRD 表征

图 3-1 为不同温度焙烧载体制备的Ni催化剂的XRD谱图。在各催化剂的XRD谱图中只存在NiO晶相和催化剂载体本身的特征衍射峰,而无其它新物相的衍射峰出现,表明在催化剂氧化物前驱体中,Ni物种主要以“游离态”的NiO微晶形式分散在载体的表面。由于 γ -Al₂O₃存在表面缺陷,镍离子可以进入到表面空位而形成表面的类NiAl₂O₄尖晶石物相。由于 γ -Al₂O₃和NiAl₂O₄的特征衍射峰存在重叠的现象^[49],并且镍铝尖晶石可能会高度分散于催化剂的表面,故通过XRD测试很难确定NiAl₂O₄尖晶石的存在。然而,下面的TPR测试结果可以证明在Ni/ γ -Al₂O₃中存在NiAl₂O₄物相。另外,从图 3-1 图谱中还可以看出,当焙烧温度为 773 K、1173 K、1273 K 时,Al₂O₃晶型为 γ 型;而当温度达到或高于 1373 K 后,晶型则为 α 型,上述结果表明在 1373 K 或高于 1373 K 焙烧的载体已经由 γ -Al₂O₃相转变为 α -Al₂O₃。

结合评价数据也可以看出, 催化剂ASH-4、ASH-5 和ASH-6 同是 α - Al_2O_3 晶型, 但是反应性能差别较大, 也证明了催化剂的比表面和孔径是影响其加氢反应性能的重要因素。

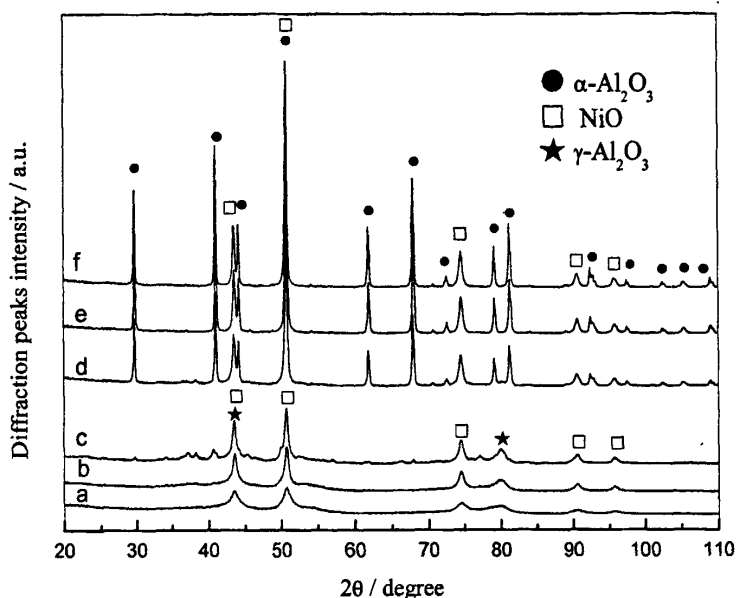


图 3-1 不同温度焙烧载体制备的 Ni 催化剂的 XRD 图

Fig.3-1 XRD patterns of nickel-based catalysts supported on alumina

calcined at different temperature

(a)773K; (b)1173K; (c)1273K; (d) 1373K; (e) 1473K; (f) 1573K

3.2.3 不同温度焙烧载体制备的催化剂的程序升温还原 (TPR) 表征

图 3-2 显示了由不同温度焙烧载体制备的 Ni 催化剂的 TPR 测试结果, 可以发现, 载体的性质对催化剂的还原性能有一定的影响。773 K、1173 K 和 1273 K 焙烧载体的催化剂有两个还原峰, 较低温度还原峰的峰顶温度分别为 768 K、733 K 和 716 K, 较高温度还原峰的峰顶温度为 843 K、834 K 和 772 K, 它们都属于 NiO 的还原特征峰。载体为 γ - Al_2O_3 的催化剂较高温度的还原峰对应于催化剂表面高度分散并予载体产生一定相互作用的 NiO 的还原。而由温度高于 1473 K 焙烧载体 (即 α - Al_2O_3) 的催化剂还原峰不同于载体为 γ - Al_2O_3 的催化剂还原峰, 只在 710 K 左右存在一个 NiO 的还原峰, 表明催化剂中镍物种以游离态的形式存在。总之, 随着载体焙烧温度的升高, 催化剂的 NiO 还原峰的峰顶温度逐渐降低, 表明镍与

载体的相互作用逐渐减弱。

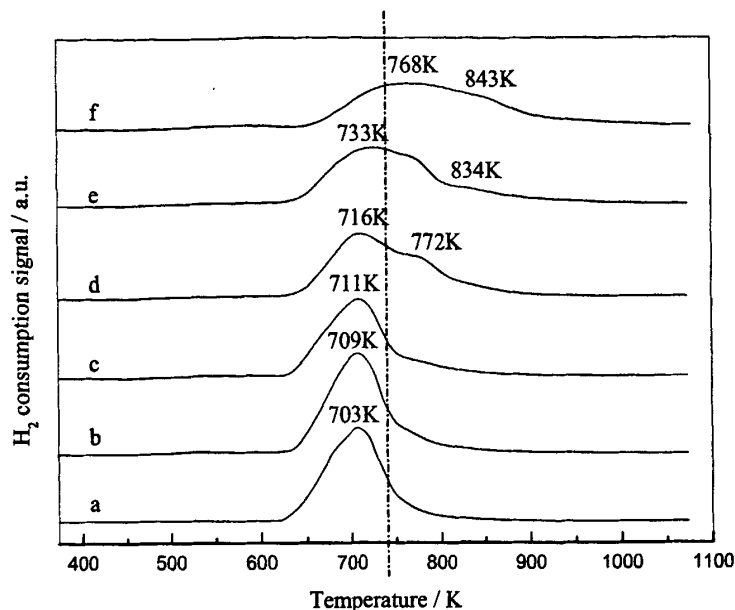


图 3-2 不同温度焙烧载体制备的 Ni 催化剂的 TPR 图

Fig. 3-2 H_2 -TPR profiles of nickel-based catalysts supported on alumina calcined at different temperature

(a) 1573K; (b) 1473K; (c) 1373K; (d) 1273K; (e) 1173K; (f) 773K

3.2.4 不同温度焙烧载体制备的催化剂的加氢反应性能

图 3-3 显示了由不同温度焙烧载体制备的催化剂上己二腈部分加氢反应性能结果。可以看出, 773 K、1173 K、1273 K 和 1373 K 焙烧载体制备的催化剂的初始活性较高, 但是它们在较短的反应时间内迅速失活, 反应 5 h 后己二腈的转化率由最初的 80% 以上降至 50% 以下; 然而, 随着载体焙烧温度的提高, 氨基己腈的选择性有所增加。当载体焙烧温度达到 1473 K 以上时, 所制备催化剂的初始活性大幅度降低, 并且载体焙烧温度越高催化剂活性越低。1473 K 焙烧载体制备的催化剂的己二腈转化率明显高于 1573 K 焙烧载体制备的催化剂, 在相同的反应时间前者己二腈的转化率高出后者约 13%; 然而, 载体焙烧温度达到 1473 K 以上时催化剂的稳定性明显优于较低温度焙烧载体所制备的催化剂, 并且催化剂的氨基己腈的选择性也大幅度提高, 1473 K 和 1573 K 温度焙烧载体所制备催化剂的氨基己腈的选择性在反应时间为 3~10 h 期间分别约为 83% 和 85%。

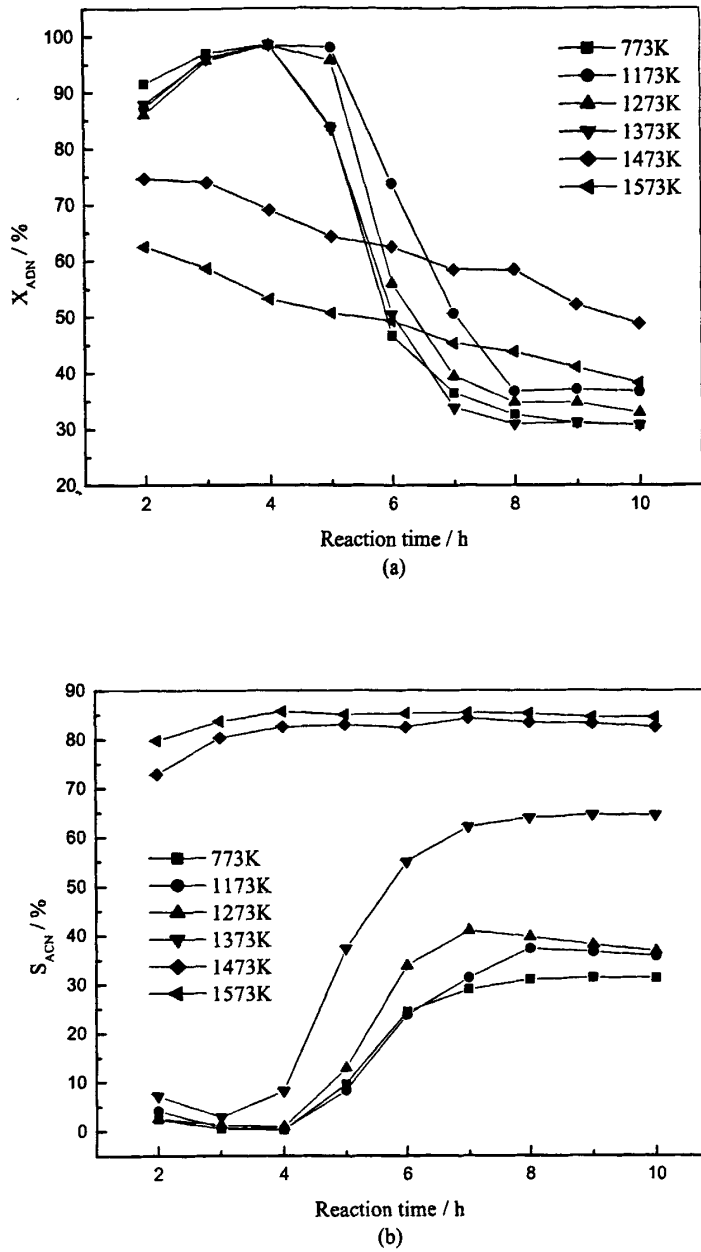


图 3-3 不同温度焙烧载体制备的催化剂的反应性能

Fig.3-3 Catalytic performance of nickel-based catalysts supported on alumina calcined at different temperature

