

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B01J 23/755

B01J 37/03 C07C209/36



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00807094.6

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1125679C

[22] 申请日 2000.3.1 [21] 申请号 00807094.6

[30] 优先权

[32] 1999.3.3 [33] DE [31] 19909176.5

[86] 国际申请 PCT/EP00/01709 2000.3.1

[87] 国际公布 WO00/51728 德 2000.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.2

[71] 专利权人 洛伊纳 - 威尔克股份公司

地址 德国洛伊纳

[72] 发明人 P·伯克 R·盖尔 P·科拉克

R·雪德尔

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 楼仙英

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 加氢催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种加氢催化剂及其制备方法，其中催化剂可以用于硝基芳香物质中的硝基在水的存在下加氢成为胺。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 催化剂, 特别适合用于硝基芳香物质中硝基的加氢, 在含锆的载体上含有镍, 其中该催化剂是稳定的, 镍微晶具有二次曲线镍微晶  
5 粒度分布, 镍微晶粒度分布的两个峰值位于 30—80 埃和 81—150 埃, 以催化剂的总质量计, 镍含量为 60—80 质量%, 其中粒度为 30—80 埃的镍含量大于或等于 40 质量%,  $ZrO_2$  的含量为 20—40 质量%, 在 100°C 还原 1 小时后的还原度至少为 70%。

2. 权利要求 1 所述的催化剂, 其中载体含有  $ZrO_2$ 、 $ZrO_2HfO_2$ 、  
10  $SiO_2 \cdot ZrO_2$ 、 $SiO_2 \cdot ZrO_2HfO_2$  或其两种或多种物质的混合物或者由其组成。

3. 权利要求 2 所述的催化剂, 其中以催化剂的总质量计,  $SiO_2$  的含量最多为 20 质量%。

4. 权利要求 2 所述的催化剂, 其中以催化剂的总质量计,  $HfO_2$   
15 的含量最多为 4 质量%。

5. 上述权利要求之一所述的催化剂, 其中催化剂以粉末形式存在, 粒度范围为 1—100  $\mu m$ 。

6. 权利要求 5 所述的催化剂, 粒度范围为 2—25  $\mu m$ 。

7. 一种含镍载体催化剂的制备方法, 特别是用于硝基芳香物质中  
20 硝基加氢的催化剂的制备方法, 该催化剂在含锆的载体上含有镍, 其中该催化剂是稳定的, 镍微晶具有二次曲线镍微晶粒度分布, 镍微晶粒度分布的两个峰值位于 30—80 埃和 81—150 埃, 以催化剂的总质量计, 镍含量为 60—80 质量%, 其中粒度为 30—80 埃的镍含量大于或等于 40 质量%,  $ZrO_2$  的含量为 20—40 质量%, 在 100°C 还原 1 小  
25 时后的还原度至少为 70%, 该方法的特征在于, 通过用一种碱性溶

液使含  $\text{Ni}^{2+}$ 和  $\text{Zr}^{4+}$ 的溶液沉淀，直到 pH 值为 8—9 得到一种沉淀产物，在 250—650℃ 的温度煅烧该产物，接着用氢气在 250—550℃ 还原和稳定化。

8. 权利要求 7 所述的方法，其中沉淀产物在煅烧后和还原前进行惰性化。

9. 权利要求 7 所述的方法，其中，碱性溶液是一种  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液或者这些物质中两种或多种物质的混合物。

10. 权利要求 7 所述的方法，其中含  $\text{Ni}^{2+}$ 和  $\text{Zr}^{4+}$ 的溶液还含有  $\text{NO}_3^-$ 和/或  $\text{Hf}^{4+}$ 。

10 11. 权利要求 7 所述的方法，其中含  $\text{Ni}^{2+}$ 和  $\text{Zr}^{4+}$ 的溶液含有优选以悬浮状态存在的二氧化硅  $\text{SiO}_2$ 。

12. 权利要求 7 所述的方法，其中沉淀在 50—95℃ 温度下进行。

13. 权利要求 7 所述的方法，其中沉淀产物在沉淀后过滤、洗涤，此后在非还原性气氛中干燥，得到一种催化剂前体。

15 14. 权利要求 13 所述的方法，其中洗涤采用水洗涤，干燥温度为 110—150℃。

15. 权利要求 7 所述的方法，其中在催化剂前体制备中产生由氢氧化镍—硝酸盐( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ )组成或者含有氢氧化镍硝酸盐( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ )的相，其晶格得到了扩大。

