

新型固定床 Raney Ni 制备过程中晶相结构的转化

赵会吉* 白 锐 商红岩 徐永强 殷长龙 赵瑞玉 刘晨光
(石油大学化学化工学院, 重质油国家重点实验室, CNPC 催化重点实验室, 东营 257061)

以拟薄水铝石制备粘结剂, 加入镍铝合金粉和田菁粉捏合、成型, 在空气中高温焙烧, 然后用苛性碱溶液充分浸取, 制备出可应用于固定床加氢的活性 Raney Ni 催化剂。采用 XRD 和 TG-DTA 分析了催化剂制备过程中晶相结构的转化, 结果表明, 成型合金焙烧过程中, 富铝合金相(如 $\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ 和 Al_3Ni) 逐渐转变为贫铝合金相(如 Al_3Ni_2 和 AlNi), 释放出的金属铝依次发生氧化, 同时抑制金属镍的氧化; 在高于 1 123~1 133 K 焙烧时金属铝氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 使催化剂获得较高的颗粒强度。苯加氢活性评价结果表明, 该新型固定床 Raney Ni 催化剂活性高于负载型镍催化剂, 也高于参照专利方法制备的有机聚合物粘结的同类型催化剂, 并且具有较好的低温加氢活性。

关键词: 固定床 Raney Ni 晶相结构 转化
分类号: O614.81*3

Raney 催化剂具有金属表面积高、加氢活性高、低温活性好等优点, 但是其本身固有特征, 如易粉化流失等, 限制了传统 Raney 催化剂的使用范围^[1]。从上世纪八十年代开始, 人们开始探索能够应用于固定床的颗粒状 Raney 催化剂, 陆续发表了多项研究专利^[2,3,5-9], 而以论文形式报道的文献较少^[1,4]。除将较大的 Raney 合金颗粒浅度活化, 直接装入固定床反应器使用外^[2-4], 大部分专利方法均采用有机物质^[5,6](如高分子聚合物、蜡、油脂等)或者活性金属^[7-9](如 Ni、Co、Cu 等)粘结 Raney 合金粉成型、高温焙烧增加强度、碱液浸取等程序制备固定床 Raney Ni 催化剂。Cheng 等人曾经简要报道了镍铝合金成型颗粒在焙烧过程中 Al_3Ni 变为 Al_3Ni_2 , 金属铝氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的实验结果^[1], 但是关于催化剂制备过程中晶相结构的变化未见详细报道。本文采用一种惰性无机物质作为 Raney 合金粉的粘结剂, 制备出固定床 Raney Ni 催化剂。采用 XRD 及 TG-DTA 等分析方法, 研究了催化剂制备过程中各种相态的转化, 并用苯加氢作为模型反应评价催化剂的加氢活性。

1 实验部分

1.1 固定床 Raney Ni 催化剂

制备固定床 Raney Ni 催化剂的原料镍铝合金

由江苏靖江催化剂总厂提供, 其元素组成为 Ni 47.5%、Al 52.5% (均为质量分数), 颗粒直径小于 0.14 mm。合金粉与无机粘结剂拟薄水铝石干基(德国 Condea 公司 SB 粉)质量比为 4:1, 先将 SB 粉酸化制成胶状粘结剂, 再添加质量分数 2% 的田菁粉和适量水, 加入合金粉充分捏合之后, 挤成 1.6 mm 的条状, 393 K 干燥 16 h, 然后在马弗炉中高温焙烧, 采用质量分数 20% 的 NaOH 溶液浸取活化, 浸取温度为 363 K, 然后用蒸馏水冲洗至中性, 保存在无水乙醇中。若成型合金条在 1 133 K 焙烧 2 h, 浸取时间 4 h, 所得催化剂记为 FR-SB; 若将成型合金条在 723 K、1 023 K、1 173 K 分三段分别焙烧 1 h, 浸取时间为 48 h, 所得催化剂记为 FR-SB'。

1.2 对比催化剂

将镍铝合金粉质量分数 6% 的聚丙烯酰胺置于研钵中, 加入适量水, 待其充分溶胀均匀之后, 将上述镍铝合金粉和 2% 田菁粉倒入研钵中, 充分捏合, 挤成 2.2 mm 的条状, 其它制备条件同 1.1 所述。若成型合金在 1 133 K 焙烧 2 h、363 K 碱液浸取 4 h, 所得催化剂记为 FR-P; 若将成型合金条分三段各焙烧 1 h, 363 K 碱液浸取 48 h, 所得催化剂记为 FR-P'。