由以上评价结果可知,载体氧化铝的焙烧温度越高,尤其焙烧温度达到 1473 K 以上时,所制备催化剂的稳定性及氨基己腈选择性越好。表 3-2 结果表明,随

载体焙烧温度提高,催化剂的比表面逐渐减小,孔径逐渐增大。对比活性评价结果可以看出,载体低于 1473 K 焙烧制备的具有较大比表面的催化剂因为活性位相对较多而可以在反应的初始获得很高的己二腈的转化率(90%左右),但是因为催化剂孔径较小不利于传质过程,这对催化剂稳定性及氨基己腈选择性均不利。由高于 1473 K 焙烧载体所制备的催化剂虽然比表面较小,但具有较大孔径,这有利于传质扩散,使己二腈部分加氢反应的中间产物氨基己腈能及时从孔道中扩散出来,避免其进一步发生反应,提高了其选择性。

焙烧温度达到 1473 K 以上时,所制备催化剂具有较好的稳定性和氨基己腈选择性与催化剂表面的酸碱性特征有关。由于载体 γ - Al_2O_3 表面本身呈弱酸性,而 α - Al_2O_3 为惰性物,所以两种催化剂的表面碱性强弱会有所不同。催化剂表面酸性减弱,一方面有利于具有碱性的中间产物氨基己腈从催化剂表面上脱附,从而可以提高了氨基己腈的选择性,另一方面不利于催化剂表面碱性产物的吸附及发生缩聚反应,提高了催化剂的稳定性。

综合考虑,1473 K 焙烧载体制备的催化剂的反应性能较佳,所以以下研究选择载体的焙烧温度为 1473 K。

3.3 双元助剂对Ni/ α - Al_2O_3 催化剂还原及己二腈加氢反应性能影响

众所周知,向催化剂中加入合适的助剂可以改善催化剂的性能,并延长其使用寿命。由于己二腈加氢的产物均为碱性化合物,故催化剂表面酸碱性会影响到产物的脱附过程,从而影响催化剂的反应性能及产物的分布。碱金属氧化物不仅具有一定的碱性,而且还可以通过电子效应影响多相金属催化剂的活性和氨基己腈的选择性^[18]。

文献^[39-41]报道表明, La_2O_3 作为结构性助剂可以提高金属活性组分的分散度, CeO_2 主要作为电子助剂影响活性组分的电子性能,而Fe、Co等^[42]助剂则可能与Ni形成合金,这些助剂将从不同方面影响到催化剂的反应性能。为了调节催化剂中活性组分的分散度及电子性能以改善催化剂的反应性能,采用 La_2O_3 、 CeO_2 、Fe及Co等助剂对钾改性的Ni/ α - Al_2O_3 催化剂进一步进行了改性处理。

3.3.1 双元助剂对Ni/ α - Al_2O_3 催化剂还原性能的影响

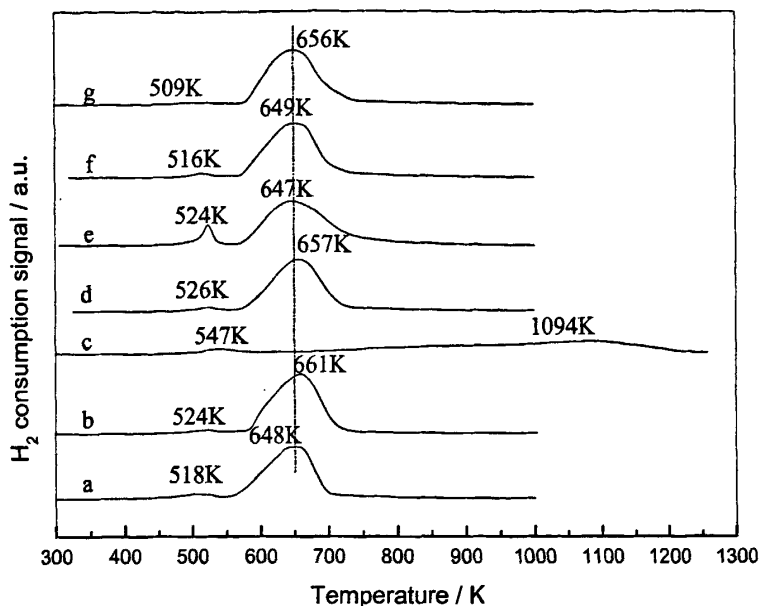
图 3-4 不同助剂改性的Ni/ α -Al₂O₃的TPR图

Fig.3-2 H₂-TPR profiles of nickel-based catalysts modified with different promoters
 (a)25Ni0.1K3Co; (b) 25Ni0.1K3Fe; (c) 25Ni0.1K3Mg; (d) 25Ni0.1K3Ce;
 (e) 25Ni0.1K3La; (f) 25Ni0.1K; (g) 25Ni

图 3-4 是不同助剂改性的Ni/ α -Al₂O₃催化剂的TPR测试结果。可以看出，不同助剂对催化剂还原性能有一定的影响。

碱土金属氧化物 MgO 的加入显著提高了催化剂的起始还原温度，这是由于 MgO 与 NiO 之间存在强相互作用，形成了难还原的 Ni-Mg 固溶体。由此可见，虽然添加 MgO 助剂后催化剂中形成的 Ni-Mg 固溶体可以提高 Ni 晶粒的分散度，却大大增加了催化剂中 Ni 物种的还原难度，使活性组分的利用率降低，因而催化剂的活性降低，将对催化剂反应性能造成不利的影响（见 3.3.2 节）。

La₂O₃助剂改性的催化剂在 520 K 左右出现了一个低温还原峰，可能归属于 Ni₂O₃的还原峰^[50]，其它助剂改性的催化剂的还原性能与未改性催化剂相近，未产生显著影响。

3.3.2 二元助剂对Ni/ α -Al₂O₃催化剂的加氢反应性能的影响

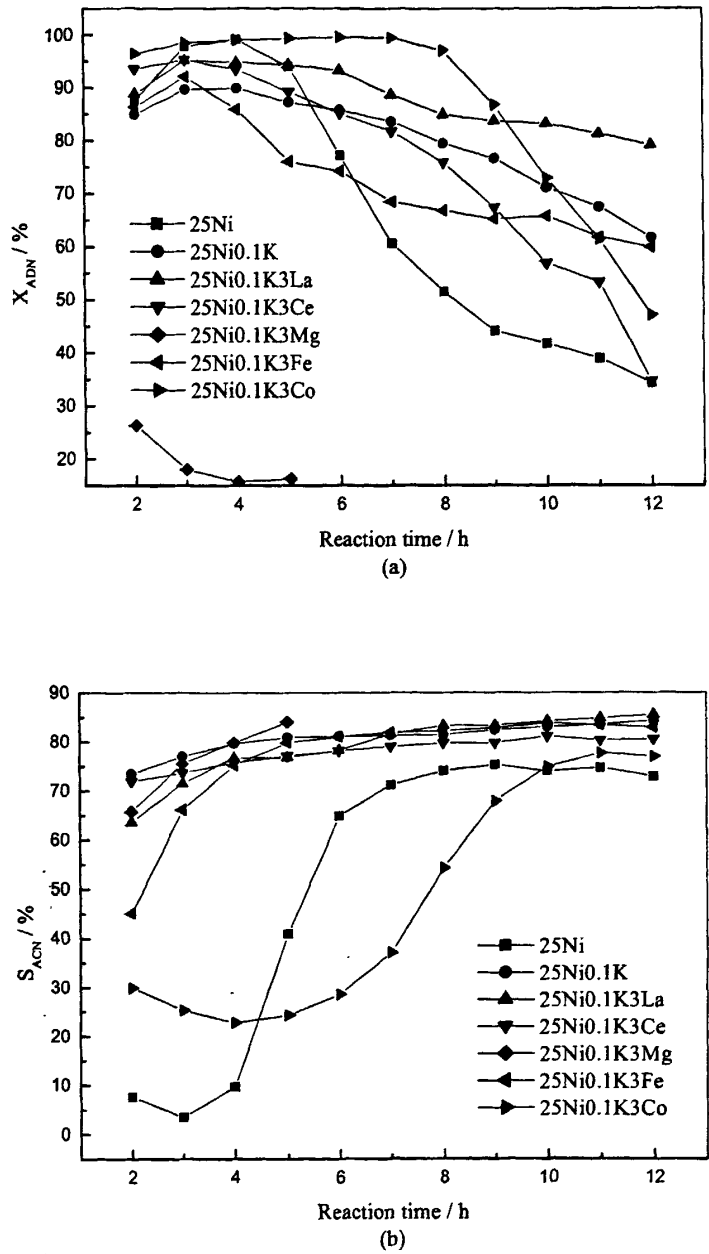


图 3-5 不同助剂改性的 Ni 基催化剂对反应性能的影响

Fig.3-5 Effect of nickel-based catalysts on catalysts modified with different promoters

