

[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 35/10



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00803678.0

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1151877C

[22] 申请日 2000.2.11 [21] 申请号 00803678.0

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 12 [33] GB [31] 9903083.5

[32] 1999. 7. 27 [33] GB [31] 9917545.7

[86] 国际申请 PCT/GB2000/000442 2000.2.11

[87] 国际公布 WO2000/047320 英 2000.8.17

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.10

[71] 专利权人 约翰森·马瑟公开有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 C·M·洛克

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 以过渡型氧化铝为载体的镍催化剂

[57] 摘要

一种适用于脂类或油类加氢的颗粒状催化剂，其中含有 5 - 75% 重量的镍，该催化剂可以利用镍氨络合物的水溶液使过渡型氧化铝粉末形成浆液，然后加热沉积不溶性镍化合物并使之还原来制备，其中过渡型氧化铝粉末的表面积 - 重量平均直径 D [3, 2] 为 1 μ m - 20 μ m。含有高达约 55% 重量镍的催化剂的镍表面积高于 130m<sup>2</sup>/g 镍。利用平均孔径高于 12 μ m 的氧化铝制备的镍含量更高的催化剂可能具有更低的镍表面积，但却具有惊人的活性和选择性。

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

1. 一种颗粒状的镍/过渡型氧化铝催化剂, 该催化剂含有 5-75% 重量的总镍量, 其镍表面积至少为  $80\text{m}^2/\text{g}$  总镍量, 表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ .
2. 权利要求 1 所要求的颗粒状催化剂, 其镍表面积至少为  $110\text{m}^2/\text{g}$  总镍量。
3. 权利要求 1 或 2 所要求的颗粒状镍/过渡型氧化铝催化剂, 含有 5-55% 重量的总镍量, 镍表面积至少为  $130\text{m}^2/\text{g}$  总镍量, 其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ .
4. 权利要求 3 的颗粒状催化剂, 其总镍含量范围为 20-35% 重量。
5. 权利要求 3 或 4 的颗粒状催化剂, 其平均孔径大于 10nm。
6. 权利要求 1 所要求的颗粒状镍/过渡型氧化铝催化剂, 含有 20-75% 重量的总镍量, 镍表面积至少为  $80\text{m}^2/\text{g}$  总镍量, 其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ , 平均孔径大于 15nm。
7. 权利要求 6 的颗粒状催化剂, 其镍表面积高于  $110\text{m}^2/\text{g}$  总镍量。
8. 权利要求 1 所要求的颗粒状镍/过渡型氧化铝催化剂, 含有 20-75% 重量的总镍量, 镍表面积至少为  $110\text{m}^2/\text{g}$  总镍量, 颗粒的表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ , 平均孔径大于 10nm。
9. 权利要求 1-8 中任意一项的颗粒状催化剂, 其总镍含量低于 70% 重量。
10. 权利要求 1-9 中任意一项的颗粒状催化剂, 其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  低于  $10\mu\text{m}$ 。
11. 一种含有过渡型氧化铝和可还原的镍化合物的催化剂母体, 当在  $250-450^\circ\text{C}$  的温度范围内用氢还原时, 该催化剂母体生成权利要求 1-10 中任意一项的颗粒状催化剂。
12. 一种含有 5-75% 重量的总镍量的镍/氧化铝催化剂的制备方法, 该方法包括利用镍氨络合物的水溶液使过渡型氧化铝粉末形成浆液, 加热浆液, 使镍氨络合物分解, 并沉积不溶性镍化合物, 从水溶液介质中过滤固体残余物, 干燥, 并且视情况在煅烧固体残余物之后使之

还原，其中过渡型氧化铝粉末的表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ 。

13. 权利要求 12 的方法，其中进一步包括如下步骤，即将还原后的固体残余物分散在载体中，从而形成含有 10-25% 重量镍的浓缩液。
14. 权利要求 12 的方法，其中氧化铝粉末的平均孔径至少为 12nm。
15. 权利要求 12-14 任一项的方法，其中过渡型氧化铝为  $\delta$  氧化铝。
16. 一种含有 10-25%重量镍的浓缩液，该浓缩液含有分散在载体中的权利要求 1-10 中任意一项的颗粒状催化剂、或权利要求 11 的催化剂母体。
17. 权利要求 1-10 任意一项的颗粒状催化剂、或按照权利要求 12-14 任意一项的方法制备的催化剂、或权利要求 11 的催化剂母体、或权利要求 16 的浓缩液在加氢过程中的应用。