上述镍铝合金粉在 343 K 浸取 90 min, 得到粉

收稿日期: 2004-05-12。收修改稿日期: 2004-07-06。

* 通讯联系人。E-mail: huijizhao@sina.com

第一作者: 赵会吉, 男, 31 岁, 讲师; 研究方向: 工业催化剂制备技术。

末状 Raney Ni 催化剂记为 PR。

制备负载型镍催化剂($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$),以上述 SB 粉条为载体,浸渍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后 393 K 干燥 3 h、773 K 焙烧 4 h,所得催化剂记为 SN,其中 NiO 担载量为 25%(质量分数)。

此外,将 SB 粉条在 1173 K 焙烧 2 h 备用。

1.3 表 征

由于 Raney Ni 在空气中容易氧化自燃,因此进行 XRD 分析和镍含量、颗粒抗压强度测定时,先将固定床 Raney Ni 样品在 323 K 抽空处理 5 h,以除去催化剂表面吸附氢,使其失去自燃能力^[10]。

成型合金与固定床 Raney Ni 晶相结构采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪进行检测, $\text{CuK}\alpha$ 靶,管压 35 kV,管流 40 mA,扫描速度 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,量程 4×10^3 cps。成型合金焙烧及浸取后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量,则由 K 值法测量。

催化剂镍含量采用改进的 EDTA 络合滴定法进行测定^[11],首先将成型合金与催化剂样品用强酸加热溶解制成样品溶液,以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 EDTA 溶液作为标准滴定液,5% 的焦磷酸钠溶液作为金属杂离子的掩蔽剂,5% 的氢氧化钠溶液作为 pH 值调节剂,以紫尿酸胺作为指示剂,滴定至样品溶液由黄变红转紫即为到达终点。

抗压强度分析在 ZQJ-2 型智能强度试验机上进行,样品测试之前先在 393 K 干燥 2 h,取出放在干燥器中冷却至室温,连续测量十组数据,取其算术平均值作为催化剂颗粒抗压强度。

将成型合金在 WCT-2 型微分差热天平上模拟马弗炉焙烧条件进行热处理分析,分析在空气氛下进行,升温速度为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

催化剂表面结构采用静态低温氮吸附容量法测定,分析在 ASAP2010 吸附仪上进行,先将催化剂分别在 373 K 和 673 K 抽真空预处理,然后在液氮温区(77 K)测定吸附等温线,根据 BET 方程算出催化剂的比表面积,按 BJH 方程算出催化剂的孔径分布情况。

1.4 苯加氢活性评价

苯加氢活性评价在固定床高压微反上进行,不锈钢反应器长约 50 cm,外径 1.6 cm,内径 1.0 cm,催化剂装填量 8 mL,床层高度为 12 cm,原料为体积比 1:4 的苯、环己烷混合液。评价固定床 Raney Ni 催化剂之前先在 353 K 通氢气预处理 2 h; 负载型

镍催化剂则需要先用氢气还原,还原条件为 773 K、氢气流量 $6 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、时间 8 h。苯加氢反应条件为氢压 0.5 MPa、反应温度 353~433 K、进料空速 2.0 h^{-1} 、氢苯物质的量之比 6:1。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对成型合金晶相结构转化的影响

2.1.1 XRD 分析

图 1 所示为镍铝合金、SB 粉粘结的成型合金在不同温度下焙烧后的 XRD 谱图。由图 1 可以看出,镍铝合金主要含有 Al_3Ni (β 相)和 Al_3Ni_2 (γ 相),它们是生成活性 Ni 的原料相;此外合金中还含有少量金属铝相,而金属铝相易与 Al_3Ni 生成共熔体,即所谓的 α 相。逐步提高成型合金焙烧温度,所得焙烧物品相结构发生明显变化。其中成型合金在 873 K 焙烧 2 h 后,金属铝相消失,随之 Al_3Ni 晶相峰强度提高,可能是 $\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ 共熔体中的金属铝发生氧化,释放出 Al_3Ni 相;当焙烧温度达到 1133 K 时, Al_3Ni