图 3-5 给出了不同的第二助剂对催化剂 25Ni0.1K 进一步改性后的己二腈部分加氢反应性能结果。从图 3-5 己二腈转化率和氨基己腈的选择性的比较结果可以

看出, 与未改性催化剂 25Ni 相比, 无论单元助剂还是双元助剂改性的催化剂均具有较佳的反应性能。然而, 不同助剂对催化剂的己二腈加氢反应性能呈现一定的差异。

未改性的催化剂 25Ni 在反应的前 5 h 己二腈的转化率可以达到 85% 以上, 但是该催化剂失活很快, 反应的后几个小时己二腈的转化率 50% 以下了; 反应的前 5 h 氨基己腈的选择性很低在 40% 以下, 反应的后几个小时氨基己腈的选择性提高到 70% 左右的水平。单元助剂改性的催化剂 25Ni0.1K, 己二腈的转化率虽然呈逐渐减小的趋势但反应 12 h 时也能达到 61.8%, 氨基己腈的选择性在反应 12 h 内维持在 80% 左右。可见, 采用 K_2O 改性的催化剂与未改性的催化剂 25Ni 相比, 催化剂的活性和选择性都有所提高。

双元助剂改性的催化剂与单元助剂改性的催化剂 25Ni0.1K 相比较, 综合催化剂的活性和稳定性, 加氢反应性能由高向低的催化剂次序依次为 25Ni0.1K3La、25Ni0.1K3Co、25Ni0.1K、25Ni0.1K3Ce、25Ni0.1K3Fe、25Ni0.1K3Mg。催化剂 25Ni0.1K3La 的己二腈的转化率反应 2 h 时为 88.8%, 第 3 h 达到最大值 95.2%, 然后逐渐减小, 到反应 12 h 时降低为 79.3%。催化剂 25Ni0.1K3Co 的己二腈的转化率在反应的前 8 h 都在 95% 以上, 从第 9 h 开始催化剂快速失活, 在反应 12 h 时, 己二腈的转化率只有 47.2% 了。催化剂 25Ni0.1K3Ce 己二腈的转化率在反应的前 3 h 都在 90% 以上, 在之后的反应时间内逐渐减小, 在反应 12 h 时己二腈的转化率已经降低为 34.7%。催化剂 25Ni0.1K3Fe 己二腈的转化率由反应 2 h 时的 86.3% 先增大到反应 3 h 时的 92.1%, 然后逐渐减小, 在反应 12 h 时己二腈的转化率已经降低为 60%。MgO 作为第二助剂改性的催化剂 25Ni0.1K3Mg 的己二腈转化率最低, 这是由于 MgO 和 NiO 形成了固溶体致使镍物种难以在 773 K 条件下还原有关(见图 3-4 的 TPR 结果)。很明显, 催化剂 25Ni0.1K3La 的己二腈的转化率的减小幅度最小, 即该活性及稳定性均优于其它催化剂。

双元助剂改性的催化剂上氨基己腈的选择性除催化剂 25Ni0.1K3Co 外其它的变化趋势都是逐渐增大的, 都是反应的前 4 h 的增大幅度较大, 反应 5 h 之后的氨基己腈的选择性的增大幅度在 1% 以内, 并且与单元助剂改性催化剂 25Ni0.1K 的氨基己腈选择性的变化趋势相一致。从反应 12 h 的总的过程来看, 催化剂 25Ni0.1K 的氨基己腈的选择性最好, 因为只有反应的前 2 h 氨基己腈的选择性在 75% 左右, 从第 3 h 开始氨基己腈的选择性都接近 80% 或者在 80% 以上, 反应 12 h 时最高达到 84.3%。催化剂 25Ni0.1K3La 在反应的前 6 h 氨基己腈的选择性比催化剂 25Ni0.1K 的氨基己腈的选择性要低一些, 而从反应 7 h 开始, 催化剂 25Ni0.1K3La 的氨基己腈的选择性高出了催化剂 25Ni0.1K 的氨基己腈的选

择性。

从己二腈的转化率和氨基己腈的选择性两方面来综合考虑，催化剂 25Ni0.1K3La 的己二腈部分加氢反应的反应性能最优，所以说作为第二助剂的 La_2O_3 的改性效果最好。

3.4 本章小结

采用固定床反应器对负载型 Ni 基催化剂上己二腈部分加氢反应性能进行了研究，利用 BET、XRD、TPR 和活性评价等手段考察了不同载体焙烧温度和助剂改性对催化剂加氢反应性能的影响，主要结论以下：

(1) 随载体焙烧温度提高，催化剂比表面减小，平均孔径增大，镍物种与载体的相互作用减弱。催化剂加氢的初始活性随载体焙烧温度的提高呈降低趋势，但催化剂的稳定性及氨基己腈的选择性均提高。综合考虑，1473 K 焙烧载体所制备的催化剂具有较佳的己二腈部分加氢合成氨基己腈的反应性能。

(2) 采用 K_2O 与 La_2O_3 二元助剂可明显提高 $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的己二腈部分加氢反应性能。

第四章 高压釜反应器中己二腈部分加氢反应的研究

4.1 引言

如前所述, K_2O 和 La_2O_3 助剂改性的 $Ni/\alpha-Al_2O_3$ 催化剂具有较好的己二腈部分加氢合成氨基己腈的活性及选择性。然而, 该催化剂容易失活, 由于固定床反应器不适宜进行催化剂的频繁再生, 所以采用高压釜反应器对性能较好催化剂的己二腈部分加氢反应性能进行了考察。

4.2 催化剂组成对己二腈加氢反应影响

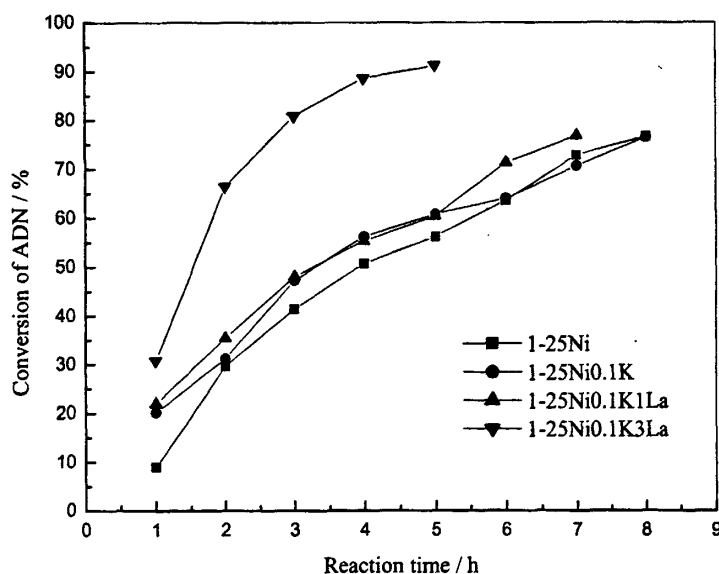
4.2.1 助剂对 $Ni/\alpha-Al_2O_3$ 催化剂己二腈加氢反应性能的影响

图 4-1 K_2O 及 La_2O_3 助剂对催化剂己二腈部分加氢反应性能的影响

Fig.4-1 ADN conversion over different catalysts promoted with promoters

Reaction conditions: 2.6 MPa; 377 K; 800 rpm; ADN concentration 11.8 wt.%; mass ratio of catalyst and ADN was 0.13

图 4-1 是 K_2O 及 La_2O_3 助剂对 $Ni/\alpha-Al_2O_3$ 催化剂上己二腈部分加氢反应性能的影响。表 4-1 为不同催化剂组成在相近转化率时的选择性变化情况。从图 4-1 中结果可以看出, 与未改性的催化剂 (25Ni) 相比, K_2O 改性的催化剂的己二腈转化率有所提高, 而用 K_2O 及 La_2O_3 共同改性的催化剂的活性更佳, 与在固定床反应器中催化剂表现出的加氢反应性能具有规律一致的结果。从表 4-1 可以看出, 在达到相近己二腈转化率时, 改性催化剂上氨基己腈的选择性均高于未改性的催化剂, 其中以 K_2O 与 La_2O_3 (La 含量为 1 wt.%) 双助剂改性效果较好。经碱金属氧化物改性后, 催化剂表面碱性提高, 有利于具有碱性的中间产物氨基己腈从催化剂表面上脱附, 从而提高了氨基己腈的选择性。此外, 也可能是由于 K_2O 与 $\alpha-Al_2O_3$ 作用有利于 $\alpha-Al_2O_3$ 表面金属 Ni 的单一结构形成^[32]。经 K_2O 和 La_2O_3 共同改性的催化剂不仅提高了催化剂表面碱性, 同时有利于提高活性组分 Ni 在催化剂表面的分散度, 增加活性位的均一性, 从而提高催化剂的活性及氨基己腈的选择性。