### 以过渡型氧化铝为载体的镍催化剂

本发明涉及催化剂，具体涉及适合加氢、特别是油类和脂类加氢的催化剂。

在间歇式浆态工艺中，通过将颗粒状镍催化剂悬浮于油或脂中并向其中加入氢，同时加热混合物，通常达到 80-250℃ 范围内的温度，可能在一定压力下，如在不超过 30bar 的绝压下，油类和脂类通常被部分或全部加氢。对于部分加氢来说，压力通常低于 10bar 绝压，如 2-4bar 绝压。对于油或脂的加氢来说，催化剂应具有高的活性，从而能在短时间内和/或使用少量镍的情况下，达到所要的加氢程度。在部分加氢时，催化剂还应具有好的选择性，从而能够使油和脂的过度加氢最小。另外还希望剩余催化剂能够容易地从加氢后油或脂中过滤出来，并且该催化剂具有好的重复使用性质。

通常用于该过程的催化剂是载体如氧化铝上的镍，并且其特别重要的特点是每克镍具有高的镍表面积。在 EP 0 168 091 中描述了具有高镍含量的典型催化剂，其中这种催化剂的制备过程是沉淀镍化合物，然后待沉淀物熟化即陈化后，将可溶解的铝化合物加到沉淀了镍化合物的浆液中。在将所得到的催化剂母体还原后，还原了的催化剂通常的镍表面积量级为 90-150m<sup>2</sup>/g 总镍量。该催化剂的镍/铝原子比范围为 2-10。镍/铝原子比高于 2 的催化剂还原后，其中至少有 70%重量的总镍量被还原成元素镍，这种催化剂的总镍含量大约为 66%重量以上。

US-A-4191664 和 US-A-4064152 记载了热稳定的镍/氧化铝催化剂，该催化剂是通过在粉末状水合氧化铝载体上沉积氢氧化镍而制备的。

在 US4 490 480 中描述了由不同路线制备的镍/氧化铝加氢催化剂，其总镍含量为 5-40%重量、并且具有高的镍表面积。在这后一参考文献的方法中，在过渡型氧化铝存在时被加热镍氨络合物，特别是镍氨碳酸盐：这导致镍化合物如氢氧化镍或碱式碳酸镍沉淀与氧化铝紧密结合。在这后一过程中，可以利用镍络合物溶液使氧化铝粉末形成浆液，或者是由氧化铝形成的成型单元如球形或圆柱形挤出物，通常其最小尺寸大约为

1.5mm 以上，这些单元用镍络合物的溶液饱和。尽管所描述的催化剂的镍表面积高于  $130\text{m}^2/\text{g}$  总镍量，并且事实上在某些情况下高于  $200\text{m}^2/\text{g}$  总镍量，但这些高表面积的产品全是通过前文所述的利用成型氧化铝单元的饱和路线制备的：该催化剂是利用镍络合物使氧化铝粉末形成浆液而制备的，其镍表面积大多低于  $130\text{m}^2/\text{g}$  镍。尽管利用制得的成型氧化铝单元制备的催化剂适用于固定床加氢过程，但由于这些催化剂的尺寸使它们容易从浆液中沉降下来，并且当用于部分加氢时，它们趋向于停止脂类和油类的加氢过程，因此这些催化剂不适合前文所述的间歇式浆态加氢过程，前述 US 4 490 480 表明适用于间歇式浆态加氢的催化剂可以通过磨碎前述利用成型氧化铝单元的饱和路线制备的高镍表面积催化剂来制备。但利用这种技术时，这类催化剂的生产包括将氧化铝形成成型单元及后续粉碎步骤等附加处理步骤。

在前述 US 4 490 480 中还描述了直接由尺寸为  $60\text{--}70\mu\text{m}$  的氧化铝粉末制备的催化剂，这种催化剂含有 18–28%重量的镍，其镍表面积高达  $123\text{m}^2/\text{g}$  镍。但我们发现这类材料具有相对较差的油类加氢活性。

我们已经发现，利用前述的使用氧化铝粉末浆液的方法，如果所使用的氧化铝粉末具有小粒度，则可以制备具有高活性和/或好的选择性的镍/氧化铝催化剂。令人惊讶的是，尽管使用了小粒度的氧化铝，但这些催化剂仍然容易从加氢后的脂或油中过滤出来。

