

新型固定床 Raney 镍催化剂的制备、表征与活性评价

中 文 摘 要

本论文以 SB 粉为粘结剂, 将 Ni-Al 合金粉末成型, 经高温焙烧、碱液浸取活化, 制备出可应用于不饱和化合物固定床加氢的新型颗粒状 Raney 镍催化剂。实验结果证实了以 SB 粉为粘结剂制备新型固定床 Raney 镍催化剂的技术可行性, 发现该催化剂具有原料易得、易于成型、焙烧生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对较少、具有较高的低温加氢活性等优点。

研究了新型固定床 Raney 镍催化剂的制备工艺(成型合金焙烧条件、粘结剂的添加量、浸取条件)对催化剂性质与加氢活性的影响。实验结果表明制备工艺显著影响催化剂的活性金属表面积和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量, 从而对于催化剂活性产生很大影响。粘结剂 SB 粉加入量以 20%(wt)左右为宜, 成型合金在 860°C 焙烧, 控制焙烧时间使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量为 5~10%(wt), 可以获得适当的机械强度。焙烧后的成型合金以 20%(wt)的 NaOH 溶液在 80~90°C 下浸取 3~4 小时, 可以获得较高的加氢活性。

采用 TG-DTA、XRD (包括原位 XRD) 方法研究了固定床 Raney 镍催化剂制备过程中晶相结构的变化, 实验结果表明, 成型合金焙烧过程中, 合金中富铝合金相(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), 释放出金属铝发生氧化, 同时抑制金属镍的氧化。在高于 850~860°C 时, Al_3Ni 会全部转变为 Al_3Ni_2 , 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。

以 BET、SEM-EDX、XPS、TPD、氢化学吸附和噻吩中毒吸附等方法研究了固定床 Raney 镍催化剂的表面结构及物化性质, 并与粉末 Raney 镍催化剂进行对比。分析结果表明固定床 Raney 镍催化剂具有与粉末 Raney 镍催化剂类似的表面性质, 具有丰富的孔道结构, 表面具有两类吸附氢, 活性金属表面积高于负载型镍催化剂, 这是固定床 Raney 镍催化剂催化活性高的主要原因。此外, 研究还表明新型固定床 Raney 镍催化剂具有立体网状结构, 活化的 Ni-Al 合金由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及氧化铝基粘结剂相联接, 孔道及表面均覆盖有团块状的水合氧化铝结晶。

采用原位漫反射红外光谱法研究了 Raney 镍催化剂表面吸附氢性质, 以及苯

在 Raney 镍催化剂表面的吸附及加氢反应情况。研究结果表明 Raney 镍催化剂表面存在吸附氢，苯在 Raney 镍催化剂表面可能发生单点吸附。研究结果还表明气体氢会与苯在 Raney 镍催化剂表面发生竞争吸附，从而造成部分吸附苯从 Raney 镍表面脱附。

将活化后的固定床 Raney 镍催化剂应用于苯及糠醇加氢反应，研究了适宜的加氢反应条件，进行了催化剂活性稳定性及耐硫性实验。实验结果表明，新型固定床 Raney 镍催化剂具有较好的加氢活性及稳定性，并且具有较好的低温加氢活性，在 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $0.5\sim 1.0\text{MPa}$ 的缓和条件下即可实现苯完全转化，并且可以适应较高的空速；催化剂具有较好的耐硫性能，每毫升催化剂可耐受 $7000\sim 8000\mu\text{g}$ 的硫，既高于参照专利方法制备的以聚丙烯酰胺为粘结剂的固定床 Raney 镍催化剂，也远高于负载镍催化剂。XRD、EDX 等表征结果表明 Raney 镍型催化剂失活的主要原因是硫、氯的吸附中毒和高分散态镍的聚结晶化，因而原料中的杂质含量和较高的催化剂床层温度都可能影响催化剂的使用寿命。

关键词：固定床；Raney 镍；制备工艺；表征；加氢活性

Preparation, Characterization and Activity Evaluation of Fixed-bed Raney Nickel Catalyst

ABSTRACT

A novel activated fixed-bed Raney nickel catalyst for hydrogenation of unsaturated organic compounds was prepared by extruding the Ni-Al alloy powder with SB powder as binding material, calcining the extrudates in air at the higher temperature and leaching out the aluminum with caustic solution. Primary experiment results proved feasibility of the novel preparation technique for the fixed-bed Raney nickel catalyst. The new method had the following advantages relative to the patent method: simple raw materials, easy to be extruded and leached in caustic solution, low α -Al₂O₃ contents, and high hydrogenation activity at low temperature, etc.

The preparation techniques of the novel fixed-bed Raney nickel catalyst were studied in detail including preparation conditions such as the calcination temperature and time, binding material contents, as well as the leaching conditions. The experimental results indicated that the preparation techniques and conditions had remarkable effect on the activity of the catalysts by changing their active surface areas and α -alumina contents. It is found that the novel fixed-bed Raney nickel catalyst, which is prepared by extruding the mixture of the Ni-Al alloy powders and 20 wt% of pseudo boehmite, calcining the extrudates at 860°C for the controlled time in air to reach the resultant α -Al₂O₃ content as high as 5~10 wt%, and leaching with 20 wt% of NaOH solution at 80~90°C for 3~4 hrs, has the higher the anti-crashing strength and the higher hydrogenation activity.

TG-DTA and XRD (including *in-situ* XRD) analyses were used to characterize the crystal phase transformation during the preparation procedure of the fixed-bed Raney nickel catalysts. The experimental results showed that the Ni-Al alloy phases abundant in aluminum such as Al₃Ni-Al or Al₃Ni transformed to ones poor in aluminum such as

Al_3Ni_2 or AlNi , and that the released aluminum would be gradually oxidized to alumina during calcinations procedures. As the result, the oxidation of nickel was inhibited. Such phase transformations would be accelerated at the temperature over $850\sim 860^\circ\text{C}$, and Al_3Ni phase disappears and transforms to Al_3Ni_2 completely, and the released aluminum was oxidized partially to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, leading to the increase in the anti-crashing strength of the catalyst.

Afterwards, the surface structures and physic-chemical properties of the novel fixed-bed Raney nickel catalysts were characterized by BET, SEM-EDX, XPS, TPD, hydrogen chemical adsorption and thiophene adsorption poisoning, etc, and were compared with the conventional powdery Raney nickel catalyst. The results showed that the new catalysts possess abundant meso- and macropore structures. Moreover, as same as the conventional powdery Raney nickel, there were two types of absorbed hydrogen atoms on the surface of the new catalyst. It is also found that the new catalyst has the remarkable higher active metal surface than the supported nickel catalyst, which may be the main reasons of high hydrogenation activity. In addition, the experimental results also displayed that the leached novel fixed-bed Raney nickel catalyst possessed the tri-dimensional reticulate structure, in which the active nickel particles were conjoined with the bridged $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ or alumina-based binding materials, and the pores and surface were covered with the agglomerate hydration alumina particles.

Furthermore, *in-situ* diffuse reflectance FT-IR was adopted for studying the adsorption of hydrogen as well as adsorption and hydrogenation of benzene on the surface of the Raney nickel catalysts. The investigation results indicated that the surface of Raney nickel catalyst existed adsorbed hydrogen, and that benzene molecule probably adsorbed at a single active site of the Raney nickel. The investigation results also indicated that the adsorbed benzene desorbed from the surface of the Raney nickel due to the competitive adsorption with gaseous hydrogen.

The novel fixed-bed Raney nickel catalyst was applied to the hydrogenation of benzene and furfuryl alcohol. Appropriate hydrogenation conditions were investigated as well as activity stability and anti-sulfur poisoning properties. The experimental

results indicated that the new catalyst reveals the higher activity, selectivity and stability under low temperature and pressure for the hydrogenation of benzene. Benzene can be hydrogenated to cyclohexane completely at mild conditions of reaction temperature 80~120°C, hydrogen pressure 0.5~1MPa and space velocity 2.0h⁻¹. In addition, the experimental results also displayed that the anti-sulfur capacity of the new catalyst is 8000μg of sulfur per ml catalyst, which was far better than the same type catalyst binding by polyacrylamide, and the commercial supported nickel catalyst. The main reasons of the Raney type catalysts deactivation include the adsorption poisoning of sulfur and chlorine as well as agglomeration of highly dispersed nickel particles according to XRD and EDX analysis results. Therefore, the impurities contents in feedstock and the higher operation temperature of the catalyst bed would probably affect remarkably on the stability of the catalyst.

Keywords: Fixed-bed; Raney nickel; Preparation technique; Characterization; Hydrogenation activity

独 创 性 声 明

我呈交的学位论文是在导师指导下个人进行的研究工作及取得的
研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文
中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得其它
学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任
何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。特此声明。

声明人（签名）：赵会吉 2005 年 10 月 18 日

关于论文使用授权的说明

本人完全了解石油大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学
校有权保留送交学位论文的复印件，允许学位论文被查阅和借阅；学
校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他
复制手段保存学位论文。特此说明。

说明人（签名）：赵会吉 指导教师（签名）：刘春光 2005 年 10 月 18 日

新型固定床 Raney 镍催化剂的制备、表征与活性评价

创新点摘要

1. 以 SB 粉为粘结剂制备出新型固定床 Raney 镍催化剂, 该制备方法原料易得、价格便宜、易于成型、工艺过程简单, 焙烧生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对较少, 具有较高的苯加氢活性和耐硫中毒能力。以 SB 粉为粘结剂制备新型固定床 Raney 镍催化剂, 至今未见到国内外有相关的报道, 本研究填补了国内新型固定床 Raney 镍催化剂研究领域的空白。(见第 3、5、6 章)

2. 首次采用原位 XRD、TG-DTA 等手段, 全面研究了固定床 Raney 镍催化剂制备过程中镍铝合金相的转化过程, 以及活化后催化剂在高温下金属镍晶粒的聚结情况。研究表明固定床 Raney 镍催化剂的成型合金焙烧过程中, 富铝合金相 ($\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ 和 Al_3Ni) 逐渐转化为贫铝合金相 (Al_3Ni_2 和 AlNi), 当焙烧温度达到 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 时, Al_3Ni 相完全转化为 Al_3Ni_2 相, 释放出的金属铝氧化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 是提高催化剂机械强度的关键性因素。(见第 4、8 章)

3. 系统研究了新型固定床 Raney 镍催化剂的表面性质, 通过活性金属表面积、表面吸附氢的分析表征, 证明固定床 Raney 镍催化剂具有与传统粉末 Raney 镍催化剂相似的性质; 并结合 BET、SEM-EDX、XPS 等分析手段, 推测出固定床 Raney 镍催化剂具有立体网状结构, 活化的镍铝合金由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及氧化铝基粘结剂相联接, 孔道及表面均覆盖有团块状的水合氧化铝结晶。(见第 7 章)

4. 首次采用原位漫反射红外光谱法, 研究了 Raney 镍催化剂的表面吸附氢, 以及苯在 Raney 镍催化剂表面的吸附情况, 证明 Raney 镍催化剂表面存在吸附氢, 气体氢会与苯在 Raney 镍催化剂表面发生竞争吸附, 从而造成部分吸附苯的脱附。(见第 9 章)

第1章 引言

在石油化工生产过程中, 为了获得高品质的石油化工产品, 或者对传统工艺进行改进以降低生产成本, 新型催化剂的开发及应用研究具有极其重要的现实意义。传统 Raney 镍 (又称骨架镍) 自 1925 年发明至今已发展成为石油化工与精细化工广泛应用的一类加氢催化剂, 另外它还是一种过电压较低的电极材料。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, 但是由于传统 Raney 催化剂是一种具有海绵状孔结构固体粉末状催化剂, 仅能应用于浆液床间歇式操作, 易于粉化流失, 需要与产物进行过滤分离, 不易控制停留时间, 从而限制了传统 Raney 催化剂的应用范围。

虽然固定床 Raney 催化剂早已为人所知, 但是关于制备方法的广泛研究, 从二十世纪八十年代才开始逐步展开, 陆续发表了多项研究专利, 而以论文形式报道的文献较少。制备该类型催化剂有多种工艺流程: (1) 将较大的 Raney 合金颗粒在缓和条件下浅度活化, 直接装入固定床反应器使用。为使活化后催化剂颗粒具有较好的机械强度, 可采用激冷法制备合金, 并采用缓和的条件 (如 5%~15%(wt)NaOH、60~85°C) 下进行浅度活化。(2) 采用有机物质 (如高分子聚合物、蜡、油脂等) 粘结 Raney 合金粉成型, 在高于 850°C 温度下焙烧, 有机物燃烧生成孔道结构, 金属铝氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 增加强度, 由于生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的阻碍作用, 需要较为苛刻的浸取条件 (如 20%(wt) NaOH 溶液在 80~90°C 浸取数小时甚至数天)。(3) 采用活性金属 (如 Ni、Co、Cu 等) 细粉末粘结 Raney 合金粉成型, 并在低于 800°C 温度下焙烧, 活性金属熔化生成金属桥联接合金颗粒, 为防止浸取后催化剂颗粒崩塌, 也只能在较为缓和的条件下进行表层活化。大部分专利方法均采用 2、3 类方法制备固定床 Raney 催化剂, 为了同时保证机械强度和催化活性, 需要将催化剂前驱物成型合金在高温下 (一般高于 700°C) 进行焙烧, 然后根据需要进行深度活化或者仅使催化剂表面得到活化。以上方法或者强度较差、活性不高, 或者制备工艺极为繁琐。

在专利技术的基础上, 美、德等国家的少数公司已经有了几个系列和牌号的固定床 Raney 催化剂得到了工业生产, 一般采用有机物或活性金属粘结制备, 多为 Co 型和 Ni 型催化剂, 并可添加 Fe、Cr 等助剂。国内对于该项技术尚属空白, 至今未见相关文献报道。

对于固定床 Raney 催化剂制备过程和物性表征的详细研究论文极少, 所能看到的多为描述制备方法的专利文献。Cheng 等人曾经简要报道了 Ni-Al 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。近二十

年来,现代测试手段的应用促进了对骨架类催化剂物性和制备机理的了解,但是从国外发表的专利内容来看,没有对该类催化剂进行过系统的研究和表征。表征方法仅限于对传统粉末状 Raney 镍催化剂的研究报道,国内外鲜见新型固定床 Raney 镍催化剂表征方法的研究报道。因此有必要对该类催化剂的制备方法、结构特征及应用领域进行深入研究探索。

与传统粉末 Raney 镍催化剂类似,固定床 Raney 镍催化剂可应用于双键、芳香环、腈基、羰基、硝基等几乎所有不饱和化合物的加氢过程。专利技术给出的多为固定床 Raney 镍催化剂在腈类、糖类、硝基类化合物加氢中的应用,如己二腈、硝基苯、葡萄糖等的加氢反应。目前所工业化的或正在开发的固定床 Raney 镍催化剂,主要的应用对象多为精细化学品的加氢过程。专利技术中所强调的也是其在精细化学品,尤其是对于大分子化合物的加氢,可以克服传统 Raney 镍催化剂孔径较小的缺点;并且相对于负载型催化剂而言,具有金属表面积高、加氢活性高、低温活性好等优点。

苯分子具有十分稳定的大 π 键,是较难加氢的芳香烃,苯环在 100°C 以下不会发生断裂反应,苯在 Raney 镍催化剂上的加氢一般在高于 80°C 下进行,研究表明苯在 Raney 镍催化剂上加氢的反应机理与负载型镍催化剂相似。自 50 年代以来,随着石油化工、合成纤维和塑料工业的发展,苯加氢制环己烷的生产工艺纷纷问世。其中以法国石油研究院(IFP)开发的气液两段苯加氢法集气相法与液相法的优点于一身,是最具有竞争力的工业化方法,此法最早采用的苯加氢催化剂即为传统粉末 Raney 镍催化剂。有关苯加氢制环己烷的科研开发主要集中在新催化剂和新工艺的研究上,虽然现在的均相苯加氢催化剂具有高活性等优势,但是由于自身特点所决定了其对加氢原料、氢气及反应条件的要求较高,对杂质含量的要求较为苛刻,因此开发高效的、杂质耐受力较强的固定床气相苯加氢催化剂仍具有一定的工业意义。

由于传统 Raney 镍催化剂具有诸多缺点,开发高活性的新型固定床 Raney 镍催化剂,尤其对于石油化工及精细化工原料的加氢,如苯、己二腈、油脂等的加氢工艺,具有明显的工业现实意义,另外,由于固定床 Raney 镍催化剂具有介孔及大孔结构,因此还可以适用于大分子聚合物的加氢处理。

理想的固定床 Raney 镍催化剂在具有较高机械强度和加氢活性的同时,应尽量降低焙烧过程中 α - Al_2O_3 的生成量,因此合金粉成型技术是开展此项研究工作的关键。需要对粘结剂的类型、加入量、成型合金焙烧温度和浸取活化条件进行系统研究,才可找到适宜的固定床 Raney 镍催化剂制备方法。

以镍系固定床 Raney 催化剂作为研究对象,原料方便易得,并且可以为其它金属系列的固定床 Raney 催化剂(钴系、铜系、铁系等)的研究积累经验。对该

类型催化剂进行研究, 开发新型高效的固定床 Raney 镍催化剂, 还有利于打破外国公司对该领域的技术垄断, 填补国内的技术空白。

本论文工作采用薄水铝石(德国 Condea 公司的 SB 粉)作为 Raney 合金粉的粘结剂, 采用苯加氢反应作为模型反应, 辅助催化剂物性表征, 研究催化剂制备工艺(合金成型方法与条件、焙烧条件、浸取活化条件)对催化剂活性及抗压强度、表面孔结构等使用性能的影响, 筛选出最佳的催化剂制备条件。采用原位 XRD 及 TG-DTA 等分析方法, 研究催化剂制备及使用过程中晶相的转化。通过测定释氢体积和溶解铝量, 研究了成型合金的浸取过程。以原位红外漫反射方法研究了 Raney 镍催化剂表面吸附氢以及对苯的吸附、加氢反应等性能。通过 XPS、SEM-EDX、BET、TPD、噻吩中毒吸附、化学吸附等表征方法, 初步研究了催化剂的表面性质, 并与传统粉末 Raney 镍催化剂进行对比。最后采用最佳方法制备的催化剂, 将其应用于苯及糠醇的加氢反应, 对反应工艺条件进行了详细研究, 并进行了活性稳定性和耐硫性试验。

需要说明的是, 为了简洁起见, 在本论文的行文和表格中采用了一些符号, 用以表示催化剂及其性质或者一些其它的物理量。一般会在论文中给出这些符号的文字说明, 具体也可参考论文后所附的符号说明。本论文中表示物质组成的百分数, 如无特别说明, 一般指物质的质量百分含量。另外, 本论文中对于加氢反应条件的描述, 如无特别说明, 反应温度均指的是反应器中催化剂床层温度, 氢压指的是反应器内部的总压力, 而并非氢气的分压。

第2章 固定床 Raney 催化剂的研究进展

2.1 Raney 镍催化剂的发明与发展

传统 Raney 镍（又称骨架镍）是具有海绵状孔结构的金属镍催化剂，是石油化工与精细化工中广泛应用的一类催化剂。Raney 镍既可用于不饱和烯、炔、芳烃、硝基、氰基、羰基等的催化加氢，也可用于饱和烃的氢解、异构、环化。另外它还是一种过电压较低的电极材料。近二十年来，现代测试手段的应用促进了对其物性及制备机理的了解。目前，对合金相组成、浸取动力学、催化剂物化性质与形态受制备条件影响的规律、氢含量与结合方式等，已有比较一致结论^[1-4]。

1925 年首先由 M. Raney 发明制备 Raney 镍的方法、因此以他的名字命名，通称 Raney 镍催化剂，又称骨架镍催化剂。其制备方法大体可分两步：首先将催化剂活性组分的金属和非活性组分且能被碱浸取的金属熔融制成合金再粉碎成粉末，然后用碱溶液（通常 NaOH）溶去非活性组分金属。所得到的活性组份金属呈 Raney 结构，具有多孔的特性。

Raney 首先于 1925 年制出的是 Ni-Si 合金，1927 年他改用 Ni-Al 合金后活性大大提高。1934 年 Fisher 将此法推广到石油化学，制出三元合金 Ni-Co-Si，滤出 Si 后成为 Ni-Co 骨架催化剂。现在除活性组分可用多元金属外，还发展起非活性组分用二元、三元金属的骨架型催化剂。从 1932 年起 Adkins 陆续提出经典的 W-1 到 W-7 的 Raney 镍催化剂活化方法^[5]，对于 Raney 镍催化剂的研究开始活跃起来，这些活化方法直至今天仍有实用价值。

1939 年 Lipkin 和 Stewart 最早将 Raney 镍用于手性分子修饰的固相催化剂的制备和使用，Izumi、Tai 等在这方面开展了大量的研究工作，从 60 年代到 80 年代的 20 年的时间里，开发出了不对称加氢固相化酒石酸-溴化钠-修饰 Raney 镍（TA-NaBr-MRNi）系列催化剂，该体系对 β -酮酯及一系列前手性酮进行不对称氢化反应的 ee 值一般都大于 80%，最高的可达到 96%。另外由于其价格较低，使得 Ni/TA 成为广泛研究的体系^[6-8]。

60 年代初，法国石油研究院（IFP）开发了液相与固定床加氢联合使用的苯加氢制环己烷工艺，液相加氢采用 Raney 镍作为催化剂，为了解决 Raney 镍催化剂在空气中容易自燃的问题，IFP 开发了一种钝化法，可以得到易于操作、运输的干燥、不自燃的粉末状 Raney 镍催化剂，并且具有与通常 Raney 镍相当的活性和抗硫中毒能力，其牌号为 NiPS2^[9]。

硫中毒能力，其牌号为 NiPS2^[9]。

第2章 固定床 Raney 催化剂的研究进展

2.1 Raney 镍催化剂的发明与发展

传统 Raney 镍（又称骨架镍）是具有海绵状孔结构的金属镍催化剂，是石油化工与精细化工中广泛应用的一类催化剂。Raney 镍既可用于不饱和烯、炔、芳烃、硝基、氰基、羰基等的催化加氢，也可用于饱和烃的氢解、异构、环化。另外它还是一种过电压较低的电极材料。近二十年来，现代测试手段的应用促进了对其物性及制备机理的了解。目前，对合金相组成、浸取动力学、催化剂物化性质与形态受制备条件影响的规律、氢含量与结合方式等，已有比较一致结论^[1-4]。

1925 年首先由 M. Raney 发明制备 Raney 镍的方法、因此以他的名字命名，通称 Raney 镍催化剂，又称骨架镍催化剂。其制备方法大体可分两步：首先将催化剂活性组分的金属和非活性组分且能被碱浸取的金属熔融制成合金再粉碎成粉末，然后用碱溶液（通常 NaOH）溶去非活性组分金属。所得到的活性组份金属呈 Raney 结构，具有多孔的特性。

Raney 首先于 1925 年制出的是 Ni-Si 合金，1927 年他改用 Ni-Al 合金后活性大大提高。1934 年 Fisher 将此法推广到石油化学，制出三元合金 Ni-Co-Si，滤出 Si 后成为 Ni-Co 骨架催化剂。现在除活性组分可用多元金属外，还发展起非活性组分用二元、三元金属的骨架型催化剂。从 1932 年起 Adkins 陆续提出经典的 W-1 到 W-7 的 Raney 镍催化剂活化方法^[5]，对于 Raney 镍催化剂的研究开始活跃起来，这些活化方法直至今天仍有实用价值。

1939 年 Lipkin 和 Stewart 最早将 Raney 镍用于手性分子修饰的固相催化剂的制备和使用，Izumi、Tai 等在这方面开展了大量的研究工作，从 60 年代到 80 年代的 20 年的时间里，开发出了不对称加氢固相化酒石酸-溴化钠-修饰 Raney 镍（TA-NaBr-MRNi）系列催化剂，该体系对 β -酮酯及一系列前手性酮进行不对称氢化反应的 ee 值一般都大于 80%，最高的可达到 96%。另外由于其价格较低，使得 Ni/TA 成为广泛研究的体系^[6-8]。

60 年代初，法国石油研究院（IFP）开发了液相与固定床加氢联合使用的苯加氢制环己烷工艺，液相加氢采用 Raney 镍作为催化剂，为了解决 Raney 镍催化剂在空气中容易自燃的问题，IFP 开发了一种钝化法，可以得到易于操作、运输的干燥、不自燃的粉末状 Raney 镍催化剂，并且具有与通常 Raney 镍相当的活性和抗硫中毒能力，其牌号为 NiPS2^[9]。

该钝化型 Raney 镍催化剂由抚顺石油化工研究院成功进行了国产化, 该催化剂用于苯加氢制环己烷工业装置, 在 2MPa、200°C、空速 13h^{-1} 条件下苯转化率大于 95%, 反应选择性极高, 且耐硫能力优于国外同类产品, 可达 $6000\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上^[10]。

由于传统 Raney 镍催化剂固有的缺点, 如仅能应用于小批量生产、容易粉化流失而失活、反应完毕后需要过滤分离等, 因此从 20 世纪 70 年代起, 人们开始探索能够应用于固定床加氢的 Raney 型催化剂, 从 80 年代末到目前为止, 陆续有多项专利发表。在该项研究方面, 德国、美国、日本等西方发达国家起步较早, 我国研究人员也进行过初步的探索^[11-35]。

固定床 Raney 催化剂在德国、美国已经实现工业化生产, 互联网资料显示, 主要生产厂商包括德国的德固萨 (Degussa AG) 公司、H. C. Starck 公司和美国的格雷斯 (W.R. Grace & Co.) 公司, 德国公司的产品主要以自身开发的专利技术为基础, 以活性金属作为粘结剂, 而格雷斯公司则可能以合金直接成型技术制备固定床 Raney 催化剂。美国的格雷斯公司^[29]、日本的东和化成工业株式会社^[14]和德国德固萨公司^[21]、巴斯德公司^[35]已在中国申请该类型催化剂制备技术的相关专利。

2.2 固定床 Raney 催化剂的研究进展

鉴于传统 Raney 催化剂固有的各种缺点^[11], 人们开始探索能够应用于固定床的颗粒状 Raney 催化剂, 从二十世纪七八十年代开始, 陆续发表了多项研究专利^[12-15, 20-35], 以论文形式报道的文献较少^[11, 16-19]。制备固定床 Raney 催化剂可有多种工艺流程, 目前可能仍未找到最佳的制备工艺。在专利技术的基础上, 美国、德国等少数国家的公司已经有几个系列和牌号的该类型催化剂得到工业生产。