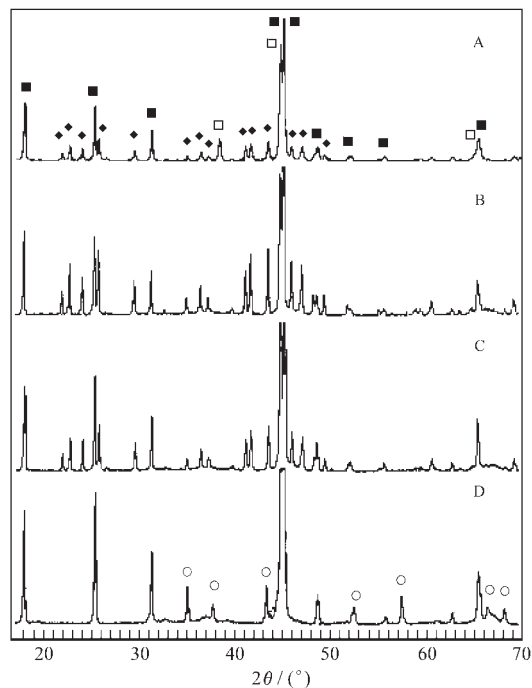


图 1 镍铝合金和 SB 粉粘结的成型合金在不同温度下焙烧 2 h 后的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of Ni-Al alloy and alloy extrudates binding by SB powder calcined at different temperatures for 2 h

A: Ni-Al alloy; B, C, D: alloy extrudates calcined at 873 K, 1073 K and 1133 K respectively

■: Al_3Ni_2 ; ◆: Al_3Ni ; □: Al; ○: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

晶相峰也消失了,并且出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相结构峰。少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有助于活化后固定床 Raney Ni 催化剂强度的提高,但又不至于使催化活性降低过多。由于 Al_3Ni_2 是生成活性 Ni 的原料相,因此可以预知该成型合金颗粒活化后应该具有与传统 Raney Ni 相似的活性。另外,成型合金 1 133 K 焙烧 2 h 后的 XRD 谱图中未发现镍氧化物和镍铝尖晶石结构,说明在空气中高温焙烧镍铝合金,一定时间之内镍不会发生氧化,这可能是金属铝的替代保护作用造成的。

表 1 中列出了镍铝合金及 873~1 173 K 焙烧后的相关晶相峰相对强度变化的数据。从表 1 中可以明显看出,焙烧过程中 Al_3Ni 与 Al_3Ni_2 相对强度先增加后减少,直至 1 133 K 左右 Al_3Ni 相消失以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相出现的过程。表 1 中还列出了不同温度焙烧后及浸取后催化剂颗粒强度和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的分析结果,可以看出,焙烧后颗粒的抗压强度随焙烧温度逐渐提高,但是当焙烧温度低于 1 133 K 时,浸取后催化剂的颗粒强度极差,在智能颗粒强度试验机上不能测出;只有当焙烧温度高于 1 133 K 左右时,浸取后颗粒才具有一定的颗粒强度,而这正与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成温度相对应。由此可以推知,只有在高于 1 133 K 的温度下焙烧成型合金时,金属铝才会氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,并且催化剂的颗粒强度主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提供。

众所周知,拟薄水铝石随焙烧温度的升高,其晶体形态也会发生变化,在 1 473 K 以上才会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。图 2 所示为拟薄水铝石(SB 粉)条 1 173 K 焙烧 2 h 后的 XRD 谱图,从图中可以看出,拟薄水铝石在成型合金焙烧条件下,只会生成 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$,因

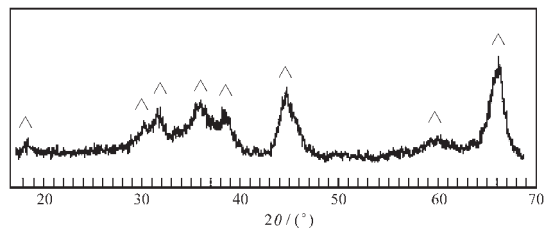


图 2 拟薄水铝石 1 173 K 焙烧 2 h 后的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of pseudoboehmite extrudates calcined at 1 173 K for 2 h (Δ : $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$)

此可以基本确定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并非来自粘结剂拟薄水铝石。

2.1.2 TG-DTA 分析

图 3 所示为模拟成型合金高温焙烧的热重-差热(TG-DTA)分析曲线。从图中热重曲线可以看出,镍铝合金在 773 K 之前基本不会发生氧化现象,因氧化造成的增重现象不明显。两种成型合金则在 773 K 之前出现明显失重,这分别是由有机粘结剂的燃烧和 SB 粉的失水造成的。三者在 773 K 之后开始缓慢增重,说明随焙烧温度升高,金属铝开始发生缓慢氧化。当焙烧温度高于 1 133 K 之后,增重量开始迅速增加,说明此时可能发生了大量金属铝的氧化现象。其中有机聚合物粘结的成型合金增重最为明显,而 SB 粉粘结的成型合金增重幅度甚至低于镍铝合金粉末,这说明无机物会包住合金并隔绝空气,从而防止金属铝的过分氧化。