在 GB 926 235 中已经提出了利用该路线使用硅藻土作载体来制备加氢催化剂。但我们发现，同过渡型氧化铝相比，使用小粒度硅藻土制备的催化剂不具有高的镍表面积。

因此我们提出了一种制备镍/氧化铝催化剂的方法，该催化剂含有 5–75%重量的总镍量，该方法包括利用镍氨络合物的水溶液使过渡型氧化铝粉末形成浆液，然后加热浆液，使镍胺络合物随着不溶性镍化合物的沉积而分解，从水溶液介质中过滤出固体残余物，干燥，并且视情况而定在煅烧固体残余物后，还原该固体残余物，其中过渡型氧化铝粉末的表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  在  $1\mu\text{m}\text{--}20\mu\text{m}$  的范围内。

术语“总镍量”，我们指的是无论是以元素还是以化合物形式存在的

镍的量。但通常在还原后的催化剂中在总镍量中至少有 79%重量的镍将处于元素状态。

术语表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$ ，或者称为 Sauter 平均直径，是由 Akderliesten 在论文“A Nomenclature for Mean Particle Diameters”（“平均颗粒直径的术语表”）Anal. Proc., vol 21, 1984 年 5 月，第 167-172 页中定义的，其值由粒度分析进行计算，粒度分析可以方便地利用激光散射如利用 Malvern Mastersizer 来进行。

过渡型氧化铝可以是  $\gamma$  氧化铝类，如  $\eta$ -氧化铝或  $\chi$ -氧化铝。这些材料可以在 400-750℃ 下煅烧氢氧化铝得到，通常其 BET 表面积范围为 150-400m<sup>2</sup>/g。另外，过渡型氧化铝也可以是  $\delta$ -氧化铝，该  $\delta$ -氧化铝包括高温形式，如可以通过加热  $\gamma$  氧化铝达到 800℃ 以上形成的  $\delta$ -和  $\theta$ -氧化铝。通常  $\delta$ -氧化铝的 BET 表面积范围为 50-100m<sup>2</sup>/g。过渡型氧化铝中每摩尔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有少于 0.5 摩尔的水，实际含水量取决于其被加热到的温度。该氧化铝应该是多孔的，优选其孔体积至少为 0.2ml/g，具体范围为 0.3-1ml/g。

优选的是小粒度的氧化铝具有相对大的平均孔径，因为使用这种氧化铝得到的催化剂具有特别好的选择性。优选的氧化铝其平均孔径至少为 12nm，具体范围为 15-30nm。[术语“平均孔径”指的是在 0.98 相对压力下，由氮等温物理吸附的解吸量测得的孔体积乘以 4 再除以 BET 表面积得到的]。在生产催化剂的过程中，镍化合物沉积在氧化铝的孔中，从而催化剂的平均孔径将小于所使用的氧化铝的平均孔径，并且将随着镍含量的增加而下降。优选的是还原后的氧化铝的平均孔径至少为 10nm，优选高于 15nm，具体范围为 15-25nm。

另一方面，不考虑催化剂的镍含量，催化剂的粒度实质上与过渡型氧化铝的粒度相同，从而通常该催化剂的表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为 1 $\mu$ m-20 $\mu$ m，优选小于 10 $\mu$ m，特别是小于 8 $\mu$ m。

本发明的催化剂含有 5-75%重量的总镍量，优选低于 70%重量的总镍量。含有不超过约 55%、优选为 5-45%重量的总镍量的催化剂通常其镍表面积高于 130，优选高于 150，进一步优选高于 180，特别优选高于 200m<sup>2</sup>/g

总镍量。

因此本发明还提供了一种颗粒状的镍/过渡型氧化铝催化剂，该催化剂含有 5-55%重量的总镍量，其镍表面积至少为  $130\text{m}^2/\text{g}$  总镍量，其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ 。

确定镍表面积可以按照“吸附剂及催化剂的物理和化学特性”(Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, 主编 B. G. Linsen, Academic Press, 1970 London and New York, page 494 and 495)所述的内容进行，并且也是催化剂中还原后的、即元素镍的表面积的一种测量方法。

