

Ni、Pd/Al₂O₃ 对丙酮加氢一步合成甲基异丁基酮性能比较

关乃佳 单学蕾 赵东 林福胜

(南开大学化学系, 天津, 300071)

摘要 研究了 Al₂O₃ 负载 Ni、Pd 催化剂上丙酮加氢一步合成甲基异丁基酮的反应活性, 考察了不同 Ni 含量和不同 Pd 含量对活性的影响. 结果表明, 在载体 Al₂O₃ 中加入不同含量的 SiO₂ 后, 会改善载体的性能, Ni/Al₂O₃ 催化剂中添加稀土元素 La 或 Ce 后可改善催化剂的稳定性.

关键词 Ni、Pd/Al₂O₃, 稀土金属, 丙酮, 甲基异丁基酮

分类号 O643.11

甲基异丁基酮(MIBK)是重要的中沸点溶剂和萃取剂^[1]. 以丙酮为原料一步合成 MIBK 的报道很多^[2~4], 所用的多功能催化剂一般为金属/载体, 即由载体提供所需的酸、碱活性中心^[2], 而由金属提供加氢活性中心, 利用异步协同作用使丙酮(AC)完成缩合、脱水、加氢而生成 MIBK. 本文在 Ni、Pd/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上于常压及较低温度下一步合成了 MIBK, 其摩尔收率高达 30%. Ni/Al₂O₃ 催化剂表现出丙酮转化率高、MIBK 选择性较好的特点, 但由于 Ni 晶粒本身的长大作用等原因, 催化剂容易失活. 在上述催化剂中加入稀土 La、Ce 及加入适量的 SiO₂ 可明显提高催化剂的稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

方法 A: 将载体 Al₂O₃ 在 600~800 °C 下焙烧 4~6 h, 自然冷却后浸渍 $w(\text{Ni})=3\% \sim 10\%$ 溶液或 $w(\text{Pd})=0.2\% \sim 1.5\%$ 溶液, 待水分挥发后, 于 300~400 °C 空气中焙烧 6~10 h.

方法 B: 将含 $w(\text{SiO}_2)$ 为 5%~20% 的 Al₂O₃ 载体于 600~800 °C 下焙烧 4~6 h, 自然冷却后, 浸渍 $w(\text{Ni})=5\%$ 或 $w(\text{Pd})=1\%$ 的溶液, 后处理步骤同方法 A.

方法 C: 将载体 Al₂O₃ 在 600~800 °C 下焙烧 4~6 h, 自然冷却后浸渍 $w(\text{La}, \text{Ce})=3\%$ 的 La(NO₃)₃ 或 Ce(NO₃)₃ 溶液 24 h, 倾去上层清液, 烘干, 再于 600~800 °C 下焙烧 4~6 h. 然后浸渍 $w(\text{Ni})$ 为 10% 的 Ni(NO₃)₂ 溶液 2 次(各 24 h), 倾去上层清液, 后处理步骤同方法 A.

1.2 产物分析

催化剂的评价装置采用常压连续流动固定床反应器. 反应前催化剂在氢气氛下于 360 °C 还原 3 h. 反应产物经冷凝收集后, 由 SP-502 氢火焰检测器分析, 使用 SE-30 毛细管柱, 柱长 45 m. 分析条件: 分流比 100/1, 柱温 80 °C, 载气流速 35 mL/min, 进样量 0.5 μL.

2 结果与讨论

2.1 不同 Ni 含量的影响

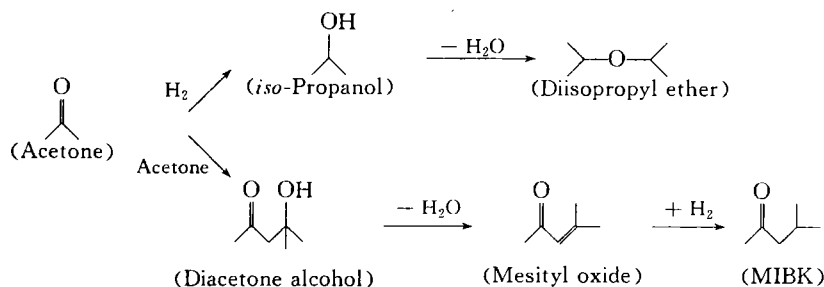
方法 A 制得的催化剂中 Ni 含量 $w(\text{Ni})$ 为 3%、5%、7% 和 10%, 活性评价结果见表 1.