Raney 催化剂用于固定床连续使用有多种方法, 一种方法是采用粗 Raney 合金颗粒, 控制活化条件仅溶除合金颗粒外层的金属铝。另外也可将 Raney 合金粉末添加其它物质成型, 或者将适当金属气相沉积于其它材料上, 再经高温焙烧、碱液浸取活化后使用, 其中后者可以获得形状统一、强度较高、催化剂活性和活性稳定性较好的固定床 Raney 催化剂。

2.2.1 粒状合金制备固定床 Raney 催化剂

最早将 Raney 催化剂用于连续使用的方法, 是采用粗合金颗粒, 即将合金进行粗略粉碎后筛分出较大颗粒, 控制苛性碱浸取条件, 使得合金表层活化后即可供使用。待活性降低后, 再重复进行浸取操作, 如此即可用于连续反应。

Sherwin 等^[12]筛取直径 1.2~10mm 之间的钴铝合金粗颗粒, 采用 1~5%(wt) 的稀 NaOH 溶液, 在 20~40°C 下浸取活化, 通过释氢量控制浸取深度, 一般溶除 20~40% 的金属铝即可得到表层活化的粗颗粒 Raney 钴。制备合金时可添加 0.5~5.0%(wt) 的 Cr 或 Mo 作为助剂, 也可先活化合金, 再通过浸渍法处理催化剂表面

添加助剂。该催化剂用于脂肪族多腈固定床加氢制备脂肪族多胺, 可以获得较高的反应转化率和选择性, 显示出较好的稳定性与长期活性。

Shimazu 等人^[13]报道了急冷合金粗颗粒用于糖类固定床加氢的结果, 镍铝(1:1)熔融之后, 倒入冷水中生成急冷合金, 然后筛取直径 2~4mm 的粗颗粒, 用 5~15%(wt)的 NaOH 溶液在 60~85°C 下浸取一定时间, 使得金属铝的浸取脱除率达到 15~60%。所得催化剂可用于糖类化合物固定床加氢制取相应的糖醇, 其中催化葡萄糖加氢制取山梨醇, 连续运转 30 天后产物纯度仍可达到 99%。但是如果用传统方法制备的 Ni-Al 合金, 所得催化剂反应 5 天之后葡萄糖转化率就会迅速下降。另外实验还发现, 如果用较高碱液浓度、较高浸取温度长时间处理急冷合金, 使金属铝的浸取脱除率达到 70%以上, 所得催化剂反应 10 天之后葡萄糖转化率也出现下降现象, 并且破碎的催化剂颗粒堵塞了装置的管道。Shimazu 等人^[14]将上述内容申请了中国专利。

林志东等也进行过该方法的探索试验^[15], 将原料 Ni-Al-Ti 合金筛分出粒径为 0.4~0.8mm 的固体颗粒, 经 $4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液于 93°C 浸取 3h 之后, 制得的催化剂在金相显微镜下观察, 发现表层活化层厚度约为 100~120 μm , 颗粒经搅拌磨蚀已接近球体。采用滴流床反应器, 考察了催化剂部分润湿条件下催化木糖加氢的反应特征, 探讨了操作条件对加氢结果的影响。

Breitscheidel^[16]将粒径 0.5~10mm 的铜铝合金粗颗粒, 用 5~30%(wt)的碱液在 25~95°C 浸取 10~30h, 活化过程通过释氢量加以控制。得到的固定床 Raney 铜催化剂比表面积 $5\sim 50\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 活性铜表面积 $0.5\sim 7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容 $0.01\sim 0.12\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径 50~300nm, 表观密度 $1.9\sim 2.4\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。该催化剂适合于各种羰基化合物的固定床加氢反应, 具有较好的初活性, 但是作者未考察该催化剂的活性稳定性。

Mellor 等人^[19]将粗颗粒铜铝与铜锌铝合金用 $7.06\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液在 50°C 浸取活化, 通过控制铜锌铝合金浸取时间 (1.0~19.5h), 或者在碱液中加入锌酸钠, 来获得 ZnO 助剂含量不同的 Raney 铜催化剂。催化剂经洗涤、干燥后筛取 0.5~1.18mm 的颗粒, 可在固定床反应器中催化水煤气转化反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$)。实验结果表明, 含有 ZnO 的 Raney 铜催化剂具有较高的低温反应活性, 但是长期使用会出现失活现象, 这可归因于催化剂表面铜晶粒的烧结所致, 试验结果含表明, ZnO 助剂含量增加, 催化剂稳定性会大幅度提高。

上述方法虽然已有工业应用^[11], 但这只是传统 Raney 催化剂应用的延伸, 其催化剂表面结构特征也与传统粉末状 Raney 催化剂相类似。为使催化剂颗粒的机械强度不至于太差, 其活化程度只能控制在较低水平, 由于仅有表面具有催化活性, 催化剂又会很快失活, 需要继续浸取才能活化再生, 这明显不利于工业应用。

2.2.2 以惰性物质粘结制备的固定床 Raney 催化剂

本方法选用可以高温烧结的惰性物质作为合金粉的粘结剂^[20], 该惰性物质能够耐受强酸强碱的腐蚀, 从而使成型颗粒在碱液浸取过程中不至于粉碎。七十年代初, 有人采用熔点较高的玻璃粉料作为合金粉的粘结剂, 经 850°C 以上高温焙烧, 玻璃粉料烧结以提高催化剂的机械稳定性。该方法存在的问题是, 如果玻璃粉料加入比例较低, 浸取时容易造成催化剂颗粒崩塌, 加入比例较高, 则会将合金颗粒包裹其中, 使得活化异常困难; 对于活化好的催化剂, 烧结物也会阻碍反应物和产物的扩散。在此不能采用低熔点的玻璃粉料, 因为熔点若低于 850°C, 对于碱性溶液其化学性质不稳定。

日本人于 1975 年专利报道了一种催化剂制备方法^[20], 将共沉淀法得到的 Ni、Co、Cu 等金属的氧化物与合金粉末混合成型, 合金粉末所占的重量比可高至 30%。然后将成型颗粒逐步升高温度进行水蒸汽处理, 从而生成了可用作粘结剂的 γ -Al₂O₃, 由于 γ -Al₂O₃ 可被 NaOH 溶液溶解, 造成催化剂颗粒的崩塌, 说明该方法也不适合于制备高活性的固定床 Raney 催化剂。

2.2.3 以活性金属与合金制备固定床 Raney 催化剂

本方法以可提供催化活性的 Ni、Fe、Co、Cu 等金属作为合金粉的粘结剂, 在较低的焙烧温度下即可获得较高的机械强度。Schuetz^[20,21]、Haas^[22]、Degelmann^[23]、Ostgard^[24-26]等人先后发表专利, 报道了以活性金属粘结制备固定床 Raney 催化剂的方法与催化剂的应用。

2.2.3.1 表层活化块状固定床 Raney 催化剂

将活性金属、合金粉末与有机助挤剂和造孔剂混合均匀, 加水充分捏合并制成块状, 在 500~700°C 焙烧, 然后用 20%(wt)NaOH 溶液浸取催化剂合金中的铝, 即可得到表层活化的块状固定床 Raney 催化剂, 即所谓的 shell activated tablets catalyst。控制浸取深度, 使得仅有颗粒表面壳层得到活化, 而颗粒内部未活化的内核可作为催化剂载体, 提供机械强度。

Schuetz^[20]等人认为制备该类型催化剂时, 加入活性金属作为粘结剂是必需的, 其加入量一般为合金粉末质量的 5~20%。催化剂成型颗粒经焙烧后, 活性金属颗粒在 Raney 合金颗粒之间生成金属架桥联接, 由此催化剂获得较高的机械强度, 如图 2-1 所示。

如果不加入活性金属粘结剂, 催化剂颗粒在浸取时就可能破碎崩塌, 并且表面活化层抗磨损性能也将变差。此外, 蜡、油脂(硬脂酸镁或硬脂酸铝)、聚合物(碳水化合物如甲基纤维素等)等可用作合金成型时的助挤剂和造孔剂, 加入量一般控制在合金粉末质量的 2.5~5%。

催化剂成型颗粒焙烧之后, 其颗粒强度可达 200~300 N·cm⁻¹, 用 20%(wt)NaOH

溶液浸取金属铝，保持温度 80℃，浸取时间 2.0h，可使表面活化层厚度达到 0.1~1mm，浸取之后颗粒强度反而有所增加，可达到 $300\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。催化剂成型颗粒浸取活化前后的典型特征参数如表 2-1 所示。

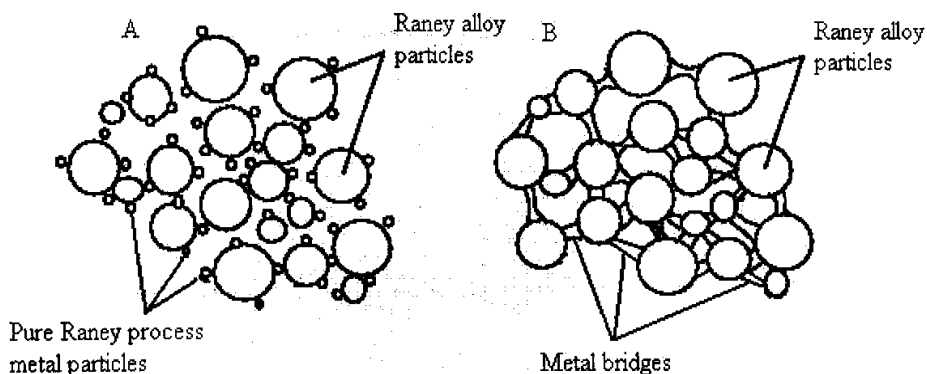


图 2-1 活性金属粘结的固定床 Raney 催化剂成型合金焙烧前后示意图

Fig. 2-1 Alloy extrudates structure patterns of fixed-bed Raney catalyst bonding by pure Raney process metal, A: Initial stage (homogeneous mixture); B: Calcined extrudates (not activated)

本方法的优点是催化剂颗粒强度较高、焙烧温度较低可以防止 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成，生成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可被 NaOH 溶液溶解。该方法不足之处在于，催化剂只是部分具有大孔结构，从而不适于较大分子的加氢反应。催化剂只能浅度活化，否则会降低催化剂机械强度，但是浅度活化又不利于催化剂活性的提高。作为粘结剂加入的活性金属组分，对于整体催化活性的贡献有限，而且会导致催化剂价格的提高，另外，未活化的内核导致催化剂堆密度较大，这些都不利于提高催化剂的价格效率比。

表 2-1 表层活化块状固定床 Raney 催化剂典型特征参数

Table 2-1 Typical ranges of parameters for activated Raney metal fixed-bed catalysts

Parameters	Before activation	After activation
Thickness of activated layer / mm	—	0.05~1
BET surface area / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	<1	1~30
Pore volume / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$ as water absorption capacity	—	0.03~0.06
Hardness / $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	200~300	>300
Catalyst metal / %(wt)	56~62	62~70
Aluminum / %(wt)	38~44	30~38

Schuetz 关于该表层活化块状固定床 Raney 钴型催化剂的制备方法已经申请了中国专利^[21]；Haas 等将该类型催化剂用于异佛尔酮腈的加氢反应制备异佛尔酮二

元胺^[22]；Degelmann 等制备了壳层活化的固定床 Raney 镍和 Raney 铜型催化剂，将之应用于糖类化合物的加氢反应^[23]；Ostgard^[24,25]等人还在制成的固定床 Raney 镍催化剂上负载 0.45~6.0%(wt)的金属铈以提高催化剂活性，将其用于马来酸酐和长碳链酯类化合物的加氢反应。

2.2.3.2 空心球型催化剂

由于表层活化固定床Raney催化剂仅有表面薄层得到活化，催化剂的相对活性较差，并且因其堆密度较大，金属利用率不高。为了克服以上这些缺点，近来又有专利^[26]将该类型催化剂制备成空心球状，这样既可以降低催化剂堆密度，提高催化剂活化程度，又可使其机械强度保持在一定范围。

制备空心球型固定床Raney催化剂时，一般先将Raney合金粉末、有机或者无机粘结剂、助剂等的混合物制成悬浮液，逐步涂渍在由可经加热燃烧除去的物质如泡沫聚苯乙烯塑料制成的小球上；然后经焙烧除去有机质，并使金属烧结以获得稳定的形状；再经碱液浸取活化，即可得到空心球型固定床Raney催化剂。

含有Raney合金的混合物涂渍在聚合物小球上的过程适宜于在流化床中完成，可进行一次涂渍或多次涂渍，两次涂渍之间需要进行干燥处理。涂渍好的泡沫聚合物小球在450~1300℃焙烧，然后用碱液进行活化处理。催化剂可以完全活化，也可部分活化。活化后的空心球型催化剂颗粒直径在1~5mm之间，活化层厚度在0.1~1mm之间，堆密度在0.3~1.3g·mL⁻¹之间，其孔隙度可达80%或更高，并且具有足够的机械强度。

有机粘结剂可采用 0~10%(wt)的聚乙烯醇或者 0~3%(wt)的甘油。为了保证空心球体的机械强度，还应加入各种活性金属粉末做为粘结剂。对于某些金属的 Raney 型催化剂而言，如 Raney 钴，即使不添加活性金属粘结剂，空心球型钴催化剂也可能具有足够的机械强度。

空心球型 Raney 催化剂也可以如一般 Raney 催化剂那样添加其他助剂，助剂含量一般 0~20%(wt)，助剂可以在制备合金时加入，也可活化后添加。催化剂的适用条件范围较宽，可在 0.5~30MPa、30~250℃、空速 0.05~5h⁻¹ 条件下使用。针对不同的加氢处理原料，相应采取适宜的操作条件。

在实施例^[26]中，Ostgard^[26]将Ni-Al合金和纯镍粉末悬浮于2%(wt)聚乙烯醇的水溶液中，将其喷涂在直径2mm的聚苯乙烯小球上，此过程连续进行两次。涂渍完成之后，在500℃焙烧除去聚苯乙烯得到合金空心球，然后加热到800℃，将合金与纯金属颗粒烧结在一起。焙烧后的空心球在20%(wt)NaOH溶液中活化，并添加Mo、Re等作为助剂，可适用于各种羰基化合物的加氢反应，催化剂的比活性有较大幅度提高。

空心球型 Raney 催化剂具有如下优点：(1) 催化剂堆密度较低，可节省催化剂

材料；(2) 催化剂活性高，可以达到较高的反应转化率和较高的产率；(3) 催化剂具有一定的抗压强度，活性稳定性好。但是该类型催化剂制备过程较为繁琐，需要用到流化床进行涂渍操作，并且活化后的空心球颗粒强度还不够高。

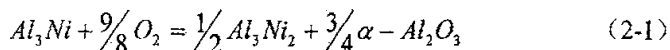
2.2.4 合金直接成型制备固定床 Raney 催化剂

本方法采用合金粉末直接成型，添加有机聚合物作为助挤剂和造孔剂。Cheng^[11,27-29]等人 and Vicari^[30]、Breitscheidel^[31]、Freund^[32]、Sauer^[33]等人先后发表文章和专利，以催化剂金属合金粉末直接成型，制备出了不添加其它无机物质的固定床 Raney 催化剂。Cheng^[29]等人还将该催化剂的制备方法申请了中国专利。

Cheng^[11,27-29]等人报道了合金直接成型制备固定床 Raney 镍催化剂的过程，在 150°C 的温度下，以聚乙烯和矿物油为成型助剂。将 Ni-Al 合金粉成型之后，用环己烷抽提出矿物油，然后干燥得到硬度较高的颗粒。用扫描电镜观察颗粒表面，发现细小的合金颗粒由薄薄的聚乙烯基质联接在一起。

得到成型的合金颗粒之后，不经过焙烧即用 NaOH 溶液直接浸取活化，可以获得聚合物联接的 Raney 催化剂，其表面积可达 $50\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上。但是这种类型的催化剂只能在聚合物的软化温度点以下使用，如用聚乙烯使用温度应低于 90°C。也可先在 900~1200°C 下空气中焙烧除去聚合物，然后用 NaOH 溶液浸取残余未被氧化的金属铝，从而得到活化好的颗粒状催化剂，其表面积 $40\sim 50\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。该方法得到的催化剂不存在使用温度的限制，但是由于加入的矿物油多达 20%(wt)，并且需要将矿物油用环己烷抽提出来。另外，150°C 下成型实际操作起来比较困难，而且会增大过程的能耗。

XRD 分析表明，合金成型颗粒经 900°C 空气中焙烧，物相结构发生明显变化，原始合金中的 Al_3Ni 相减少，而 Al_3Ni_2 相明显增多，并出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相结构，由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不溶于强碱溶液，因此可以作为合金粉的粘结剂，提供催化剂的机械强度。另外，焙烧颗粒的 XRD 谱图并没有出现镍氧化物 (NiO 、 NiAlO_2) 的晶相峰。这表明焙烧过程中发生了如式 2-1 所示的转化反应：



孔分布研究表明，合金成型颗粒中大于 100nm 的孔体积可达 $0.15\sim 0.25\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，约占催化剂总孔容的 50~80%，而最终催化剂的微孔结构 (2~5nm) 是在浸取过程中生成的，图 2-2 给出了该固定床 Raney 催化剂颗粒孔结构的示意图。大孔的存在对于焙烧、浸取活化和催化反应物的扩散都是极为有利的，催化剂活性评价表明，用该方法制得的固定床 Raney 镍催化剂甲苯加氢活性高于粗合金颗粒制备的 Raney 镍催化剂，也好于工业使用的负载型镍催化剂。

此外，研究还表明，在空气中分两段焙烧效果较好，即先在 400~700°C 除去

有机聚合物，然后再在 900°C 短时间焙烧即可。该催化剂的优点是生成了直接用粗合金颗粒所不具备的大孔结构，但是，为了提高催化剂机械强度，需要将成型颗粒在 850°C 以上高温焙烧，除了能耗较高之外，还产生了 1~42%(wt)的惰性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 降低了整个催化剂体系的活性，并且还会或多或少的覆盖住合金颗粒的表面，导致合金活化异常困难。对于活化好的催化剂来说，这些覆盖层还会阻止反应物和产物的扩散，从而进一步降低催化活性。由于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在，会造成废催化剂回收的困难，从而造成环境污染。

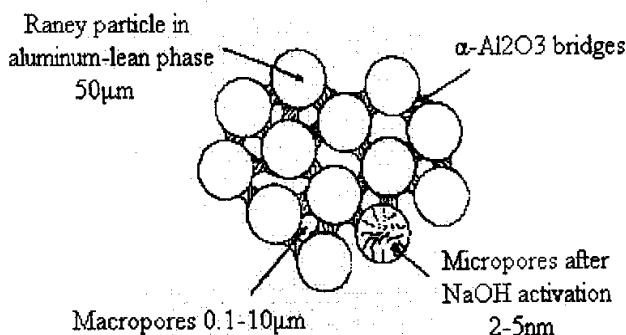


图 2-2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粘结的固定床 Raney 催化剂颗粒孔结构示意图

Fig. 2-2 Schematic representation of the pore structure of α -alumina-bound Raney nickel extrudate

Vicari^[30]等人以摩尔质量为 3000~6000 g·mol⁻¹ 的聚乙烯醇作为造孔剂，以硬脂酸为助挤剂，由于聚乙烯醇的聚合度太低，即摩尔质量太小，使得催化剂生成的大孔较少，从而降低了催化活性。

Breitscheidel^[31]等人报道了固定床 Raney 钴催化剂的制备方法，采用高聚合度的聚乙烯醇 (85000~146000 g·mol⁻¹) 和甲基纤维素作为助挤剂和造孔剂，催化剂表面可具有 80% 的大孔结构，并且声称可将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量降低至 1%(wt) 以下。

此外，该专利罗列出了作者认为可以作为造孔剂的大量化合物，其中包括聚氯乙烯、ABS 树脂、聚酰胺、聚碳酸酯、含氟树脂、聚乙烯醇以及其他多种共聚物，合适的加入量为 4~8%(wt)，助挤剂合适的加入量为 0.1~3%(wt)。

挤条成型时，将挤出条先在 100~200°C 快速初始干燥 2min，然后在 120°C 干燥 12~24h。焙烧采用三段程序升温焙烧法，分别在 400~500°C、700~800°C、900~1000°C 焙烧 1~3h，一般在常压空气氛下焙烧。

该种催化剂可适用于多种不饱和化合物(分子量小于 500)及不饱和聚合物(分子量大于 500)的加氢反应，适用的反应条件为 0.5~4.0MPa、100~220°C、进料空速 0.05~0.7h⁻¹，由此可见该催化剂类型使用范围较宽。

Freund^[32]以乙烯基二聚硬脂酰胺作为粘结剂，制备了固定床 Raney 镍催化剂，将其应用于硝基苯和丙酮的加氢反应中，试验结果表明在相同浸取条件下，其加

氢活性高于采用活性金属粘结制备的表层活化固定床 Raney 镍催化剂。Sauer^[33]以甲醛-丁二醇共聚物作为粘结剂,制备了固定床 Raney 钴催化剂,并将其应用于异佛尔酮肟加氢制备异佛尔酮胺反应中。试验结果表明在相同的焙烧和浸取条件下,该催化剂的堆密度明显低于以金属钴粉末粘结制备的固定床 Raney 催化剂,而催化剂的孔容和活化层厚度则明显较高,加氢活性也略好于采用金属钴粉末粘结制备的表层活化固定床 Raney 镍催化剂。

2.2.5 薄膜型固定床 Raney 催化剂

除了将 Raney 合金粉末成型制备固定床 Raney 催化剂之外,另一种可取的方法是制备将 Raney 合金涂覆到织物上的催化剂。Haake 等人^[34,35]发明了基于 Raney 合金的薄膜型催化剂,催化剂具有极薄的 Raney 合金层,通过减压条件下适当金属的气相沉积制备,普遍适用于所有已知的氢化和脱氢反应,并且极具耐磨性,该制备方法已经申请中国专利^[35]。

现有的 Raney 催化剂对于处理某些高粘度的液体化合物时,常常缺乏足够的耐磨性,表现在极易粉化流失而失活。Haake 等人声称其发明的薄膜型 Raney 催化剂在具有高氢化活性的同时,也具有极高的耐磨性。实验中发现,在载体上生成较薄的 Raney 合金层,可以实现上述提高耐磨性的目的。催化剂一般采用条、薄膜、织物或编织物的形式,Raney 合金则采用减压下电子束气化的方法涂覆。根据所需要的 Raney 合金,可以使用不同的活性金属,但在各种情况下都使用铝,根据需要,还可以添加一种或多种助剂金属。

各种金属在减压下气化并均匀地凝结在载体上,可采用加热、电子束气化、溅射等传统方法或这些方法的结合,一般优选采用电子束气化的方法。由于涂覆的 Raney 合金层非常薄,因此催化剂中含有的总金属量非常低,这样可以节约活性金属的用量,提高催化剂金属利用率和价格效率比。

载体材料最好使用金属,如不锈钢、铁、镍或铜等,一方面由于金属的机械性能较好,另一方面则是它们可在涂覆前进行粗糙化处理。粗糙化可通过表面回火实现,即在含氧气氛中加热,通过这种预处理可控制催化剂的活性。某些无机材料或介电材料也可以用做载体,例如陶瓷、氧化铝、二氧化硅、石棉编织物、碳纤维等。有机塑料也可以使用,所有这些非金属材料都可以类似于金属的方式,以编织物或薄膜的形式使用,另外还可通过齿轮辊压做成波纹或皱折状。

为了能够形成活性 Raney 合金相,涂覆后得到的催化剂条仍然需要在惰性气氛下进行热处理。如果将 Raney 合金直接气相沉积在载体上,也可省去热处理步骤。制备好的薄膜型固定床 Raney 催化剂可通过机械方式转换成任何需要的形状,并且可在较低温度下、使用较低浓度的碱液、在很短的浸取时间内即可较容易地

得到活化。由于其优良的耐磨损性能，该催化剂特别适合粘稠液体的加氢和脱氢反应，特别适用于通过加氢反应改善多羟基醇的比色指数。

Haake 等人制备薄膜型固定床 Raney 催化剂的具体操作方法如下：先将不锈钢筛网在 900℃ 下高温退火处理 3h，使之表面粗造化，冷却后采用电子束气化方法进行双面气化涂覆，涂覆过程在减压下铝和活性金属交替进行，直到总层厚达到 1.2μm。将涂覆好的整体 Raney 薄膜催化剂在氮气中回火处理 3h，制成一定形状并将其焊接固定。将得到的催化剂放入反应管内，用 10%(wt)氢氧化钠溶液浸取活化处理 15min，然后用水将碱液洗涤即可得到薄膜型固定床 Raney 催化剂。

2.2.6 固定床 Raney 催化剂的工业化生产

固定床 Raney 催化剂在德国、美国已经实现工业化生产，互联网资料显示，主要生产厂商包括德国的德固萨（Degussa AG）公司、H. C. Starck 公司和美国的格雷斯（W.R. Grace & Co.）公司，其主要产品如下所示：

（1）德古萨（Degussa AG）公司

以活性金属粘结制备，已经有两代（第一代为块状表层活化催化剂，第二代为空心球状催化剂）和两个系列（MetalystTM alpha-Ni 型和 MetalystTM beta-Co 型）催化剂问世，图 2-3 所示为催化剂的生产流程。德固萨公司已在中国申请第一代催化剂制备技术的专利，并已获授权，专利号 94117063.2，授权号 CN1083736C^[21]。

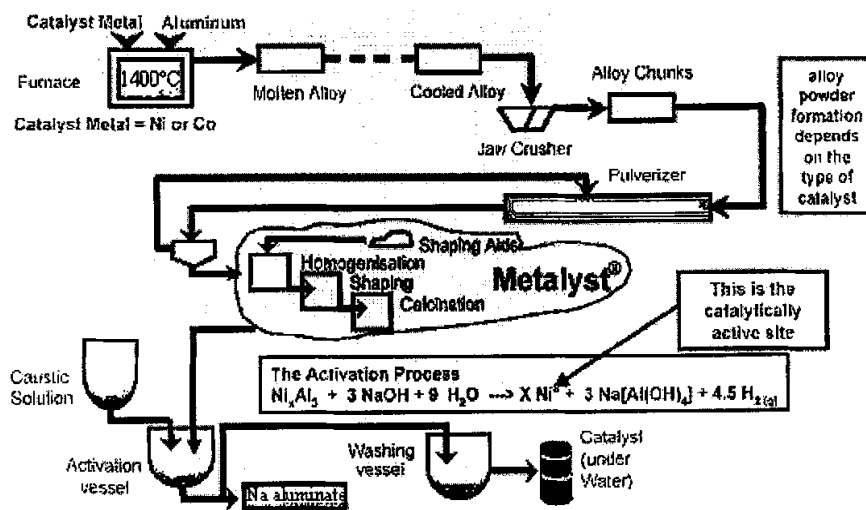


图 2-3 德古萨（Degussa AG）公司固定床 Raney 催化剂生产流程

Fig. 2-3 The production of Degussa AG's fixed-bed Raney activated metal catalysts