我们已经发现，通常由本发明方法制备的催化剂的镍表面积随着镍含量的增加而降低。尽管如此我们还发现利用大孔径氧化铝制备的、并且含有相对多的镍的催化剂，即使没有如此高的镍表面积，也具有令人惊讶的活性和选择性。因此利用大孔氧化铝，可以制备含有至少 20%重量的总镍量、平均孔径高于 10nm、镍表面积高于  $110\text{m}^2/\text{g}$  总镍量的有用的催化剂。

因此本发明还提供了一种颗粒状的镍/过渡型氧化铝催化剂，该催化剂含有 20-75%重量的总镍量，其镍表面积至少为  $110\text{m}^2/\text{g}$  总镍量，其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ ，平均孔径至少为 10nm，优选高于 12nm，具体范围为 15-25nm。

含有至少 20%重量的总镍量、镍表面积低至  $80\text{m}^2/\text{g}$  总镍量的催化剂，在平均孔径高于 15nm 时，具有好的活性和选择性。

因此本发明还提供了一种颗粒状的镍/过渡型氧化铝催化剂，该催化剂含有 20-75%重量的总镍量，其镍表面积至少为  $80\text{m}^2/\text{g}$  总镍量，其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ ，平均孔径至少为 15nm。

该催化剂的制备可以通过利用适量的镍氨络合物水溶液，例如在氨水中、在碳酸铵溶液中溶解碱式碳酸镍得到的产物，使过渡型氧化铝粉末形成浆液，以得到所需镍含量的产物来进行。镍氨络合物溶液的 pH 值优选在 9-10.5 的范围内。然后加热该浆液，例如加热到 60-100℃范围内的温度，使镍氨络合物随着氨和二氧化碳的放出而分解，并在过渡型氧化

铝的表面及孔内沉积不溶性的镍化合物如碱式碳酸镍。然后将载有沉积的镍化合物的氧化铝从水溶液介质中过滤出来并干燥。然后可以在空气中，如在 250-450℃ 范围内的温度下，使沉积的镍化合物分解形成镍氧化物。在还原镍氧化物时，形成高的镍表面积。另外，可以使沉积的镍氧化物直接还原，即不需要煅烧步骤。无论是否采用预煅烧步骤，该还原均可以在氢存在的条件下，通过加热到 250-450℃ 范围内的温度来进行。

如上文所述，该催化剂特别适用于脂类和油类如鱼油、豆油、菜籽油和葵花籽油的加氢。另外该催化剂也可以用于其它加氢反应，如烯烃化合物如蜡的加氢、硝基或亚硝基化合物如硝基苯转化成苯胺或腈转化成胺。它们也可以用于石蜡加氢，以除去其中的微量不饱和物。

如上文所述，在这类加氢过程中，当氢被引入时，如喷射到混合物中时，可能在一定压力下，有必要量的催化剂悬浮于加热的油或脂及其混合物中。适宜地，该催化剂颗粒分散于适当的载体介质如硬化的豆油中，以催化剂颗粒浓缩液的形式加入到加氢容器中。优选地，在所述浓缩液中的催化剂量应使浓缩液中的总镍含量为 5-30%，优选为 10-25%重量。

另外，在某些情况下，可以在原地进行还原过程。因此含有过渡型氧化铝和未还原的镍化合物如氧化物的母体可能作为浓缩液，即如前文所述分散在载体中，与要被加氢的原料一起加入到加氢反应器中，当氢喷射进入混合物时，加热混合物。

因此我们还提供了一种催化剂母体，该催化剂母体含有过渡型氧化铝和一种可还原的镍化合物，当在 250-450℃ 范围内的温度下用氢还原时，该催化剂母体可生成一种颗粒状的催化剂，该催化剂含有 5-55%重量的总镍量，其镍表面积至少为  $130\text{m}^2/\text{g}$  总镍量，其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ ，优选低于  $10\mu\text{m}$ 。

我们还提供了一种催化剂母体，该催化剂母体含有过渡型氧化铝和一种可还原的镍化合物，当在 250-450℃ 范围内的温度下用氢还原时，该催化剂母体可生成一种颗粒状的催化剂，该催化剂含有 20-75%重量的总镍量，其镍表面积至少为  $80\text{m}^2/\text{g}$  总镍量，其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  的范围为  $1\mu\text{m}-20\mu\text{m}$ ，优选低于  $10\mu\text{m}$ ，平均孔径高于  $10\text{nm}$ 。