收稿日期: 1996-11-03. 联系人及第一作者: 关乃佳, 女, 41 岁, 博士, 教授.

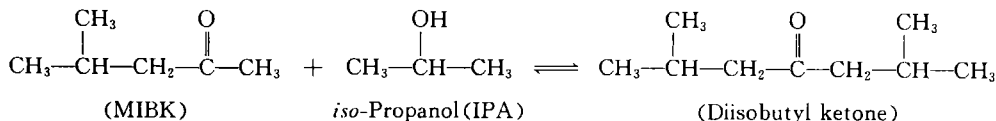
Table 1 Influence of Ni and Pd content on the results

Catalyst	Conversion of AC(%)					Selectivity to MIBK(%)					Selectivity to <i>iso</i> -Propanol(%)				
	1.5 h	2.5 h	3.5 h	4.5 h	5.5 h	1.5 h	2.5 h	3.5 h	4.5 h	5.5 h	1.5 h	2.5 h	3.5 h	4.5 h	5.5 h
A 3% Ni	32.52	16.68	15.58	12.85	11.21	66.68	80.02	82.79	85.47	87.35	0.10	0	0	0	0
5% Ni	58.42	57.98	57.66	57.33	56.45	50.32	50.78	51.46	51.11	52.09	15.94	12.73	10.99	9.90	8.99
7% Ni	66.61	65.14	66.34	64.26	64.55	44.05	45.51	45.71	49.09	49.66	17.89	22.54	27.24	29.32	28.47
10% Ni	69.65	68.86	69.54	67.88	66.78	38.53	38.78	39.92	39.48	40.03	33.43	35.58	37.43	40.29	42.41
B 0.2% Pd	24.46	25.81	24.84	23.86	21.33	64.91	64.88	65.44	62.22	62.06	2.32	2.38	2.07	1.86	1.97
0.5% Pd	27.63	26.59	25.42	25.07	24.44	67.64	65.51	66.20	66.50	65.09	3.25	2.75	2.72	2.54	2.50
0.7% Pd	31.06	29.93	26.20	27.28	25.64	70.57	69.17	70.86	68.50	67.94	2.92	2.99	2.82	2.83	2.63
1.0% Pd	40.00	36.88	36.94	37.12	37.26	69.58	73.21	73.84	75.73	75.41	9.06	7.86	6.59	6.01	6.24
1.5% Pd	38.14	36.92	37.16	37.72	37.10	77.18	77.83	77.86	77.25	77.71	6.18	5.63	5.44	5.28	4.83

由表 1 可见, 丙酮转化率随 Ni 含量的增大而增加, 而 MIBK 的选择性则随之下降. 原因可由其反应机理来解释. 丙酮在该条件下可发生下列平行反应^[4]:



该反应中还存在另一个副反应: 异丙醇和 MIBK 缩合成二异丁基酮:



Ni 含量高, 则加氢活性增强, 丙酮加氢生成异丙醇的倾向增大, 也易使生成的 MIBK 继续加氢生成甲基异丁基醇, 而降低了 MIBK 的选择性. 如 Ni 含量太低, 则丙酮的转化率也低, 所以选择合适的 Ni 含量极为重要. 图 1(A) 显示 Ni 含量 $w(\text{Ni})$ 在 5%~7% 时, 可以获得较高的 MIBK 收率, 且催化剂稳定性较好.

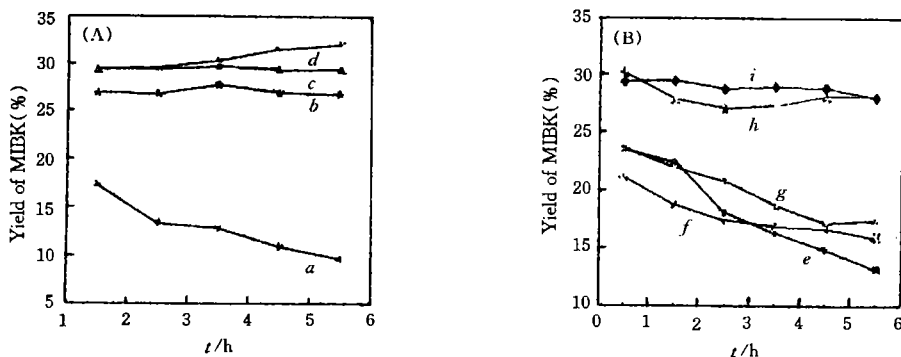


Fig. 1 Yield of MIBK over the catalysts with different Ni-content(A) and Pd-content(B) as a function of reaction time

Metal content: a. 3%; b. 10%; c. 5%; d. 7%; e. 0.2%; f. 0.5%; g. 0.7%; h. 1%; i. 1.5%.