（2）H. C. Starck 公司

采用德国专利技术，有两个牌号的 Ni 型催化剂生产。

(3) 格雷斯 (W.R. Grace & Co.) 公司

有两种类型催化剂, 包括不含助剂和加入助剂的共六个牌号的催化剂生产。格雷斯公司也在 1989 年申报中国专利, 申请号 89102269.4, 公开号 CN1037283A^[29]。

德国萨公司的第一代块状表层活化固定床 Raney 催化剂, 外观为 $4\times 4\text{mm}$ 的柱状颗粒, 表层活化深度约可达到 $0.05\sim 1\text{mm}$ 。该催化剂颗粒抗压强度较高, 可达 $300\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上, 但是堆密度较大, 可达 $1.6\sim 2.2\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。图 2-4 给出了该催化剂活化前后截面的对照图, 可以看出活化层相对较薄, 催化剂的价格效率比较低。为改善第一代催化剂的缺点, 第二代催化剂改为空心球状, 催化剂可完全活化, 可以显著降低催化剂堆密度, 约为 $0.7\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 但是催化剂的颗粒强度也同时降低为 $35\sim 90\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。图 2-5 为空心球状固定床 Raney 催化剂的截面图。

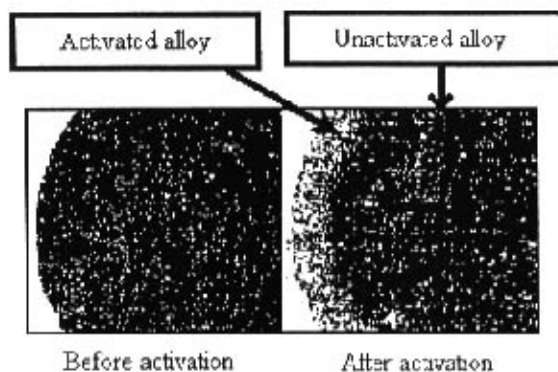


图 2-4 表层活化块状固定床 Raney 催化剂活化前后对照示意图

Fig. 2-4 Superficial activated shell of fixed-bed Raney metal catalysts bonding by pure Raney process metal

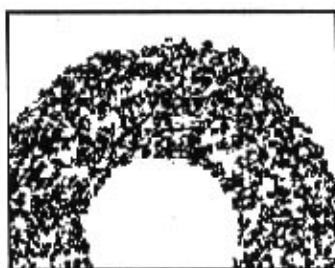


图 2-5 空心球状固定床 Raney 催化剂示意图

Fig. 2-5 Hollow spheres of fixed-bed Raney metal catalysts

2.3 传统 Raney 催化剂的制备与性质表征

2.3.1 原始合金的制备方法

Raney 镍原始合金一般是用冶金熔融法制备的,熔融法制备催化剂通常与熔融温度、熔炼次数、环境气氛、冷却速度、合金组成等有关,熔炼 Ni-Al 合金应尽量避免空气的接触^[36]。常规方法制备的合金中含有“ α -Al-Al₃Ni”共晶,助剂组元的分布亦不甚均匀,因而限制了其活性和选择性的进一步提高^[9,36]。

后来,人们寻求通过非平衡法如机械合金化^[37]、溅射沉积^[38]及激冷法^[39]制备原始合金以提高 Raney 镍催化剂的活性。近来的研究表明,以激冷法制备原始合金得到的 Raney 镍催化剂具有较好的加氢催化活性。原因是采用快速冷却让熔浆在短时间内迅速淬冷,会产生一定内应力可以得到晶粒细小、晶格缺陷较多的晶体,也可防止不同熔点组分的分步结晶,以制得分布尽可能均匀的混合物。近 10 年来研究用激冷法制备原始合金的文献较多^[39-47],国内已有沈阳金属研究所等单位(1993)开始利用快凝 Ni-Al 合金制备 Raney 镍催化剂,并应用于己二腈加氢反应的研究,取得了可喜的成果。

李建强^[48]等利用 X 射线衍射仪(XRD)定量分析了平衡凝固、常规凝固和快速凝固条件下 Ni-Al 合金相组成的变化,研究结果表明:快速凝固条件能够抑制 β -AlNi 相的形成,而 AlNi 相浸取时不溶于碱,这可能是快速凝固合金制备的 Raney 镍催化剂具有较高活性的原因之一。

2.3.2 原始合金的浸取方法

制成合金后,用碱(NaOH 或 Na₂CO₃)溶液除去其中的非活性组分金属,称为浸取(或称沥滤、碱抽出、展开等)。浸取条件不同,催化剂活性可能相差数倍^[49]。研究表明普适的最佳浸取条件是不存在的。

各合金相浸取的难易与其铝含量相关^[2],为 Al₃Ni-Al \geq Al₃Ni>Al₃Ni₂>AlNi(不溶)。浸取条件对 Raney 镍组成与结构影响的研究表明^[50-55],浸取温度及碱浓度越高,浸取时间越长,铝的含量越低,镍的晶胞尺寸越接近于纯镍的 0.35238nm。但同时晶粒长大,孔径、孔容增加,BET 比表面积下降。

70年代J. Petró发明的固相分离浸取法^[56],所得Raney镍含水合氧化铝较多,热稳定性及抗毒性好。其Ni晶粒小,可达到负载型催化剂的分散度,在对羰基和硝基加氢中,活性比传统制法中最活泼的还高数倍。最近,J. Petró又报道了一种新型浸取方法^[57],将Ni-Al合金先在过量的较低碱液浓度下高温浸取,再换用较高碱液浓度溶液,同时降低温度浸取,如此处理,得到一种氧化铝负载的、不发火的Raney型镍催化剂,此方法的优点在于,Ni-Al合金浸取后可以得到合金重量两倍以上活性催化剂,并且具有类似或较高的比活性。

2.3.3 Ni-Al 合金物相结构

Ni-Al 合金中所含金属化合物相 (Intermetallic Phase) 为外观枝状或岛状、尺寸几微米到几十微米的微晶体^[50]。X 射线衍射分析表明, Ni-Al 合金相组成随着合金的原料配比而改变, 一般 Ni-Al 二元合金含四种金属化合物相, Al 含量由高到低分别为: Al-Al₃Ni (共熔体 α 相)、Al₃Ni (β 相)、Al₃Ni₂ (γ 相) 和 AlNi (δ 相)。各相的含量与合金中 Ni/Al 比及熔液冷却方式有关^[50,51], 其中 Al₃Ni₂ 与 Al₃Ni 是生成活性镍的原料相; δ 相隐含于 Al₃Ni₂ 中, 不溶于碱; Al-Al₃Ni 含镍仅 5%(wt), 浸取时主要生成孔结构。

根据 Ni-Al 金属化合物相图可知^[58], 当镍含量高于 50%(wt) 时, δ 相显著增加; 当镍含量低于 40%(wt) 时, 合金以富铝相为主, 合金变韧, 不易破碎, 且单位质量合金得到的催化剂减少。故实际所用的合金组成变化不大, 镍质量比占 40%~50% 左右。Ni-Al 合金所显示的催化性质, 受 Al₃Ni₂ 及 Al₃Ni 含量所支配, Al₃Ni 中的铝在碱中容易溶出, 镍吸附氢不多, 相反 Al₃Ni₂ 在碱中溶出困难, 而镍吸附氢多。氢吸附量的多少表征着 Raney 镍催化剂活性的高低, 所以 Al₃Ni₂ 是最重要的结合形态, 也是主要的活性相^[59]。

2.3.4 Raney 催化剂的性质

现代测试手段的应用促进了对 Raney 镍催化剂物性及制备机理的了解, Raney 镍的表面及体相性质可采用多种表征方法进行分析测定, 表 2-2 中列出了常用的 Raney 镍表征方法^[1]。

由于 Raney 催化剂表面活性很高, 遇空气容易自燃, 因此研究过程中最重要的问题是, 如何将用水或溶剂封存的 Raney 催化剂转移到超高真空的光谱仪器中, 而不使其表面发生任何变化, 以下是几种处理方法^[60]:

(1) 用特制的取样器将 Raney 催化剂直接从水/乙醇封存液面下取出, 迅速转移至测量仪器的真空状态下, 然后用真空泵将液体脱除。

(2) 将 Raney 催化剂样品与封存水或溶剂用液氮冷却至液体凝固点以下, 防止催化剂与空气接触, 然后将该样品置于 SEM (10^{-6} Pa) 或 ESCA (10^{-8} Pa) 仪器的样品室中, 在样品室中冻干。

(3) 将取样器放入充满氮气的手套箱中, 然后在湿润状态下, 借助于特定的 UHV 隔离空气系统, 转移到测量仪器中。

催化剂失活的主要原因, 可以归结为残铝和铝氧化物的影响、镍表面在反应时被反应物 (例如-NO₂) 氧化或沉积 (例如-CN 加氢生成-NH₂), 以及毒物 (硫、磷、砷、铋化合物, 三取代基硅烷、四取代基铝、锡、镓化合物等) 的强吸附等^[62]。对比以上因素, 镍晶粒的长大和 BET 表面积的不断减小, 则成为次要的原因。

表 2-2 Raney 镍的表征方法

Table 2-2 Characterization methods of Raney nickel

Properties	Characterization methods
Apparent configuration	SEM ($\geq 50\text{nm}$) OM ($\geq 1\mu\text{m}$)
Element analysis	X-probe analysis (detection depth $2\sim 5\mu\text{m}$) ESCA (detection depth nm) XPS (detection depth nm)
Adsorption hydrogen	Anode oxidation method, TPD $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ titration Neutron inelastic spectroscopy, Magnetization method
BET surface area, pore diameter distribution, pore volume	N_2 physical adsorption (pore diameter $\geq 2.0\text{ nm}$) Ar physical adsorption (pore diameter $\geq 1.5\text{ nm}$) X-small angle dispersion (pore diameter $0.2\sim 1.5\text{ nm}$) He- N_2 true and false density method
Ni specific surface area	H_2 、CO、thiophene adsorption
Crystal structure and crystal granule size (nm)	XRD, ED TEM

2.3.5 Raney 催化剂对氢的活化

Raney 镍只含表面吸附氢，含量约 $34\text{mL (S.T.P.)} \cdot \text{g}^{-1} \text{Ni}^{[1]}$ 。文献^[52]用 TPD 法测得尽可能除铝和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的催化剂，在部分镍表面被氧化、在碱中贮存 12 个月后，含氢量仍可达到 $28\text{mL (S.T.P.)} \cdot \text{g}^{-1} \text{Ni}$ 。

比氢吸附总量更重要的是氢与镍结合力的强弱。新鲜催化剂含有活泼氢，能用于还原不饱和化合物，其中部分氢可由氢气再生，被认为是可逆的表面吸附氢。文献^[63]发现可逆氢消失后，催化剂仍有活性，而一旦不可逆氢也被消耗，催化剂就部分或全部失活了。

Renouproz^[64]等人用中子非弹性散射谱对 Raney 镍表面氢的结合形态进行研究，发现氢与表面镍原子有“桥式”或“线式”两种结合方式，桥式氢与三（100 或 111 面）至四（110 面）个镍结合，相应于每个镍原子也同时与 3~4 个氢相结合，形成一种较为牢固的四面体结构。除此之外，还有一种与单个镍相结合的线式氢原子，从而氢：镍比大于 1。线式氢很活泼，水对它有稳定作用。线式氢被替代后，催化剂活性也随之消失，因而似乎可认为线式氢吸附位是 Raney 镍的活性中心。

2.3.6 Raney 镍在不饱和化合物加氢工艺中的应用

Raney 镍粒度较小，虽可消除内扩散的影响^[65]。但粒度小在液体中难以沉降，为催化剂制备和反应操作带来困难。另外，若溶剂或反应条件选择不当，均可能

导致 Raney 镍活性有不同程度的损失。这些是传统 Raney 镍的主要劣势所在。

据文献报道, Raney 镍活性与表面积、金属镍表面积、氢和 CO 的化学吸附量等因素均无直接的对应关系^[66]。Raney 镍催化加氢的活性与不饱和键的种类、溶剂和性质、pH 值均有较大的关系^[65,67,68]。一般情况下, 加氢从易到难的次序是: 炔 > 烯 > 芳基 > 羰基 > 硝基 > 腈基^[65]。

苯加氢生产环己烷的工艺路线根据反应条件的不同, 可分为气相法、液相法和气液两段加氢法三大类。常用的催化剂有镍、铂及钨等。加氢过程可在固定床、移动床或液相循环床反应器 (IFP 技术) 中进行。在各种方法中, 如何从反应器中排出大量反应热, 并保证环己烷产品的纯度, 是需要解决的关键性问题。

苯加氢制环己烷的生产工艺中, 以法国石油研究院 (IFP) 开发的气液两段苯加氢法集气相法与液相法的优点于一身, 自从 1963 年投产以来, 逐渐成为最有竞争力的一种工业化方法, 而 IFP 法最早采用的液相苯加氢催化剂即为传统粉末 Raney 镍催化剂^[9,69]。

有关苯加氢制环己烷的科研开发主要集中在新催化剂和新工艺的研究上, 虽然现有的均相苯加氢催化剂具有活性高等优势, 但是由于自身特点所决定了其对加氢原料、氢气及反应条件的要求较高, 对杂质含量的要求较为苛刻, 因此开发高效的、杂质耐受力较强的固定床气相加氢催化剂仍然具有一定的工业意义^[70-75]。

腈类化合物相对而言较难加氢, 对催化剂、溶剂和反应体系酸碱性的要求较高。由于伯胺会继续发生副反应生成仲胺和叔胺, 对提高目标产物选择性不利, 因此反应操作条件的选择非常重要。

林建英^[76]采用硬脂酸加氢生成十八腈, 再将十八腈在乙醇溶剂中, 经 Raney 镍催化, 制得十八胺质量与进口产品一致。张国胜等^[44]则采用快速凝固 Raney 合金, 对十八腈加氢催化性能进行了研究。结果表明, 快凝 Ni-Al 合金在制备伯胺和仲胺两种选择性反应中均显示出较高的活性和选择性。

王元瑞等^[77]采用 Raney 镍催化剂用于聚醚腈加氢制聚醚胺, 研究了活化条件对聚醚腈转化率和聚醚胺收率的影响。在最佳催化剂活化条件下, 聚醚腈的转化率可达 100%, 聚醚胺收率可达 52%, 此活化条件可直接应用于实际生产。

于永为^[78]进行了癸二腈加氢制癸二胺 Raney 镍催化剂的研究, 研究了催化剂制备条件与反应操作条件对加氢反应的影响, 并给出了实际的工业生产工艺。

作者^[79]采用 Raney 镍催化剂, 进行了辛二腈加氢制取辛二胺的研究, 在适当的加氢条件下, 辛二腈转化率可达 100%, 辛二胺收率达 96% 以上。目前该工艺已经得到工业应用。

叶姣等^[80]研究了苯甲腈液相催化加氢反应的反应机理、催化剂的活性和选择性、以及反应工艺条件对加氢反应的影响。沈琴等^[81]采用化学还原法制备了钴、

钼改性的 Raney 镍催化剂,将之用于间苯二甲腈加氢合成间苯二甲胺。吕自红等^[82]在间苯二甲腈加氢制间苯二甲胺的 Raney 镍催化剂中引入铁和铬后,降低了反应温度,明显加快了吸氢速度,间苯二甲胺的摩尔收率超过了 80%。实验结果表明失活催化剂经过简单化学方法再生后,可以恢复该催化剂的初始活性。

羰基化合物醛、酮的催化加氢反应相对较为容易,需要解决的问题是如何提高目的产物的选择性,尤其是对于某些易于缩合,如糖类化合物;或者是分子中其它不饱和官能团易于进一步发生加氢反应的物质,如糠醛加氢制糠醇。

王纪康等^[83]筛选金属铬和铁作为助催化剂加入 Raney 钴或 Raney 镍催化剂,在乙醇溶剂中,氢化还原糠醛制备糠醇。试验结果表明,Raney 镍催化剂催化糠醛加氢的选择性不如 Raney 钴催化剂。

刘百军等^[84]针对 Raney 镍催化糠醛加氢活性和选择性不尽人意的缺点,将 Raney 镍催化剂用杂多酸盐(如磷钼酸铜)改性,然后对糠醛进行液相选择加氢,在很高转化率的情况下,糠醇的选择性非常高。

江志东等^[15]采用大颗粒 Raney 镍催化剂,对滴流床中压加氢生产木糖醇的工艺进行了研究。乔世伟^[85,86]则采用传统粉末状 Raney 镍催化剂,研究了 Raney 镍催化剂的制备方法与活化条件,以及反应温度、压力、接触时间等因素对木糖加氢制取木糖醇转化率的影响。

高永方等^[87]研制了适用于香茅醛在较低压力下选择加氢制备香茅醇的改性 Raney 镍催化剂,香茅醛的转化率达 99.5%以上,选择性达 99.5%以上。

硝基还原成氨基是化工生产、特别是精细化工生产中使用最为广泛而又十分经典的有机化学反应之一。硝基化合物加氢通常是在铂、钯为主的贵金属和以镍为主的普通金属为催化剂作用下的加氢还原,镍、特别是 Raney 镍是工业上常用的硝基加氢催化剂。

周小建等^[88]研究了在 Raney 镍催化下间硝基甲苯还原—烷基化直接制 N-乙基间甲苯胺的工艺,证明该工艺兼有高转化率和高选择性的优点。

费炳新等^[89]以一硝基二甲苯为原料,以 Raney 镍为催化剂,在醇相溶剂中,用液相加氢法制备二甲基苯胺,积累了重要的工艺参数。其中主要的 2,3-二甲基苯胺还进行了批量工业化生产。

孙岩等^[90]采用 Raney 镍催化剂,对邻硝基苯甲醚液相加氢还原制邻氨基苯甲醚工艺进行了研究。试验结果表明,加氢还原工艺在产品质量、收率及经济效益方面都优于传统还原工艺。

2.4 小结

以上综述了固定床 Raney 催化剂和传统粉末 Raney 催化剂的研究现状。总的

来说,现在对 Raney 催化剂的制备过程已有了深入的认识,但仍不能确定催化剂物性与其活性的关系。

Raney 催化剂在化工领域应用十分广泛,可应用于多种有机化合物的加氢反应,主要包括 Raney 镍、Raney 钴、Raney 铜、Raney 铁等,但是也有钨、银的 Raney 催化剂。与之形成合金的金属最常用为金属铝,也可应用锌和硅。

由于传统粉末 Raney 催化剂具有诸多缺点,因此开发高活性的新型固定床 Raney 催化剂具有明显的工业现实意义。另外,由于固定床 Raney 催化剂具有介孔及大孔结构,因此还可以适用于大分子聚合物的加氢处理。理想的固定床 Raney 催化剂在具有较高机械强度和加氢活性的同时,应尽量降低惰性物质粘结剂如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量,同时简化制备工艺过程。目前相关研究内容仍集中在如何开发更高加氢活性的催化剂以及如何提高目的产物的选择性,尤其是对于糖类、腈类等易于发生副反应的反应体系。

与传统粉末 Raney 催化剂相类似,固定床 Raney 催化剂可应用于双键、芳香环、腈基、羰基、硝基等几乎所有不饱和化合物的加氢过程。专利技术给出的多为固定床 Raney 催化剂在腈类、糖类、硝基类化合物加氢反应中的应用,如己二腈、硝基苯、葡萄糖等的加氢反应。目前所工业化的或正在开发的固定床 Raney 催化剂,其主要的对象多为精细化学品的加氢过程。某些专利技术中所强调的也是其在精细化学品,尤其是对于大分子化合物的加氢,可以克服传统粉末 Raney 催化剂孔径较小的缺点。

第3章 固定床 Raney 镍催化剂制备方法的对比研究

Ni-Al 合金粉为无孔细颗粒, 粘结性能较差, 成型较为困难。前人探讨了多种 Raney 合金的粘结成型方法, 归纳起来主要有两类方式简便易行。第一类方式为采用极细的金属粉末作为粘结剂, 如有专利报道采用纯的 Raney 合金活性金属如 Ni、Co、Cu 粉粘结合金粉成型^[20-26], 其优点是成型合金可在低于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成温度 (约 $850\sim 860^\circ\text{C}$) 下焙烧, 催化剂具有相当强度的同时, 催化剂本身不含有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 缺点是只能浅度活化, 因此活性金属利用率和比活性较低; 也有报道采用无机惰性添加物作为粘结剂^[31], 催化剂可以深度活化, 但是一般需要较高的焙烧温度 (高于 850°C), 同时惰性物质不利于催化剂活性的提高。另外一类即采用有机物作为粘结剂^[11,27-33], 此类方式报道较多, 大多采用有机高分子聚合物, 如聚乙烯、聚酰胺、树脂、聚乙烯醇等作为合金粉粘结剂, 此类催化剂需要高温焙烧生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以提高催化剂强度。

根据文献^[11,31]报道, 提高固定床 Raney 催化剂机械强度需要一定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量, 但又不能生成过多, 这就需要筛选粘结剂种类、控制焙烧温度和焙烧时间。根据催化剂前驱物成型难易程度, 选用一定聚合度的聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等有机聚合物以及 SB 粉作为合金粉的成型粘结剂, 以田菁粉作为助挤剂, 参照专利^[31]制备方法, 在相同的焙烧和浸取条件下制备催化剂, 考察了粘结剂种类对合金粉成型、催化剂机械强度、以及对苯、仲辛酮加氢催化活性的影响。实验中发现, 聚乙烯醇较难水溶, 难以使合金粉挤条成型且成型后强度较差, 聚丙烯酰胺虽然较易使合金粉成型, 但是以有机聚合物作为粘结剂, 焙烧过程中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量较大, 从而难以碱液浸取活化。SB 粉表现出了作为粘结剂的可喜前景, 易于挤出成型, 在相同的焙烧条件下, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量明显较小, 并且当加入量占总质量的 20% 时, 相同条件下活化得到的固定床 Raney 镍催化剂具有较高的苯加氢活性。

3.1 实验部分

3.1.1 实验材料、试剂与仪器

实验过程中所使用的主要材料与化学试剂如表 3-1 所示。Ni-Al 合金粉取自大连油脂化纤厂和江苏靖江催化剂总厂, 为工业成品, 以 180 目或 200 目标准筛筛取直径小于 $0.13\sim 0.14\text{mm}$ 的合金粉末制备固定床 Raney 镍催化剂。

实验过程中所用主要仪器设备如表 3-2 所示, 其中主要包括催化剂制备、评价以及分析表征中所采用的仪器。催化剂浸取活化与加氢活性评价高压微反装置均为自行安装。

表 3-1 实验材料与试剂

Table 3-1 Materials and chemicals

药品名称	化学式	规格	厂家	分子量
Ni-Al 合金	Ni-Al	$\Phi < 0.14\text{mm}$	大连油脂化纤厂、靖江催化剂厂	
SB 粉	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		德国 Condea	
聚乙烯醇	$-\text{[CH}_2\text{-CH(OH)]}_n$	$\geq 99.0\%(\text{wt})$	中国医药上海化学试剂公司	≥ 8 万
聚丙烯酰胺	$-\text{[CH}_2\text{-CH(CONH}_2\text{)]}_n$	$\geq 85\%(\text{wt})$	中国医药上海化学试剂公司	≥ 300 万
田菁粉			抚顺石化研究院	
氢氧化钠	NaOH	$\geq 96.0\%(\text{wt})$	天津化学试剂有限公司	40.00
苯	C_6H_6	$\geq 99.5\%(\text{wt})$	天津化学试剂有限公司	78.11
仲辛酮	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	$13\sim 14\%(\text{wt})$	潍坊同业公司	128.30
糠醇	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	$\geq 98\%(\text{wt})$	上海亭新化工试剂厂	98.10

表 3-2 实验仪器

Table 3-2 Experimental instruments

仪器名称	型号	厂家
双螺杆挤条机	F-26 (III)	华南理工大学科技实业总厂
高压加氢微反装置		自行安装
气相色谱	Varian3800	美国 Varian 公司
氮物理吸附仪	ASAP2010	Micromeritics 公司
高压釜	FYX0.1	大连第四仪表厂
TPD-TPR		自行安装
X 射线衍射仪	D/max-III A	日本岛津
原位 XRD 射线衍射仪	X'pert MPD Pro	荷兰帕纳科 (PANalytical) 公司
差热微分天平	WCT-2	北京光学仪器厂
电子扫描显微镜	JSM-5410LV	日本电子 (JEOL) 公司
SEM-EDX	9100	日本电子 (JEOL) 公司
光电子能谱仪	Sigma Probe	英国 ThermoVG Scientific 公司
高频等离子体发射光谱仪	1000IV	日本岛津仪器公司
原位 FT-IR 光谱仪	Nexus 型	美国尼高力 (Thermo Nicolet) 公司
压汞仪	PORE MASTER-60	美国康塔公司
智能颗粒强度试验机	ZQJ-II	大连智能实验机厂

3.1.2 催化剂的制备

(1) 固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1

原料 Ni-Al 合金由大连油脂化纤厂提供, 其元素组成为镍占 40%(wt)、铝占 60%(wt)。参照专利 USP6121188^[31], 以约 8 万分子量的聚乙烯醇为粘结剂, 聚乙烯醇添加量占合金粉质量的 6%。

将聚乙烯醇置于适量水中, 适当加热, 使其充分溶胀均匀, 然后将其与田菁粉、Ni-Al 合金细粉末一起倒入研钵中, 充分捏合, 挤成 2.2mm 的条状。120°C 干燥 16h, 在空气中高温焙烧条件为 450°C 1h、750°C 1h、900°C 2h, 取出冷却后制成 2~3mm 颗粒。碱液浸取条件为 90°C 下 20%(wt)NaOH 溶液 48h (浸取 24h 后更换浸取液), 然后用蒸馏水冲洗至中性, 活化好的催化剂采用水封的方法加以保存, 所得催化剂记为 FR-P1。

(2) 固定床 Raney 镍催化剂 FR-P2

原料 Ni-Al 合金由江苏靖江催化剂总厂提供, 其元素组成为镍占 47.5%(wt)、铝占 52.5%(wt), 参照专利 USP6121188, 以 300 万分子量的聚丙烯酰胺为粘结剂, 聚丙烯酰胺添加量占合金粉质量的 6%, 将 Ni-Al 合金挤成 2.2mm 的条状, 120°C 干燥 16h, 高温焙烧条件为 550°C 3h、700°C 1h、900°C 1h, 碱液浸取条件为 90°C 下 10%(wt)、20%(wt)NaOH 溶液各 24h, 所得催化剂记为 FR-P2。

