

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_密级\_

学号: 19120051403104

UDC

廈門大學

博 士 学 位 论 文

乙苯加氢镍基催化剂及新型反应器模型的研究

Study on the Nickel-based Catalysts and a Novel Reactor  
Model

of Ethylbenzene Hydrogenation

谭亚南

指导教师姓名: 方维平 教授

专业名称: 工业催化

论文提交日期: 2008 年 8 月

论文答辩时间: 2008 年 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: \_\_

评 阅 人: \_\_

2008 年 8 月

**The Doctor Dissertation of Engineering in Xiamen University**

**Study on the Nickel-based Catalysts and a Novel Reactor  
Model of Ethylbenzene Hydrogenation**

**Tan Yanan**

Supervised by

**Professors: Wei-Ping Fang**

Department of Chemical Engineering and Biochemical Engineering

Xiamen University

August, 2008

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## 目 录

中文摘要.....	A
英文摘要.....	E
第一章 绪论.....	1
1.1 本课题研究的背景和意义.....	1
1.2 芳烃加氢催化剂的分类及其研究进展.....	3
1.2.1 硫化物催化剂.....	3
1.2.2 过渡金属氮（磷）化物催化剂.....	4
1.2.3 非晶态合金催化剂.....	4
1.2.4 贵金属催化剂.....	5
1.2.5 非贵金属芳烃加氢催化剂.....	5
1.3 加氢催化剂的制备工艺.....	6
1.3.1 浸渍法催化剂制备工艺.....	6
1.3.2 混捏法催化剂制备工艺.....	9
1.3.3 共沉淀法催化剂制备工艺.....	10
1.3.4 混捏法和浸渍法相结合的催化剂制备工艺.....	11
1.3.5 还原度的影响.....	12
1.4 助剂的影响.....	12
1.5 金属催化剂的硫中毒.....	13
1.6 载体的制备研究进展 .....	15
1.6.1 氧化铝载体的制备与研究进展.....	16
1.6.2 添加剂对氧化铝载体性能的影响.....	16
1.6.3 其它载体的制备与研究进展.....	17

1.7	加氢催化反应机理	18
1.8	加氢反应动力学	19
1.8.1	气相反应动力学	19
1.8.2	液相反应动力学	21
1.9	加氢工艺及反应装置研究进展	22
1.10	本文研究目的和课题设计	25
	参考文献	27
<b>第二章</b>	<b>实验部分</b>	<b>39</b>
2.1	主要实验试剂和仪器	39
2.1.1	实验试剂	39
2.1.2	实验的主要仪器设备	40
2.2	催化剂的制备	41
2.2.1	非负载型催化剂的制备	41
2.2.2	氧化铝载体的制备	43
2.2.3	负载型催化剂的制备	44
2.3	催化剂的活性评价	44
2.3.1	催化剂的装填、活化和反应	44
2.3.2	新型反应器	46
2.3.3	产物分析	47
2.4	催化剂的表征	47
2.4.1	BET 测试	47
2.4.2	SEM 测试	47
2.4.3	XRD 测试	47
2.4.4	TG 测试	48
2.4.5	Raman 测试	48
2.4.6	H <sub>2</sub> -TPR 测试	48



2.4.7	H <sub>2</sub> -TPD 测试	49
2.4.8	NH <sub>3</sub> -TPD 测试	49
<b>第三章 乙苯加氢镍基催化剂组成与优化制备方法的相关性研究</b>		<b>51</b>
3.1	引言	51
3.2	Ni-Zr系列催化剂	52
3.2.1	活性评价条件	52
3.2.2	评价结果	52
3.2.3	BET 表征	56
3.2.4	SEM表征	58
3.2.5	XRD表征	59
3.2.6	Raman 表征	63
3.2.7	H <sub>2</sub> -TPR 表征	64
3.2.8	H <sub>2</sub> -TPD 表征	67
3.3	Ni-W 系列催化剂	70
3.3.1	活性评价条件	70
3.3.2	评价结果	70
3.3.3	XRD 表征	72
3.3.4	H <sub>2</sub> -TPR表征	75
3.3.5	H <sub>2</sub> -TPD表征	78
3.4	本章小结	80
参考文献		82
<b>第四章 氧化铝载体及负载型镍基加氢催化剂的研制</b>		<b>87</b>
4.1	引言	87
4.2	制备条件对氧化铝物理性质的影响	88
4.3	不同添加剂对氧化铝物理性质的影响	92