本发明是通过下列实施例进行描述的，在实施例中，除非另有规定，否则所有的百分含量和每百万份中的份数(ppm)均为重量值。镍表面积的确 定如前文所述的“吸附剂及催化剂的物理和化学特性”(Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts, 主编 B. G. Linsen, Academic Press, 1970 London and New York, page 494 and 495)中所描述的，只是所采用的还原时间为 1 小时。

### 实施例 1

所利用的氧化铝是  $\theta$  型氧化铝中的过渡型氧化铝，该氧化铝的表面积大约为  $108\text{m}^2/\text{g}$ ，其孔体积大约为  $0.42\text{ml}/\text{g}$ ，其表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  为  $3.87\mu\text{m}$ 。因此其平均孔径大约为  $16\text{nm}$ 。

对于每升原料液，通过在水中溶解 52.1g 碱式碳酸镍 (48% Ni, 20% $\text{CO}_3$ )、37.4g 碳酸铵 (32.5%  $\text{NH}_3$ , 55% $\text{CO}_3$ ) 和 133g 浓度为 30%的  $\text{NH}_3$ ，得到含有镍氨络合物的原料液。

将氧化铝颗粒和足以针对每 100 g 氧化铝生成约 33g 镍的原料液加入到一个装有冷凝器的搅拌容器中。水溶液的 pH 值为 10.2。在搅拌过程中，将混合物加热到沸腾，并且在大约  $96^\circ\text{C}$  下维持轻度沸腾，直到在大约 90 分钟之后溶液变清为止。然后将固体过滤、洗涤，然后在  $120^\circ\text{C}$  下干燥过夜。然后在加热到  $430^\circ\text{C}$  时，使氢通过催化剂床层，将所得到的镍含量为 19.6%催化剂母体还原。

还原后的催化剂(称为催化剂 A)的总镍含量为 24.7%，其镍表面积大约为  $187\text{m}^2/\text{g}$  总镍量(大约  $46\text{m}^2/\text{g}$  催化剂)。该催化剂的平均孔径大约为  $9.5\text{nm}$ ，其 BET 表面积为  $135\text{m}^2/\text{g}$ 。

还原后的催化剂颗粒的表面积-重量平均直径与所使用的过渡型氧化铝相近。

### 实施例 2(对比例)

利用每升含 66.6g 碳酸钠和 25.4g 氢氧化钠的溶液和每升含 35g 镍的溶液作为碱性沉淀剂，按照 EP 0 168 091 中的步骤制备一种催化剂，该催化剂称为催化剂 B。将两种溶液连续加入到沉淀容器中。在该沉淀过程中所采用的是环境温度( $22^\circ\text{C}$ )、平均停留时间为 30 秒、搅拌能量为

25kW/m<sup>3</sup>。将流出该沉淀容器的溶液连续加入到一个保持在 70℃ 下的静止反应器中。在进行能量输入为 2kW/m<sup>3</sup> 的适度搅拌过程中，同时将每升含有 10g Al 的铝酸钠溶液连续加入到静止反应器中。将流出第二个反应器的浆液收集在第三个容器中，并在 60℃ 下保持 5 小时。然后过滤浆液，并在 70℃ 下用水洗涤。在 70℃ 下使洗涤后的沉淀物在水中重新形成浆液，然后进行喷射干燥。对喷射干燥后的产物进行元素分析，得到其组成为 45.6% 镍、4.0% 铝、0.02% 钠。在 430℃ 下，在氢物流中，使喷射干燥后的产物还原 30 分钟，然后用作催化剂 B。其镍表面积为 115m<sup>2</sup>/g 总镍量。

重复进行上述沉淀过程，得到类似的催化剂，称为催化剂 C。

利用两种不同的油，按下列过程确定催化剂的加氢性能：

在第一个试验中，使用的豆油为 IV133.5，其中含有 1.8ppm P、1600ppm 游离态脂肪酸、100ppm 水和 0ppm 皂和 S。将 200g 油和所需要量的还原后的催化剂加入到封闭的、搅拌的加氢反应器中。将混合物加热到 160℃，在 2bar 的绝压下，使氢喷射进入浆液中。加氢过程是等温进行的。监测吸收到油中的氢量，一旦已经使用了使 IV 降低到 70 所需要的氢量，则终止试验。达到 IV 为 70 的加氢时间被用作催化剂活性的度量标准。