(3) 新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB

所用 Ni-Al 合金同 (2), 以 SB 粉酸化制备粘结剂, Ni-Al 合金粉与 SB 粉干基质量比为 4: 1, 干燥、焙烧、碱液浸取条件同 (2) 所述。

浸取过程中借鉴传统粉末 Raney 镍催化剂的浸取活化条件, 一般 NaOH 溶液浓度为 20%(wt), NaOH 和 Ni-Al 合金质量比大于 1.2~1.5。对于成型后的合金颗粒, 比重较 Ni-Al 合金有较大降低, 若直接搅拌, 会使催化剂颗粒磨损。实验中用不锈钢丝网制备了一个环形槽, 将催化剂成型合金装入槽中, 浸取时只搅拌 NaOH 溶液。另外, 为了使 NaOH 溶液能够浸没成型合金颗粒, 需要加入过量的 NaOH 溶液。综合考虑催化剂活性评价、性质分析的催化剂用量, 以及浸取容器、碱液用量、搅拌程度等, 控制每次浸取实验的处理量为成型合金 15g 左右, NaOH 溶液 200mL。

(4) 对比负载型镍催化剂 SN、CSN 及粉末 Raney 镍催化剂 PR

SN 为自制的 NiO 负载量 25%(wt)的氧化铝负载镍基催化剂 ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 以 SB 粉条为载体, 浸渍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后 120°C 干燥 3h、500°C 焙烧 4h。

CSN 为工业负载型镍催化剂, ICP 分析其 NiO 负载量约为 18~20%(wt)。

将 Ni-Al 合金粉用 20%(wt)NaOH 溶液在 70°C 下浸取 1.5h, 得到传统粉末状 Raney 镍催化剂 PR。

固定床 Raney 镍催化剂挤条成型时发现,以聚乙烯醇和聚丙烯酰胺为粘结剂挤条较为困难,只有选用孔直径较大的孔板(直径 2.2mm)模具才能顺利挤出,并且挤出条的强度明显较差。而若以国外专利实例推荐的聚乙烯醇作为粘结剂,除聚乙烯醇本身较难溶胀之外,挤条时水的加入量较难控制,加水较少时聚乙烯醇易于干结堵塞孔板,使挤条操作无法进行;加水多则使捏合物较稀,挤出条很容易粘合在一起。而以 SB 粉制作的胶状粘结剂挤条时,即使选用直径 1.6mm 的孔板模具仍可顺利挤出,并且挤出条可与氧化铝条相媲美,表面毛刺较少,强度也较好。可见选用无机粘结剂 SB 粉制备催化剂,合金粉易于成型。

3.1.3 催化剂的加氢活性评价

固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1 活性评价采用 2-辛酮为原料,经色谱分析其质量百分组成为 2-辛酮 13.38%、仲辛醇 85.56%。不锈钢反应器长约 60cm,外径 3.0cm,内径 2.4cm,催化剂装填量 20~40mL,催化剂装入反应器前之前先用无水乙醇置换封存用水,然后再用原料 2-辛酮置换无水乙醇,期间要防止催化剂在空气中迅速氧化。反应条件为氢压 2.0~4.0MPa、反应温度 120~140°C、进料空速为 0.25~0.8h⁻¹,氢气原料体积比为 2000:1。

催化剂 FR-P2 和 FR-SB 活性评价采用苯加氢为模型反应,不锈钢反应器长约 60cm,外径 1.6cm,内径 1.0cm,催化剂装填量 8mL,加氢反应原料为体积比 1:4 的苯、环己烷混合液。固定床 Raney 镍催化剂装好后先在 80°C 通氢气预处理 2h,然后进原料开始反应。反应条件控制为氢气压力 0.5MPa、反应温度 60~160°C、进料空速 2.0h⁻¹、氢苯摩尔比 6:1。

以上活性评价时分别以负载型镍催化剂 SN 和 CSN 作为活性对比剂,反应之前需要先用氢气进行还原,还原条件为在 400~500°C 和氢气流量 6L·h⁻¹ 条件下还原 8h,加氢条件则与固定床 Raney 镍催化剂相类似。

3.1.4 催化剂的物性表征

成型合金与固定床 Raney 镍晶相结构采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪进行检测,表面结构分析在 ASAP2010 (Accelerated Surface Area and Porosimetry) 吸附仪上进行。由于 Raney 镍在空气中容易氧化自燃,因此进行测定时,先将固定床 Raney 镍与工业粉末 Raney 镍样品进行缓慢氧化处理,采用含有 1%氧气的氮气,以 30~50mL·min⁻¹ 的流量将样品在室温下吹扫 4~8h,以除去催化剂表面吸附的溶剂无水乙醇,同时将表面缓慢钝化。

采用原子吸收光谱法或 EDTA 络合滴定法分析成型合金与固定床 Raney 镍催化剂中的镍含量;在 ZQJ-II 型智能颗粒强度实验机上测定催化剂浸取前后的颗粒抗压强度;采用 JSM-5410LV 电子扫描显微镜观察催化剂浸取前后的颗粒表面微观形貌的变化;并将成型合金在 WCT-2 型微机差热天平上模拟马弗炉焙烧条件进行

热处理分析。

3.2 聚乙烯醇粘结制备固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1

3.2.1 固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1 的成型合金焙烧和浸取过程

图 3-1 所示为大连油脂化纤厂提供的 Ni-Al 合金粉末、FR-P1 催化剂的成型合金焙烧后的 XRD 谱图, 由图可见该 Ni-Al 合金粉主要含有 Al_3Ni 和 Al_3Ni_2 晶相结构峰, 此外, 还在 $2\theta = 38.5^\circ$ 出现了金属铝相的晶相峰, 说明该 Ni-Al 合金是采用传统方法制备的。

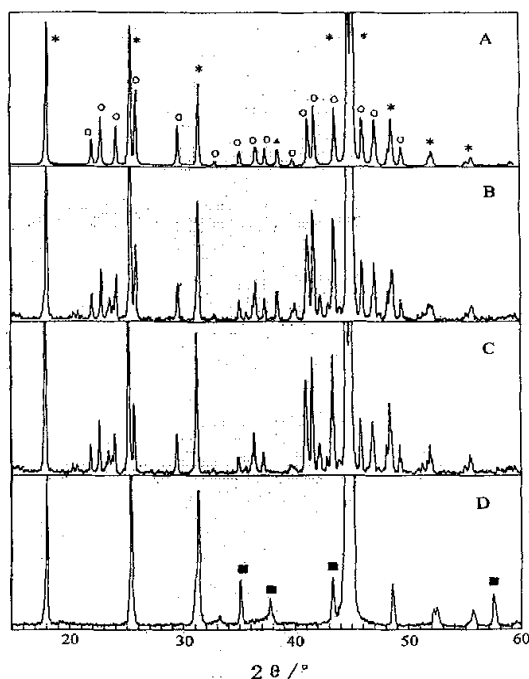
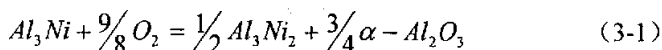


图 3-1 Ni-Al 合金粉末及聚乙烯醇粘结制备的成型合金分别经 450°C 焙烧 1h、 750°C 焙烧 1h、 900°C 焙烧 2h 后的 XRD 谱图

Fig. 3-1 XRD patterns of Ni-Al alloy powder and alloy extrudates bonding by polyvinyl alcohol calcined at 450°C for 1h, 750°C for 1h, 900°C for 2h. A: Ni-Al alloy; B: Ni-Al alloy extrudates calcined at 450°C for 1h; C: B calcined in succession at 750°C for 1h; D: C calcined in succession at 900°C for 2h. (*— Al_3Ni_2 ; o— Al_3Ni ; ▲—Al; ■— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

成型合金经 450°C 和 750°C 焙烧之后, 合金晶相结构基本未发生变化, 也没有出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相峰, 只是金属铝的晶相峰经 750°C 焙烧之后消失了。但当 900°C 焙烧后, 成型合金的晶相结构发生了明显变化, 绝大部分 Al_3Ni 晶相峰减小或消失, 并出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相结构峰。Cheng 等人^[11]认为成型合金颗粒在焙烧

过程中, Al_3Ni 相会与空气中氧气作用生成 Al_3Ni_2 相和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 如式 3-1 所示。



从图 3-1 中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 Al_3Ni_2 晶相峰的相对强度可知, 成型合金颗粒焙烧后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量较多, 这与专利报道^[31]结果有一定的出入, 也可能是专利所采用的合金为钴铝合金的缘故。少量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有助于活化后固定床 Raney 镍催化剂强度的提高, 但又不至于使催化活性降低过多。由于 Al_3Ni_2 是生成活性镍的原料相, 因此可以预知该成型合金颗粒活化后应该具有与传统 Raney 镍相似的活性。另外, 从焙烧后颗粒的 XRD 谱图可以看出, 在空气中高温焙烧, 控制一定的焙烧时间, 并不会生成镍的氧化物和镍铝尖晶石结构, 这可能是金属铝氧化的替代保护作用造成的。

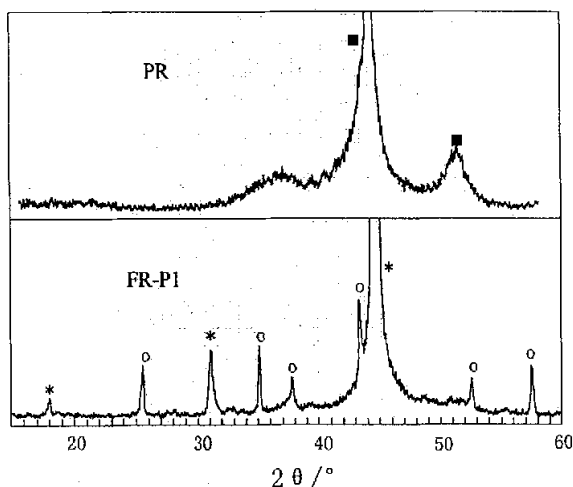


图 3-2 粉末 Raney 镍 (PR) 及浸取后固定床 Raney 镍 (FR-P1) 的 XRD 谱图

Fig. 3-2 XRD patterns of powdery Raney nickel and fixed-bed Raney nickel catalysts

(■—Ni; *— Al_3Ni_2 ; o— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

图 3-2 所示为成型合金颗粒浸取活化后制得的固定床 Raney 镍 FR-P1 与粉末状 Raney 镍催化剂 PR 的 XRD 图。由图中晶相结构峰可以看出, 大连油脂化纤厂的商品粉末 Raney 镍已经浸取完全, 各种合金相全部消失, 其 XRD 谱图中仅有弥散的镍晶相峰; 成型合金颗粒经浸取活化后, Al_3Ni_2 晶相峰强度减小, 相对而言 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰变得更明显, 但是 Al_3Ni_2 晶相峰并未完全消失, 说明催化剂并未浸取完全。由于金属镍晶相峰与部分 Al_3Ni_2 的晶相峰重合, 因此不能排除活化后的 FR-P1 催化剂中也有镍晶相生成的可能。

3.2.2 成型合金焙烧、浸取过程中化学组成的变化

图 3-3 所示为成型合金模拟马弗炉焙烧条件进行的热重分析 TG 曲线图,从图中重量变化曲线可以看出,焙烧温度升至 450°C 之前,成型合金快速失重,对应有机成型助剂的分解、氧化燃烧,此后直到温度接近 900°C 均一直缓慢失重,总失重量低于有机助剂的添加量,这有可能是有机物质的燃烧失重和金属铝的氧化增重共同作用的结果。当温度升至 900°C 并恒温之后,由于此时有机物已经燃烧完全,金属铝开始快速氧化,因此成型合金开始快速增重。

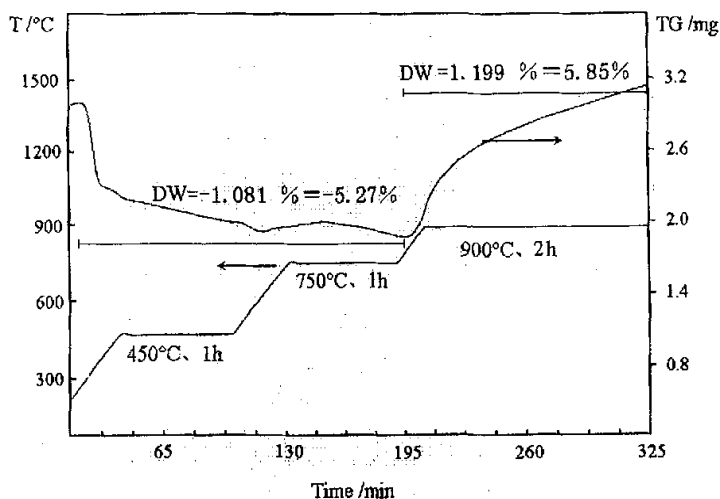


图 3-3 FR-P1 催化剂的成型合金热重分析 TG 曲线图

Fig3-3. TG curve of alloy extrudates of FR-P1

通过表 3-1 中数值可以看出 FR-P1 催化剂制备过程中镍百分含量的变化情况,分别为通过原子吸收分析与热重分析计算得到的。另外,表 3-1 中还列出了由镍含量变化推导出的焙烧后成型合金中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量,以及浸取过程中金属铝的浸出率,表中 Cal.表示焙烧后的成型合金(后同)。由表中数据可以看出,由原子吸收(AAS)和热重(TG)方法得到的结果能够较好的吻合。成型合金焙烧过程中生成了 15.8%(wt)的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,金属铝的浸取率仅有 39.1%,说明还有较多铝未浸取出来,这从催化剂 FR-P1 的 XRD 谱图(图 3-2)也可以得到说明。

表 3-1 FR-P1 催化剂制备过程中镍含量的变化

Table 3-1 Nickel contents during preparation of FP-P1

Method	Ni (Alloy)/%	Ni (Cal.) /%	Ni (FR-P1) /%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Cal.) /%	Leached Al /%
AAS	46.0	42.3	50.6	15.8	39.1
TG	46.0	42.0	—	17.2	—

3.2.3 固定床 Raney 镍 FR-P1 与粉末 Raney 镍催化剂表面结构对比

表 3-2 所示为固定床 Raney 镍 FR-P1、粉末 Raney 镍 PR 与负载型镍催化剂 SN 比表面与孔结构的对比数据,表中以 SA 表示比表面积, PV 表示孔容, D 表示平均孔直径, χ 表示孔径大于 10nm 的孔的孔容占总孔容的百分比(后同)。由表中数据可以看出,固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1 的 BET 比表面和孔容较小,远小于粉末状的 Raney 镍和负载型镍催化剂,有可能是因为浸取不充分,浸取生成的微孔结构较少造成的。另外,由于固定床 Raney 镍 FR-P1 制备过程中添加了聚乙烯醇作为成型助剂,因此催化剂表面生成的大孔明显较多,平均孔径较大。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 镍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、活性更高的固定床 Raney 镍催化剂,从而更加适用于各种不饱和有机物的加氢反应。

表 3-2 固定床 Raney 镍、粉末 Raney 镍与负载型镍催化剂的表面结构

Table 3-2 Surface structures of nickel catalysts

Catalysts	SA /m ² ·g ⁻¹	PV /cm ³ ·g ⁻¹	D /nm	χ /% (D>10nm)
FR-P1	19.3	0.025	5.2	40.3
PR	73.1	0.059	3.6	12.1
SN	118	0.25	8.3	—

3.2.4 固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1 的仲辛酮加氢活性

在相同的氢压 2.0MPa、反应温度 120℃ 与氢油比 200:1 (V/V) 条件下,在高压微反上评价了固定床 Raney 镍 FR-P1 和负载型镍催化剂 SN 的 2-辛酮加氢活性,实验结果如表 3-3 所示,表中以 LHSV 表示进料空速, X 表示反应物的转化率, W 表示产物收率(后同)。

表 3-3 固定床 Raney 镍 FR-P1 和负载型镍催化剂 SN 的 2-辛酮加氢活性对比

Table 3-3 2-Octanone hydrogenation conversion of FR-P1 and SN

Catalyst	LHSV /h ⁻¹	$X(2\text{-octanone})$ / % (wt)	$W(2\text{-Octanol})$ / % (wt)	$W(2\text{-octanone})$ / % (wt)
FR-P1	0.40	98.3	98.8	0.22
	0.60	98.0	98.7	0.26
	0.80	97.8	98.5	0.30
SN	0.25	99.1	98.9	0.12
	0.50	98.3	98.8	0.24

由表 3-3 中数据可以看出,固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1 的 2-辛酮加氢活性高于负载型镍催化剂 SN,在其它反应条件相同的情况下,可以适用于更高的进料空速。虽然负载型镍催化剂的比表面积远高于固定床 Raney 镍催化剂(表 3-1),但是固定床 Raney 镍 FR-P1 在较高的空速条件下仍可获得较好的 2-辛酮加氢效果。

空速高达 0.8h^{-1} 时, 2-辛酮转化率可接近 98%, 产物中仲辛醇含量可达到 98.5%。可推测固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1 表面上具有更多的有效加氢活性位, 体现出 Raney 催化剂具有较高的低温催化活性。

虽然负载型镍催化剂 SN 也具有较高的 2-辛酮加氢转化率, 但是考虑到催化剂表面结构, 则可看出其比活性远低于固定床 Raney 镍催化剂 FR-P1, 如果继续优化固定床 Raney 镍催化剂的制备方法, 将更能体现出其催化活性方面的优势所在。

3.3 SB 粉粘结制备固定床 Raney 镍催化剂

3.3.1 催化剂苯加氢活性对比

采用苯加氢反应作为模型反应, 对 FR-P2、FR-SB、SN 三种催化剂的加氢活性进行对比。催化剂装填量 8mL, 反应原料为体积比 1: 4 的苯: 环己烷混合液, 进料空速为 2.0h^{-1} , 氢苯摩尔比 6: 1, 氢压 0.5MPa, 考察温度变化 ($60\sim 160^\circ\text{C}$) 对三种催化剂加氢活性的影响, 所得实验结果如图 3-4 所示。

实验中发现, 苯加氢反应在镍催化剂作用下, 加氢选择性极高, 基本没有副反应发生。因此本论文中对于催化剂苯加氢活性的评价结果, 只以苯加氢转化率作为评价指标, 而未列出苯加氢选择性及环己烷收率等数据。

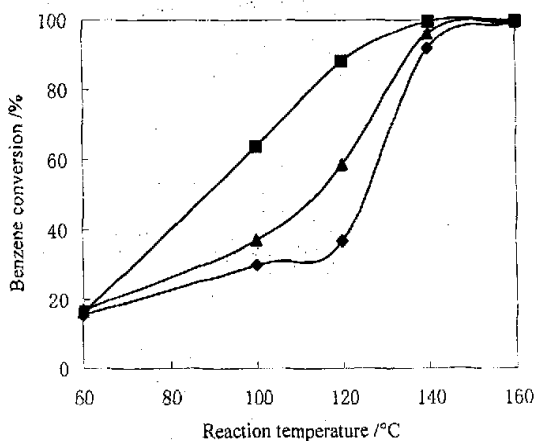


图 3-4 反应温度对 SN、FR-SB、FR-P2 催化苯加氢活性的影响

Fig. 3-4 Effect of reactive temperature on benzene hydrogenation conversion of SN, FR-SB and FR-P2 (♦ SN; ■ FR-SB; ▲ FR-P2)

由图 3-4 可见, 在低温下 (60°C) FR-SB、FR-P2、SN 的苯加氢活性均较低, 加氢转化率仅有不足 20%, 在高温下 (160°C) 苯加氢转化率均可接近或达到 100%。但在 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 之间, 可明显看出 SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍 FR-SB 高于用聚丙烯酰胺制备的固定床 Raney 镍 FR-P2, 更高于负载镍催化剂 SN。在 120°C

时, FR-SB 苯转化率比 SN 高 50%左右, 比 FR-P2 高近 20%。

3.3.2 固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 与 FR-P2 的 XRD 分析

Ni-Al 合金粉末、成型合金焙烧前后的 XRD 谱图如图 3-5 所示, 由图 3-5 可以看出, 购自靖江催化剂厂的 Ni-Al 合金粉主要含有 Al_3Ni 和 Al_3Ni_2 晶相结构峰, 它们是生成活性镍的原料相。此外, Ni-Al 合金中亦含有金属铝相 $2\theta = 38.5^\circ$ 的晶相峰, 并且金属镍相的晶相峰的相对强度还要高于大连油脂化纤厂的 Ni-Al 合金, 说明该 Ni-Al 合金也是采用传统方法制备的。成型合金经 550°C 、 700°C 、 900°C 三段焙烧后, 晶相结构也发生了明显变化, 与 FR-P1 类似, 绝大部分 Al_3Ni 晶相峰减小或消失, Al_3Ni_2 晶相峰增强, 同时出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰。

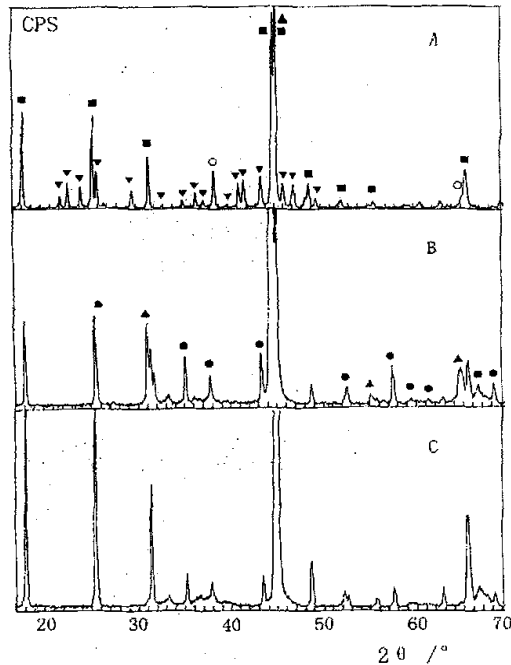


图3-5 成型合金焙烧前后的XRD谱图

Fig 3-5. XRD patterns of original Ni-Al and calcined alloy extrudates

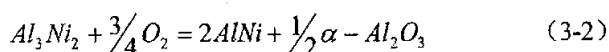
(A: Ni-Al alloy; B: Extrudates bonding by SB powder; C: Extrudates bonding by polyacrylamide;

■ Al_3Ni_2 ; ▼ Al_3Ni ; ○ Al; ▲ AlNi; • $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

对比 FR-SB 和 FR-P2 的焙烧后成型合金的 XRD 谱图 (分别对应图 3-5 中 C 和 B) 可以看出, 以 SB 粉粘结的成型合金焙烧后, 其 Al_3Ni_2 晶相峰的相对强度高于以聚丙烯酰胺粘结制备的成型合金, 而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰的相对强度则较低, 说明在相同的焙烧条件下, SB 粉粘结成型合金可以减少惰性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成, 这无疑将有利于以后的碱液浸取活化和催化活性的提高, 而且适量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对于保持活

化后固定床 Raney 镍催化剂的强度具有积极意义。由实验结果可知, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量的多少取决于不同的合金成型方法和不同的焙烧条件, 因此在成型方式确定后, 焙烧条件的选择将是最终催化剂强度和活性的决定性因素。

此外, FR-P2 的成型合金焙烧后的 XRD 谱图中还出现了较明显的 AlNi 晶相峰, 而在相同的焙烧条件下, FR-SB 的成型合金则基本无 AlNi 晶相生成。AlNi 相有可能是 Al_3Ni_2 中的金属铝进一步氧化生成的, 如式 3-2 所示。由于 AlNi 不溶于碱液中, 是无法生成活性相的无效合金相, 因此以后的实验条件考察过程中, 应尽量避免 AlNi 的生成。



从焙烧后成型合金的 XRD 谱图还可以推测, Ni-Al 合金在空气中高温焙烧, 在一定的焙烧时间内, 金属铝首先氧化生成氧化铝, 从而可以避免镍氧化为氧化物和镍铝尖晶石结构, 但是如果焙烧温度过高、时间过长, 一旦金属铝完全氧化后, 失去保护的金属镍将不可避免的发生继续氧化, 则成型合金将失去活化成为催化剂的能力。由此也可看出, 焙烧条件的选择对于固定床 Raney 镍催化剂来说将是非常关键的。

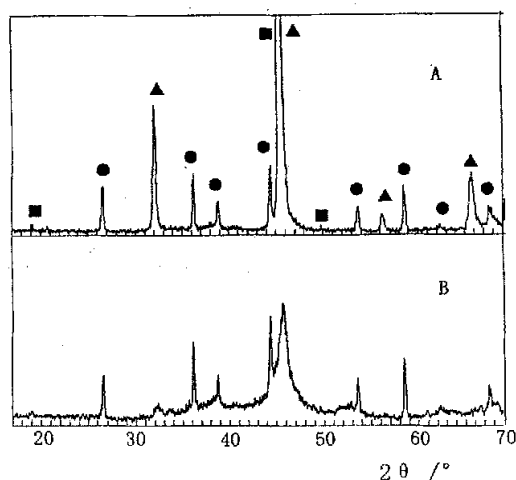


图3-6 固定床Raney镍催化剂FR-SB、FR-P2浸取活化后的XRD谱图

Fig. 3-6 XRD patterns of fixed-bed Raney nickel catalysts FR-SB and FR-P2

(A: FR-P2; B: FR-SB; ■ Al_3Ni_2 ; ▲ AlNi; ● $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

图 3-6 所示为成型合金浸取活化后制得的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 与 FR-P2 的 XRD 图。由图中晶相结构峰可以看出, 两种成型合金颗粒经浸取活化后, Al_3Ni_2 晶相峰的强度减小, 相对而言 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰变得更为明显, 但是 Al_3Ni_2 晶相峰并未完全消失。但是两者也有不同, 比较而言 FR-SB 催化剂浸取程度可能较

深, Al_3Ni_2 晶相峰近乎消失, 并且 $2\theta = 45^\circ$ 附近的峰强度降低较明显。虽然由于该处金属镍的 $\text{Ni}(111)$ 晶相峰与 Al_3Ni_2 的晶相峰重合, 但是该处晶相峰更接近于细小金属镍晶粒的 $\text{Ni}(111)$ 的弥散峰。反观 FR-P2 的相应晶相峰未出现宽化现象, 并且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰相对强度较高, AlNi 晶相峰相比图 3-5 未发生变化。这说明大量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在使 FR-P2 催化剂更难浸取活化, 并且证明了 AlNi 相不溶于碱液, 是无效合金相。