20 16. 权利要求 15 所述的方法，其中所述含有氢氧化镍硝酸盐( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ )的相由氢氧化镍硝酸盐( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ )、氢氧化镍碳酸盐( $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )和氢氧化镍硅酸盐( $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ )组成的混合物或者氢氧化镍硝酸盐( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ )和碳酸氢镍( $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ )的混合物或者氢氧化镍硝酸盐( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ )和氢氧化镍( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )的混合物组成。

25

17. 权利要求 7 所述的方法，其中催化剂前体在煅烧前成型为片状、条状、垫状或球状。

18. 权利要求 7 所述的方法，其中催化剂前体在煅烧后成型为片状、条状、垫状或球状。

5 19. 权利要求 7 所述的方法，其中还原时的气体负荷为 500—3000v/v h。

20. 权利要求 7 所述的方法，其中催化剂用一种 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-混合气体稳定化。

10 21. 权利要求 20 所述的方法，其中 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-混合气体是氧气含量为 0.1-1Vol%和 CO<sub>2</sub> 含量为 0.6%的混合气。

22. 权利要求 7-21 之一所述的方法，其中稳定化在低于 80℃的温度下进行。

## 加氢催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种特别可以用于在水的存在下使硝基芳香物质的硝基加氢  
5 生成相应胺的催化剂及其制备方法。

背景技术

硝基芳香物质的加氢是公知的。加氢既可以在固定床反应器中进行，也可以  
可以在间歇反应器中进行。工业规模的加氢最常见的是用悬浮的催化剂在液相中  
10 进行，其中工艺由于反应温度、压力、催化剂、溶剂和反应进行的方式的不同  
而不同。作为催化剂使用各种不同的催化剂体系，例如含镍催化剂。例如日本  
专利申请 JP 551 33 33 公开了 2,4-二硝基甲苯和 2,6-二硝基甲苯在催化剂  
Pd/C、阮氏催化剂、阮氏钴催化剂或者铂黑存在下加氢。

EP-A 98 681 公开了用于二硝基苯酮加氢生成相应二胺的镍-硅藻土-载体催化剂。

15 DE-A 3 537 247 公开了二硝基化合物在改性阮氏镍催化剂存在下加氢生成二胺。

DD 152 065 公开了将具有特殊粒度分布的镍-SiO<sub>2</sub>-催化剂用于硝基化合物的加氢。

EP-A 0 335 222 公开了镍-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-载体催化剂用于腈、芳香物质、硝  
基化合物和烯烃的加氢。这些文献还公开了镍、锆和铝在 50-120°C 和 7.3-9.0  
的 PH 值条件下同时沉积到载体上，其中载体用活性炭、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、硅藻土等。

20 SU-PS 28 31 85 公开了通过镍和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 ZrO<sub>2</sub> 上的沉积制备的镍  
-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-催化剂。

根据 US-PS 2 564 331 所述，镍-ZrO<sub>2</sub>-催化剂通过镍和碳酸氢锆混合物的  
沉积并接着洗涤、干燥和在 250-350°C 温度下还原来制备，其中催化剂中最  
多含 10 质量%ZrO<sub>2</sub>。

25 DE-AS 1 257 753 也公开了不溶性碳酸盐的沉积，其中沉积过程通过从氧

锆基碳酸铵和碳酸镍铵混合盐溶液中蒸发  $\text{CO}_2$  和  $\text{NH}_3$  来引发。

EP-A 0 672 452 公开了有机化合物加氢用的催化剂，按 NiO 计算，基本上含有 65-80 质量%镍、10-25 质量% $\text{SiO}_2$ 、2-10 质量%锆(按  $\text{ZrO}_2$  计算)和 0-10 质量%的铝(按  $\text{Al}_2\text{O}_3$  计算)，其中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量之和至少为 15 质量%。