对于 La 含量为 3 wt.% 的催化剂 1-25Ni0.1K3La, 反应 5 h 己二腈的转化率可以达到 91.2%, 但是氨基己腈的选择性很低只有在反应 1 h 时达到 63%, 之后的反应时间内氨基己腈的选择性都只有 50% 左右, 此与催化剂的活性较高有关。

表 4-1 助剂对催化剂加氢反应性能的影响

Table 4-1 Effect of promoters on catalytic performance of $Ni/\alpha-Al_2O_3$ catalyst

Catalyst	Reaction time / h	ADN conversion / %	ACN selectivity / %
1-25Ni	2	31.5	64.2
	5	55.5	64.8
	6	63.5	61.6
1-25Ni0.1K	2	32.7	72.1
	4	54.3	67.0
	6	63.0	65.3
1-25Ni0.1K1La	2	35.4	71.1
	4	55.3	69.3
	5	60.4	66.3
1-25Ni0.1K3La	1	30.8	63.0
	3	80.8	53.1
	5	91.2	45.7

Reaction conditions were same as Fig.4-1.

4.2.2 载体改性对 1-25Ni0.1K1La 催化剂己二腈加氢反应性能的影响

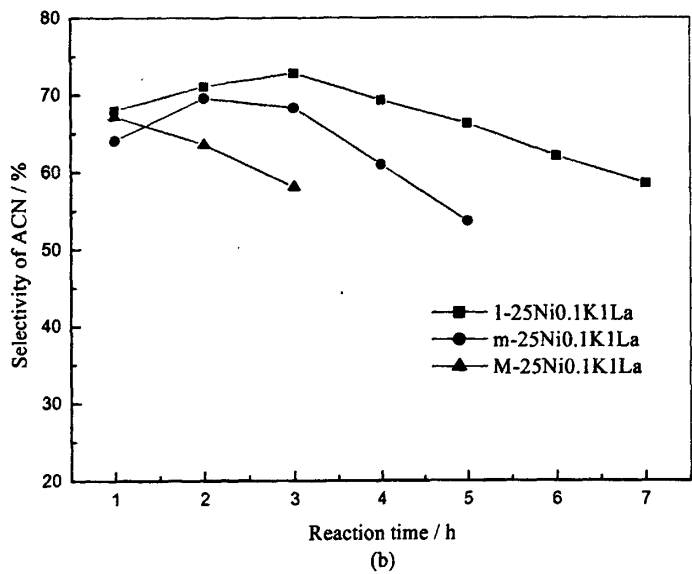
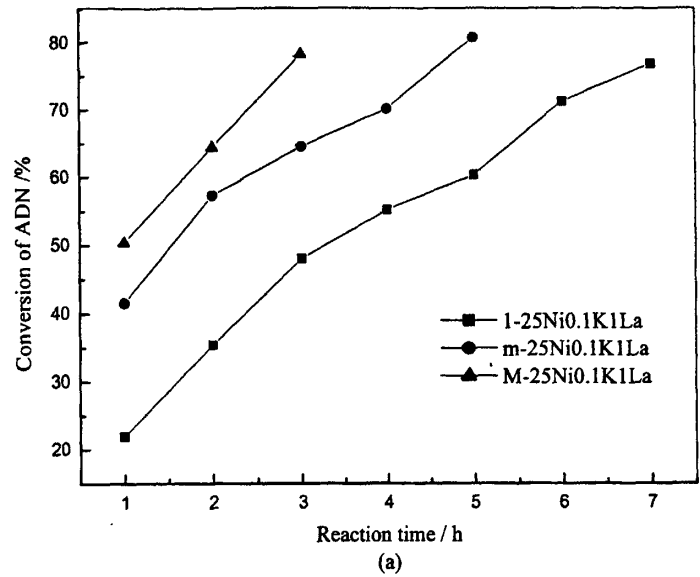


图 4-2 MgO 改性载体催化剂上己二腈部分加氢反应性能
Fig.4-2 Hydrogenation of ADN over nickel catalysts supported on alumina modified with MgO
Reaction conditions were same as Fig.4-1

载体改性也是提高镍基催化剂活性的重要途径之一。己二腈部分加氢催化剂

表面碱性的增加和较大的金属表面积都有利于加氢活性的增加^[27]。由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的比表面较低,不利于提高活性组分的分散度,故采用MgO对氧化铝进行了改性处理,旨在通过提高催化剂的比表面改善催化剂的反应性能。不同含量MgO改性载体并添加 K_2O 和 La_2O_3 助剂的负载型镍基催化剂上己二腈加氢反应性能如图 4-2 所示。催化剂m-25Ni0.1K1La和催化剂M-25Ni0.1K1La分别为镁含量为 0.5 wt.%和 1 wt.%的改性催化剂。

从图 4-2 的反应结果可以看出, MgO改性载体的催化剂的活性明显提高,如催化剂M-25Ni0.1K1La反应 3 h时己二腈转化率与以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂反应 7 h时己二腈转化率相当,并且在转化率达到 78%左右时各催化剂具有相近的氨基己腈的选择性。以上结果表明,适量的 MgO、 K_2O 及 La_2O_3 助剂均改善了镍基催化剂的己二腈加氢反应性能。

4.3 还原条件对己二腈加氢催化剂反应性能的影响

浸渍法制备的金属催化剂经焙烧后呈氧化状态,不具有催化活性,必须进行还原才能转变成具有活性的 Ni^0 ,而还原活化条件对催化剂的性能具有一定的影响。以下选择经MgO、 K_2O 及 La_2O_3 改性的镍基催化剂M-25Ni0.1K1La,考察还原气组成及还原温度等条件对己二腈加氢催化剂反应性能的影响。在反应体系中预先加入了一定量的氨,相关说明见 4.4.1 节。

4.3.1 还原气组成催化剂加氢反应性能的影响

对催化剂进行预还原时,还原气采用的是氢氮混合气。图 4-3 给出了还原气组成对己二腈部分加氢反应性能的影响。可以看出,在 H_2 含量为 5%, 10%及 25%的几种还原气中,经 H_2 含量为 10%还原气活化的催化剂上具有较佳的反应性能。

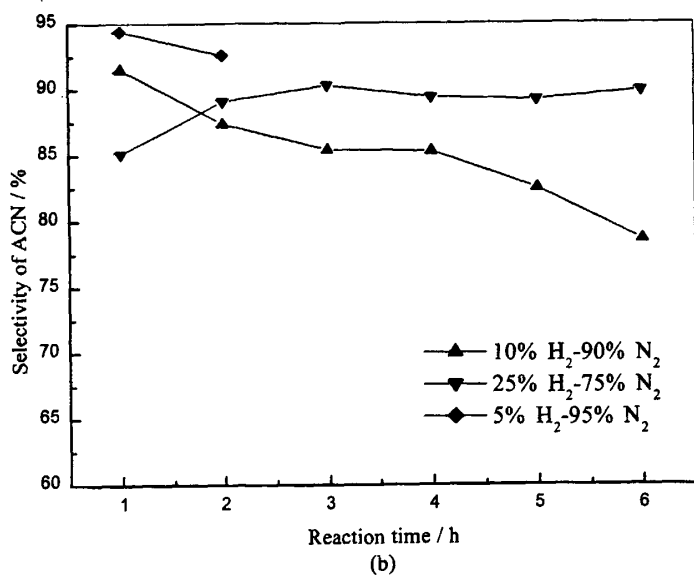
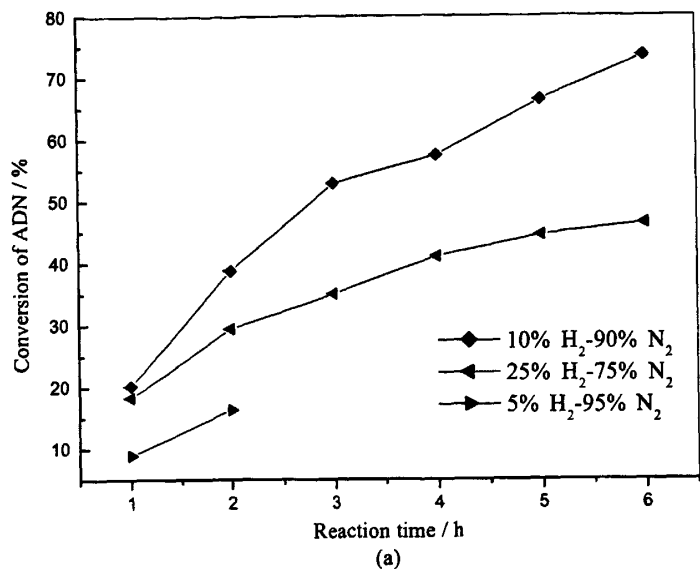