由图 3 中 DTA 曲线可以看出,镍铝合金与两种成型合金均在 1 123~1 133 K 附近出现了明显的吸热峰,该吸热峰可能代表富铝合金相向贫铝合金相的转化。之后由于释放出的金属铝发生大量氧化,因此后面均紧跟着出现放热峰或有出现

表 1 焙烧温度对催化剂颗粒抗压强度、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量和晶相峰相对强度变化的影响

Table 1 Effects of Calcination Temperature on Particle Compressive Strength, Resultant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Content and Relative Strength of Diffraction Peaks of Calcined Alloy Extrudates and Corresponding Catalysts

calcinations temperature / K	compressive strength / ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / wt%		$\text{Al}_3\text{Ni} / \text{Al}_3\text{Ni}_2$		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_3\text{Ni}_2$	
	calcined / leached		calcined / leached		$D(3.89) / D(4.90)$		$D(2.548) / D(4.90)$	
0	—		0 / 0		0.264		0	
873	58.3 / 0		0 / 0		0.616		0	
973	61.4 / 0		0 / 0		0.515		0	
1073	84.5 / 0		0 / 0		0.455		0	
1123	155.7 / 105.2		13.7 / 15.2		0		0.274	
1173	200.4 / 139.0		18.0 / 19.2		0		0.386	

Note: $D(3.89)/D(4.90)$, $D(2.548)/D(4.90)$: intensity ratio of Al_3Ni , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Al_3Ni_2 diffraction peaks at D -value of 3.89, 2.548 and 4.90 respectively.

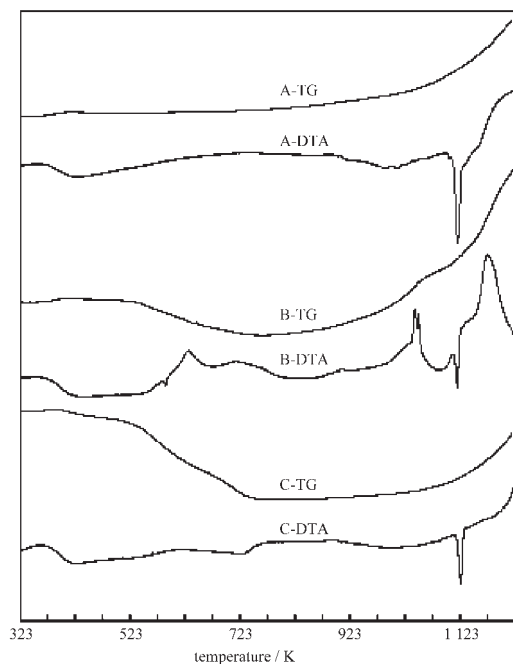
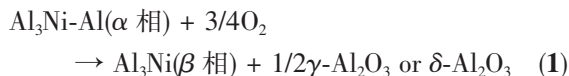


图 3 镍铝合金粉与聚丙烯酰胺、SB 粉粘结的成型合金在空气中焙烧的 TG-DTA 分析曲线

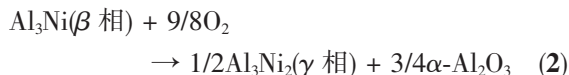
Fig.3 TG-DTA analysis curves for calcination procedures in air of Ni-Al powder and alloy extrudates binding by polyacrylamide and SB powder
A: NiAl powder, B: alloy extrudates binding by polyacrylamide, C: alloy extrudates binding by SB powder

放热峰的趋势。

综合 XRD 和 TG-DTA 分析结果,说明镍铝合金在焙烧过程中会连续发生富铝合金相向贫铝合金相的转化,而释放出的金属铝被空气氧化,同时避免金属镍的氧化。首先,在较低温度下(低于 1123~1133 K), α 相逐渐转化为 β 相,导致 Al_3Ni 相的增加和少量金属铝氧化,但生成的可能是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或者 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$,并无 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成,如式 1 所示。



当焙烧温度升至 1123~1133 K 左右时,根据镍铝合金相图, β 相会发生包晶反应转化为 γ 相^[12],导致 Al_3Ni_2 相的增加和较大量金属铝的氧化,这时金属铝氧化生成的是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,如式 2 所示,这与 Cheng 等人^[1]的报道是一致的。