5 催化剂的制备过程通过添加 Ni、Zr 和需要时还有铝化合物的一种酸性水溶液到硅化合物和需要时还有铝化合物的一种碱性水溶液或悬浮液中进行。沉积时首先将 PH 值降低到 4.0-6.5，然后调节到 7 至 8。将沉积产物干燥、煅烧并成型。

迄今为止所有的镍催化剂所具有的共同缺点是，在硝基芳香物质加氢的水热反应条件下都出现催化剂的快速老化。

### 发明内容

因此，本发明所要解决的问题是要提供含镍载体催化剂，该催化剂在硝基芳香物质加氢的水热反应条件下具有的使用寿命比传统催化剂的长。

15 本发明对该问题的解决方案是，提供一种特别适合于在水存在下使硝基芳香物质的硝基加氢生成相应胺的含镍载体催化剂，其中该催化剂已还原和稳定化，镍微晶粒度呈二次曲线分布，镍含量为 60，特别是 61 至 80 质量%（以催化剂总质量为基准），且还原度至少为 70%以上。还原度按照稳定化催化剂在 100℃再反应 1 小时测定。

### 具体实施方式

20 本发明特别优选的实施方式在于，上述催化剂具有二次曲线镍微晶粒度分布，其中镍微晶粒度分布的两个峰值在 30 至 80 埃和 81 至 150 埃。本发明另一个优选实施方式在于，镍微晶粒度分布峰值在 30 至 80 埃的镍的含量  $\geq 40$  %（以催化剂总质量为基准）。微晶粒度为 30 至 80 埃的金属镍的含量也  $\geq 40$  %（以催化剂总质量为基准）。

在另一个优选的实施方式中，上述催化剂负载在一种含锆载体上，含有  $ZrO_2$ 、 $ZrO_2HfO_2$ 、 $SiO_2 \cdot ZrO_2$ 、 $SiO_2 \cdot ZrO_2HfO_2$  或其至少有两种物质的混合物或者由其组成。

5 在一个特别优选的实施方式中， $SiO_2$  含量为 0 至 20 质量%（以催化剂总质量为基准）。在另一个优选的实施方式中， $ZrO_2$  含量为 20 至 40 质量%（以催化剂总质量为基准）。在另一个优选的实施方式中， $HfO_2$  含量为 0 至 4 质量%（以催化剂总质量为基准）。

在本发明一个特别优选的实施方式中，使用粒度为 1 至  $100\mu m$ ，优选 2 至  $25\mu m$  的粉末作为已还原和稳定化的催化剂。当然也可以使用型件。

10 本发明催化剂优越和出人意料的特点是在保持相同或更好的催化活性条件下具有比传统催化剂更长的寿命。本发明具有二次曲线镍微晶粒度分布的催化剂特别是在水热反应条件下具有比传统催化剂明显更长的寿命。

在本发明的意义上，二次曲线镍微晶粒度分布是指微晶粒度分布的两个峰值可明显地相互分开的镍微晶分布。

15 在本发明的意义上，还原度这一概念是指稳定化催化剂在  $100^\circ C$  再反应 1 小时后金属镍占催化剂中总镍含量的%数。

在另一个实施方式中，本发明还涉及一种制备上述催化剂的方法。本发明还涉及一种制备含镍载体催化剂的方法，特别是制备一种在水的存在下硝基芳香物质的硝基加氢生成相应胺的催化剂，其中通过用一种碱性溶液，特别是一种  $NaOH$ 、 $NaHCO_3$  或  $Na_2CO_3$  或者这些物质中至少两种的混合物使含  $Ni^{2+}$  和  $Zr^{4+}$  的溶液沉淀，直到 pH 值为 8—9 得到一种沉淀产物，在  $250-650^\circ C$  的温度煅烧该产物，必要时接着惰性，接着用氢气在  $250-550^\circ C$ ，特别是  $300-550^\circ C$  温度下还原，必要时惰性化并接着稳定化。

20

在一个特别优选的实施方式中，含  $Ni^{2+}$  和  $Zr^{4+}$  的溶液还含有  $Hf^{4+}$ 。在另一个优选的实施方式中，含  $Ni^{2+}$  和  $Zr^{4+}$  的溶液或者含  $Ni^{2+}$  和  $Zr^{4+}/Hf^{4+}$  的溶液