图 4-3 还原气组成对己二腈部分加氢反应性能的影响

Fig.4-3 Effect of components of reductive gas on catalyst performance

Reaction conditions: total pressure 4.4 MPa; H₂ partial pressure 2.6 MPa; 377 K; 800 rpm; ADN concentration 11.8 wt.%; mass ratio of catalyst and ADN 0.13

4.3.2 还原温度对己二腈加氢反应的影响

一般认为,还原温度越高,活性组分的还原度越高,但是催化剂的活性并不完全取决于还原度,还与金属晶粒的大小、催化剂表面结构及组分之间的相互作用有关,这将需要适宜的催化剂还原温度^[51]。在经 673 K 还原的催化剂上,反应 6 h 时己二腈的转化率为 73.5%,而在还原温度为 723 K 的催化剂上,反应 6 h 时己二腈的转化率只有 54.8%。这可能是因为还原温度越高, Ni 晶粒越易于迁移和聚集, Ni 晶粒聚集增大,使活性表面减少,活性降低。催化剂还原温度为 723 K 时,反应 6 h 的氨基己腈选择性约为 87%,这是催化剂活性较低即己二腈的转化率较低所致;催化剂还原温度为 673 K 时,当己二腈的转化率为 55% 左右(反应 4 h 后),氨基己腈的选择性也可以达到 85%;当己二腈转化率为 73.5% 时,氨基己腈的选择性为 78.6%。综合考虑,催化剂的还原温度选择 673 K 比较合适,以下考察反应条件对己二腈加氢反应的影响和进行催化剂再生时均选择 673 K 的还原温度。

4.4 反应条件对己二腈加氢反应的影响

采用经 MgO、K₂O 和 La₂O₃ 改性的镍基催化剂 M-25Ni0.1K1La, 考察反应条件对己二腈加氢反应的影响,以期获得较佳的反应工艺条件。

4.4.1 氨对己二腈加氢反应的影响

己二腈加氢反应过程非常复杂(如图 1-1 所示)。己二腈可以部分加氢生成氨基己腈,而氨基己腈既可以发生深度加氢反应形成己二胺(HMD),也可以发生氢化、环化反应形成环己亚胺(ACH)以及缩合形成大分子化合物(例如双己撑三胺,BHT)。由于在氨基己腈的环化、缩合过程中会有 NH₃ 形成,从热力学的角度考虑,向反应体系中加入氨可以抑制副反应的发生,从而提高氨基己腈的选择性。

图 4-4 给出了反应体系中加入一定量的氨对己二腈加氢反应性能的影响。可以看出,反应体系中氨的存在使己二腈加氢反应速率降低。无氨条件下,反应 3h 后,己二腈的转化率可以达到 78.2%,而在氨存在条件下,反应 6 h 后,己二腈的转化率达到 73.5%。反应体系中存在的氨会吸附在催化剂表面,占据了一些活性位,从而降低了催化剂的反应性能。然而,氨的存在显著提高了氨基己腈的选择性。当己二腈的转化率达到 70% 以上,氨基己腈的选择性由无氨时的 58.1% 提高到有氨时的 78.6%。可见,氨的存在有效地抑制了其它反应的进行,相关结

果见表 4-2, 副产物的选择性明显降低了。此外, 氨基己腈、己二胺和环己亚胺的选择性之和可以达到 98.5%。

以下考察反应条件对己二腈加氢反应性能影响时均在氨存在的条件下进行, 且加入氨的量为一固定值。

表 4-2 氨对催化剂己二腈部分加氢反应性能的影响

Table 4-2 Influence of ammonia on ADN hydrogenation

Ammonia	Reaction time / h	ADN conversion / %	Selectivity / %			
			ACN	HMD	ACH	Others
Existence	6	73.5	78.6	13.6	6.3	1.5
Absence	3	78.2	58.1	17.3	20.1	4.5

Reaction conditions were same as Fig.4-4.

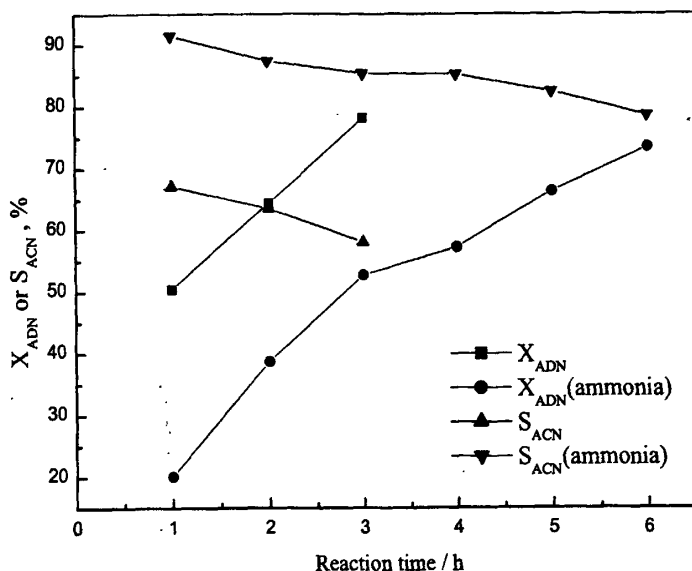


图 4-4 氨对催化剂加氢反应性能的影响

Fig.4-4 Effect of presence ammonia on performance of catalyst

Reaction conditions: total pressure 4.4 MPa; H_2 partial pressure 2.6 MPa; 377 K; 800 rpm; ADN concentration 11.8 wt.%; mass ratio of catalyst and ADN 0.13

4.4.2 反应压力对己二腈加氢反应的影响

图 4-5 和表 4-3 给出了反应压力对催化剂反应性能的影响和结果。可以看出, 反应 6 h 时己二腈的转化率随着压力的提高呈先增大后减小的变化趋势。提高反应压力能够改善气液相间的传质速率, 氢气在液相中的浓度增加, 催化剂表面吸

附活化氢的量随之增加,从而催化剂加氢反应速率增大,己二腈转化率提高。然而,反应压力提高的同时氨的分压减小,这将促进 BHT 等大分子缩合副产物的形成,大分子缩合副产物会吸附于催化剂表面导致催化剂在一定程度上失活,这可能是压力高于一定数值后己二腈转化率降低的重要原因。

反应 6 h 时,氨基己腈的选择性随反应压力的提高呈现先减小后增大的变化趋势。氨基己腈选择性降低的原因一方面与氨的分压减小有关,氨分压降低使氨抑制副反应的作用减弱;另一方面,氨基己腈选择性与己二腈转化率呈现相反的变化规律,即己二腈转化率提高,氨基己腈的选择性将降低。当反应压力为 4.4 MPa,反应 3 h 时,己二腈的转化率为 52.8%,氨基己腈的选择性也可达到为 85% 的水平;然而,当反应 6 h 时,己二腈的转化率达到 73.5% 时,氨基己腈的选择性降为 78.6%,氨基己腈的选择性降低主要是因为氨基己腈进一步加氢转化为己二胺及其环化脱氨形成了环己亚胺。

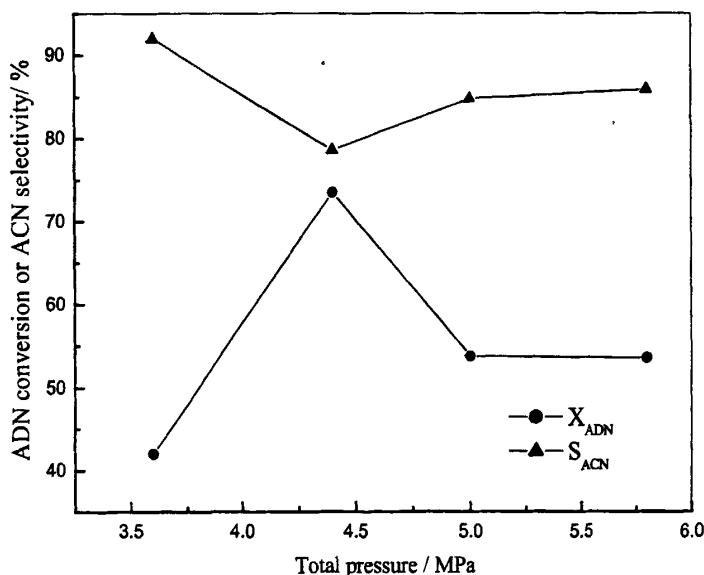


图 4-5 反应压力对催化剂加氢反应性能的影响

Fig.4-5 Effect of total pressure on performance of catalyst

Reaction conditions: NH_3 partial pressure 1.8 MPa; 377 K; 800 rpm; ADN concentration 11.8 wt.%; mass ratio of catalyst and ADN 0.13

表 4-3 反应压力对催化剂加氢反应性能的影响

Table 4-3 Influence of total pressure on performance of catalyst

Pressure / MPa	Reaction time / h	ADN conversion / %	Selectivity / %			
			ACN	HMD	ACH	Others
3.6	6	42	92	3.1	3.2	1.7
4.4	6	73.5	78.6	13.6	6.3	1.5
5.0	6	53.8	84.8	7.2	6.2	1.8
5.8	6	53.6	85.9	8.2	4.6	1.3

Reaction conditions were same as Fig.4-5.