4.4	柠檬酸添加量对氧化铝物理性质的影响.....	93
4.5	淀粉添加量对氧化铝物理性质的影响.....	95
4.6	负载型镍催化剂的加氢活性及其性质.....	97
4.6.1	加氢饱和及加氢裂化活性评价.....	97
4.6.2	H <sub>2</sub> -TPR 表征.....	97
4.6.3	H <sub>2</sub> -TPD表征.....	98
4.6.4	NH <sub>3</sub> -TPD表征.....	99
4.7	负载型 Ni-Zr 催化剂.....	101
4.7.1	活性评价.....	101
4.7.2	BET表征.....	103
4.7.3	SEM表征.....	104
4.7.4	XRD 表征.....	105
4.7.5	H <sub>2</sub> -TPR表征.....	106
4.8	本章小结.....	108
	参考文献.....	110
第五章	芳烃催化加氢交叉流反应器模型的研究.....	113
5.1	引言.....	113
5.2	交叉流反应器模型.....	114
5.3	两种反应器的催化加氢效率.....	116
5.3.1	实验原料.....	116
5.3.2	加氢活性评价.....	116
5.3.3	活性评价结果和讨论.....	116
5.4	模型与数据处理.....	116
5.4.1	转化率方程的提出.....	116
5.4.2	模型的应用.....	123
5.5	讨论.....	130
5.5.1	误差分析.....	130
5.5.2	芳烃加氢反应的中毒效应.....	131

5.5.3 两种反应器的特点.....	133
5.6 本章小结.....	133
符号说明.....	135
参考文献.....	136
第六章 结束语.....	138
博士期间发表论文及专利.....	140
致谢.....	141

厦门大学博硕士论文摘要库

## Content

<b>Abstract in Chinese</b> .....	<b>A</b>
<b>Abstract in English</b> .....	<b>E</b>
<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 The background and signification of the project</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 Progress in the studies and classification of catalysts of hydrogenation     for aromatic hydrocarbon</b> .....	<b>3</b>
1.2.1 Sulfide catalysts.....	3
1.2.2 Nitride and phosphide catalysts.....	4
1.2.3 Amorphous alloy catalysts .....	4
1.2.4 Noble metal catalysts .....	5
1.2.5 Non-noble metal catalysts .....	5
<b>1.3 The preparation technologies of catalysts of hydrogenation for aromatic     hydrocarbon</b> .....	<b>6</b>
1.3.1 The impregnation preparation of catalysts.....	6
1.3.2 The kneading preparations of catalysts.....	9
1.3.3 Co-immunoprecipitation preparations of catalysts .....	10
1.3.4 The impregnation and kneading preparation of catalysts .....	11
1.3.5 Influence of reduct degree.....	12
<b>1.4 Influence of promoter</b> .....	<b>12</b>
<b>1.5 Poisoning of metal catalysts by sulfur</b> .....	<b>13</b>
<b>1.6 The processing in the studies of the support</b> .....	<b>15</b>
1.6.1 The processing in the studies of alumina .....	16

1.6.2	Influence of promoter .....	16
1.6.3	The processing in the studies of other supports.....	17
<b>1.7</b>	<b>Mechanism of catalytic reaction .....</b>	<b>18</b>
<b>1.8</b>	<b>Dynamics of catalytic reaction.....</b>	<b>19</b>
1.8.1	Dynamics of gaseous reaction .....	19
1.8.2	Dynamics of liquid reaction .....	21
<b>1.9</b>	<b>The processing and studies of the technologies and reactors of hydrogenation for aromatic hydrocarbon.....</b>	<b>22</b>
<b>1.10</b>	<b>The objectives and outline of the thesis .....</b>	<b>25</b>
	<b>References.....</b>	<b>27</b>
<b>Chapter 2</b>	<b>Experiments .....</b>	<b>39</b>
<b>2.1</b>	<b>Reagent and instruments.....</b>	<b>39</b>
2.1.1	Reagent .....	39
2.1.2	Instruments .....	40
<b>2.2</b>	<b>Preparation of catalysts.....</b>	<b>41</b>
2.2.1	Preparation of no-supported catalysts.....	41
2.2.2	Preparation of the alumina support.....	43
2.2.3	Method of supported catalysts .....	44
<b>2.3</b>	<b>The evaluation of the catalyst performance.....</b>	<b>44</b>
2.3.1	The loading, activation and the reaction of catalysts.....	44
2.3.2	The novel reactor.....	46
2.3.3	Analysis of products .....	47
<b>2.4</b>	<b>Characterization of catalysts .....</b>	<b>47</b>
2.4.1	BET test.....	47
2.4.2	SEM test.....	47
2.4.3	XRD test.....	47