25

含有以悬浮状态存在的二氧化硅  $\text{SiO}_2$ 。在优选的实施方式中，含  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  的溶液中可以有硝酸盐，特别是以硝酸氧锆形式存在的硝酸盐。

通过向含  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  的溶液添加所述的碱性溶液来得到沉淀物，其中该添加的范围和时间以两种溶液混合物的 pH 值达到 8 至 9 为止。

- 5 在一个优选的实施方式中，本发明使得沉淀在 50 至 95°C 温度下进行。在优选实施例中，在进行沉淀后，也即在达到所述的 pH 值终点值后，再搅拌得到的悬浮液 1—2 小时，然后再作进一步的处理。

- 在进一步的发展中，本发明涉及一种上述的方法，其中在沉淀后过滤沉淀物，优选用水洗涤，然后在 110—150°C 温度下在非还原性气氛中干燥，得到一种催化剂前体。

在本发明的意义中，催化剂前体指在原料组份—即含  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$ ，必要时还含有  $\text{Hf}^{4+}$  的溶液和必要时含有的  $\text{SiO}_2$ —由添加的碱性溶液沉淀后，再过滤、用水洗涤并在非还原性气氛温度下干燥得到的产物。

- 按照本发明，在催化剂前体制备中产生有氢氧化镍—硝酸盐 (15  $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ) 组成或者含有氢氧化镍硝酸盐 ( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ) 的相，特别是由氢氧化镍硝酸盐 ( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ )、氢氧化镍碳酸盐 ( $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 和氢氧化镍硅酸盐 ( $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) 组成的混合物或者氢氧化镍硝酸盐 ( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ) 和碳酸氢镍 ( $\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$ ) 的混合物或者氢氧化镍硝酸盐 ( $\text{Ni}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$ ) 和氢氧化镍 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) 的混合物，其晶格得到了扩大。

- 20 在本发明的意义上，晶格扩大是指干涉位角变小。

可以在煅烧之前或之后将催化剂前体成型为片状、条状、垫状或球状等。

按照本发明，煅烧产物的还原既可以在粉末也可以在型件上进行。本发明特别优选在还原时加入 500—300v/v 的气体。

- 25 在优选的实施方式中，本发明优选用一种  $\text{O}_2$ - $\text{N}_2$ - $\text{CO}_2$  的混合物使还原后的催化剂稳定化。

本发明还涉及一种优选已还原和/或优选已惰性化的本发明催化剂的钝化方法，其中使催化剂在工艺步骤 a)中在一种 CO<sub>2</sub> 含量为 0.5-10Vol% 的 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-  
的气体混合物中在 91-350°C 温度下处理至少 30 分钟，在工艺步骤 b)中将步  
骤 a)所述的气体混合物冷却到最高 90°C，接着在步骤 c)中在温度达到最高 90  
5 °C 的温度后在第一钝化阶段向该气体混合物加入氧气，优选空气，直到氧气含  
量为 0.2-1.5Vol% 为止，并使催化剂在该气体混合物中在振动条件下处理至少  
30 分钟，接着在工艺步骤 d)中将步骤 c)气体混合物的 CO<sub>2</sub> 含量在第二钝化阶  
段降低到 <0.1Vol%，并将 O<sub>2</sub> 含量提高到 1.5-21Vol%。

本发明稳定催化剂方法的优点是稳定化时间短，同时可以得到再活化性能  
10 和热稳定性均良好的催化剂。催化剂以有利的方式被特别均匀地钝化。事实上  
出人意料的是，通过在给定的条件下用贫 CO<sub>2</sub> 的惰性气体处理，可以得到非  
常均匀而且很容易再活化的催化剂。

本发明以特别优选的实施方式涉及所述的方法，其中至少在一个催化剂床  
中连续进行或者在间歇工艺中进行催化剂的钝化，特别是使用一个高径比为  
15 0.05-1 的催化剂床。

本发明的方法在另一个优选的实施方式中，在工艺步骤 a)中用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-混  
合气体处理时，CO<sub>2</sub> 的浓度为 1-2.5Vol%。