4.4.3 反应温度对己二腈加氢反应的影响

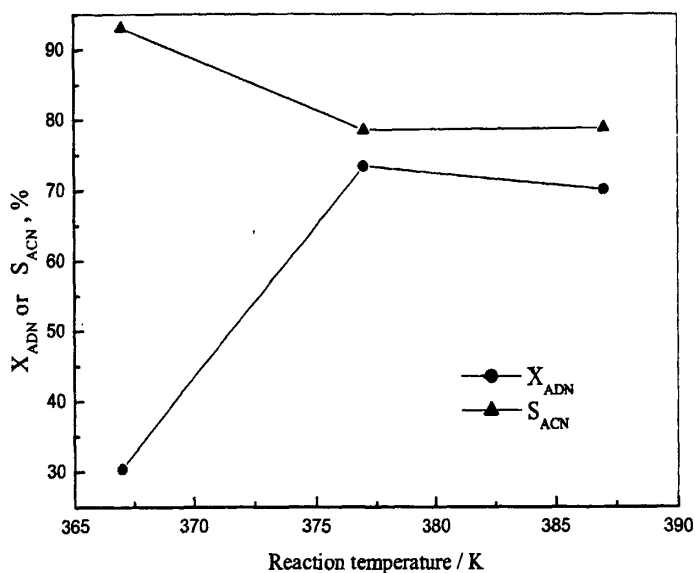


图 4-6 反应温度对催化剂反应性能的影响

Fig. 4-6 Effect of reaction temperature on performance of catalyst

Reaction conditions: total pressure 4.4 MPa; H₂ partial pressure 2.6 MPa; 800 rpm; ADN concentration 11.8 wt.%; mass ratio of catalyst and ADN 0.13

图 4-6 和表 4-4 给出了反应温度对催化剂反应性能的影响和结果。可以看出, 当反应温度从 367 K 提高到 377 K 时, 反应 6 h 后己二腈的转化率显著提高, 由 30.4% 提高到 73.5%; 而反应温度为 387 K 时, 己二腈的转化率降至 70.2%。反应温度升高有利于提高加氢反应速率, 然而温度升高时由于乙醇的挥发将导致反应体系中氢气分压降低, 同时氢气在液相中溶解度减小, 这可能是己二腈转化率具有较佳温度的重要原因。反应 6 h 时, 氨基己腈的选择性在 367 K 时最高 (约

为 93.1%), 此与己二腈转化率 (约为 30.4%) 较低有关; 由于氨基己腈选择性与己二腈转化率呈现相反的变化规律, 当反应温度为 377 K, 反应 1 h 时己二腈的转化率为 20.2%, 氨基己腈的选择性可以达到 91.5%; 反应温度为 387K, 反应 2 h 时己二腈的转化率为 28.4%, 氨基己腈的选择性也可以达到 91.6%的水平。

表 4-4 反应温度对催化剂反应性能的影响

Table 4-4 Influence of reaction temperature on performance of catalyst

Temperature / K	Reaction time / h	ADN conversion / %	Selectivity / %			
			ACN	HMD	ACH	Others
367	6	30.4	93.1	2.4	2.4	2.1
377	6	73.5	78.6	13.6	6.3	1.5
387	6	70.2	78.9	10.8	8.9	1.4

Reaction conditions were same as Fig.4-6.

4.4.4 反应物浓度及催化剂与己二腈的质量比对己二腈加氢反应的影响

表 4-5 反应物浓度及催化剂与己二腈的质量比对己二腈部分加氢反应性能的影响

Table 4-5 Influence of reactant concentration and mass ratio of catalyst and adiponitrile on performance of catalyst

Number	Reaction time / h	Catalyst mass / g	ADN concentration / % (wt %)	Mass ratio of catalyst and ADN	X _{ADN} / %	S _{ACN} / %
1	6	1.5	11.8	0.13	73.5	78.6
2	7	3	26.5	0.10	41.5	88.2
3	7	4.5	26.5	0.16	70.8	78.6
4	7	6	36.5	0.15	69.5	78.0
5	7	9	51.0	0.14	72.4	74.6

Reaction conditions: total pressure 4.4 MPa; H₂ partial pressure 2.6 MPa; 377 K; 800 rpm

表 4-5 和图 4-7 给出了反应物浓度、催化剂与己二腈质量比对己二腈加氢反应性能的影响。可以看出, 增大反应物浓度若要获得比较高的转化率和选择性, 需要相应地增加催化剂的用量, 即催化剂与己二腈的质量比在一定的范围内才能获得相近的反应性能。当催化剂与己二腈的质量比较小 (约为 0.10) 时, 反应速率明显减慢, 在反应 7 h 后己二腈的转化率只有 41.5%, 氨基己腈的选择性相对较高是因为氨基选择性与己二腈转化率呈现相反的变化规律。当催化剂与己二腈的质量比在 0.14~0.16 范围内, 在反应 7 h 结束时, 己二腈的转化率都能达到 70% 左右, 氨基己腈的选择性也可以达到 78% 左右。所以, 催化剂与己二腈的质量比也是影响反应性能的因素。在保持催化剂与己二腈的合适质量比的情况下, 可以通过提高己二腈的浓度来提高对反应物的处理量。

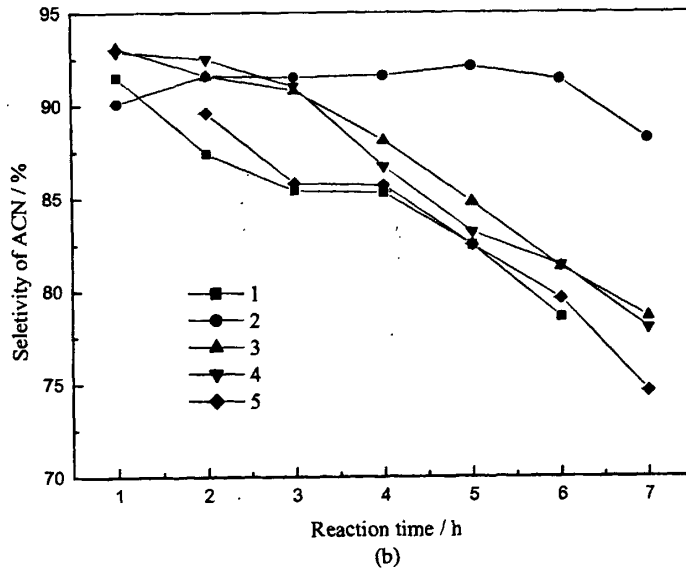
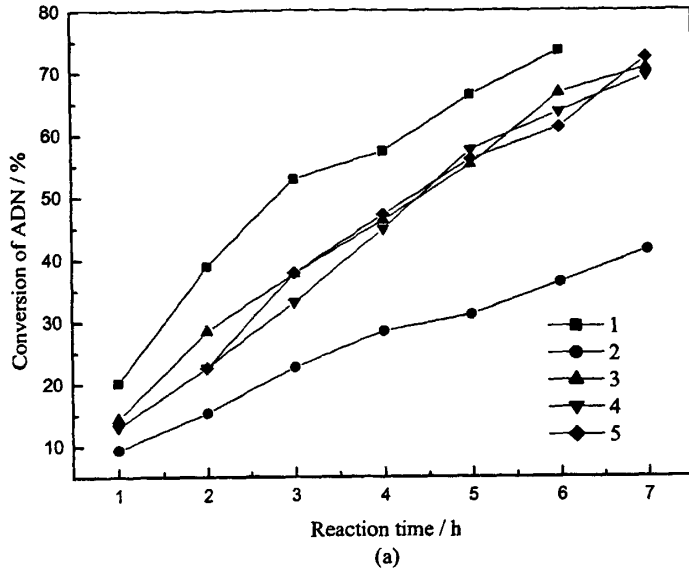


图 4-7 反应物浓度对催化剂反应性能的影响

Fig.4-7 Effect of reactant concentration on performance of catalyst
Reaction conditions were same as Table 4-5

表 4-6 给出了不同反应物浓度及催化剂与己二腈的质量比时, 己二腈部分加氢反应的催化性能结果。改变反应物浓度及催化剂与己二腈的质量比, 氨基己腈、

己二胺和环己亚胺的选择性之和仍可以达到 98%左右。

表 4-6 反应物浓度及催化剂与己二腈的质量比对己二腈部分加氢反应性能的影响结果

Table 4-6 Influence of reactant concentration and mass ratio of catalyst and adonitrile on performance of catalyst

Factors		Reaction time / h	ADN conversion / %	Selectivity / %			
ADN concentration	Mass ratio			ACN	HMD	ACH	Others
11.8	0.13	6	73.5	78.6	13.6	6.3	1.5
26.5	0.10	7	41.5	88.2	6.6	3.7	1.5
26.5	0.16	7	70.8	78.6	12.5	7.3	1.6
36.5	0.15	7	69.5	78.0	13.7	6.5	1.8
51.0	0.14	7	72.4	74.6	15.0	7.2	3.2

Reaction conditions were same as Table 4-5.