在第二个试验中，使用的葵花籽油为 IV 132，其中含有 0.4ppm P、800ppm 游离态脂肪酸、600ppm 水和 4ppm 皂和 0.5ppm S。如上文所述进行加氢，只是其温度为 120℃，压力为 4bar 绝压，确定达到 IV 80 的时间。

结果示于下表中。

实施例	催化剂	催化剂重量 (ppm 镍)	加氢时间 (min)	
			豆油	葵花籽油
1a	A	46	106	-
1b	A	87	39	-
1c	A	101	-	28
1d	A	108	33	-
2a	B	100	88	-
2b	B	1000	18	-
2c	C	100	-	66
2d	C	1000	-	22

可以看出,随着加氢时间的减少和/或使用更少量的镍,本发明的催化剂 A 要对比催化剂 B 和 C 活泼得多。

通过确定滑流熔点 (slip melting point)、在 10℃、20℃、30℃ 和 35℃ 下的固态脂含量、以及加氢后的油中反式异构体的含量,来评价催化剂的选择性。

利用标准过滤试验来测量过滤性。在该试验中,在 110℃ 下,并且维持在 3bar 的绝压下,在一个底部具有 0.5cm<sup>2</sup> 大的出口的容器中加热 170ml 加氢后的油,该油中已经加入了 0.045g 助滤剂 (Harborlite 700)。容器的出口装有一个铁丝支架,在该支架上有一块预先涂有 0.02g 助滤剂的棉布,其固定方式应使所有的油都渗透通过该棉布。过滤 120g 油所花费的时间用作过滤性的度量标准。选择性和过滤性均列于下表中。

催化剂		滑流 熔点 ℃	在下列温度下的固含量 (%)				反式异 构体 (%)	过滤时 间 (min)
			10℃	20℃	30℃	35℃		
豆油								
实施例 1a	A (46ppm)	38.2	64.7	41.5	15.2	5.8	39.8	23
实施例 1d	A (108ppm)	38.0	-	-	-	-	39.9	23
实施例 2a	B (100ppm)	35.8	60.5	35.8	11.0	3.5	37.3	21
葵花籽油								
实施例 1c	A (101ppm)	27.7	-	-	-	-	-	-
实施例 2b	C (100ppm)	28.7	-	-	-	-	-	-

### 实施例 3

重复实施例 1 的步骤,只是所使用的镍氨络合物溶液的量应使每 100g 氧化铝对应大约 50g 镍。还原后的催化剂的总镍量为 33.7%,镍表面积为 161m<sup>2</sup>/g 总镍量。

### 实施例 4

重复实施例 1 的步骤,只是相对于氧化铝的量使用不同量的镍氨碳酸

盐溶液，以得到一定范围内的催化剂母体，因此还原后的催化剂(催化剂 D、E 和 F)具有不同的镍含量。

### 实施例 5

使用大孔径的氧化铝重复实施例 4 的步骤。所使用的这种氧化铝是  $\gamma$  氧化铝的过渡型氧化铝，其表面积大约为  $145\text{m}^2/\text{g}$ ，孔体积大约为  $0.85\text{ml}/\text{g}$ ，表面积-重量平均直径  $D[3, 2]$  为  $2.08\mu\text{m}$ 。平均孔径大约为  $23\text{nm}$ 。与实施例 4 中相同，制备了一定范围内的具有不同镍含量的催化剂(催化剂 G、H、I、J 和 K)。

实施例 4 和 5 的催化剂的物理性质由下表给出。

催化剂		D	E	F	G	H	I	J	K
母体	镍含量(wt%)	18.1	26.6	41.6	20.9	27.4	35.1	37.7	42.1
	镍含量(wt%)	21.8	34.3	65.3	26.0	35.5	49.4	58.5	67.3
还原后的	镍表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ 催化剂)	38.5	50.7	26.5	50.5	62.9	72.3	67.4	59.3
	镍表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ 总镍量)	177	148	41	194	177	146	115	88
剂	孔径(nm)	10.6	9.4	8.2	18	19	19	-	16

比较催化剂 F 和 K，证明尽管使用小孔径的氧化铝载体，但结合大量镍导致低的镍表面积，而使用大孔径的氧化铝则能够得到具有相对高的镍表面积的催化剂。同实施例 1-2 测试这些催化剂(催化剂 F 和 K 除外)，结果示于下表中。