2.4.4 TG test .....	48
2.4.5 Raman test.....	48
2.4.6 H <sub>2</sub> -TPR test.....	48
2.4.7 H <sub>2</sub> -TPD test.....	49
2.4.8 NH <sub>3</sub> -TPD test.....	49
<b>Chapter 3 The relations study between the compositions and preparations of Ni-based catalysts of hydrogenation for Ethylbenzene .....</b>	<b>51</b>
<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>51</b>
<b>3.2 The Ni-Zr catalysts .....</b>	<b>52</b>
3.2.1 The conditions of Activity test of catalysts.....	52
3.2.2 Activity test of catalysts.....	52
3.2.3 BET characterization .....	56
3.2.4 SEM characterization .....	58
3.2.5 XRD characterization .....	59
3.2.6 Raman characterization .....	63
3.2.7 H <sub>2</sub> -TPR characterization .....	64
3.2.8 H <sub>2</sub> -TPD characterization .....	67
<b>3.3 The Ni-W catalysts .....</b>	<b>70</b>
3.3.1 The conditions of Activity test of catalysts.....	70
3.3.2 Activity test of catalysts.....	70
3.3.3 XRD characterization .....	72
3.3.4 H <sub>2</sub> -TPR characterization .....	75
3.3.5 H <sub>2</sub> -TPD characterization .....	78
<b>3.4 Conclusions.....</b>	<b>80</b>
<b>Reference .....</b>	<b>82</b>

<b>Chapter 4 Study of the alumina support and Ni-based catalysts of hydrogenation for aromatic hydrocarbon .....</b>	<b>87</b>
<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>4.2 Influence of preparation conditions to the alumina characters .....</b>	<b>88</b>
<b>4.3 Influence of different additives to the alumina characters .....</b>	<b>92</b>
<b>4.4 Influence of different citric acid contents to the alumina characters .....</b>	<b>93</b>
<b>4.5 Influence of different starch contents to the alumina characters .....</b>	<b>95</b>
<b>4.6 The Ni supported-catalyst .....</b>	<b>97</b>
4.6.1 Activity test of catalysts.....	97
4.6.2 H <sub>2</sub> -TPR characterization .....	97
4.6.3 H <sub>2</sub> -TPD characterization .....	98
4.6.4 NH <sub>3</sub> -TPD characterization .....	99
<b>4.7 The Ni-Zr supported-catalyst .....</b>	<b>102</b>
4.7.1 Activity test of catalysts.....	102
4.7.2 BET characterization .....	103
4.7.3 SEM characterization .....	104
4.7.4 XRD characterization .....	105
4.7.5 H <sub>2</sub> -TPR characterization .....	106
<b>4.8 Conclusions .....</b>	<b>108</b>
<b>References.....</b>	<b>110</b>
<b>Chapter 5 The cross-flow reactor models study of catalytic hydrogenation for aromatic hydrocarbon.....</b>	<b>113</b>
<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>113</b>
<b>5.2 The cross-flow reactor model .....</b>	<b>114</b>

---

<b>5.3</b>	<b>The catalytic hydrogenation efficiency of two reactors.....</b>	<b>116</b>
5.3.1	Reactants .....	116
5.3.2	Hydrogenation activity test of catalysts .....	116
5.3.3	Results and discussion of activity test .....	116
<b>5.4</b>	<b>The models and data processing .....</b>	<b>116</b>
5.4.1	The conversion equations .....	116
5.4.2	The applications of the models .....	123
<b>5.5</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>130</b>
5.5.1	The analysis of error .....	130
5.5.2	The poison of catalysts of the hydrogenation for aromatic hydrocarbon.....	131
5.5.3	The characters of two reactors.....	133
<b>5.6</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>133</b>
	<b>References.....</b>	<b>136</b>
<b>Chapter 6</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>138</b>
	<b>Publications and patents.....</b>	<b>140</b>
	<b>Acknowledgement.....</b>	<b>141</b>



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库