4.5 催化剂再生研究

表 4-7 给出了循环套用、还原再生、焙烧-还原再生催化剂与新鲜催化剂己二腈加氢反应 6 h 时的比较结果。还原再生和焙烧-还原再生是新鲜催化剂反应 7 h 后将其回收, 又经过一次套用(反应时间为 7 h)后进行的还原或焙烧-还原处理。可以看出, 反应一次后直接套用的催化剂已经明显失活, 反应 6 h 己二腈的转化率只有 36.6%。经还原再生催化剂的活性也不高, 反应 6 h 己二腈的转化率只达到 14.5%, 与新鲜催化剂 73.5%的己二腈转化率相差很大。如图 4-8 所示, 经焙烧-还原再生后的催化剂的活性较高, 反应 6 h 时己二腈的转化率能够达到 57.6%, 与新鲜催化剂的 66.7%的己二腈转化率相差较小; 当反应 8 h 时己二腈的转化率可以达到 71.9%, 氨基己腈的选择性为 79.3%。从比较的结果可以看出, 通过焙烧-还原的方法对失活催化剂进行再生处理可以达到一定程度的再生效果。

文献中有关己二腈加氢失活的报道很少, 但有报道乙腈加氢催化剂失活原因的分析。Verhaak等^[52]把乙腈在Ni/SiO₂催化剂上气相加氢反应中催化剂失活的原因归结于部分表面Ni的碳化物和其它脱氢物种的形成, 这些物质强烈的吸附在Ni的表面从而阻塞了活性位, 他们发现催化剂的寿命可以通过使用过量的氢进行延长。Wolfgang M. H. Sachtler等^[53]研究了常压下Ru/NaY催化剂上和Pt/NaY催化剂上乙腈的气相加氢反应, 发现催化剂失活的一个主要的原因因为金属粒子的烧结。

由本研究结果可以认为, 在本实验条件下己二腈加氢催化剂失活主要是由于催化剂表面覆盖有机沉积物所造成, 有关催化剂失活及再生的进一步研究尚在进行中。

表 4-7 新鲜催化剂与套用、还原再生、焙烧再生催化剂的己二腈加氢反应性能

Table 4-7 Catalytic performance of fresh catalyst and regenerated catalysts

Catalyst	ADN concentration / % (wt %)	ADN conversion / %	ACN selectivity / %
Fresh	51.0	61.2	79.6
Recycle	49.4	36.6	81.5
Fresh	11.8	73.5	78.6
Reduction regeneration	11.8	14.5	74.8
Fresh	26.5	66.7	81.3
Calcination-reduction regeneration	26.5	57.6	84.1

Reaction conditions were same as Fig.4-4.

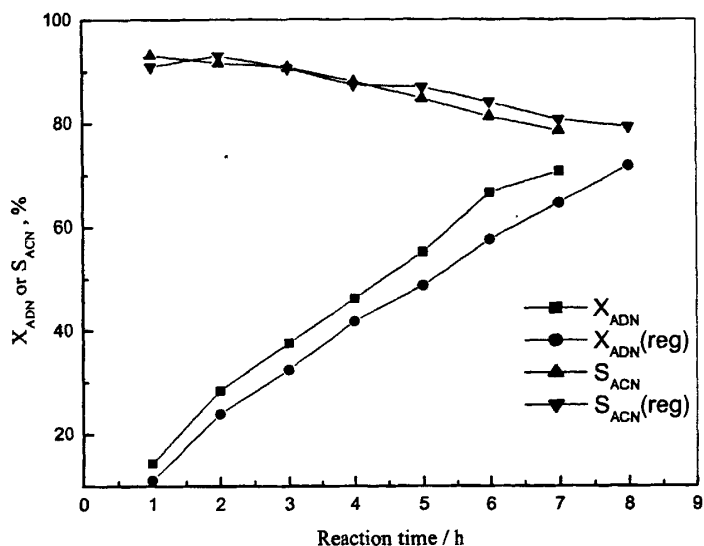


图 4-8 经焙烧再生催化剂与新鲜催化剂的催化性能比较

Fig.4-8 Comparison of calcinations-reduction regeneration catalyst and fresh catalyst for ADN hydrogenation

Reaction conditions were same as Fig.4-4

4.6 本章小结

采用高压釜反应器对MgO、K₂O和La₂O₃助剂改性的Ni/ α -Al₂O₃催化剂的己二腈加氢反应性能及加氢反应条件进行了考察,并对催化剂的再生方法进行了初步的探索,得出以下结论:

(1) 经MgO、K₂O和La₂O₃共同改性的Ni/ α -Al₂O₃催化剂具有较好的己二腈部

分加氢反应性能。

(2) 采用 10%氢气-90%氮气(体积比)还原气在 673 K 条件下还原活化所获得的催化剂具有较佳的己二腈部分加氢反应性能。

(3) 在 4.4 MPa, 377 K 及一定量氨存在的情况下, 采用催化剂 M-25Ni0.1K1La 可以获得己二腈转化率为 73.5%及氨基己腈的选择性为 78.6%的结果。在保持催化剂与己二腈的质量合适的比(0.13~0.16)的情况下, 通过提高己二腈的浓度可以增大反应体系处理反应物的能力。

(4) 通过焙烧-还原方法再生的催化剂可以获得与新鲜催化剂基本接近的己二腈加氢反应性能。

第五章 结论

分别采用固定床反应器和高压釜反应器考察了载体焙烧温度、助剂及反应条件等因素对负载型 Ni 基催化剂己二腈部分加氢反应性能的影响,利用 BET、XRD、TPR 等手段对催化剂的结构进行了表征,并对催化剂的再生性能进行了初步考察。主要结论如下:

(1) 随载体焙烧温度提高,催化剂比表面减小,平均孔径增大,镍物种与载体的相互作用减弱。催化剂加氢的初始活性随载体焙烧温度的提高呈降低趋势,但催化剂的稳定性及氨基己腈的选择性均提高。1473 K 焙烧载体所制备的催化剂具有较佳的己二腈部分加氢合成氨基己腈的反应性能。

(2) 采用 K_2O 助剂可提高Ni/ $\alpha-Al_2O_3$ 催化剂的己二腈加氢反应的稳定性及氨基己腈的选择性,而采用 K_2O 及 La_2O_3 二元助剂改性的催化剂性能更佳。

(3) 经 MgO 、 K_2O 和 La_2O_3 共同改性的Ni/ $\alpha-Al_2O_3$ 催化剂具有较好的己二腈部分加氢反应性能。

(4) 采用 10%氢气-90%氮气(体积比)还原气在 673 K 条件下还原活化所获得的催化剂具有较佳的己二腈部分加氢反应性能。

(5) 在 4.4 MPa, 377 K 及一定量氨存在的情况下,采用催化剂 M-25Ni0.1K1La 可以获得己二腈转化率为 73.5%及氨基己腈的选择性为 78.6%的结果。在保持催化剂与己二腈的质量合适的比(0.13~0.16)的情况下,通过提高己二腈的浓度可以增大反应体系处理反应物的能力。

(6) 通过焙烧-还原方法再生的催化剂可以获得与新鲜催化剂基本接近的己二腈加氢反应性能。

参考文献

- [1] 伍桂松, 己内酰胺市场分析及发展建议, 化工技术经济, 2006, 1: 21~24
- [2] 章文, 己内酰胺的市场分析, 上海化工, 2005, 5: 44~46
- [3] 张丛敏, 己内酰胺发展前景广阔, 化工中间体, 2004, 2: 30~32
- [4] 杨学萍, 国内外己内酰胺行业发展趋势, 化工技术经济, 2005, 11: 1~5
- [5] 程立泉, 己内酰胺市场分析及技术发展概况, 精细化工中间体, 2005, 35(2): 17~21
- [6] 聂颖, 世界己内酰胺生产技术研究新进展, 化工文摘, 2005, 6: 50~52
- [7] 王雪梅, 己内酰胺生产技术与应用, 河北化工, 2005, 5: 28~30
- [8] 张从容, 己内酰胺生产技术与进展, 化学工业与工程技术, 2000, 21(3): 33~36
- [9] 杨华, 国外己内酰胺工艺进展, 精细化工原料及中间体(化纤园地), 2003, 6: 34~35
- [10] 徐兆瑜, 己内酰胺生产工艺技术新进展, 精细化工原料及中间体(中间体), 2006, 3: 25~29
- [11] 陈百军, 己内酰胺生产技术进展, 合成纤维工业, 2001, 24(5): 37~41
- [12] Agterberg, Frank P W, Sielvken, et al, Process for the carbonylation of butadiene or a butadiene derivative[P].US, 5672732, 1997-09-30
- [13] Burke, Patrick M, Process for the manufacture of 3-pentenoic acid [P], US, 5145995, 1992-09-08
- [14] Burke, Patrick M, Process for the preparation of 3-pentenoic acid from butadiene [P], US, 5250726, 1993-10-05
- [15] 沈菊, 己内酰胺生产技术新进展及市场供需, 中国科技成果, 2003, 20: 19~23
- [16] Teunissen, Antonius, De Vries, et al, Process for the preparation of a linear aldehyde organic compound [P], US, 5811589, 1998-09-22
- [17] B. Chen, U. Dingerdissen, J. G. E. Krauter, et al, New developments in hydrogenation catalysis particularly in synthesis of fine and intermediate chemicals, Applied Catalysis A: General, 2005, 2801: 17~46
- [18] F. Medina, P. Salagre, J. E. Sueiras, Characterization of potassium-doped nickel catalysts and activity for selective hydrogenation of 1,6-hexanedinitrile, Journal of Molecular Catalysis, 1993, 81: 387~395
- [19] Marie-Christine Cotting, Laurent Gilbert, Philippe Leconte, Method for partially hydrogenation dinitriles to amnionitriles. US, 5981790, 1999