2.2 焙烧时间对成型合金晶相结构转化的影响

焙烧时间可能会影响成型合金晶相结构转化的完全程度,如图 4 所示,SB 粉粘结制备的成型合金在 1133 K 焙烧 1 h 后,仍有 Al_3Ni 晶相存在,但是已经出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相峰,说明金属合金相之间的转化和金属铝的氧化是同时进行的。当焙烧时间超过 2 h 后, Al_3Ni 晶相才完全消失,说明至少需要在 1133 K 下焙烧 2 h 以上,才能完成上述晶相转化。

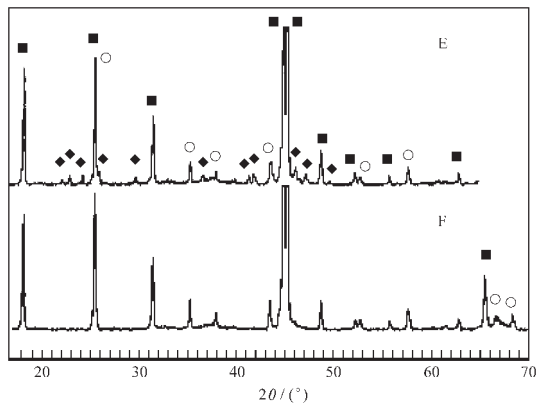


图 4 SB 粉粘结的成型合金 1133 K 焙烧 1 h 和 2 h 的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of alloy extrudates binding by SB powder calcined at 1133 K for 1 h and 2 h

E: calcined for 1 h; F: calcined for 2 h.

■: Al_3Ni_2 ; ◆: Al_3Ni ; ○: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

表 2 给出了 1133 K 焙烧 1~4 h 后和浸取后催化剂的颗粒强度和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量分析结果。从表 2 中可以明显看出,随着焙烧时间的延长,焙烧后颗粒及对应催化剂的抗压强度和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量均逐渐提高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Al_3Ni_2 晶相峰相对强度比值也有同样的增高趋势,这进一步说明此方法制备的催化剂颗粒强度主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提供。

2.3 催化剂浸取活化过程中晶相结构的转化

与传统粉末 Raney 催化剂相同,成型合金焙烧后只有用碱液浸取活化才具有催化活性。在碱液浸取过程中,合金相中金属铝被溶出,从而生成具有催化活性的镍表面结构。

首先,图 5 给出了传统粉末 Raney Ni 催化剂 PR 的 XRD 谱图,从图中可以看出,镍铝合金在 343 K 浸取 90 min 之后,各种合金相全部消失,仅有弥散的 Ni 晶相峰出现,说明催化剂已经浸取完全。

图 6 和图 7 分别给出了 SB 粉和聚丙烯酰胺粘

表 2 焙烧时间对催化剂 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量、颗粒抗压强度和晶相峰相对强度变化的影响

Table 2 Effects of Calcination Time on Particle Compressive Strength, Resultant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Contents and Relative Intensity of Diffraction Peaks of Calcined Alloy Extrudates and Corresponding Catalysts

calcination time /h	particle intensity / ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)		$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by XRD / %	
	calcined	leached	calcined	leached
1	114.9	68.1	11.9	12.8
2	155.7	105.2	13.7	15.1
3	197.4	141.1	15.2	18.7
4	260.4	175.4	15.5	19.3

Note: $D(2.548) / D(4.90)$: intensity ratio of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Al_3Ni_2 diffraction peaks at D -value of 2.548 and 4.90.

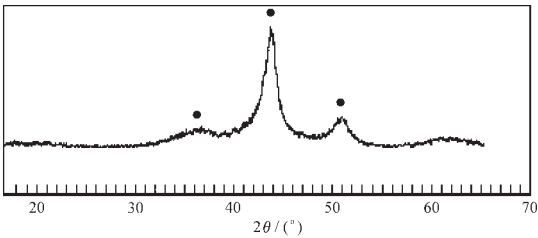


图 5 粉末状 Raney 镍催化剂 PR 的 XRD 谱图
Fig.5 XRD patterns of powdery raney nickel catalyst PR (●: Ni)