本发明的方法在另一个优选的实施方式中，在工艺步骤 a)中用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-混  
合气体处理时，气体负荷为 500-10000v/v%。本发明的方法在另一个优选的实  
20 施方式中，在工艺步骤 a)中用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-混合气体处理和/或在工艺步骤 c)和 d)  
中用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-混合气体处理时，气体负荷为 100-3000v/v%。

本发明的方法在另一个优选的实施方式中，在工艺步骤 c)和 d)中用 CO<sub>2</sub>-  
N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-混合气体处理的时间为 30 分钟至 8 小时。

本发明的方法在另一个方案中，按照工艺步骤 c)进行处理的时间即第一钝  
25 化阶段与按照工艺步骤 d)处理的时间即第二钝化阶段之比为 9: 1。

本发明的方法在另一个优选的实施方式中，在工艺步骤 c)和/或 d)中用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-混合气体处理催化剂的温度为 50—70°C。

本发明的方法在另一个优选的实施方式中，在工艺步骤 c)中用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-混合气体处理时，CO<sub>2</sub> 的浓度为 0.5-1.5Vol%。本发明可以以优选的方式实施，  
5 即将工艺步骤 a)的 CO<sub>2</sub> 的浓度降低到例如所述的范围，用于进行工艺步骤 c)。

按照本发明的另一个方案，提供了一种所述的方法，其中在工艺步骤 c)中用 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-混合气体处理时，O<sub>2</sub> 的浓度为 0.25-0.8Vol%。

在本发明的另一个优选的实施方式中，在工艺步骤 d)中处理时，O<sub>2</sub> 的浓度为 5-10Vol%。

10 在本发明的另一个优选的实施方式中，在工艺步骤 c)和/或 d)中催化剂的振动以 10—20 分钟的时间间隔进行，每次振动 0.5-2 分钟。优选使用的振动频率为 10—50Hz。

当然，特别是对于粉末催化剂和强度很高的催化剂，也可以通过产生一个流化层或者通过设置一个转筒炉使得催化剂床进入运动状态。本发明的一个基本观点是，催化剂在工艺步骤 c)和 d)的钝化阶段至少应当有部分时间在氧气-  
15 二氧化碳-氮气混合物中处于运动状态，例如位于移动床中。

稳定化也可以以一种特别优选的方式进行，即在低于 80°C 的温度下在氧气含量为 0.1-1Vol%和 CO<sub>2</sub> 含量为 0.6%的氮气流中稳定化。

当然，也可以以其它的方式对本发明得到的还原的催化剂进行稳定化，例如按照 US-PS 4 090 980 进行，其催化剂稳定化的工艺参数也是本申请公开的内容。  
20

下面借助于实施例进一步解释本发明。

实施例 1 (本发明)

将 4.5L 水放入一个带搅拌器、可加热的沉淀容器中，接着加入一种除了 400g  
25 镍以外还含有硝酸氧锆溶液形式的锆的金属硝酸盐溶液。金属硝酸盐溶液中镍

与  $ZrO_2$  的摩尔比约为 6。添加金属硝酸盐溶液后，在搅拌条件下加热到  $60^\circ C$  的温度，接着用一种通过在 8L 水中溶解 600g 氢氧化钠得到的 NaOH 水溶液使其  $60^\circ C$  温度下沉淀，直到 PH 值为 8-8.5。沉淀时间为 2 小时。沉淀后在上述温度下再搅拌大约 2 小时，然后过滤，并用不含碱的水洗涤，直到滤饼中  $Na_2O$  的含量  $<0.3\%$ ，以在  $800^\circ C$  退火的滤饼的煅烧残渣为基准。接着在  $120-150^\circ C$  温度下将滤饼干燥 15 小时，并在  $350^\circ C$  煅烧。