表 3-4 所示为成型合金浸取前后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的变化, 表中以 Cal. 表示焙烧后的成型合金, Cat. 表示浸取后的催化剂 (后同)。由表中数据可以看出, 以 SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量较少, 即使考虑到加入的无机粘结剂 SB 粉, 计算得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量也仅为 11.1% 左右, 结果仍小于以有机聚丙烯酰胺粘结制备的催化剂 FR-P2。这有可能是 SB 粉覆盖了部分合金相表面, 避免合金相在焙烧过程中接触空气, 从而使得金属铝氧化程度降低造成的。

表 3-4 成型合金浸取前后 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量的变化Table 3-4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ contents of calcined extrudates and corresponding catalysts

Catalysts	FR-SB		FR-P2	
	Cal.	Cat.	Cal.	Cat.
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 / \%(wt)$	8.9	14.6	16.1	19.2

3.3.3 固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 与 FR-P2 的 BET 分析

如表 3-5 中数据所示, 以 SB 粉粘结剂制备的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的 BET 比表面和孔容小于负载型镍催化剂 SN, 但是却大于有机聚合物聚丙烯酰胺粘结制备的同类型催化剂 FR-P2。

表 3-5 固定床 Raney 镍 FR-SB 与 FR-P2 的表面性质

Table 3-5 Surface properties of FR-SB and FR-P2

Catalyst	$\text{SA} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{PV} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D / nm	$\chi / \%(D > 10 \text{nm})$
FR-SB	60.2	0.17	11.5	61.5
FR-P2	15.8	0.04	10.2	68.4
SN	211.9	0.45	8.5	35.2

另外可以看出, 固定床 Raney 镍催化剂表面生成的大孔明显较多, 平均孔径较大。FR-SB 催化剂的比表面积达到 $60.2 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容可达 $0.17 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径 11.5nm, 可以满足工业催化剂的使用要求。比较而言 FR-P2 催化剂的比表面积仅有 $15.8 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容仅有 $0.04 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 虽然具有高于负载型镍催化剂的加氢活性, 但是在工业应用中可能不利于处理量的提高。

3.3.4 固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 与 FR-P2 的组成和抗压强度

表 3-6 所示为固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB、FR-P2 浸取前后化学组成与抗

压强度的变化数据。由表 3-6 中数据可知, SB 粉粘结制备的催化剂 FR-SB 浸取前后的化学组成变化较大, 说明其前体成型合金易于浸取, 在相同浸取条件下, 浸取程度比聚丙烯酰胺粘结制备的 FR-P2 要高, 成型合金中溶出的金属铝也较多, 这可能是其催化活性较高的原因所在。

另外可以看出, FR-P2 前体合金抗压强度高于 FR-SB, 这可能是其成型合金焙烧过程中生成了较多 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的缘故。浸取后二者抗压强度均已测不出, 这可能是过长的浸取时间造成的, 在以后的研究中, 需要注意控制浸取时间, 使最终制备的固定床 Raney 镍催化剂具有一定的抗压强度。

表 3-6 中催化剂总镍含量是由 EDTA 络合滴定法测定的, 在测定过程中, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子在碱性条件下会形成氢氧化物干扰测定, 一般用酒石酸掩蔽 Al^{3+} 、 Fe^{3+} , 但当 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 含量较大时, 会与酒石酸形成黄色络合物, 影响终点观察。本实验用 5%(wt) 的焦磷酸钠溶液代替酒石酸, 焦磷酸钠可与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等形成无色可溶性络合物, 对 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 有较好的掩蔽作用。

此外, 滴定实验中用氯化铵和一定量的氢氧化钠代替氨水调节样品溶液的 pH 值, 两者发生反应产生氢氧化铵, 进而分解成氨和水, 形成缓冲溶液 $\text{NH}_4^+\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 使溶液的 pH 值保持在 10~11 之间。

本实验用紫脲酸胺作指示剂, 指示剂用量大时, 试液的黄色加深, 滴定时终点变化略有拖长, 造成结果偏高, 用量以 0.1~0.2g 为宜, 本实验用量为 0.15g 左右。

由于 EDTA 与 Ni^{2+} 反应速度较慢, 原测定时须在水浴恒温 70~80℃ 下滴定, 才能获得敏锐终点, 且恒温过程加速氨气逸出, 实验表明, 在实验条件下, 只要适当放慢滴定速度, 室温下就可获得敏锐终点。

表 3-6 FR-SB 与 FR-P2 浸取前后组成和抗压强度的变化

Table 3-6 Compositions and compressive strength of calcined alloy extrudates and corresponding catalysts for FR-SB and FR-P2

	FR-SB		FR-P2	
	Cal.	Cat.	Cal.	Cat.
Nickel / %(wt)	29.33	37.33	32.39	34.63
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / %(wt)	8.9	14.6	16.1	19.2
CS / $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	136.5	—	195.3	—

还要说明的是, 表 3-6 中催化剂抗压强度测不出可能是由于智能颗粒强度试验机的工作原理造成的, 而并非是不具有一定机械强度。在测量过程中, 强度试验机不断增加对所测样品颗粒的压力, 当施加的压力到达颗粒所能承受的最大值时, 催化剂颗粒发生碎裂, 仪器就是通过感应颗粒碎裂时压力的变化来测量颗粒强度

的。当所测样品颗粒的强度较小时，颗粒不会发生突然间的碎裂，而是被逐渐压碎，仪器感应不出压力的突变，也就不能给出颗粒的强度的测定值了。如果催化剂颗粒比较潮湿，也会发生上述情况，导致无法测出强度，所以测强度时催化剂颗粒一定要先进行干燥。

3.3.5 固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 与 FR-P2 的微观形貌

由图 3-7 可以看出，焙烧前 (FR-SB-A、FR-P2-A)，以 SB 粉为粘结剂制备的成型合金表面较为致密，表面观测不到 Ni-Al 合金的颗粒，只发现有 $2\mu\text{m}$ 左右的裂缝，可能是 SB 粉粘结剂将合金颗粒包裹起来的缘故。而以聚丙烯酰胺粘结制备的成型合金表面较为疏松，可以明显看出 Ni-Al 合金的细小颗粒，且颗粒直径多为 $10\mu\text{m}$ 大小。经高温焙烧后 (FR-SB-B、FR-P2-B)，两种成型合金表面的白色物质明显增多，可能是焙烧生成的氧化铝增多造成的。另外，FR-P2 前体合金表面合金颗粒焙烧后明显聚结变大。

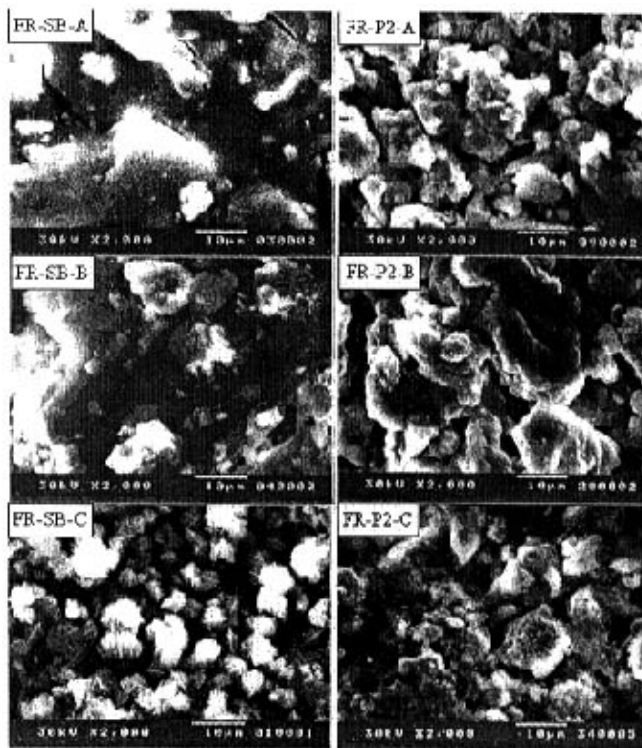


图 3-7 固定床 Raney 镍催化剂及成型合金表面 SEM 照片

Fig. 3-7 Surfaces of the dried, calcined alloy extrudates and corresponding fixed-bed Raney nickel catalyst (SEM) (FR-SB-A, FR-P2-A: before calcination; FR-SB-B, FR-P2-B: After calcination; FR-SB-C, FR-P2-C: After leaching)

从浸取后的 SEM 照片 (FR-SB-C、FR-P2-C) 中可以看出, 催化剂表面发生了明显的变化。由于浸取程度较深, 催化剂表面出现了浸取后的细小合金颗粒, 且 FR-P2 的粒度较大; 小颗粒的表面附有细小的白色针状和团块状结晶, 根据文献^[59]报道, 这些针状结晶有可能是水合氧化铝的结晶。

3.4 小结

通过选用 SB 粉, 及有机聚合物聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等粘结 Ni-Al 合金制备固定床 Raney 镍催化剂, 对成型合金焙烧及浸取后催化剂物性的分析, 以及催化剂加氢活性评价, 所得试验结果表明:

(1) 以 SB 粉为粘结剂制备固定床 Raney 镍催化剂, 方法简便, 易于挤条成型, 成型合金焙烧过程中生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对较少, 易于浸取活化, 并易于获得较高的催化剂比表面积和较高的加氢活性。

(2) 以聚乙烯醇为粘结剂, 合金粉较难成型; 虽然以聚丙烯酰胺也易于制得固定床 Raney 镍催化剂, 但是采用有机聚合物为粘结剂, 在相同焙烧条件下, 生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量较多, 使得催化剂难于浸取活化, 且活化后的催化剂比表面积和孔容较小, 催化活性相对不高。

(3) 为保证成型合金焙烧时不被过度氧化, 需要控制合适的焙烧温度和时间, 在适当的焙烧条件内, Ni-Al 合金中的金属铝的替代氧化作用, 可保护活性金属镍不被空气氧化。

(4) 在足够高的浸取温度下, 活化催化剂不需要太长的浸取时间, 否则可能造成催化剂强度较差。

(5) 所制备的固定床 Raney 镍催化剂在一定反应温度范围内, 其加氢活性均高于负载型镍催化剂, 且可适用于较高的进料空速。

鉴于以 SB 粉粘结制备固定床 Raney 镍催化剂的以上优点: 原料易得、易于成型、易于浸取活化, 催化剂加氢活性高等, 因此本论文选用 SB 粉作为 Ni-Al 合金粉的粘结剂, 制备新型固定床 Raney 镍催化剂。

第4章 固定床 Raney 镍制备过程中晶相结构的转化

固定床 Raney 催化剂的制备技术已有多项研究专利发表^[12-14,16,20-35],除了较大 Raney 合金颗粒浅度活化直接使用的方法之外^[12-14],大部分专利方法均需要经过合金粉成型、高温焙烧增加强度、碱液浸取等程序制备。可见合金粉的成型技术和焙烧条件的选择是固定床 Raney 催化剂制备技术的关键及特色所在。Cheng 等人曾经简要报道了 Ni-Al 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^[11],但是关于催化剂制备过程中晶相结构的变化尚未见详细报道。本章针对固定床 Raney 镍催化剂的制备过程,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。

实验结果表明,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 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 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,但是较高的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量,又不利于成型合金的浸取活化,从而不利于催化剂加氢活性的提高。以 SB 粉为粘结剂时,相同条件下焙烧生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量明显较低,易于活化,相同浸取条件下可以获得较高的加氢活性。

4.1 实验部分

4.1.1 新型固定床 Raney 镍催化剂

制备固定床 Raney 镍催化剂的原料 Ni-Al 合金购自江苏靖江催化剂总厂,其元素组成为 Ni 47.5%(wt)、Al 52.5%(wt),颗粒直径小于 0.14mm。合金粉与无机粘结剂 SB 粉干基质量比为 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 1.6mm 的条状, 120°C 干燥 16h,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 90°C ,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 860°C 焙烧 2h,浸取时间 4h,所得催化剂记为 FR-SB;若将成型合金条在 450°C 、 750°C 、 900°C 分三段分别焙烧 1h,浸取时间为 48h,所得催化剂记为 FR-SB'。

4.1.2 对比催化剂

将 Ni-Al 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 Ni-Al 合金粉和 2%(wt)田菁粉倒入研钵中,充分捏合,挤成 2.2mm 的条状,其它制备条件同 4.1.1 所述。若成型合金在 860°C 焙烧 2h、 90°C 碱液浸取 4h,所得催化剂记为 FR-P;若将成型合金条分三段各焙烧 1h, 90°C

碱液浸取 48h, 所得催化剂记为 FR-P'。

上述 Ni-Al 合金粉在 70°C 浸取 90min, 得到粉末状 Raney 镍催化剂记为 PR。

制备负载型镍催化剂 ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 以上述 SB 粉条为载体, 浸渍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后 120°C 干燥 3h、500°C 焙烧 4h, 所得催化剂记为 SN, 其中 NiO 担载量为 25%(wt)。

此外, 将 SB 粉条在 900°C 焙烧 2h 备用。

4.1.3 催化剂的物性表征

由于 Raney 镍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 镍样品在 50°C 抽空处理 5h, 以除去催化剂表面吸附氢, 使其失去自燃能力^[57,60]。

4.1.3.1 XRD 分析

成型合金与固定床 Raney 镍晶相结构的一般分析, 采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪进行, CuK α 靶, 管压 35kV, 管流 40mA, 扫描速度 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 量程 $4\times 10^3\text{CPS}$ 。原始合金中的金属铝晶相含量, 以及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。

4.1.3.2 其它分析方法

催化剂镍含量采用改进的 EDTA 络合滴定法进行测定^[91], 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%(wt)的焦磷酸钠溶液作为金属杂离子的掩蔽剂, 5%(wt)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 120°C 干燥 2h, 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 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

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 100°C 和 400°C 抽真空预处理, 然后在液氮温区 (-196°C) 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。

4.1.4 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 50cm, 外径 1.6cm, 内径 1.0cm, 催化剂装填量 8mL, 床层高度为 12cm, 原料为体积比 1: 4 的苯、环己烷混合液。评价固定床 Raney 镍催化剂之前先在 80°C 通氢气预处理 2h;

负载型镍催化剂则需要先用氢气还原,还原条件为 500°C 、氢气流量 $6\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、时间 8h 。苯加氢反应条件为氢压 0.5MPa 、反应温度 $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、进料空速 2.0h^{-1} 、氢苯摩尔比 $6:1$ 。

4.2 焙烧温度对成型合金晶相结构转化的影响

4.2.1 XRD 分析

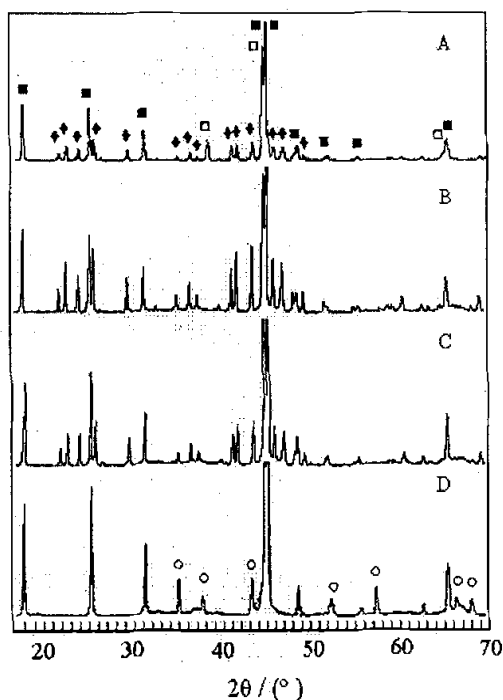


图 4-1 Ni-Al 合金和 SB 粉粘结的成型合金在不同温度下焙烧 2h 后的 XRD 谱图

Fig. 4-1 XRD patterns of Ni-Al alloy and alloy extrudates bonding by SB powder calcined at different temperature for 2h A: Ni-Al alloy; B, C, D: alloy extrudates calcined at 600°C , 800°C and 860°C respectively. ■ Al_3Ni_2 ; ◆ Al_3Ni ; □ Al; ○ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 4-1 所示为 Ni-Al 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 4-1 可以看出, Ni-Al 合金主要含有 Al_3Ni (β 相) 和 Al_3Ni_2 (γ 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, 所得焙烧物晶相结构发生明显变化。其中成型合金在 600°C 焙烧 2h 后, 金属铝相消失, 随之 Al_3Ni 晶相峰强度提高, 可能是 Al_3Ni -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 860°C 时, Al_3Ni 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。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成有利于保持活化后固定床 Raney 镍催化剂的强度, 但是生成量过多又会因为覆盖合金颗

粒,影响碱液浸取活化,从而影响催化剂的最终活性^[31]。由于 Al_3Ni_2 是生成活性镍的原料相,因此可知该成型合金颗粒活化后具有与传统 Raney 镍相似的活性。与第三章实验结果类似,成型合金 860°C 焙烧 2h 后的 XRD 谱图中也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 Ni-Al 合金,一定时间之内不会发生金属镍的氧化,这是金属铝的替代氧化作用造成的。

Ni-Al 合金中可能存在三种主要晶相结构 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 AlNi ,除了个别晶相峰发生重合现象外,其主要晶面的衍射峰均易于区分,因此可以比较容易的判断 Ni-Al 合金焙烧过程中晶相结构的转化。三种合金相发生重合的衍射峰位置主要有: Al_3Ni 的(022)晶面和(301)晶面、 Al_3Ni_2 的(102)晶面和(110)晶面、 AlNi 的(110)晶面等的衍射峰均在 $2\theta = 45.0^\circ$ 左右; Al_3Ni_2 的(101)晶面和 AlNi 的(100)晶面的衍射峰均在 $2\theta = 31.1^\circ$ 左右。

金属镍与铝、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 NiAlO_2 主要晶面的衍射峰基本无重合现象,并且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 NiAlO_2 与三种合金相的衍射峰也无明显的重合现象,因此焙烧过程中如果生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 NiAlO_2 ,应该能够比较容易的区分开来。但是,金属镍的(111)晶面与 Al_3Ni_2 的(110)晶面、 AlNi 的(110)晶面的衍射峰均在 $2\theta = 44.5^\circ$ 左右,因此催化剂活化后可能不易区分金属镍晶相的生成。

表 4-1 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 4-1 Effects of calcination temperature on compressive strength, resultant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ content and relative peaks strength of calcined alloy extrudates and corresponding catalysts

T / $^\circ\text{C}$	CS / $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / % (wt)	$\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ /	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(116)$ /
	Cal. / Cat.	Cal. / Cat.	$\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$	$\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$
0	—	0/0	0.264	0
600	58.3/0	0/0	0.616	0
700	61.4/0	0/0	0.515	0
800	84.5/0	0/0	0.455	0
860	155.7/105.2	13.7/15.1	0	0.186
900	200.4/139.0	18.0/19.2	0	0.278

Note: $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ / $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(116)$ / $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$: diffraction peak area ratio of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(104)$ and $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ respectively.

表 4-1 中列出了 Ni-Al 合金及 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧后的相关晶相衍射峰相对强度变化的数据,所选取的衍射峰 $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(116)$,均无与其它晶相衍射峰重合现象,表中以 CS 表示抗压强度(后同)。从表 4-1 中数据可以明显看出,焙烧过程中 $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 与 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 衍射峰的相对强度先增加后减少,直至 860°C 左右 Al_3Ni 相消失以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相出现的过程。表 4-1 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 860°C 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 860°C 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 860°C 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, SB 粉主要成分为薄水铝石, 也称一水软铝石^[92]。薄水铝石随焙烧温度的升高, 其晶体形态会逐渐发生变化, 在 1200°C 以上才会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。图 4-2 所示为 SB 粉条 900°C 焙烧 2h 后的 XRD 谱图, 从图中可以看出, SB 粉在成型合金焙烧条件下, 只会生成 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 因此可以基本确定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并非来自粘结剂 SB 粉, 并且可以说明 SB 粉的主要成分确实是薄水铝石^[92]。

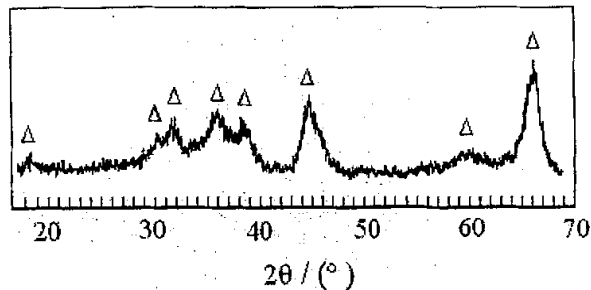


图 4-2 SB 粉条 900°C 焙烧 2h 后的 XRD 谱图

Fig. 4-2 XRD patterns of extrudates from SB powder calcined at 900°C for 2h (Δ : $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$)

4.2.2 TG-DTA分析

图4-3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, Ni-Al合金在 500°C 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 500°C 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 500°C 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 860°C 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Ni-Al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4-3中DTA曲线可以看出, Ni-Al合金与两种成型合金均在 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 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放热峰的趋势。

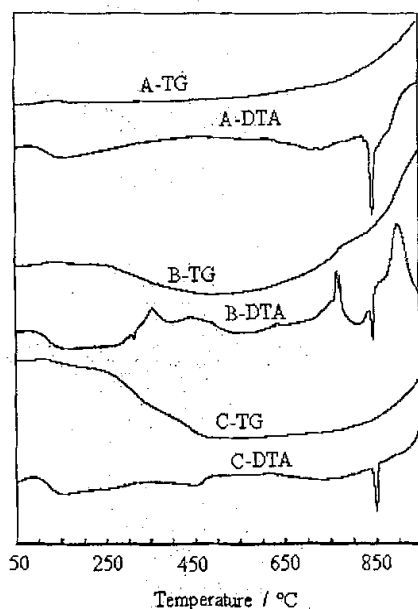
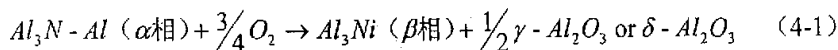


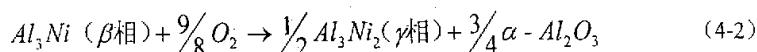
图 4-3 Ni-Al 合金粉与聚丙烯酰胺、SB 粉粘结的成型合金在空气中焙烧的 TG-DTA 分析曲线

Fig. 4-3 TG-DTA analysis curves for calcination procedures in air of Ni-Al powder and alloy extrudates bonding by polyacrylamide and SB powder. A: NiAl powder, B: alloy extrudates bonding by polyacrylamide, C: alloy extrudates bonding by SB powder

综合 XRD 和 TG-DTA 分析结果, 说明 Ni-Al 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 600°C), α 相逐渐转化为 β 相, 导致 Al_3Ni 相的增加和释放出的少量金属铝氧化, 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 4-1 所示。



当焙烧温度继续升高, 在 $850\sim 860^{\circ}\text{C}$ 以前, 少量的 β 相逐渐转化为 γ 相, 导致 Al_3Ni_2 相的增加, 同时释放出少量金属铝发生氧化, 使得 Ni-Al 合金继续增重, 但此时生成的氧化铝仍然是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或者 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 而没有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成。根据 Ni-Al 合金相图 (如图 4-4 所示), 在 854°C 时, β 相会发生包晶反应转化为 γ 相^[46,59]。在此温度下 β 相完全转化为 γ 相, 从而导致 Al_3Ni 相消失、 Al_3Ni_2 相明显增加, 并同时释放出大量的金属铝发生氧化。与 Cheng 等人^[11]的研究结果相类似, 这时金属铝氧化生成的是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 如式 4-2 所示。



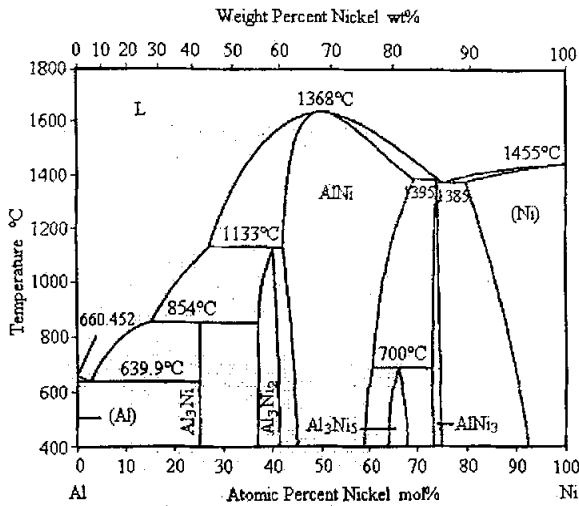


图 4-4 Ni-Al 合金相图

Fig. 4-4 Phase diagram of Ni-Al alloy

4.3 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 4-5 所示，SB 粉粘结制备的成型合金在 860°C 焙烧 1h 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 2h 后， Al_3Ni 晶相才完全消失，说明至少需要在 860°C 下焙烧 2h 以上，才能完成上述晶相转化。

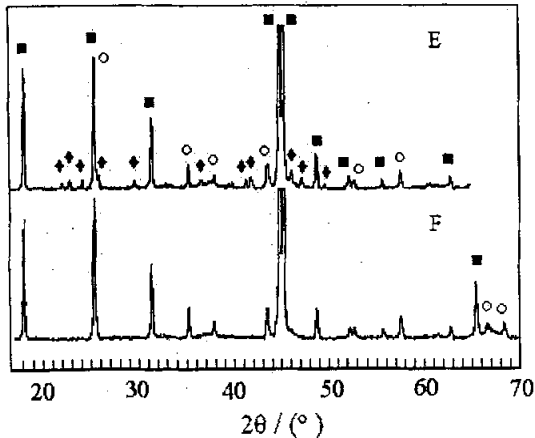


图 4-5 SB 粉粘结的成型合金 860°C 焙烧 1h 和 2h 的 XRD 谱图

Fig. 4-5 XRD patterns of alloy extrudates bonding by SB powder calcined at 860°C for 1h and 2h

E: calcined for 1h; F: calcined for 2h. ■ Al_3Ni_2 ; ♦ Al_3Ni ; ○ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

表 4-2 给出了 860°C 焙烧 1-4h 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 4-2 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。

表 4-2 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 4-2 Effects of calcination time on compressive strength, resultant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ contents and relative peaks strength of calcined alloy extrudates and corresponding catalysts

t/h	CS / $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ by XRD / % (wt)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(116) /$
	Cal. / Cat.	Cal. / Cat.	$\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$
1	114.9/68.1	11.9/12.8	0.190
2	155.7/105.2	13.7/15.1	0.186
3	197.4/141.1	15.2/18.7	0.218
4	260.4/175.4	15.5/19.3	0.246

Note: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(116) / \text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$: diffraction peak area ratio of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(104)$ and $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$.