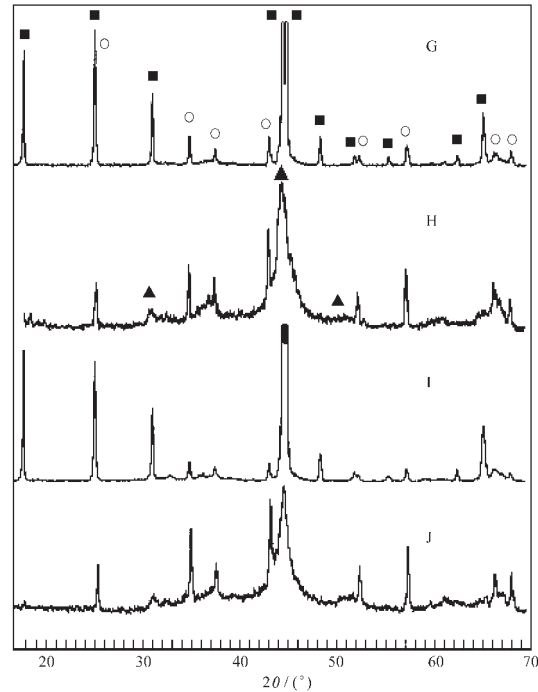


图 6 SB 粉粘结的成型合金焙烧后与浸取后催化剂的 XRD 谱图
Fig.6 XRD patterns of calcined alloy extrudates binding by 20% SB powder and corresponding catalysts
G, H: calcined alloy extrudate and corresponding catalyst of FR-SB; I, J: calcined alloy extrudate and corresponding catalyst of FR-SB'; respectively.
■: Al_3Ni_2 ; ▲: AlNi ; ○: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

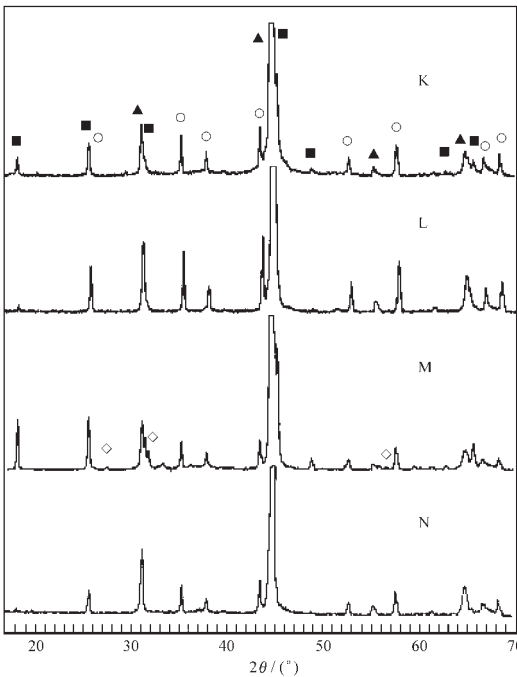


图 7 聚丙烯酰胺粘结的成型合金焙烧后与浸取后催化剂的 XRD 谱图
Fig.7 XRD patterns of calcined alloy extrudates binding by polyacrylamide and corresponding catalysts
K, L: calcined alloy extrudate and corresponding catalyst of FR-P; M, N: calcined alloy extrudate and corresponding catalyst of FR-P'; respectively.
■: Al_3Ni_2 ; ▲: AlNi ; ○: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ◆: Ni_2O_3

结的固定床 Raney Ni 催化剂浸取前后的 XRD 谱图,其中 FR-SB'和 FR-P'催化剂参照专利方法 US6, 121,188 中的成型合金焙烧方法, 在 723 K、1 023 K、1 173 K 分三段分别焙烧 1 h。

从图 6 可以看出,对于由 SB 粉粘结制备的 FR-SB 和 FR-SB'催化剂, 虽然成型合金焙烧和浸取的条件均不同, 但是浸取前后对应的 XRD 图较为相似。浸取后 Al_3Ni_2 晶相峰基本完全消失, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰相对强度提高, 由于 FR-SB'催化剂浸取时间长

达 48 h, 因此上述现象更为明显。由于金属 Ni 与 Al_3Ni_2 和 AlNi 相的某些晶相峰部分重叠, 因此不能排除催化剂中还存在未浸取完全的 Al_3Ni_2 相; 催化剂中可能有 AlNi 相, 说明成型合金焙烧过程中, Al_3Ni_2 相还会继续发生相转化。

图 7 所示为聚丙烯酰胺粘结制备的 FR-P 与 FR-P' 浸取前后的 XRD 图。比较图 6 和图 7 可以看出, 对比 SB 粉粘结制备的催化剂, 以聚丙烯酰胺为粘结剂的成型合金焙烧后的晶相结构有很大的不同, 后者的 Al_3Ni_2 晶相峰强度较前者为低, 甚至还出现了较为明显的 AlNi 的晶相峰, 这可能是金属铝的过度氧化造成的。当 Al_3Ni 相全部转化为 Al_3Ni_2 相后, 随着焙烧时间的延长及金属铝氧化的加剧, Al_3Ni_2 相又开始向 $\text{AlNi}(\delta \text{相})$ 转化, 随之又有大量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成, 如式 3 所示。