对干燥后的中间产物进行 X 射线图相分析，基本上为氢氧化镍硝酸盐  $(Ni_3(OH)_4(NO_3)_2)$  和  $Ni(OH)_2$  的混合物。

煅烧后将干燥的中间产物磨碎、压片、在氮气流(1000v/v h)中惰性化、在氢气流(1000v/v h)中以  $5^\circ C/分钟$  的加热速率加热到  $450^\circ C$ ，并在  $450^\circ C$  还原 6 小时。接着在  $450^\circ C$  在 1500v/v h 的氮气流中惰性化 30 分钟，再在氮气流(1500v/v h)中冷却到  $280^\circ C$ ，在该温度下向氮气中添加二氧化碳，使得  $CO_2$  的浓度达到 2Vol%。在  $280^\circ C$  用该混合气体处理催化剂 30 分钟，此后在同样的气体中冷却到  $55^\circ C$ ，在低于  $80^\circ C$  的温度下在氧气含量为 0.1-1Vol% 和  $CO_2$  含量为 0.6Vol% 的氮气流(1500v/v h)中稳定化。如此选择氧气的浓度，使得催化剂的温度不超过  $80^\circ C$ 。在  $<80^\circ C$  温度下的稳定化时间为 4 小时。在  $100^\circ C$  还原 1 小时后催化剂的还原度为 84%。

还原和稳定化后的催化剂含有约 60% 的镍和 30% 的  $ZrO_2$ ，以催化剂的总质量为基准。

具有一种二次曲线镍微晶粒度分布。微晶粒度的峰值为 52 埃和 107 埃。微晶粒度为 30-80 埃的细分散镍的含量约为 61%。催化测量的结果列于表中。

#### 实施例 2 (本发明)

将 8L 水和一种硅酸钠(60g/l)放入一个可加热的沉淀容器中，接着在搅拌条件下加入一种合并的镍-硝酸氧锆溶液(摩尔比：镍/ $ZrO_2$ / $SiO_2$ =1: 0.13: 0.065)。此后，在搅拌条件下加热到  $75-80^\circ C$  的温度，添加一种碳酸钠水溶液(150g 碳

酸钠/L 溶液)后开始沉淀。PH 值达到 8-8.5 后沉淀停止。沉淀 1 小时后再搅拌  
结束沉淀的悬浮液 2 小时,如实施例 1 所述进行后处理。干燥材料的煅烧在 450  
°C 进行。

对干燥后的中间产物进行 X 射线图谱分析,基本上为氢氧化镍硝酸盐  
5 (Ni<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、氢氧化镍碳酸盐(Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O)和氢氧化镍硅酸盐  
(Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)组成的混合物。

如实施例 1 那样对沉淀产物进行后处理。成品催化剂含有约 65%的镍、18  
%的 ZrO<sub>2</sub> 和 3%的 SiO<sub>2</sub>,以催化剂的总质量为基准。具有一种二次曲线镍微  
晶粒度分布。微晶粒度的峰值为 49 埃和 112 埃。微晶粒度为 30—80 埃的细分  
10 散镍的含量约为 54%。在 100°C 温度下使催化剂在氢气流再还原 1 小时后的还  
原度为 75%。

催化试验的结果列于表中。

#### 实施例 3 (本发明)

将 6L 水放入沉淀容器中,接着加入一种除了镍和硝酸盐形式的锆以外还  
15 含有作为 SiO<sub>2</sub> 载体的硅藻土的金属硝酸盐溶液。金属硝酸盐/载体悬浮液中镍  
/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的摩尔比为 1: 0.14: 0.1。达到 90°C 的温度后,添加一种通过在 10L  
水中溶解 1.35kgNaHCO<sub>3</sub> 得到的碳酸氢钠水溶液进行沉淀。温度达到 90°C 后  
沉淀开始。沉淀时间为 1 小时。最终 PH 值达到 8.5 后再在 90°C 搅拌结束沉淀  
的悬浮液 2 小时,接着如实施例 1 和 2 所述进行后处理。干燥材料的煅烧在 430  
20 —450°C 温度下进行。还原在与实施例 1 相同的条件下进行。

对干燥后的中间产物进行 X 射线图谱分析,基本上为氢氧化镍硝酸盐  
(Ni<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)、氢氧化镍碳酸盐(Ni<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O)和氢氧化镍硅酸盐  
(Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)组成的混合物。

成品催化剂含有约 60%的镍、16%的 ZrO<sub>2</sub> 和 5%的 SiO<sub>2</sub>,以催化剂的总  
25 质量为基准。微晶粒度的峰值为 44 埃和 101 埃。微晶粒度为 30—80 埃的细分

散镍的含量约为 62%。

在 100°C 温度下使催化剂在氢气流再还原 1 小时后的还原度为 81%。

催化试验的结果列于表中。

实施例 4 (对比例)