4.4 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 4-6 给出了传统粉末 Raney 镍催化剂 PR 的 XRD 谱图, 从图中可以看出, Ni-Al 合金在 70°C 浸取 90min 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。

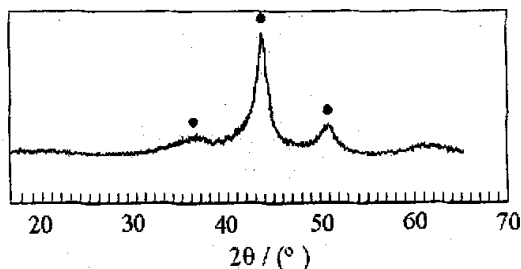


图 4-6 粉末状 Raney 镍催化剂 PR 的 XRD 谱图

Fig. 4-6 XRD patterns of powdery Raney nickel catalyst PR (• Ni)

图 4-7 和图 4-8 分别给出了 SB 粉和聚丙烯酰胺粘结的固定床 Raney 镍催化剂浸取前后的 XRD 谱图, 其中 FR-SB 和 FR-P 催化剂的成型合金在 860°C 焙烧 2h, 而 FR-SB' 和 FR-P' 催化剂则是参照专利方法 US6,121,188 中的成型合金焙烧方法,

在 450°C、750°C、900°C 分三段分别焙烧 1h。从图中可以看出，催化剂浸取过程中晶相结构均发生了不同程度的变化。

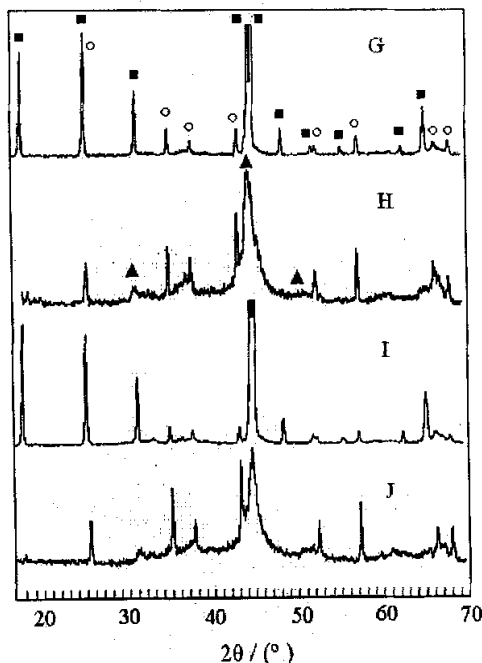
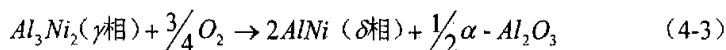


图 4-7 SB 粉粘结的成型合金焙烧后与浸取后催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4-7 XRD patterns of calcined alloy extrudates bonding by 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 ; ○ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

从图 4-7 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 48h，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 4-8 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 4-7 和图 4-8 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 晶相峰强度远较前者为低，而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰则较高，后者甚至还出现了较为明显的 AlNi 的晶相峰，这可能是由于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 AlNi (δ 相) 转化，随之又有大量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成，如式 4-3 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。

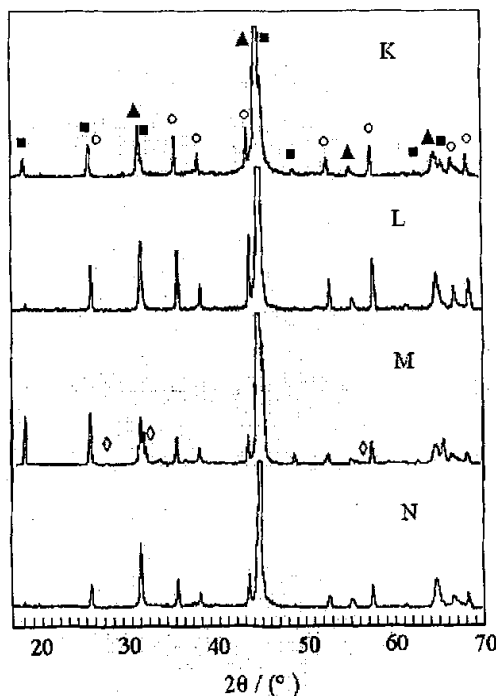


图 4-8 聚丙烯酰胺粘结的成型合金焙烧后与浸取后催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4-8 XRD patterns of calcined alloy extrudates bonding 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 ; ▲ $AlNi$; ○ $\alpha-Al_2O_3$

另外, 从图 4-8 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 $\alpha-Al_2O_3$ 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 ($900^\circ C$) 造成的。

4.5 固定床 Raney 镍催化剂性质对比

表 4-3 所示为两种类型的固定床 Raney 镍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 粘结制备的成型合金颗粒焙烧及浸取后的 $\alpha-Al_2O_3$ 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 镍催化剂可节省合金用量。

表 4-3 催化剂性质对比

Table 4-3 Properties of the catalysts

Properties	FR-SB	FR-SB'	FR-P	FR-P'	SN
	Cal. / Cat.	Cal. / Cat.	Cal. / Cat.	Cal. / Cat.	
Ni / %(wt)	30.2 / 38.7	29.3 / 37.3	32.4 / 33.5	32.4 / 34.6	19.6
α -Al ₂ O ₃ / %(wt)	9.7 / 12.5	10.9 / 14.6	17.6 / 26.8	17.6 / 19.2	-
CS / N·cm ⁻¹	150.7 / 80.6	136.5 / -	184.4 / 82.5	195.3 / -	225.7
SA / m ² ·g ⁻¹	- / 77.0	- / 60.2	- / 11.7	- / 15.8	211.9
PV / cm ³ ·g ⁻¹	- / 0.17	- / 0.17	- / 0.02	- / 0.04	0.45
χ / %	- / 60.2	- / 61.5	- / 64.5	- / 68.4	35.2
D / nm	- / 8.1	- / 11.5	- / 6.97	- / 10.2	8.5

此外, 由表 4-3 中数据还可以看出, SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂颗粒强度比有机聚合物粘结制备的催化剂稍差, BET 比表面和孔容等表面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 镍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 镍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、活性更高的固定床 Raney 镍催化剂, 从而更加适用于各种不饱和有机物的加氢反应。

4.6 Ni-Al 合金晶相结构转化的定量计算

实验中所用的两批 Ni-Al 合金粉先后购自靖江催化剂总厂, XRD 分析发现合金中含有金属铝相, 为了对合金相转化进行定量计算, 需要分析出该金属铝相的实际含量。实验中采用 X 射线衍射分析 K 值法进行定量分析, 采用 ZnO 作为内标物质。将铝粉与 ZnO 混合, 制备一系列标样进行 XRD 分析, 测得 K 值, 然后将 ZnO 以一定比例加入 Ni-Al 合金粉中, 进行 XRD 分析, 根据该化合物与 Ni-Al 合金中金属铝相的比例关系, 测得 Ni-Al 合金中金属铝相的含量。XRD 分析得到的两批合金中的金属铝相质量含量分别为 6.4% 和 5.6%, 扣除误差因素, 两批合金粉中的金属铝相含量基本相同, 说明二者的性质应是极为接近的。

表 4-4 中列出了 Al₃Ni、Al₃Ni₂、AlNi 三种主要合金相的镍、铝含量。由于 XRD 分析表明 Ni-Al 合金中不含 AlNi 相, 因此可以根据金属铝相含量, Al₃Ni₂ 和 Al₃Ni 相的质量百分组成, 以及厂方提供的 Ni-Al 合金元素组成 Ni47.5%、Al52.5%, 或者实验室 ICP 分析结果 Ni-Al 合金元素组成 Ni43.5%、Al56.5%, 计算得出原始合金中 Al₃Ni、Al₃Ni₂ 相含量, 分别如表 4-5、表 4-6 中数据所示。

表 4-4 合金相 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 AlNi 中的镍、铝质量百分含量Table 4-4 Nickel and aluminum contents of Al_3Ni , Al_3Ni_2 and AlNi

Phases	Al_3Ni	Al_3Ni_2	AlNi
Ni / %(wt)	42.01	59.19	68.49
Al / %(wt)	57.99	40.81	31.51

表 4-5 合金相含量计算结果 1 ($\text{Ni}47.5\%(\text{wt})$ 、 $\text{Al}52.5\%(\text{wt})$)Table 4-5 Calculated results of phases contents 1 ($\text{Ni}47.5\%(\text{wt})$ 、 $\text{Al}52.5\%(\text{wt})$)

No	Al / %(wt)	$\text{Al}_3\text{Ni} / \%(wt)$	$\text{Al}_3\text{Ni}_2 / \%(wt)$	100%Ni-Al alloy		80%Ni-Al, 20% Al_2O_3	
				$\text{Al}_2\text{O}_3 / \%(wt)$	Ni / %(wt)	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \%(wt)$	Ni / %(wt)
1	6.4	46.05	47.55				
2	5.6	48.81	45.59	31.74	40.40	26.17	33.32

假设 Al_3Ni 相全部转化为 Al_3Ni_2 相, 原有的金属铝相以及释放出的铝全部氧化, 则可以计算得出氧化的金属铝量, 继而得出生成的氧化铝占氧化后总质量的百分比, 以及金属镍占氧化后总质量的百分比, 计算结果分别如表 4-5 和表 4-6 所示。表中列出了两种情况, 一种是单纯的 Ni-Al 合金进行焙烧氧化, 对应以有机聚合物粘结制备的成型合金; 另外一种质量分数 80% 的 Ni-Al 合金和 20% 的氧化铝干基混合进行焙烧氧化, 计算结果对应 SB 粉粘结制备的成型合金的焙烧情况。

表 4-6 合金相含量计算结果 2 ($\text{Ni}43.5\%(\text{wt})$ 、 $\text{Al}56.5\%(\text{wt})$)Table 4-6 Calculated results of phases contents 2 ($\text{Ni}43.5\%(\text{wt})$ 、 $\text{Al}56.5\%(\text{wt})$)

No	Al / %(wt)	$\text{Al}_3\text{Ni} / \%(wt)$	$\text{Al}_3\text{Ni}_2 / \%(wt)$	100%Ni-Al alloy		80%Ni-Al, 20% Al_2O_3	
				$\text{Al}_2\text{O}_3 / \%(wt)$	Ni / %(wt)	$\text{Al}_2\text{O}_3 / \%(wt)$	Ni / %(wt)
1	6.4	69.36	24.24				
2	5.6	72.12	22.28	40.52	35.20	33.70	29.28

对照表 4-3 中数据可以看出, 无论采用厂家提供的, 还是采用 ICP 分析得出的 Ni-Al 合金元素组成数据, 以聚丙烯酰胺粘结制备的成型合金在实验条件下焙烧后, 其镍含量均低于表 4-5、表 4-6 给出的相应计算数值, 说明该成型合金已经发生了过度氧化, 已有部分 Al_3Ni_2 继续发生相转化, 生成了无效合金相 AlNi , 这势必会对活化后催化剂的活性差生负面影响。另外, XRD 分析得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量却远小于计算得出的氧化铝生成量, 即使扣除纯金属铝相氧化生成氧化铝所造成的近 10% 的影响, 测得的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量仍然低于 Al_3Ni 相全部转化为 Al_3Ni_2 相所应该氧化生成的氧化铝数量。这说明 Al_3Ni 转化为 Al_3Ni_2 的相变过程, 以及释放出的金属铝的氧化过程, 是在焙烧升温过程中逐渐进行的, 只是到了 $850\sim 860^\circ\text{C}$, 由于包晶反应该相变过程得以进行完全而已; 焙烧温度较低时 ($< 850\sim 860^\circ\text{C}$), 金属铝氧化并不会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 只是在温度高于 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 以后的金属铝氧化生成的。

以 SB 粉粘结制备的成型合金在相同条件下焙烧后, 其镍含量与相应计算数值

非常接近,说明在该焙烧条件下,合金中 Al_3Ni 相刚好全部转化为 Al_3Ni_2 相,而 Al_3Ni_2 相还未继续发生进一步转化和氧化。与以上结果相似,即使扣除纯金属铝相近 10% 的影响, XRD 分析得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量还是小于氧化铝生成量的计算结果,同样说明只有当焙烧温度高于 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 时,金属铝氧化才会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

鉴于以上分析结果,可以推论出减少 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量的方法:尽量先在低于包晶反应温度下焙烧使相转化进行完全,然后再升到包晶反应温度之上生成部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提高强度。然而这将对焙烧程度的掌握提出更高的要求,既不能使 Al_3Ni_2 发生过度氧化,又要保证一定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量提高强度,最终还要保证活化后的催化剂具有较高的催化活性。专利方法^[31]中将成型合金分三段焙烧,除了要使有机聚合物燃烧完全生成更多的大孔结构,可能也有促进相转化,以降低 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量方面的考虑。

4.7 固定床 Raney 镍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 镍和负载型镍催化剂 SN 的苯加氢活性,实验结果如图 4-9 所示。

由图 4-9 中曲线可以看出,SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂活性较高,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 镍催化剂表面上具有更多的有效加氢活性位,体现出 Raney 镍催化剂具有较高的低温催化活性。

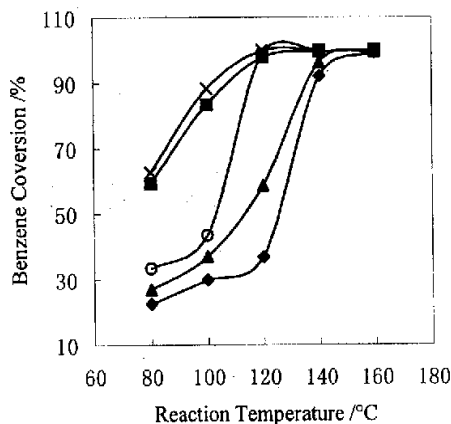


图 4-9 苯加氢活性对比

Figure 4-9 Benzene hydrogenation on various nickel catalysts

(× FR-SB; ■ FR-SB'; ○ FR-P; ▲ FR-P'; ◆ SN)

4.8 小结

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

(1) 成型合金焙烧过程中,富铝合金相($\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ 和 Al_3Ni) 逐渐转化为贫铝合金相(Al_3Ni_2 和 AlNi):

焙烧温度达到 600°C , $\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ 相转化为 Al_3Ni 相,金属铝相氧化但不会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

焙烧温度在 $600\sim 854^\circ\text{C}$ 之间时,由于金属铝氧化的相互促进作用, Al_3Ni 相开始缓慢转化为 Al_3Ni_2 相,释放出的金属铝氧化但也不会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$;

焙烧温度达到 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 时,由于包晶反应的影响, Al_3Ni 相完全转化为 Al_3Ni_2 相,释放出的金属铝氧化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,是提高催化剂机械强度的关键性因素。

当焙烧温度更高时, Al_3Ni_2 相开始转化为无效合金相 AlNi ,将使成型合金失去浸取活化成为催化剂的能力。

(2) SB 粉粘结制备固定床 Raney 镍催化剂生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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。

第5章 新型固定床 Raney 镍催化剂制备技术的研究

传统 Raney 催化剂的制备技术已经进行过极为广泛的研究, 主要包括合金的制备和浸取活化两个步骤, 由于在使用过程中存在一系列的缺陷, 限制了传统粉末 Raney 催化剂的应用范围^[1,11]。虽然固定床 Raney 催化剂早已为人所知, 但是关于制备方法的广泛研究在近十年之内才开始逐步展开, 并已在德、美等国家的一些公司实现工业化生产。制备固定床 Raney 催化剂在原有技术的基础上, 增加了一个合金成型固化的过程, 因此选取合金成型的粘结剂或者附着合金的“载体”, 成为制备固定床 Raney 催化剂技术的关键所在。

前人对于固定床 Raney 催化剂制备技术的研究, 已经进行了一些有意义的探索工作, 并在专利技术的基础上, 在美国、德国实现了工业化生产。前人已经实践过的制备方法包括: (1) 筛取较大的 Raney 合金颗粒, 在缓和条件下浅度活化 (如 5~15%(wt)NaOH、60~85°C), 直接装入固定床装置使用^[12-16]; (2) 采用活性金属 (如镍、钴、铜、铁等) 粘合金粉成型, 在低于 800°C 下焙烧, 并在较为缓和的条件下进行表层活化^[20-26]; (3) 采用有机聚合物等^[11,27-33]粘合金粉成型、在 850°C 以上进行高温焙烧, 由于生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的阻碍作用, 需要较为苛刻的浸取条件 (如 20%(wt) NaOH 溶液在 80~90°C 浸取数小时甚至数天)^[11,31]; (4) 采用具有一定机械强度的物质作为合金的载体, 以气相沉积等方法将 Raney 合金涂覆到载体上, 先在惰性气氛下进行热处理, 然后在低温下使用较低浓度的碱液活化, 即可制成薄膜型 Raney 催化剂^[34,35]。固定床 Raney 催化剂制备方法的一个共同特点, 就是为了同时保证机械强度和催化活性, 需要将催化剂前驱物成型合金在较高的温度下 (一般高于 700°C) 进行焙烧, 然后根据需要进行深度活化^[31]或者仅使催化剂表面得到活化^[20]。以上方法得到的催化剂或者强度较差、活性不高, 或者制备工艺极为繁琐。

在前人的工作及初步探索实验基础上, 选用德国 Condea 公司技术生产的 SB 粉作为 Ni-Al 合金粉的粘结剂, 制备出新型固定床 Raney 镍催化剂。实验过程中发现, SB 粉酸化制成的湿胶易于使合金粉挤出成型, 且可制备出直径较小的条状催化剂 (直径 1.6mm), 从而易于实现催化剂的完全活化。

本章的研究内容主要包括, 采用苯加氢反应作为模型反应, 研究固定床 Raney 镍催化剂前驱物成型合金焙烧条件 (焙烧温度和焙烧时间) 及粘结剂加入量对催化剂活性及抗压强度、表面孔结构等性能的影响, 并对催化剂前驱物的适当浸取活化条件 (浸取时间、浸取温度、碱液浓度) 进行系统考察, 得出新型固定床 Raney 镍催化剂的最优制备工艺条件。通过 BET、XRD、SEM、TG-DTA 等表征手段,

测定释氢体积和溶解铝量,对催化剂的合金成型以及浸取活化过程进行分析研究。

5.1 实验部分

5.1.1 新型固定床 Raney 镍催化剂的制备

原料 Ni-Al 合金元素组成为镍 47.5%(wt)、铝 52.5%(wt),使用时筛取颗粒直径小于 0.13~0.14mm 的粉末。先将一定比例的 SB 粉酸化制成胶状粘结剂,加入 Ni-Al 合金粉、质量分数 2%的田菁粉和适量水,充分捏合之后,挤成 1.6mm 的条状,120℃干燥 16h,然后在 600~900℃焙烧一定时间得到催化剂前驱物成型合金。研究焙烧条件的影响时,每次的焙烧处理量为 20~50g;而进行浸取条件实验时,为避免焙烧过程带来的影响,将所需的成型合金一次焙烧完成(约 150~200g)。浸取活化溶液采用质量分数 5~30%(wt)的 NaOH 溶液 200mL,浸取温度为 55~100℃,浸取活化时间为 1~12h。将成型合金条置于不锈钢丝网做成的环状槽中,并对溶液进行搅拌,每次的浸取处理量为 15~20g,然后用蒸馏水冲洗至中性,保存在无水乙醇中。

5.1.2 催化剂苯加氢活性评价

评价实验在连续固定床高压微反上进行,所用不锈钢反应器长约 50cm,外径 1.6cm,内径 1.0cm,催化剂装填量 8mL,加氢反应原料为体积比 1:4 的苯、环己烷混合液。固定床 Raney 镍催化剂先在 80℃通氢气预处理 2h,然后进原料开始反应。反应条件控制为氢气压力 0.5MPa、反应温度 100~120℃、进料空速 2.0h⁻¹、氢苯摩尔比 6:1。

5.1.3 催化剂物性表征

由于 Raney 镍在空气中容易氧化自燃,因此进行 α -Al₂O₃ 含量、镍含量和颗粒抗压强度测定时,先将固定床 Raney 镍样品在 50℃抽空处理 5h,使其失去自燃能力^[57,60]。

焙烧后成型合金与浸取后催化剂中的 α -Al₂O₃ 含量,采用 D/max-III A 型 X 射线衍射仪由 K 值法测量,Cu K α 靶,管压 35kV,管流 40mA,扫描速度 1°·min⁻¹,量程 4×10³CPS。

总镍含量则采用改进的 EDTA 络合滴定法^[91],以 0.01mol·L⁻¹的 EDTA 溶液作为标准滴定液,5%(wt)的焦磷酸钠溶液掩蔽杂离子,5%(wt)的氢氧化钠调节溶液的 pH,紫尿酸胺作为指示剂,滴定至样品溶液由黄色经红色变为亮紫色即为到达终点。

抗压强度分析在 ZQJ-2 型智能强度试验机上进行,样品先在 120℃干燥 2h,并在干燥器中冷至室温,连续测量十组数据,取其算术平均值。

催化剂表面结构采用静态低温氮吸附容量法在 ASAP2010 吸附仪上进行中孔

和微孔的全分析, 先将样品分别在 100°C 和 400°C 真空预处理, 然后在液氮温区 (-195.5°C) 测定吸附等温线, 根据 BET 方程算出比表面积, 按 BJH 方程算出中孔孔径分布情况, 按 HK 方程计算得出微孔孔径分布情况。

成型合金及催化剂的表面微观形貌在日本电子 (JEOL) 公司的 JSM-5410LV 扫描电镜上进行观测, 将催化剂样品迅速放入样品池中, 并可预先滴入少量无水乙醇作为保护, 然后送入真空室中抽真空后在一定放大倍数下进行观察, 电子加速电压为 35KV。

Ni-Al 合金粉与焙烧后成型合金用 20%(wt) 的 NaOH 溶液在 80~90°C 浸取, 测定浸取过程中释放出的氢气体积, 碱液中的溶解铝量则在 1000IV 高频等离子体发射光谱仪 (ICP) 上进行分析。

另外, 将成型合金在 WCT-2 型微分差热天平上模拟焙烧条件进行热处理分析, 分析在空气或氦气氛下进行, 升温速度为 10°C·min⁻¹。

5.2 新型固定床 Raney 镍催化剂制备过程的研究

5.2.1 催化剂成型合金焙烧过程的 TG-DTA 分析

固定床 Raney 镍催化剂成型合金在浸取活化之前需要在适当的温度下进行焙烧, 在焙烧过程中, 有机粘结剂会烧掉生成大孔结构, 无机粘结剂则会“固化”从而真正起到粘结 Ni-Al 合金的作用, 如果焙烧温度足够高, 则会生成惰性的 α -Al₂O₃, 使得催化剂具有较好的强度^[11]。因此, 合适的焙烧条件对提高催化剂的机械强度和防止过度氧化起着关键作用。焙烧条件主要包括在空气氛围下焙烧时间和焙烧温度的配合, 既要保证在焙烧过程中获得较好的机械强度, 又要保证活化后的催化剂具有较高的活性。若生成过多的 α -Al₂O₃ 会造成碱液浸取深度不够, 或者镍活性位被惰性物质 α -Al₂O₃ 包裹而降低催化剂的活性。实验中成型合金的焙烧在马弗炉中进行, 考虑到焙烧的成型合金的数量可能会影响其氧化的程度, 因此在考察各焙烧条件时采用相同数量的成型合金。

为了确定成型合金焙烧温度的大致范围, 先在微机差热天平上进行 TG-DTA 分析, 模拟成型合金的焙烧过程。图 5-1 所示为 20%(wt)SB 粉粘结制备的成型合金分别在空气和氦气氛下的 TG-DTA 曲线, 图中 TG (Thermal gravity) 为热重曲线、DTA (Differential thermal analysis) 为差热曲线。由图 5-1 可以看出, 成型合金在两种不同气氛下的 TG 曲线 600°C 前的失重过程是相似的, 这对应了粘结剂失水、田菁粉的燃烧 (空气气氛中) 或分解碳化 (氦气氛中) 过程。600°C 之后空气气氛下的样品明显增重, 这是合金中金属铝的氧化造成的, 而氦气氛下样品的增重不明显, 少量的增重可能是由于合金对气体的吸附。另外, 两者的 DTA 曲线较为相似, 在 850~860°C 左右均出现了明显的吸热峰, 因此可以断定该吸热峰与金属

铝的氧化无关，而可能是 Ni-Al 合金发生相变造成的。

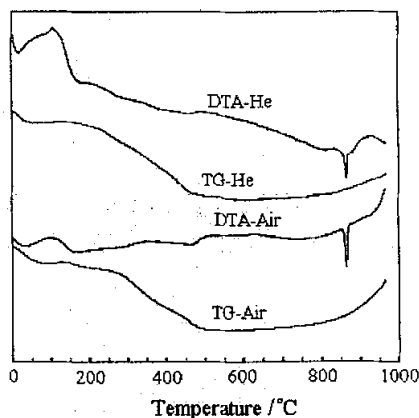


图 5-1 20%(wt)SB 粉粘结制备的成型合金在氮气、空气氛下的 TG-DTA 曲线

Fig.5-1 TG-DTA curves of alloy extrudates bonding by 20% (wt) SB powder in He and air

图 5-2 为模拟成型合金 800°C 焙烧 2h 的 TG-DTA 曲线，图中 T 为温度曲线。由图 5-2 可以看出，DTA 曲线上未出现吸热峰，说明 Ni-Al 合金相转化至少需要 850~860°C 的高温。TG 曲线在 800°C 稳定过程中并未一直增重，说明 Ni-Al 合金只有当发生相转变后才会发生大量氧化。

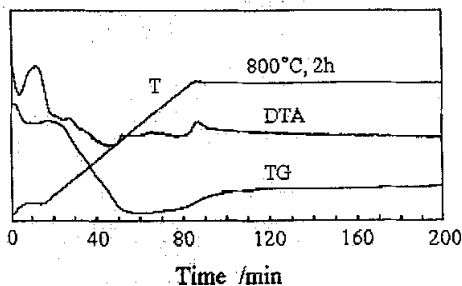


图 5-2 20%(wt) SB 粉粘结制备的成型合金空气氛下 800°C 焙烧 2h 的 TG-DTA 曲线

Fig. 5-2 TG-DTA curves of alloy extrudates bonding by 20%(wt) SB powder at 800°C for 2h in air

图 5-3 为模拟成型合金 860°C 焙烧 4h 的 TG-DTA 曲线，图中 T 为温度曲线。由图 5-3 可以看出，DTA 曲线在达到 860°C 时出现了吸热峰，随着焙烧时间的延长增重逐渐变缓，说明在一定焙烧时间内，由于 SB 粉粘结剂包裹住合金颗粒，可在某种程度上起到隔绝空气、减缓氧化的作用。