对于 SB 粉粘结的成型合金, 由于无机物的阻碍作用, 金属铝氧化速度受到限制, 在较短的焙烧时间内 Al_3Ni_2 相发生继续转化的可能性较小。由于 AlNi 合金相不溶于碱溶液, 因此该转化过程是不希望发生的。

另外, 从图 7 还可以看出, 不同焙烧方式对于有机聚合物粘结制备的催化剂晶相结构的影响似乎较大。由低温到高温分三段焙烧成型合金, 生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰的相对强度较低, 而 Al_3Ni_2 相对强度较高。至于成型合金分三段焙烧后, 出现了较弱的 Ni_2O_3 晶相峰, 则可能是由于第三段焙烧温度较高 (1173 K) 造成的。

2.4 固定床 Raney Ni 与负载型镍催化剂基本性质的对比

表 3 所示为两种类型的固定床 Raney Ni 催化剂与负载型镍催化剂的基本性质对比, 由表中数据可知, SB 粉粘结制备的成型合金颗粒焙烧及浸取后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较少, 催化剂金属镍含量较低, 这说明采用 SB 粘结制备固定床 Raney Ni 催化剂可节省合金用量。

此外, 由表 3 中数据还可以看出, SB 粉粘结制备的固定床 Raney Ni 催化剂颗粒强度比有机聚合物粘结制备的催化剂稍差, BET 比表面和孔容等性质则明显优于后者, 但是对于二者来说, 浸取时间过长都会造成催化剂颗粒崩塌。固定床 Raney Ni 催化剂比表面积和孔容小于负载型镍催化剂, 但是催化剂表面生成的大孔比例则明显较多。由于 BET 方法仅分析了催化剂表面的中孔结构, 实际上固定床 Raney Ni 可能具有更多的大孔结构, 如果优化浸取活化条件, 则有望获得比表面积更大、活性更高的固

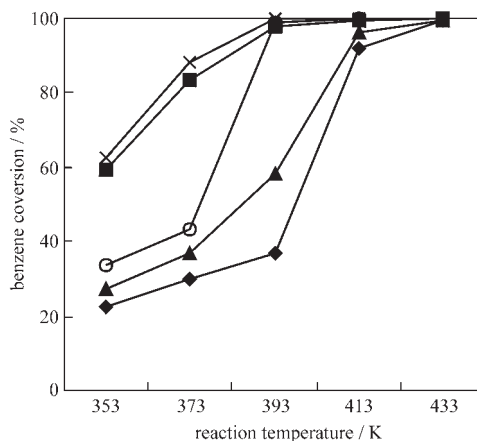


图 8 苯加氢活性对比

Fig.8 Benzene hydrogenation on various nickel catalysts
(x: FR-SB; ■: FR-SB'; ○: FR-P; ▲: FR-P'; ◆: SN)

表 3 催化剂性质对比

Table 3 Properties of the Catalysts

properties	FR-SB calcined / leached	FR-SB' calcined / leached	FR-P calcined / leached	FR-P' calcined / leached	SN
Ni / wt%	30.2 / 38.7	29.3 / 37.3	32.4 / 33.5	32.4 / 34.6	19.6
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / wt%	9.7 / 12.5	10.9 / 14.6	17.6 / 26.8	17.6 / 19.2	—
Particle compressive strength / ($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)	150.7 / 80.6	136.5 / —	184.4 / 82.5	195.3 / —	225.7
BET area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	— / 77.0	— / 60.2	— / 11.7	— / 15.8	211.9
pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	— / 0.17	— / 0.17	— / 0.02	— / 0.04	0.45
pore volume (pore diameter ≥ 10 nm) / %	— / 60.2	— / 61.5	— / 64.5	— / 68.4	35.2
average pore diameter / nm	— / 8.1	— / 11.5	— / 6.97	— / 10.2	8.5

定床 Raney Ni 催化剂,从而更加适用于各种不饱和有机物的加氢反应。

2.5 固定床 Raney Ni 催化剂的苯加氢活性

在相同的加氢条件下,评价了固定床 Raney Ni 和负载型镍催化剂 SN 的苯加氢活性,实验结果如图 8 所示。由图 8 中曲线可以看出,SB 粉粘结制备的固定床 Raney Ni 催化剂活性较高,在反应条件相同的情况下,其加氢活性高于用聚丙烯酰胺粘结制备的催化剂,也高于负载型的镍催化剂。这可能是由于固定床 Raney Ni 催化剂表面上具有更多的有效加氢活性位,体现出 Raney Ni 催化剂具有较高的低温催化活性。