- [20] 陈勇男, 急冷骨架镍催化剂在磁稳定床反应器中己二腈加氢的应用, 石油炼制与化工, 2003, 34 (6): 47~51
- [21] Xinbin Yu, Hexing Li, Jing-Fa Deng, Selective hydrogenation of adiponitrile over a skeletal Ni-P amorphous catalyst (Raney Ni-P) at 1 atm pressure, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 199: 191~198
- [22] Hexing Li, Yeping Xu, Hui Li, et al, Gas-phase hydrogenation of adiponitrile with high selectivity to primary amine over supported Ni-B amorphous catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 216: 51~58
- [23] Hexing Li, Yeping Xu, Jing-Fa Deng, Selective hydrogenation of adiponitrile over a Raney Ni-P amorphous catalyst, *New J. Chem.*, 1999, 23: 1059~1061
- [24] H.F. Zhang, A.M. Wang, H. Li, et al, Microstructure and catalytic properties of rapidly quenched Ni-Al-Cr-Fe alloy, *Materials Letters*, 2001, 48: 347~350
- [25] F. Medina, P. Salagre, J. E. Sueiras, Structural characteristics and catalytic performance of nickel catalysts for selective hydrogenation of 1,6-hexanedinitrile, *Journal of Molecular Catalysis*, 1993, 81: 363~371
- [26] Schnurr, Werner Wulff-Doring, Joachim Fischer, et al, Preparation of aliphatic alpha omega-aminonitriles in the gas phase, US, 5508465, 1996
- [27] Marc Serra, Pilar Salagre, Yolanda Cesteros, et al, Evolution of several Ni and Ni-MgO catalysts during the hydrogenation reaction of adiponitrile, *Applied Catalysis A: General*, 2004, 272: 353~362
- [28] Marc Serra, Pilar Salagre, Yolanda Cesteros, et al, Nickle-Magnesia Catalysts: An Alternative for the Hydrogeantion of 1,6-Hexanedinitrile, *Journal of Catalysis*, 2002, 209: 202~209
- [29] Y. Cesteros, R. Fernandez, J. Estelle, et al, Characterization and catalytic properties of several La/Ni and Sr/Ni solids, *Applied Catalysis A: General*, 1997, 152: 249~269
- [30] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, Characterization and catalytic properties of several potassium-doped iron-nickel catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 1992, 92: 131~141
- [31] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, et al, Surface Characterization and Hydrogenation Properties of Several Nickel/ α -Alumina Catalysts, *J. CHEM SOC. FARADAY TRANS.*, 1993, 89(18): 3507~3512
- [32] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, et al, Sturctural and Catalytic Properties of Several Potassium-doped Nickel/ α -Alumina Solids, *J. CHEM SOC. FARADAY TRANS.*, 1993, 89(21): 3981~3986
- [33] F. Medina, P. Salagre, J.E. Sueiras, et al, Characterization of several γ -Alumina-supported Nickel Catalysts and activity for selective hydrogenation of Hexanedinitrile, *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.*, 1994, 90(10): 1455~1459

- [34] F. Medina, P. Salagre, J.E.Sueiras, et al, Surface characterization and catalytic properties of several graphite supported potassium-free and potassium-doped nickel catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 1993, 99: 115~129
- [35] J. L. Fierro, F. Medina, P. Salagre, et al, Activity and surface characteristics of several alkali-doped iron catalysts for nitrile hydrogenation, *Journal of Molecular Catalysis*, 1990, 61: 197~205
- [36] G.沃特, K.弗里克, H.鲁伊肯等, 6-氨基己腈和六亚甲基二胺的同时制备方法. CN, 1113854C, 2003
- [37] Didier Tichit, Robert Durand, Alice Rolland, et al. Selective Half-Hydrogenation of Adiponitrile to Aminocapronitrile on Ni-based Catalysts Elaborated from Lamellar Double Hydroxide Precursors, *J Catal*, 2002, 211: 511~520
- [38] S. Alini, A. Bottino, G. Capannelli, et al, The catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine over a rhodium/alumina catalyst in a three phase slurry reactor, *J Mol Catal A*, 2003, 206: 363~370
- [39] 季亚英, 李文钊, 徐恒泳等, 流化床甲烷部分氧化制合成气 Ni 催化剂及助剂 La 的作用分子催化, 2001, 15 (1): 37~41
- [40] Y. Cesteros, R. Fernandez, J. Estelle, et al, Characterization and Catalytic Properties of Several La/Ni and Sr/Ni Solids, *Applied Catalysis A: General*, 1997, 152: 249~269
- [41] 刘迎新, 陈吉祥, 张继炎等, 氧化镧助剂对镍/二氧化硅催化剂结构和加氢性能的影响. *化工学报*, 2005, 56(11): 2115~2118
- [42] 黄传敬, 郑小明, 费金华, 甲烷二氧化碳重整制合成气镍-钴双金属催化剂, *应用化学*, 2001, 18 (9): 741~744
- [43] M. Kathryn, Sanchez, Preparation of 6-aminocapronitrile. US, 5296628, 1994
- [44] K. Weissmehl, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 2nd Edition, VCH, Weinheim, 1993
- [45] B. Stanislaw, Ziemecki, Selective low pressure hydrogenation of a dinitrile to an aminonitrile, US, 5151543, 1992
- [46] Marie-Christine Cotting, Laurent Gilbert, Philippe Leconte, Method for partially hydrogenation dinitriles to amonitriles, US, 5981790, 1999
- [47] F. Mares, J. E. Galle, S. E. Diamond, et al, Preparation and Characterization of a Novel Catalyst for the Hydrogenation of Dinitriles to Aminonitriles, *Journal of Catalysis*, 1988, 112: 145~156
- [48] S. Alini, A. Bottino, G. Capannelli, et al, The Catalytic Hydrogenation of Adiponitrile to Hexamethylenediamine over a Rhodium/Alumina Catalyst in a Three Phase Slurry Reactor, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 206: 363~370
- [49] 张玉红, 熊国兴, 盛世善等, Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂中 NiO 与 γ - Al_2O_3 间的相互作用,

- 物理化学学报, 1999, 15 (8): 735~741
- [50] 王军科, 胡云行, 翁维正等, Ni基催化剂上CH₄部分氧化反应的研究, 化学学报, 1996, 54 (9): 869~873
- [51] 李卫, 黄星亮, 低温选择性加氢镍催化剂的研究, 石油化工, 2001, 30 (9): 26~29
- [52] M. J. F. M. Verhaak, A. J. Van Dillen, J. W. Geust, The Deactivation of Nickel Catalysts in the Hydrogenation of Acetonitrile, Journal of Catalysis, 1993, 143: 187~200 (1993)
- [53] Yinyan Huang, Valeria Adeeva, Wolfgang M. H. Sachtler, Stability of supported transition metal catalysts in the hydrogenation of nitriles, Applied Catalysis A: General, 2000, 196: 73~85

攻读硕士期间发表论文情况

1. 王彩云, 赵磊, 陈吉祥, 张继炎. 负载型镍基催化剂己二腈部分加氢合成氨基己腈的研究. 化学反应工程与工艺 (已接收)
2. 赵磊, 王彩云, 陈吉祥, 张继炎. 己二腈部分加氢合成 6-氨基己腈研究进展. 石油化工 (已接收)

致 谢

本论文是在导师陈吉祥副教授的悉心指导下和亲切关怀下完成的。导师严谨的治学态度、刻苦的钻研精神、对科学研究锲而不舍的执着追求精神都给我留下难忘的印象。陈老师积极向上、勤奋敬业的工作作风将是我今后工作生活中的楷模。值此论文完成之际，谨向陈老师致以衷心的感谢和深深的敬意！

感谢张继炎教授在学习和生活方面给予的热心指导和亲切关怀！张老师渊博的学识、敏锐的科学洞察力和平易近人的品格都深深地影响着我，使我受益匪浅。

两年半多的求学时间里与实验室的师兄师姐师妹们朝夕相处，结下了深厚的友谊，他们无私的帮助和热情的关心使我的学习生活变得愉快而开心。特别感谢硕士师兄赵磊在做共同课题的过程中对我的帮助和支持，他的钻研精神及认真的科研态度将一直激励我，也是我今后学习的榜样。感谢博士生赵彦巧、邱业君以及硕士生陈志明、熊峻、尹红伟、刘旭光、姚娜、周少君、吴群英对实验工作的全力协助及生活中给予的关心！

感谢贺苗、吕倩、夏凌燕、姚振华等同学在学习和生活中对我的关爱与帮助！

衷心感谢我的父母和妹妹对我学业上的支持和鼓励，是他们的无私关怀和精神上的支持使我全身心地投入到学习和工作中，顺利完成学业。

即将告别求学生活我是那么的依依不舍，校园内浓郁的学习氛围，师生间真挚的情意，同学间难忘的友情都是我留恋的理由。很快就要进入社会，走上工作岗位，希望我在天大学习到的知识及科研的方法和精神都能自如地运用其中。

最后，衷心感谢所有爱护、关心、帮助和支持我的人！