图 5-4 所示为模拟 10~50%(wt)SB 粉粘结制备的 5 种成型合金 860°C 焙烧 2h 的 TG 曲线，图中 T 为温度曲线。进行分析时称样量基本保持相同。由图 5-4 中曲线可以看出，随着粘结剂添加量的增加，焙烧过程中的失水量增加，造成起始失重量明显增加；同时由于其中所含的合金数量减少，因而高温阶段的氧化增重也

明显减少。

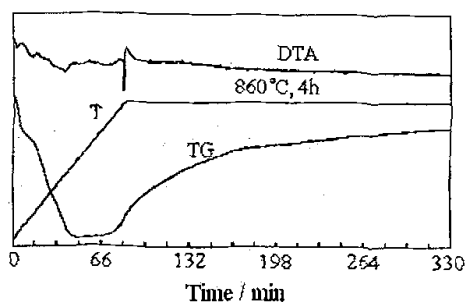


图 5-3 20%(wt) SB 粉粘结制备的成型合金空气氛下 860°C 焙烧 4h 的 TG-DTA 曲线

Fig. 5-3 TG-DTA curves of alloy extrudates bonding by 20%(wt) SB powder at 860°C for 4h in air

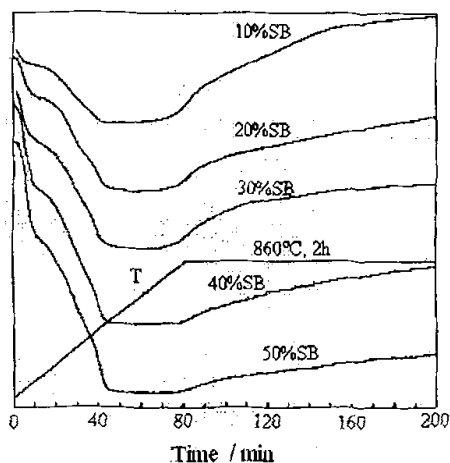


图 5-4 10~50%(wt) SB 粉粘结制备的成型合金空气氛下 860°C 焙烧 2h 的 TG-DTA 曲线

Fig. 5-4 TG curves of alloy extrudates bonding by 10~50%(wt) SB powder respectively at 860°C for 2h in air

5.2.2 新型固定床 Raney 镍成型合金的浸取过程

合金浸取过程中的释氢量和溶解铝量可用来研究 Raney 催化剂的浸取过程, 将上述焙烧后的成型合金与 Ni-Al 合金粉进行对比研究, 浸取操作在 20%(wt)NaOH 溶液和 80~90°C 下进行。

图 5-5 所示为成型合金浸取过程中释氢体积和溶解铝量的对比结果, 由图可看出在浸取过程开始的 1h 内两者均可观察到显著的增加, 4h 后则基本保持不变。这表明成型合金浸取反应主要集中在开始的 1~4h 内完成, 这一结果也可解释浸取时间对催化剂颗粒强度、 α - Al_2O_3 及镍含量的影响。

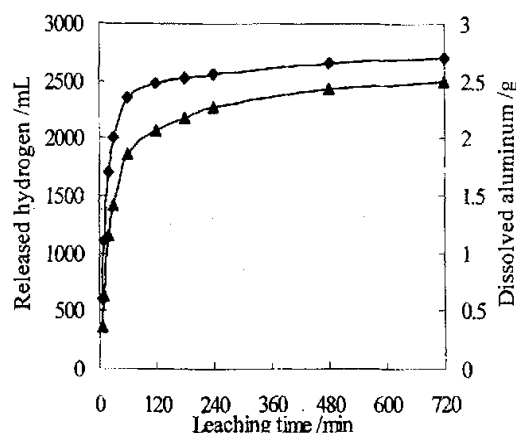


图 5-5 焙烧后成型合金浸取过程中释氢与溶铝曲线对比

Fig. 5-5 Contrast of released hydrogen and dissolved aluminum for calcined alloy extrudates

◆ released hydrogen; ▲ dissolved aluminum

成型合金和 Ni-Al 合金粉浸取速度的对比结果如图 5-6 所示, 由图中数据点变化趋势可以看出, 合金粉的浸取速度远快于成型合金, 在前 8min 之内其浸取反应基本完成, 造成浸取温度不易控制。成型合金的浸取反应则至少需要 60min, 较慢的浸取速度有利于固定床 Raney 催化剂制备工艺条件的控制。

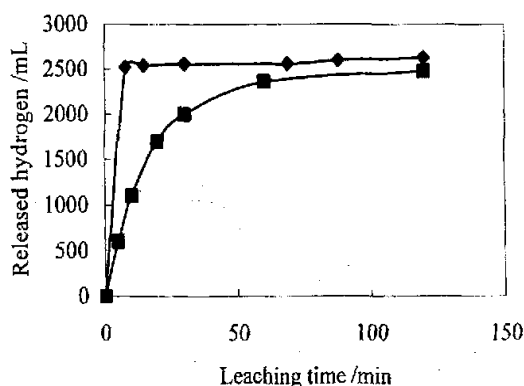


图 5-6 Ni-Al 合金粉末与焙烧后成型合金浸取速度的对比曲线

Fig. 5-6 Leaching speed of Ni-Al alloy and calcined alloy extrudates

■ calcined alloy extrudates; ◆ Ni-Al alloy powder

5.2.3 新型固定床 Raney 镍催化剂制备过程中表面微观形貌的变化

图 5-7 所示为 20%(wt)SB 粉粘结制备的新型固定床 Raney 镍催化剂颗粒表面及剖面微观形貌的 SEM 照片。如图中可以看出, 成型合金焙烧前的颗粒表面(图 5-7 中 A)比较平整, 而剖面图(图 5-7 中 D)中则可明显看到合金颗粒为粘结剂

粘结在一起,这说明 Ni-Al 合金粉被 SB 粉制备的湿胶粘结成型,而颗粒表面则被粘结剂所覆盖。焙烧之后颗粒表面(图 5-7 中 B)细小裂纹增多,而剖面(图 5-7 中 E)中合金颗粒与粘结剂成为一个整体。浸取之后催化剂颗粒表面(图 5-7 中 C)出现宽达 $2\sim 5\mu\text{m}$ 的裂缝,这可能是由于氧化铝基的粘结剂被碱液部分溶除产生的。剖面图(图 5-7 中 F)中则可看到碱液浸取后的细小合金颗粒及一些团块结构,并且出现了较多的孔道结构。

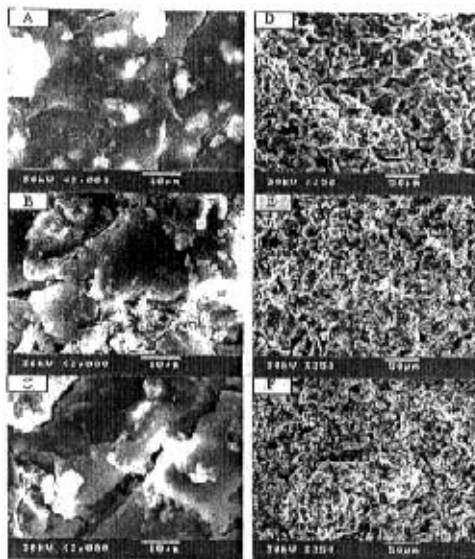


图 5-7 20%(wt) SB 粉粘结制备的成型合金干燥、焙烧后及对应催化剂表面与剖面 SEM 照片

Fig. 5-7 Surfaces and transects of the dried, calcined alloy extrudates and corresponding catalyst bonding by 20%(wt) SB powder (SEM)

A, D: Surfaces and transects of the dried alloy extrudates; B, E: Surfaces and transects of the calcined alloy extrudates; C, F: Surfaces and transects of the fixed-bed Raney nickel

5.2.4 催化剂成型合金浸取前后表面孔结构的变化

将 20%(wt)的 SB 粉粘结制备并焙烧后的成型合金浸取活化,采用的浸取条件为 20%(wt)NaOH 溶液 90°C 浸取 4h,得到新型固定床 Raney 镍催化剂。通过 BET 技术分析该催化剂成型合金碱液浸取前后表面结构的变化,所得结果如图 5-8、图 5-9 和表 5-1 所示。

如图 5-8 所示,催化剂成型合金焙烧前后具有相类似的吸附等温线,均呈反 S 形,为第 IV 类吸附等温线,该类型等温线说明催化剂表面具有大孔结构,等温线最后出现平缓趋势是因为催化剂的大孔结构具有一定上限造成的。SB 粉粘结剂经焙烧后生成的氧化铝本身具有较大的孔道结构,浸取过程中该氧化铝还可被碱液部分溶解,也是催化剂表面大孔结构的来源。

如图 5-9 所示, 催化剂成型合金浸取前后的孔径分布曲线不同, 浸取前成型合金具有一定的孔径分布, 这是粘结剂 SB 粉焙烧后产生的。浸取后催化剂表面的微孔孔容明显增大, 说明浸取活化过程使催化剂表面产生了微孔结构。

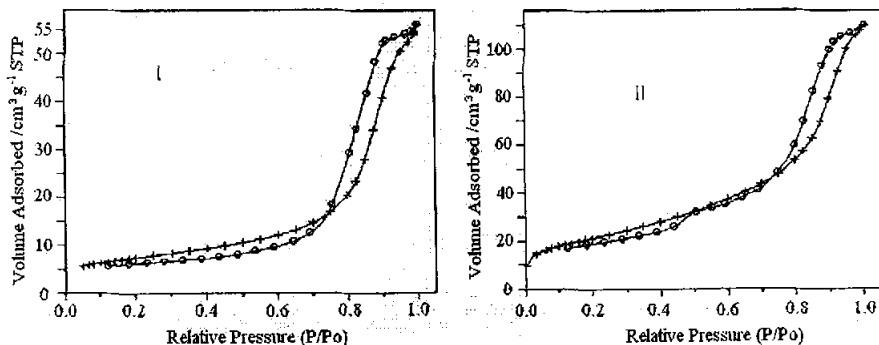


图 5-8 焙烧后成型合金与对应固定床 Raney 镍催化剂的吸附脱附等温线

Fig. 5-8 Adsorption and desorption isotherm plot of calcined alloy extrudates and corresponding fixed-bed Raney nickel. + adsorption isotherm plot; o desorption isotherm plot; I calcined alloy extrudates; II fixed-bed Raney nickel; STP standard temperature and pressure; P nitrogen pressure at adsorption equilibrium; P_0 nitrogen saturated vapor pressure at adsorption temperature

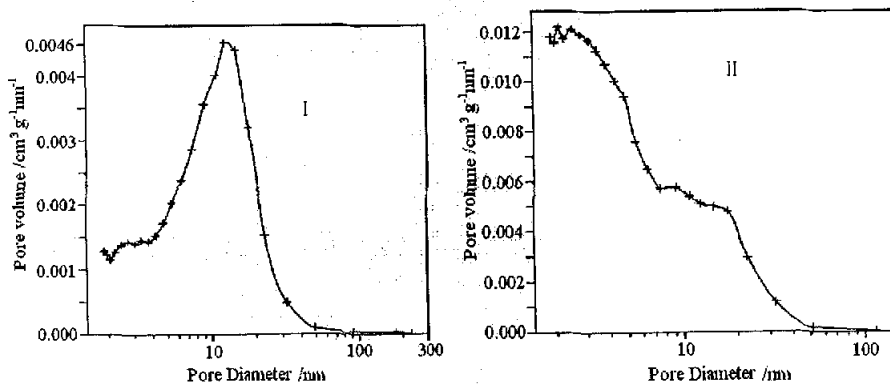


图 5-9 焙烧后成型合金与对应固定床 Raney 镍催化剂的孔径分布

Fig. 5-9 Pore size distribution of calcined alloy extrudates and corresponding fixed-bed Raney nickel.

I calcined alloy extrudates; II fixed-bed Raney nickel

从表 5-1 中数据可以看出, 催化剂成型合金浸取前即具有一定的比表面积, 这来源于 SB 粉粘结剂焙烧生成的氧化铝, 浸取后催化剂比表面积和孔容明显增大, 而平均孔径则有所减小。对比分析还表明, 催化剂浸取后表面出现了微孔结构, 微孔孔容可达到 $0.02\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。这些微孔结构可能主要是在成型合金浸取过程中, Ni-Al 合金相与碱液反应溶铝产生的, 是具有催化活性的镍骨架结构。

表 5-1 焙烧后成型合金与对应固定床 Raney 镍催化剂表面结构的 BET 分析结果

Table 5-1 Surface structure of calcined alloy extrudates

and corresponding fixed-bed Raney nickel determined by BET analysis

Sample	SA /m ² ·g ⁻¹	PV /cm ³ ·g ⁻¹	D /nm	Micropore structure	
				PV /cm ³ ·g ⁻¹	D /nm
Cal.	26.0	0.087	13.3	—	—
Cat.	77.0	0.17	8.1	0.02	0.81

5.3 催化剂成型合金焙烧条件的研究

5.3.1 成型合金的焙烧温度

参照 TG-DTA 分析结果, 将 SB 粉添加量为 20%(wt)的成型合金条分别在 600°C、700°C、800°C、860°C、900°C 焙烧 2h, 然后碱液浸取活化, 进行强度、 α -Al₂O₃ 含量对比分析及苯加氢活性评价, 所得实验结果分别如表 5-2 和表 5-3 所示。

表 5-2 焙烧温度对焙烧后成型合金与对应催化剂的颗粒强度与 α -Al₂O₃ 生成量的影响Table 5-2 Effects of calcination temperature on particle compressive strength and α -Al₂O₃ contents of calcined alloy extrudates and corresponding catalysts

T /°C	CS /N·cm ⁻¹		α -Al ₂ O ₃ /(wt)	
	Cal.	Cat.	Cal.	Cat.
0	—	—	0	0
600	58.3	—	0	0
700	61.4	—	0	0
800	84.5	—	0	0
860	155.7	105.2	13.7	15.2
900	200.4	139.0	18.0	19.2

由表 5-2 可以看出, 催化剂成型合金的强度随着焙烧温度的增加而增加, 碱液浸取后催化剂抗压强度约比成型合金下降了 1/3。焙烧温度低于 860°C 时, 浸取后催化剂抗压强度很差, 用智能颗粒强度试验机已不能测出。与之相对应, 焙烧温度达到 860°C 时才开始有 α -Al₂O₃ 生成, 说明惰性物质 α -Al₂O₃ 的生成是影响催化剂颗粒强度的决定性因素, 这和文献报道^[11]结果是一致的。联系 TG-DTA 分析结果, 说明 860°C 左右 Ni-Al 合金发生相转化之后才生成了 α -Al₂O₃。前期研究结果表明, 860°C 左右富铝相 Al₃Ni 转化为贫铝相 Al₃Ni₂, 释放出的金属铝发生大量氧化生成 α -Al₂O₃, 而在低于 860°C 的温度下, 即使焙烧时间足够长, 也不会有 α -Al₂O₃ 生成。

将在 860°C 和 900°C 焙烧后的成型合金浸取活化, 得到的催化剂进行 BET 分

析和苯加氢活性评价。BET 分析得到的催化剂孔分布曲线如图 5-10 所示, 表面孔结构及苯加氢活性评价数据如表 5-3 所示。

从图 5-10 中曲线可以看出, 提高成型合金焙烧温度, 相同条件下活化后的催化剂所生成的微孔结构相对较少, 微孔孔容和表面积相对较小; 而在较低温度 (860°C) 下焙烧成型合金, 浸取生成的微孔结构的孔容和表面积则相对较高, 说明催化剂易于浸取活化。

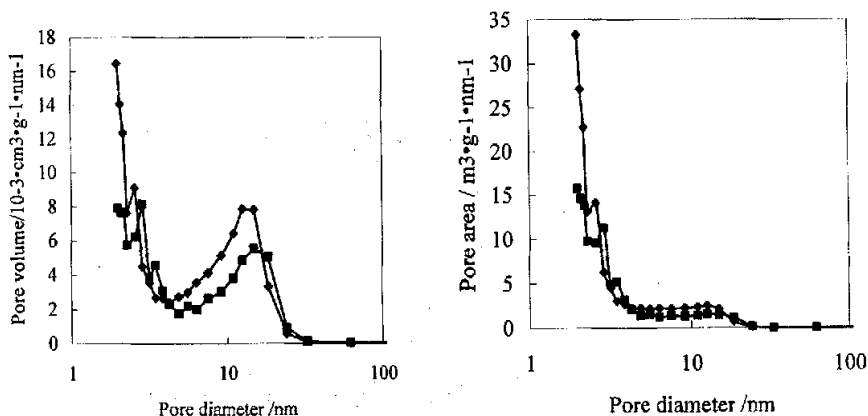


图 5-10 成型合金不同焙烧温度对应固定床 Raney 镍催化剂的孔径分布

Fig. 5-10 Pore size distribution of fixed-bed Raney nickel for different calcination temperature

◆ - calcined at 860°C ; ■ - calcined at 900°C

从表 5-3 中数据可以看出, 成型合金焙烧温度为 860°C 时, 浸取得到的催化剂具有较高的比表面积和孔容, 在 100°C 、 120°C 下的苯加氢活性也较高。参照表 5-2 中数据, 860°C 焙烧生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较低, 这说明生成过多的惰性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 易于覆盖合金颗粒使其难于接触碱液, 不利于该类型催化剂的浸取活化, 从而不利于活化后催化剂加氢活性的提高。综合催化剂活性评价和物性分析结果, 确定催化剂前体合金在空气氛围下合适的焙烧温度为 860°C 。

表 5-3 不同焙烧温度的成型合金对应催化剂的苯加氢转化率

Table 5-3 Effects of calcination temperature of alloy extrudates on benzene conversion

T / $^{\circ}\text{C}$	SA / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	PV / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	D / nm	χ / %	X (benzene) / % ($100^{\circ}\text{C}/120^{\circ}\text{C}$)
860	73.3	0.12	6.7	67.5	69.60 / 93.65
900	41.4	0.09	8.8	70.9	29.65 / 56.81

5.3.2 成型合金的焙烧时间

将 SB 粉添加量为 20%(wt)的成型合金在 860°C 分别焙烧 1~4h, 碱液浸取活化后进行强度、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量、镍含量、BET 表面结构分析及苯加氢活性评价, 所

得实验结果分别如表 5-4 和图 5-11、图 5-12 所示。

表 5-4 焙烧时间对焙烧后成型合金与对应催化剂性能的影响

t/h		1	2	3	4
CS /N·cm ⁻¹	Cal.	114.9	155.7	197.4	260.4
	Cat.	68.1	105.2	141.1	175.4
α -Al ₂ O ₃ /(wt) by TG	Cal.	10.1	12.8	14.2	15.2
α -Al ₂ O ₃ /(wt) by XRD	Cal.	11.9	13.7	15.2	15.5
	Cat.	12.8	15.1	18.7	15.3
Ni content /(wt)	Cal.	28.46	27.68	28.15	28.94
	Cat.	32.60	28.42	28.30	30.16
Catalysts surface	SA /m ² ·g ⁻¹	54.9	73.3	66.7	27.8
	PV /cm ³ ·g ⁻¹	0.12	0.12	0.11	0.08
Structure	D /nm	8.1	6.71	6.81	11.3
	χ /%	56.9	67.5	61.8	74.7

从表 5-4 中数据可以看出, 催化剂成型合金的 α -Al₂O₃ 生成量随焙烧时间的延长而逐渐增加, 根据 TG-DTA 分析成型合金氧化增重计算出的 α -Al₂O₃ 生成量与 XRD 分析结果基本相同。成型合金的强度也具有逐渐增加的趋势, 这同样说明 α -Al₂O₃ 对催化剂抗压强度起决定性的作用。由于浸取过程中合金中的金属铝被抽提掉, 因此催化剂中的 α -Al₂O₃ 含量会高于相应的成型合金。当焙烧时间达到 4h 时, 由于焙烧生成的 α -Al₂O₃ 较多, 造成浸取困难, 因此催化剂的 α -Al₂O₃ 含量与成型合金相比变化不大。催化剂成型合金中的镍含量随焙烧时间的延长总体上是降低的, 并且浸取后催化剂的镍含量均高于相应的成型合金。另外, 随着焙烧时间的延长, 催化剂 BET 比表面先增加后降低, 当焙烧时间超过 3h 后, 催化剂的比表面积急剧下降。

图 5-11 为 860℃ 不同焙烧时间的成型合金浸取后催化剂的孔径分布图, 可以看出, 随着焙烧时间的延长, 催化剂表面 10nm 左右的孔结构数量逐渐降低, 而几个 nm 的孔结构数量则是先增加后减少, 说明较长的焙烧时间会使 α -Al₂O₃ 生成量增大, 使催化剂不易浸取活化, 因而表面的孔结构数量减少, 表面积降低。

由图 5-12 可以看出, 苯加氢转化率随焙烧时间的延长逐渐降低, 其加氢活性和催化剂比表面积变化趋势基本相同。结合活性评价和物性分析结果, SB 粉粘结的成型合金在空气氛围中 860℃ 下适当的焙烧时间为 1~2h。

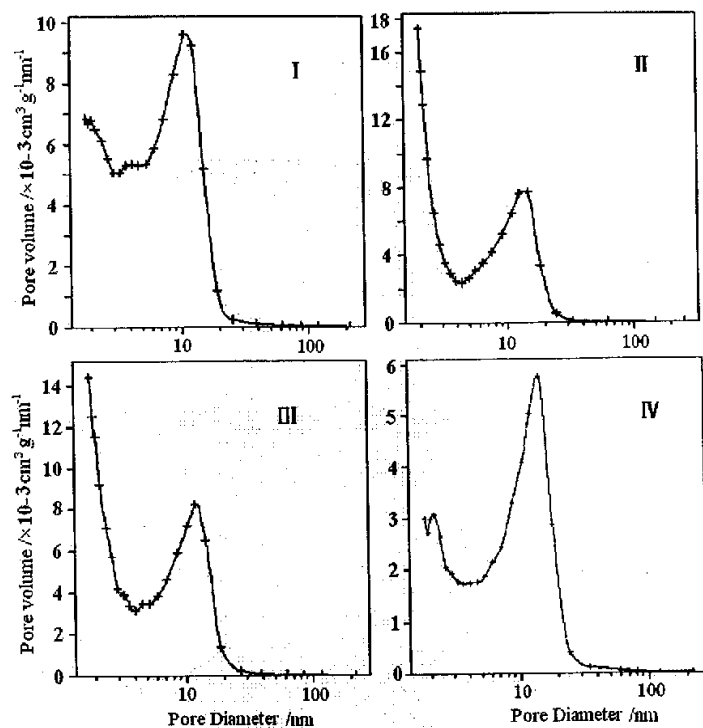


图 5-11 成型合金不同焙烧时间对应固定床 Raney 镍催化剂的孔径分布

Fig. 5-11 Pore size distribution of fixed-bed Raney nickel for different calcination time

I ~ IV- calcined at 860°C for 1h~4h

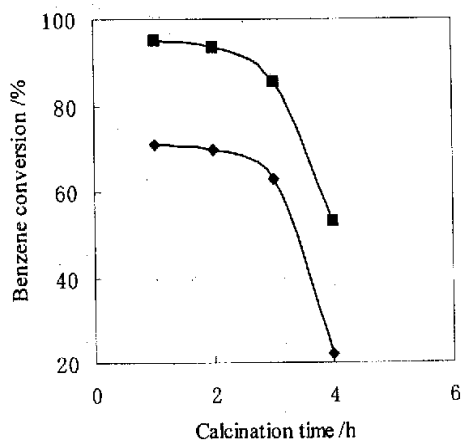


图 5-12 焙烧时间与对应催化剂苯加氢转化率的相关曲线

Fig. 5-12 Relationship between calcination time and benzene hydrogenation conversion

■ hydrogenation at 120°C; ◆ hydrogenation at 100°C

5.3.3 成型合金的焙烧方式

根据第4章的实验结果,将成型合金尽量先在较低温度下焙烧使相转化进行完全,然后再升到 860°C 生成部分 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提高强度。这样可以降低 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量,从而使活化后催化剂保持较高活性。将固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的成型合金采用两种方式进行焙烧,其一为直接升温到 860°C 一段焙烧 2h;其二为先在 450°C 、 700°C 各焙烧 1h,然后再升温到 860°C 焙烧 2h。分析成型合金焙烧前后及浸取活化后的物化性质,分析结果如表 5-5 所示,表中以 Pre.表示未焙烧的成型合金(后同)。

由表 5-5 中数据可以看出,成型合金焙烧后增重较小,说明 SB 粉粘结剂脱水失重与金属铝氧化增重基本相当。三段焙烧比一段焙烧后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量小接近一倍,但是成型合金增重却差别不大。这是由于焙烧温度低于 $850\sim 860^{\circ}\text{C}$ 时,金属铝氧化不会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。当成型合金分三段焙烧时,先经过 450°C 、 700°C 焙烧,已经有一部分金属铝氧化生成其它形式的氧化铝,如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$,当继续升温到 860°C 时,金属铝氧化才能生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。而当成型合金在 860°C 一段焙烧时,合金相转化所释放出的金属铝几乎全部转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,所以三段焙烧的固定床 Raney 镍催化剂中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量较低。

表 5-5 成型合金焙烧方式对催化剂性质的影响

Table 5-5 Effect of alloy extrudates calcination mode on catalysts' properties

Mode	860°C, 2h		450°C, 1h; 700°C, 1h; 860°C, 2h	
	Pre. / Cal	Cat.	Pre. / Cal.	Cat.
Weight / g	150 / 150.8	-	150 / 151.6	-
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / % (wt)	0 / 9.7	-	0 / 5.1	-
CS / $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	- / 110.9	76.1	- / 100.1	60.4
SA / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	- / 25.3	75.6	- / 22.4	113.9
PV / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	- / 0.075	0.18	- / 0.079	0.21
D / nm	- / 15.0	8.5	- / 15.2	7.4

表 5-5 中还可以看出,成型合金及浸取活化后催化剂的颗粒强度相差不大,这说明新方法制备的催化剂颗粒强度除了主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提供之外,同时粘结剂、合金组成等其他因素也可能对颗粒强度有一定的影响。

将不同方式焙烧后的成型合金在质量分数 20% 的 NaOH 溶液中 90°C 浸取活化 4h,然后分析所得催化剂的颗粒强度和表面孔结构,所得数据也列于表 5-5 中。由表中数据可以看出,分三段焙烧后的成型合金浸取活化后可以获得更高的比表面积和孔容量,平均孔直径则略小于成型合金一段焙烧制备的催化剂。这是由于三段焙烧生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 量较低,而可溶于碱液中的其它形式的氧化铝生成量较大,