3 结 论

本文对固定床 Raney Ni 制备过程中晶相结构的转化进行了探讨,实验结果表明:

(1) 以 SB 粉粘结镍铝合金粉成型,可以制备出可用于固定床加氢的 Raney Ni 催化剂;

(2) 成型合金焙烧过程中,富铝合金相逐渐转化为贫铝合金相,焙烧温度 1 123~1 133 K 以上时,释放出的金属铝氧化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,可以提高催化剂的机械强度。

(3) SB 粉粘结制备固定床 Raney Ni 催化剂生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 较少,具有适中的机械强度和表面孔结构,苯加氢活性高于有机聚合物粘结制备的同类型催化剂和负载型镍催化剂。

参 考 文 献

- [1] Wu-Cheng Ch., Lawrence J. C., Carmo J. P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1989**,**28**,1764.
- [2] Shimazu K., Tateno Y., Magara M., Okamoto N., Ohshima T., Nagasawa M., Sakamura H. *US Patent* 6,414,201, **2002**, 7,2.
- [3] Breitscheidel B., Walter M., Kratz D., Schulz G., Sauerwald M. *US Patent* 6,207,865, **2001**,3,27.
- [4] JIANG Zhi-Dong(江志东), CHEN Rui-Fang(陈瑞芳), WU Ping-Dong(吴平东) *Riyong Huaxue Gongye(China Surfactant Detergent & Cosmetics)*, **1998**,**6**,6.
- [5] Wu-Cheng Ch., Lundsager C. B., Spotnitz R. M. *US Patent* 4,826,799, **1989**,5,2.
- [6] Breitscheidel B., Diehlmann U., Ruhl T., Weiguny S. *US Patent* 6,121,188, **2000**,9,19.
- [7] Schuetz P., Burmeister R., Despeyroux B., Moesinger H., Krause H., Deller K. *US Patent* 5,536,694, **1996**,7,16.
- [8] Ostgard D., Moebus K., Berweiler M., Bender B., Stein G. *US Patent* 6,489,521, **2002**,12,3.
- [9] Ostgard D., Berweiler M., Roder S. *US Patent* 6,486,366, **2002**,11,26.
- [10]Petró J., Bóta A., László K., Beyer H., Kálmán E., Dódoný I. *Applied Catalysis A: General*, **2000**,**190**,73.
- [11]ZHANG Jing(张 静), HU Guo-Qiang(胡国强), TANG Min(唐 敏) *Huaxue Shijie(Chemical World)*, **1996**,**12**,661.
- [12]Hao L., Zhen S., Da-Li T., Xin-He B., Xu-Hong M., Bao-Ning Z., En-Ze M. *Applied Catalysis A: General*, **2001**,**214**, 69.

Crystal Phase Transformation during Preparation of Novel Fixed-bed Raney Nickel Catalysts

ZHAO Hui-Ji* BAI Rui SHANG Hong-Yan XU Yong-Qiang

ZHAO Rui-Yu YIN Chang-Long LIU Chen-Guang

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, Key Laboratory of Catalysis, CNPC, College of
Chemistry and Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257061)

Novel Fixed-bed Raney nickel catalyst for hydrogenation of unsaturated organic compounds has been prepared by extruding the Ni-Al alloy powder with pseudoboehmite, calcining the extrudates in air at higher temperature and leaching out the aluminum with caustic solution. XRD and TG-DTA analyses were used to characterize the crystal phase transformation during the preparation of such catalyst. The experimental results show that during calcination procedures alloy phases rich in aluminum (such as Al_3Ni -Al or Al_3Ni) will transform to ones poor in aluminum (such as Al_3Ni_2 or AlNi), and that aluminum released will be gradually oxidized to inhibit the oxidation of nickel. Such phase transformation will be accelerated over 1 123~1 133 K, and Al_3Ni phase disappears and transforms to Al_3Ni_2 completely and aluminum is oxidized to certain amount of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ to increase the catalyst compressive strength. The benzene hydrogenation results indicate that the catalysts prepared by this new method possess higher low temperature hydrogenation activity than γ -alumina supported nickel catalyst and the same type of fixed-bed Raney nickel catalyst prepared according to the patent methods.

Keywords: fixed-bed raney nickel crystal phase transformation