5 将 305.76g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 29.52g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶解在 1760ml 蒸馏水中, 并将 2.32g 碳酸氧锆溶解在 9ml  $\text{HNO}_3$ (56 摩尔%)中。将两种溶液合并, 并加热到 101°C。在 3 分钟内将该混合盐溶液均匀地添加到一种温度为 100°C 并剧烈搅拌的由 147.04g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 1416 ml 蒸馏水组成的碳酸钠溶液中。向新沉淀的悬浮液中搅拌加入 27.76 g 硅藻土, 并将得到的混合物再搅拌 3 分钟。  
10 接着过滤沉淀产物, 并用 70°C 的热水洗涤, 直到洗涤水的碱含量约为 20 mg  $\text{Na}_2\text{O/L}$  为止。

将以这种方式得到的滤饼悬浮在 70°C 的热水中(滤饼与水的摩尔比=1: 1), 搅拌 60 分钟, 此后重新过滤。将这里形成的滤饼挤压成圆筒状的模制体(直径 5mm, 长度 8-10mm), 接着在上升的温度下 (50-60°C) 用空气干燥到残余  
15 水含量<10 质量%, 以干燥的物质为基准。干燥后的材料在 470°C 于 400v/v h 的氢气流中还原 4 小时。

已证明干燥后的中间产物为 Takovit(碳酸盐的变种)和含有碳酸盐结构的氢氧化镍硅酸盐相。

稳定化如本发明的实施例那样进行。催化剂的性能与本发明的实施例相对  
20 应地列于表中。

实施例 5

在下列条件下进行催化剂的催化表征:

硝基苯在 0.5 L 恒压搅拌高压釜中加氢成为苯胺, 同时测量氢气消耗:

催化剂数量: 0.25g

25 反应混合物: 80g 硝基苯和 40ml  $\text{H}_2\text{O}$

反应压力： 30 巴

反应温度： 130°C

搅拌速率： 2000 转/分钟

以 100%硝基苯反应的时间作为加氢活性的尺度。通过在硝基苯转化成为  
5 苯胺结束后在催化试验条件下再处理催化剂 100 小时后 Ni 微晶粒度的平均提高来表征催化剂的稳定性。

定性测定相配置的 XRD 广角试验在 Fa. Rich.Seifert&Co. Freiburger  
Präzisionsmechanik GmbH 的一个测量场合进行：

	发生器数据：	34kV/30mA
10	测角仪：	HZG4
	辐射：	Cu-K <sub>a</sub>
	滤色镜：	弧线石墨单色器
	角度范围：	2 $\Theta$ =10°—70°
	步宽：	$\Delta\Theta$ =0.05°
15	计数时间：	4 秒

在评价文件 APX63(SEIFERT FPM)中对数据进行加工。为了配置晶体结构，需要链接 JCPDS 评价文件 1997。

同样，在 Fa. Rich.Seifert&Co. Freiburger Präzisionsmechanik GmbH 的一个  
20 测量场合测定了镍的平均初始粒度，其中在下列条件下由干涉谱线扩展得到了垂直于(111)-晶体面的离散曲线截面：

	发生器数据：	40kV/30mA
	测角仪：	XRD7
	辐射：	Cu-K <sub>a</sub>
	滤色镜：	Ni
25	角度范围：	2 $\Theta$ =41°—49°

步宽： $\Delta\Theta=0.05^\circ$

计数时间：20 秒

通过使用 Jandel Corporation 公司的峰值分离程序 PF4 来预计 Ni-(111)-曲线截面的形态(单高斯曲线截面或者二次高斯曲线截面)。

- 5 表中的测量数据证明了本发明催化剂的优点：催化活性高，稳定性好，如 Ni 微晶粒度较小的增长所示。

表

催化剂	100 % 转 化的反应 时间	苯胺的产 率 %	平均 Ni 微晶 粒度 Å(反应 前)	平均 Ni 微晶粒 度 Å(稳定性试 验后)
发明实施 例 1	86	99.9	73	83
发明实施 例 2	88	99.85	78	91
发明实施 例 3	84	99.9	66	79
对比实施 例 4	121	99.8	107	138