2.2 不同 Pd 含量的影响

以方法 B 制备的催化剂中 Pd 的含量 $w(\text{Pd})$ 分别为 0.2%、0.5%、0.7%、1% 和 1.5%，其活性评价结果(表 1)表明，丙酮转化率和 MIBK 选择性随 Pd 含量的增大有所提高，但在 Pd 含量大于 1% 后，这种趋势变得不明显，当 Pd 含量从 1% 增大到 1.5% 时，丙酮的转化率基本无变化。从图 1(B)中可以看出，Pd 含量的增大有利于提高催化剂的稳定性。

2.3 载体中 SiO_2 含量对催化剂活性的影响

由于该反应按异步协同机理进行，因此只有当载体的酸中心和碱中心的比例适当时，才能取得最高活性。载体 Al_2O_3 加入 SiO_2 后，可形成 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合氧化物，增加催化剂的稳定性，同时还会改善载体的酸碱匹配^[5]。Thomas^[6]认为，随着 SiO_2 的加入，复合氧化物的总酸量会减少，其中主要是 Lewis 酸量减少，而 B 酸量在 SiO_2 含量低于 60% 时会随硅含量的增大而增大，但随后会逐渐减少。由实验结果看出，酸量减少活性会降低，但酸量太大催化剂易结炭失活。用方法 B 合成的负载 1%Pd 的催化剂，其载体中 SiO_2 含量为 5%~50%。从图 1(A)可见，硅含量为 5%~20% 时，对催化剂活性影响不大，但当 SiO_2 含量超过 20% 时，硅含量增大，丙酮转化率迅速下降，MIBK 选择性则相对提高，MIBK 收率也呈下降趋势。图 2(B)为方法 B 合成的负载 5%Ni 催化剂(SiO_2 含量为 1%~15%)上的反应结果。可以看出，随 SiO_2 含量的增大，丙酮转化率缓慢下降，MIBK 选择性有所增加，对 MIBK 的收率影响不大。对以方法 B 合成的 Al_2O_3 载体(含 5% SiO_2)分别负载 5%Ni 和 1%Pd 后进行的 100 h 稳定性试验结果表明(表 2)，当载体中加入 SiO_2 后，催化剂的稳定性提高，且 Pd 催化剂的稳定性明显好于 Ni 催化剂。

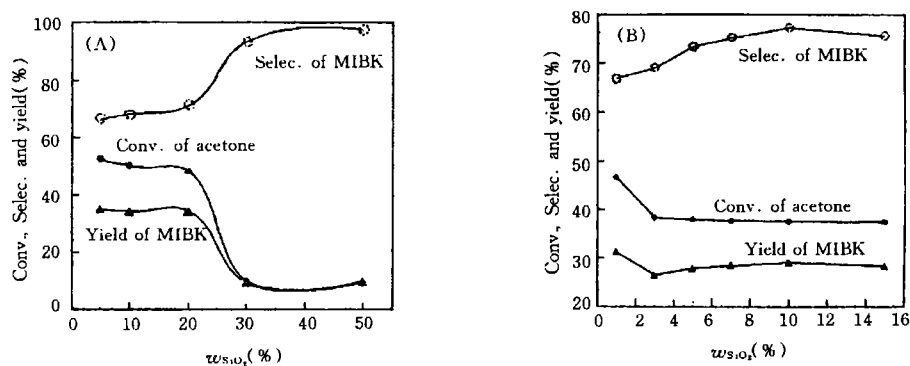


Fig. 2 Effect of SiO_2 -content on Pd-loaded(A) and Ni-loaded(B) catalysts

Table 2 Comparison of activity, selectivity and durability of Ni- and Pd-loaded catalysts

t/h	Conv. of acetone(%)				Select. of MIBK(%)			
	1 h	20 h	100 h	170 h	1 h	20 h	100 h	170 h
5%Ni/ Al_2O_3	59.81	38.82	—	—	58.51	71.78	—	—
5%Ni/5% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	56.51	54.39	48.15	32.21	53.24	60.31	64.50	82.45
1%Pd/5% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	60.02	62.56	61.73	58.49	63.58	60.10	61.93	65.26