催化剂	催化剂重量(ppm 镍)	加氢时间(min)	
		豆油	葵花籽油
D	100.1	48	-
	104.6	-	36
E	100.4	52	-
	100.9	-	45
G	77.5	83	-
	76.8	-	93
H	101.1	61	-
	100	-	41
I	105	-	63
J	102.5	52	-

催化剂	滑流熔点 (°C)	在下列温度下的固含量(%)				反式异构体(%)	过滤时间 (min)
		10°C	20°C	30°C	35°C		
		豆油					
D	37.0	65.0	40.9	14.8	6.1	39.5	30
E	37.9	63.8	40.5	16.2	6.6	38.7	15
G	36.5	68.9	42.5	14.5	5.1	41.2	-
H	36.9	68.3	43.7	15.5	5.7	40.5	-
J	36.2	61.9	39.0	11.6	4.0	38.3	20
		葵花籽油					
D	27.4	27.9	9.4	1.5	0.4	-	-
E	30.2	31.3	12.8	2.8	0.1	-	-
G	26.7	27.6	8.1	0.5	0.0	-	-
H	26.7	27.1	8.0	0.5	0.6	-	-
I	28.0	28.9	9.6	1.4	0.0	-	-

### 实施例 6

如前述实施例中一样，在 360℃ 而不是在 430℃ 下还原用于制备催化剂 J 和 K 的母体试样，分别制备催化剂 L 和 M，然后如上文所述进行测试。确定催化剂 L 的镍表面积，发现其值为 114 m<sup>2</sup>/g 总镍量，也就是说与 430℃ 下还原的相应催化剂即催化剂 J 的值相近(115 m<sup>2</sup>/g 总镍量)。结果示于下表中。

催化剂	催化剂重量 (ppm 镍)	加氢时间(min)	
		豆油	葵花籽油
L	89.7	54	-
	89.3	-	48
M	98.1	56	-
	99.4	-	50

催化剂	滑流熔点 (℃)	在下列温度下的固含量(%)				反式异构 体(%)	过滤时间 (min)
		10℃	20℃	30℃	35℃		
	豆油						
L	36.0	62.1	38.0	12.2	4.4	38.8	12
M	36.7	63.7	39.9	13.4	4.6	37.8	24
葵花籽油							
L	27.4	26.4	8.0	0.8	0.8	-	-
M	28.1	28.1	9.2	1.4	0.5	-	-

这表明利用这些具有相对高的镍含量的催化剂，使用较低的还原温度即可得到令人满意的催化剂。具体地说，已经注意到的是，虽然在 430℃ 下还原的高镍含量(67.3%)的催化剂 K 具有相对低的镍表面积(88m<sup>2</sup>/g 总镍量)，而在较低温度即 360℃ 下还原的对应催化剂即催化剂 M 的性质与催化剂 H 类似或比催化剂 H 更好，而催化剂 H 具有低得

多的镍含量(35.5%)、但却高得多的镍表面积(177m<sup>2</sup>/g 总镍量)。

### 实施例 7

按照实施例 1 所描述的步骤, 使用不同氧化铝基质: ALCOA HiQ7412F, 等级分别为 Q1037 和 Q1058, 制备催化剂 N 和 O。Q1037 的表面积-重量平均直径 D[3,2] 为 4.4μm, 孔体积为 0.44ml/g, BET 表面积为 137m<sup>2</sup>/g, 其平均孔径大约为 13nm。Q1058 的粒度(d[3,2]) 为 1.5μm, 孔体积为 0.34ml/g, BET 表面积为 117m<sup>2</sup>/g, 其平均孔径大约为 12nm。制备这些催化剂所使用的氧化铝: 镍重量比为 2.25。

如实施例 2 所述, 利用豆油测试这些催化剂的加氢性能, 结果示于下表 8 中。

催 化 剂	Ni (w/w)	镍表面积 (m <sup>2</sup> /g Ni)	镍加 入量 (ppm)	加氢时 间 (min)	滑流 熔点 (°C)	在下列温度下的固含量(%)				反式异 构体 (%)	过滤时 间(min)
						10°C	20°C	30°C	35°C		
N	23.7	189	113	39	40.5	63.4	41.5	17.2	8.1	38.2	11
	25.3	166	102	52	43.8	64.3	43.3	21.2	12.1	37.3	9
O	25.0	153	99	42	36.4	65.8	39.4	12.7	4.1	38.4	34
	25.6	135	99	48	37.1	65.2	41.9	14.2	4.9	38.6	20