2.4 稀土金属对 Ni 催化剂的影响

当 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入稀土金属时，虽对活性影响不大，但可促进 NiO 在 Al_2O_3 上的分散，抑制还原后金属晶粒的生长，并能增大催化剂的表面积，提高抗结炭能力，有利于提高催化剂的稳定性^[7]。用方法 A 合成的催化剂 I 与用方法 C 合成的催化剂 II (含 La)、III (含 Ce) 的评价结果见表 3。

Table 3 Effect of rare metal addition on Ni loaded catalysts

Catalyst	Conv. of AC(%)			Yield of MIBK(%)			Yield of DIBK(%)		
	20 h	100 h	200 h	20 h	100 h	200 h	20 h	100 h	200 h
Cat. I	63.67	48.15	28.66	36.86	31.06	26.76	24.75	11.43	1.58
Cat. II	54.71	50.61	48.44	37.12	35.98	33.22	17.24	13.37	10.11
Cat. III	81.7	—	—	33.4	—	—	40.9	—	—

镧、铈都是稀土金属,所以对活性的影响机理可能相同.但由于它们自身化学性质有别,对活性和选择性的影响也有所不同.表3显示反应进行20 h后,添加镧的催化剂上丙酮转化率为54.7%,MIBK收率为37.1%,二异丁基甲酮(DIBK)收率为17.2%;而添加铈的催化剂可使丙酮转化率高达80%,MIBK收率为33.4%,DIBK收率为40.9%.可见铈的加入会有利于另一种重要溶剂DIBK的生成.同时可以看出,添加镧后催化剂的初活性虽有所降低,但其稳定性却得到显著提高.反应200 h后,催化剂I明显失活,催化剂II的活性仅下降6%.可以推测,镧作为助剂引入催化剂的母体内会与Ni相互作用.特别是在还原过程中,由于NiO的还原、收缩、迁移,使助剂氧化镧向催化剂表面富集,对镍原子起分散、隔离作用,使镍晶粒变小,催化剂的结构更加稳定.

参 考 文 献

- 1 HE Hui-Juan(何荟娟). *Fine Petrochemical Industry(精细石油化工)*, 1992, (3): 63
- 2 Macho, Vendelin. *Chem. Prum.*, 1976, 26(12): 634
- 3 WEN Shu-Tang(温树棠), LI Zun-Rong(李遵荣), QIAN Zai-Hu(千载虎) *et al.*. *Chinese J. Catal.*, (催化学报), 1983, 4(2): 117
- 4 Luis M. G., Mario M.. *Journal of Molecular Catalysts*, 1994, 94: 347
- 5 Souichi U., Yasuo O., Toshiaki H. *et al.*. *Appl. Catal.*, 1989, 47: 155
- 6 Thomas C. L.. *Ind. Eng. Chem.*, 1947, 39: 849
- 7 JIANG He-Lan(姜和兰), ZHANG Yan-Mei(张艳梅). *Petrochemical Industry(石油化工)*, 1992, 22: 618

Comparison of Alumina and Silica Supported Ni, Pd Catalysts in Synthesis of Methyl *iso*-Butylketone from Acetone and Hydrogen

GUAN Nai-Jia*, SHAN Xue-Lei, ZHAO Dong, LIN Fu-Sheng

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract Studies on the reaction of acetone and hydrogen to methyl *iso*-butylketone (MIBK) in one-step process over catalysts consisting of nickel and palladium loaded on alumina and silica were performed. The effects of content of Ni and Pd on the reaction were investigated. Both Ni and Pd loaded catalysts have exhibited good activity for this reaction, while higher activity and better durability were achieved on the Pd-loaded catalysts. The addition of SiO₂ to Ni, Pd/Al₂O₃ could enhance the activity and selectivity, and especially the durability of the catalysts. It is also found that Ni/Al₂O₃ modified by rare earth metal of lanthanum and cerium could improve the activity of the catalysts.

Keywords Ni, Pd/Al₂O₃, Rare earth metal, Acetone, Methyl *iso*-butylketone

(Ed.: Y, A)