从而使成型合金更易于浸取活化造成的。

图 5-13 为不同方式焙烧的成型合金的浸取速度的对比曲线,为了更好的说明问题,同中还给出了 Ni-Al 合金的浸取过程曲线,浸取条件为 20%(wt)NaOH 溶液、90°C,从图中可以看出,成型合金的浸取反应速度相对较慢,明显慢于镍铝合金粉;三段焙烧的成型合金浸取速度快于一段焙烧的成型合金样品,这与测得的成型合金中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量是可以很好对应的。说明焙烧过程中生成过多的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,会覆盖住合金颗粒的表面,从而不利于成型合金的浸取活化。

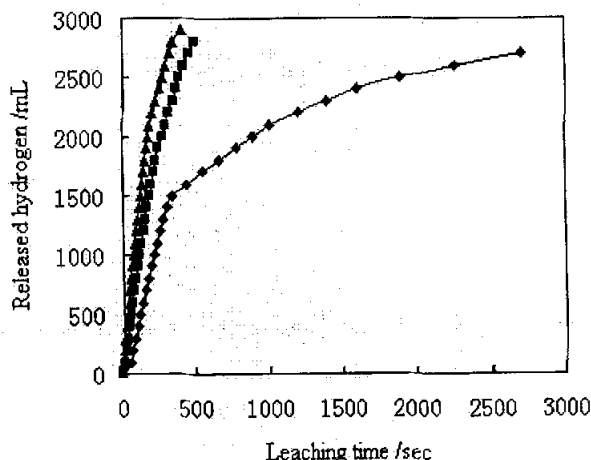


图 5-13 不同焙烧方式的成型合金浸取速度的对比曲线

Fig. 5-13 Leaching speed of alloy extrudates calcined by different mode

▲ Ni-Al alloy; ■ One stage calcination; ◆ Three stages calcination;

由于马弗炉中有一定的空间,因而每次焙烧的成型合金条数量有可能会对焙烧后成型合金性质产生影响。实验中在相同的焙烧条件下,将 20%(wt)SB 粉粘结制备的成型合金条分别焙烧 50~200g,然后分析焙烧后成型合金的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量与抗压强度,所得分析结果如表 5-6 所示。

表 5-6 焙烧的成型合金重量对焙烧后成型合金性质的影响

Table 5-6 Effect of alloy extrudates weight on properties of calcined ones

Weight (Pre.) /g	Weight (Cal.) /g	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /%(wt)	CS /N·cm ⁻¹
50.0	50.65	8.6	110.3
100.0	100.84	9.2	121.2
150.0	151.82	7.8	104.5
200.0	201.88	9.7	129.8

由表 5-6 中数据可以看出,改变成型合金条焙烧数量,焙烧后重量增加比例基本一致,所生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 数量以及抗压强度也比较相似,说明单次焙烧的成型合

金数量保持在一定范围内,不会对焙烧后的成型合金及浸取活化后的催化剂性质产生明显影响。

综合以上实验结果,以 20%(wt)SB 粉粘结制备的成型合金,适当的最终焙烧温度为 860°C,控制一定的焙烧时间,使 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量达到 5~10%(wt),可以获得适当的抗压强度,活化后催化剂也具有较高的加氢催化活性。

5.4 粘结剂 SB 粉的适当添加量

SB 粉制备的粘结剂除了具有粘结 Ni-Al 合金粉并起到一定的强度支撑作用外,还可在催化剂浸取过程中提供碱液进出的通道,并可被碱液部分浸取除去。因此,粘结剂添加量将直接影响到催化剂的物性特征和加氢活性。将 SB 粉添加量 10~50%(wt)的成型合金在空气氛围中 860°C 焙烧 2h,碱液浸取活化之后进行分析表征及苯加氢活性评价,所得实验结果如表 5-7 和图 5-14、图 5-15 所示。

表 5-7 粘结剂加入量对焙烧后成型合金与对应催化剂性能的影响

Table 5-7 Effect of binding materials contents

on properties of calcined alloy extrudates and corresponding catalysts

SB powder contents /(wt)		10	20	30	40	50
CS /N·cm ⁻¹	Cal.	173.3	155.7	127.7	128.6	101.9
	Cat.	130.0	105.2	84.9	94.7	60.3
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /(wt) by TG	Cal.	14.9	12.1	9.8	10.2	7.1
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /(wt) by XRD	Cal.	12.6	13.7	12.8	12.1	7.2
	Cat.	13.4	15.1	14.1	14.1	11.9
Ni content /(wt)	Cal.	31.34	27.68	25.08	21.70	18.34
	Cat.	32.62	28.42	25.12	22.62	20.03
Catalysts surface structure	SA /m ² ·g ⁻¹	17.1	73.3	76.3	86.9	125.1
	PV /cm ³ ·g ⁻¹	0.05	0.12	0.18	0.23	0.33
	D /nm	10.89	6.70	9.03	10.28	10.54
	χ /%	70.2	67.5	68.6	74.8	73.7

从表 5-7 中数据可以看出,成型合金条与浸取后催化剂的颗粒强度, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和总镍含量随粘结剂添加量的增加而降低,可能是粘结剂大量添加使得 Ni-Al 合金用量相对降低,进而造成金属铝氧化生成的 Al_2O_3 量较少造成的。另外,根据 TG-DTA 分析成型合金氧化增重计算出的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量与 XRD 分析结果也具有相类似的变化趋势。催化剂的 BET 比表面积随着粘结剂添加量逐渐增加,较高的比表面积部分来自粘结剂 SB 粉焙烧生的氧化铝本身,另外则是由于该氧化铝可在碱液浸取过程中部分除去。

图 5-14 为不同 SB 粉粘结剂加入量的成型合金浸取后催化剂的孔径分布图, 可以看出, 随着粘结剂加入量的增加, 催化剂表面 10nm 左右的孔结构数量逐渐增加, 说明这部分孔结构可能主要来自粘结剂焙烧生成的氧化铝; 催化剂表面几个 nm 的孔结构数量随 SB 粉加入量先增加后减少, 说明合适的氧化铝基粘结剂加入量有利于碱液浸取活化, 有利于合金颗粒表面镍骨架微孔结构的生成。SB 粉加入量较低时, 由于缺少惰性物质的覆盖保护, 成型合金条的表面易于氧化生成惰性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 外壳层, 使得碱液难以进入合金条内部活化合金颗粒, 因而生成的活性镍骨架孔结构的数量较少, 表面积也较低; 当 SB 粉加入量增加时, 由于 SB 粉焙烧生成的氧化铝可溶于碱液中, 并且可以为碱液提供进出合金条的孔道结构, 因此虽然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相对生成量并未减少, 但是较大量可碱溶氧化铝的存在反而有利于合金颗粒的活化, 因此生成的微孔结构也较多; 如果 SB 粉加入量过多, 则 Ni-Al 合金相对含量变小, 则浸取活化生成的镍骨架微孔结构也会相对减少, 虽然氧化铝粘结剂提供了较大的比表面积, 但是催化剂的整体活性却会降低。

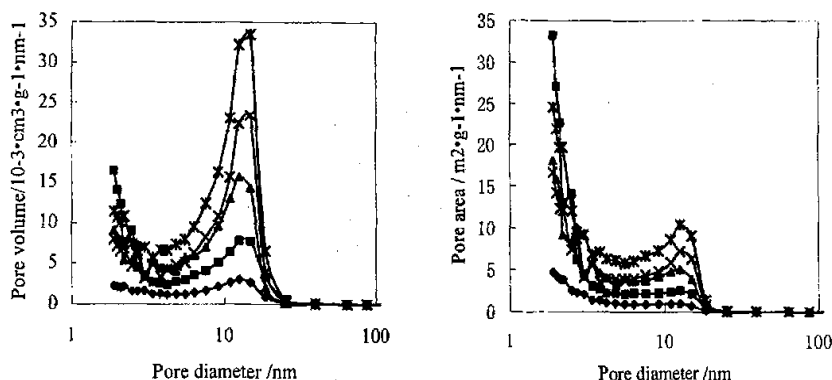


图 5-14 不同 SB 粉粘结的成型合金对应固定床 Raney 镍催化剂的孔径分布

Fig. 5-14 Pore size distribution of fixed-bed Raney nickel for different SB powder content

◆ - 10%(wt) SB; ■ - 20%(wt) SB; ▲ - 30%(wt) SB; × - 40%(wt) SB; * - 50%(wt) SB

由图 5-15 中曲线可以看出, 催化剂加氢活性随粘结剂添加量的增加总的趋势是先增加后降低, 且在添加量为 20%(wt) 时达到最大值。正如上述分析的那样, 虽然随着粘结剂添加量的增加, 催化剂比表面积逐渐增加, 但是由于 Ni-Al 合金用量相对减少, 从而使得催化剂的活性金属表面积反而减少, 造成催化剂加氢活性逐渐降低。综合活性评价及物性分析结果, 确定催化剂中粘结剂的适当加入量为 20%(wt) 左右。

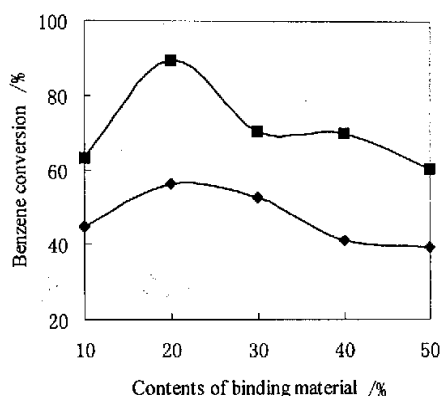


图 5-15 粘结剂加入量与对应催化剂苯加氢转化率的相关曲线

Fig. 5-15 Relationship between binding materials content and benzene hydrogenation conversion.

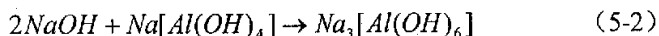
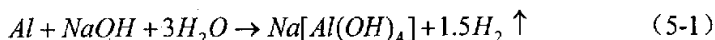
■ hydrogenation at 120°C; ◆ hydrogenation at 100°C

5.5 成型合金浸取活化条件的研究

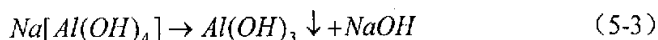
合金的浸取条件对于 Raney 镍催化剂的最终活性而言, 往往具有决定性的作用, 浸取条件主要包括碱液浓度、浸取温度、浸取时间及三者之间的配合, 浸取过程操作不当, 如浸取程度过深、浸取或洗涤过程中接触空气等都会造成催化剂失活^[1]。传统 Raney 催化剂的浸取方法已进行过极为广泛的研究, 关于固定床 Raney 催化剂的浸取, 则会因合金粉成型方法的不同而有所差异。

SB 粉粘结制备的成型合金经焙烧处理之后, 易于浸取的 Al_3Ni 相转化为含铝较少、较难浸取的 Al_3Ni_2 相和惰性 $\alpha-Al_2O_3$ 相, 而且无机粘结剂也会或多或少的覆盖住合金相的表面, 因此应选用较高的浸取温度和较长的浸取时间。但是应同时考虑机械强度等其它因素, 以确定合适的催化剂浸取条件, 使得催化剂在具有较高加氢催化活性的同时, 机械强度等其它使用性能不至于过差。

据文献报道^[1], 当 NaOH 溶液过量时, 浸取时发生以下反应:



每克含铝 50%(wt)的合金完全浸取约放热 103KJ, 释氢 0.665L (常温常压)。当仅有化学当量的 NaOH 时, 则发生如下过程:



$\text{Al}(\text{OH})_3$ 快速老化, 生成各种含氧化合物, 如 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 在检测条件下为半透明。

以上资料表明浸取反应会放出大量的热, 使得浸取条件难以稳定, 特别是在浸取初期阶段不好控制。此外, 浸取过程中, 还会在浸取生成的孔道内生成大量水合铝氧化物, 需要逐步扩散到孔道外除去, 以提高催化剂的比表面积和孔容, 但是如果除去过多, 也不利于催化剂的机械强度和热稳定性。因此, 考虑到以上这些因素, 在考察成型合金浸取条件时, 需要严格控制油浴加热、搅拌速度、洗涤过程等影响因素, 以得到合理的实验结果, 同时制备出具有高活性和稳定性的催化剂。

实验采用 20%(wt)SB 粉粘结制备的成型合金条, 先将其在 860°C 焙烧 2h, 由于一次焙烧的 Ni-Al 合金条较多, 因此马弗炉中为缺氧状态, 金属铝氧化所生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量仅为 6.5%(wt), 总镍含量为 27.7%(wt), 强度为 $131.1\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

5.5.1 浸取活化温度的影响

固定浸取时间 2h、碱液浓度质量分数 20%, 分别在 $55\sim 100^\circ\text{C}$ 浸取焙烧后的成型合金, 然后进行催化剂强度、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和总镍含量分析及苯加氢活性评价, 所得实验结果如表 5-8 和图 5-16 所示。

由表 5-8 中数据可以看出, 催化剂强度随浸取温度逐渐降低, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和总镍含量则随之逐渐升高, 说明浸取深度随着浸取温度逐渐提高。即使在较低的温度下 (55°C) 浸取 2h, 催化剂强度也降低到成型合金强度 ($131.1\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$) 的 1/2, 说明浸取时间不可过长。从图 5-16 中曲线可以看出, 催化剂苯加氢活性在浸取温度为 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 左右时最高。这是由于在较低温度下, 成型合金浸取程度不够, 随着浸取温度的提高, 活化程度逐渐提高, 催化剂活性也逐步提高, 但当浸取温度过高时, 由于水接近沸腾并大量蒸发, 浸取后的颗粒易于暴露在空气中被氧化, 因此苯加氢活性反而下降。

表 5-8 浸取温度对催化剂性能的影响

Table 5-8 Effects of leaching temperature on properties of the catalysts

T / $^\circ\text{C}$	CS / $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ / %(wt)	Ni / %(wt)
55	68.5	6.6	28.3
70	64.2	6.8	29.9
80	58.2	10.3	30.1
90	52.1	10.5	30.2
100	50.0	11.7	32.2

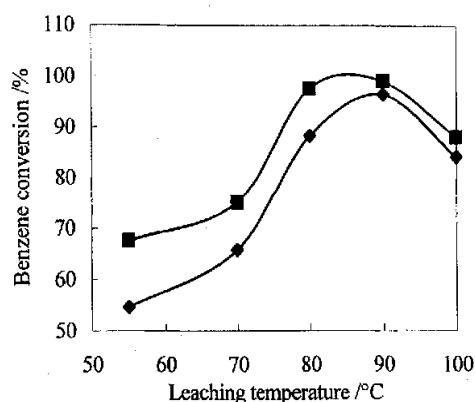


图 5-16 成型合金浸取温度与催化剂苯加氢转化率的相关曲线

Fig. 5-16 Dependence of benzene conversion on leaching temperature of alloy extrudates

■ hydrogenation at 120°C; ◆ hydrogenation at 100°C

图 5-17 所示为成型合金在不同浸取温度下所释放出的氢气体积随浸取时间的变化曲线,浸取温度分别为 50°C、70°C、80°C、90°C,NaOH 溶液浓度均为 20%(wt)。从图中曲线可以看出,随着浸取温度的提高,浸取过程中释放出的氢气体积增加速度逐渐加快,但是最终的释氢体积数量则基本相似。说明浸取温度的提高有助于加快催化剂的浸取速度,但是最终均可达到相同的浸取深度,只是需要不同的浸取时间。高温下需要的浸取时间短,浸取反应较为剧烈,浸取条件不易控制;低温下浸取过程较为缓和,易于通过调变其它浸取条件来达到控制催化剂浸取深度的目的,但是要达到相同的浸取深度,所需的时间较长。

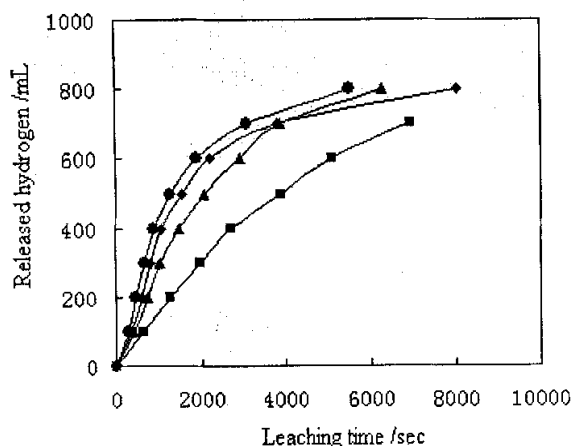


图 5-17 不同温度下成型合金浸取速度的对比

Fig. 5-17 Leaching speed of calcined alloy extrudates at different temperature

■ 50°C; ▲ 70°C; ◆ 80°C; ● 90°C。

5.5.2 浸取活化时间的影响

固定成型合金浸取温度 80°C 和 NaOH 溶液浓度 20%(wt), 将成型合金分别浸取 1~12h, 测定所得催化剂强度、镍及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量和苯加氢活性, 所得实验结果如表 5-9 和图 5-18 所示。

由表 5-9 中数据可以看出, 与浸取温度对催化剂性质的影响相类似, 在一定的浸取时间内, 催化剂抗压强度随浸取时间而降低, 在 80°C 下即使仅浸取 1h, 催化剂强度也降低到成型合金的 1/2 左右, 这说明浸取反应可能主要集中在浸取初期阶段完成。另外, 随着浸取时间的延长, 催化剂中总镍及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量逐渐升高, 但是升高的幅度逐渐变小, 这进一步说明合金的浸取反应可能主要集中在浸取初期 1~4h 内完成, 此后则是浸取生成的水合铝氧化物或者铝的氢氧化物被洗脱或者逐步向孔外渗透扩散的过程。

表 5-9 浸取时间对催化剂性能的影响

Table 5-9 Effects of leaching time on properties of the catalysts

Time /h	CS / $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /(wt)	Ni /(wt)
1	59.2	10.1	29.1
2	58.2	10.3	30.1
3	59.7	10.9	30.9
4	57.9	11.5	31.1
8	53.1	11.9	31.4
12	50.7	12.1	31.7

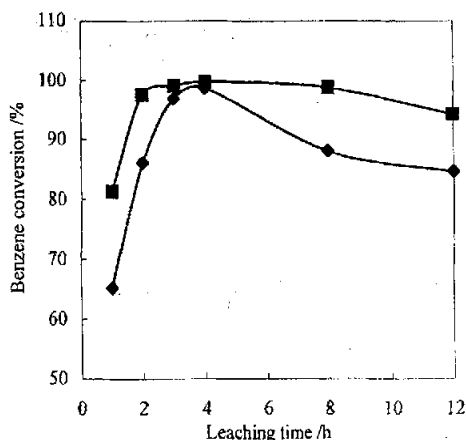


图 5-18 成型合金浸取时间与催化剂苯加氢转化率的相关曲线

Fig. 5-18 Dependence of benzene conversion on leaching time of alloy extrudates

■ hydrogenation at 120°C ; ◆ hydrogenation at 100°C

由图 5-18 中曲线可以看出, 初期催化剂活性随着浸取时间的延长逐渐提高, 当浸取时间达到 3h 以上时, 活性提高幅度变缓, 若浸取时间达到 8h 以上时, 催化剂苯加氢活性出现下降趋势, 这可能是过长的浸取时间使催化剂表面活性位遭到破坏造成的。

5.5.3 浸取碱液浓度的影响

固定浸取温度 80℃ 和浸取时间 2h, 研究不同碱液浓度 5~30%(wt)对催化剂强度, 镍及 α - Al_2O_3 含量和苯加氢活性等的影响, 所得实验结果如表 5-10 和图 5-19 所示。由表 5-10 中数据可以看出, 催化剂强度随浸取碱液浓度升高逐渐降低, 镍及 α - Al_2O_3 含量则有所提高, 这与浸取温度和时间对催化剂性质的影响是一致的。但是可以发现, 当碱液浓度达到 10%(wt)以上时, 在一定的浸取时间内, 其对催化剂强度的影响很小。由于浸取实验中采用相同的碱液体积, 当碱液浓度为 5%(wt)时, 所含 NaOH 数量低于文献报道的浸取 Ni-Al 合金时的一般用量 (一般 NaOH 与合金质量比为 1.2~1.5: 1)。由于 NaOH 量根本不足以将合金浸取完全, 使得催化剂浸取程度较浅, 浸取后催化剂的强度下降不多。当碱液浓度达到 10%(wt)以上时, 碱液中 NaOH 的量足以使浸取反应进行得更完全, 因此浸取后催化剂强度下降较多, 浸取程度较深。以上结果说明, 成型合金的浸取深度, 除了与碱液浓度有关, 还取决于碱液中 NaOH 的实际质量。当碱液中 NaOH 总量足以使合金浸取完全时, 碱液浓度对浸取后催化剂强度的影响就变得较小了。

表 5-10 浸取碱液浓度对催化剂性能的影响

Table 5-10 Effects of caustic solution concentration on properties of the catalysts

NaOH solution /(wt)	CS /N·cm ⁻¹	α - Al_2O_3 /(wt)	Ni /(wt)
5	77.8	9.1	29.75
10	63.3	10.3	30.10
20	58.2	10.4	30.14
30	58.5	10.5	30.35

由图 5-19 中曲线可以看出, 浸取碱液浓度在 10~20%(wt)时催化剂的活性较高。这是由于当碱液浓度较低时, 浸取速度较慢, 对催化剂活性的提高不利, 但当碱液浓度达 30%(wt)时, 浸取碱液和浸取生成的水合铝氧化物的扩散受到一定影响, 这同样不利于催化剂活性的提高。

Ni-Al 合金各相浸取的难易程度取决于其中金属 Al 的含量, 富 Al 相在室温下即可被 5%(wt)NaOH 溶液快速溶解, 但是 Al_3Ni_2 (γ 相) 则需要 50℃ 以上的浓碱 (20%(wt)) 中经数小时才能浸取完全。而固定床 Raney 镍催化剂的成型合金在焙烧过程中, 其富铝相 Al_3Ni (β 相) 转化为贫铝相 Al_3Ni_2 (γ 相)。又因为合金浸取过程为界面推进式^[1], 因此 NaOH 溶液的浓度和粘度的高低可能影响催化剂的浸

取深度以及催化剂溶出物的扩散，而这些因素又会影响到催化剂的催化活性。

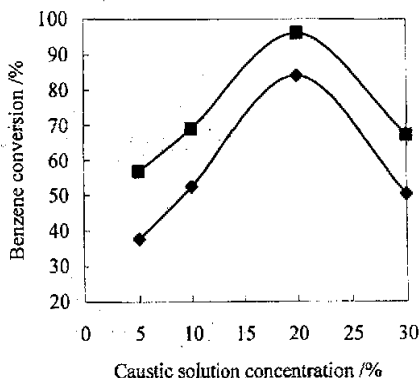


图 5-19 成型合金浸取碱液浓度与催化剂苯加氢转化率的相关曲线

Fig. 5-19 Dependence of benzene conversion on leaching caustic solution concentration of alloy extrudates. ■ hydrogenation at 120°C; ♦ hydrogenation at 100°C

图 5-20 所示为旋转粘度计测得的 NaOH 溶液 25°C 下粘度随浓度变化的曲线，虽然粘度测定温度与浸取温度不同，但仍可看出碱液浓度提高，其溶液粘度迅速升高的趋势。特别是当 NaOH 浓度达到 20%(wt)以上时，碱液粘度变化幅度加大，其粘度数值突然升高。结合表 5-10 中不同碱液浓度浸取催化剂的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量数据，可以看出随着碱液浓度的增加，浸取深度随之增加，但是随着碱液粘度的增幅变大， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量增幅反而变小。说明浸取活化固定床 Raney 镍催化剂，碱液浓度需要达到一定的数值，但是过大的碱液浓度对浸取深度不会有太大的帮助，而且还会使溶液粘度变大，从而不利于溶出物向催化剂孔外扩散及被洗脱。

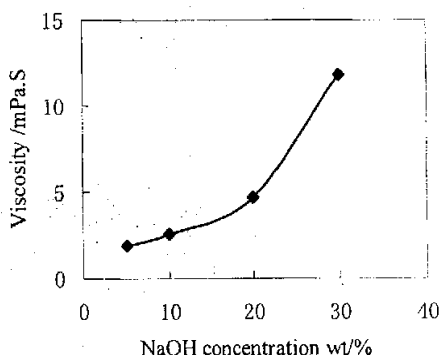


图 5-20 NaOH 碱液浓度与溶液粘度的关系

Fig. 5-20 Relationship between viscosity and concentration of NaOH solution

图 5-21 所示为采用不同浓度的 NaOH 溶液浸取成型合金，所释放出的氢气体积随浸取时间的变化曲线。浸取温度固定为 70°C，分别采用 5%(wt)、10%(wt)、20%(wt)、30%(wt) 的 NaOH 溶液进行实验。从图中可以看出，成型合金浸取过程中释放氢气的速度，当碱液浓度过高（30%(wt)）或过低时（5%(wt)）均较低，只有当碱液浓度控制在 10~20%(wt) 范围内，才具有较高的释氢速度。可见，调变碱液浓度也可以达到控制成型合金浸取速度的目的，只有当碱液浓度控制在一定范围内，才有利于提高成型合金的浸取速度。

文献报道^[1]，当合金颗粒内的浸取界面上碱浓度过低时，金属铝碱溶后会进一步生成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 沉淀堵塞孔道，使得碱液扩散阻力增大，从而不利于浸取反应的进行；而前述研究表明，浓度较高的碱液具有较高的粘度，因此当碱液浓度过高时，碱液在孔道中同样存在扩散阻力增大的问题，因而也不利于浸取反应的进行。

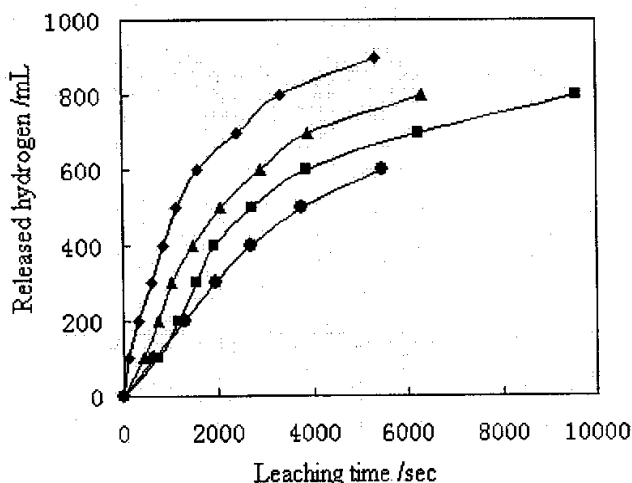


图 5-21 不同碱液浓度下成型合金浸取速度的对比

Fig. 5-21 Leaching speed of calcined alloy extrudates by different caustic concentration

■ 5%(wt); ◆ 10%(wt); ▲ 20%(wt); ● 30%(wt);

综合以上实验结果，以 20%(wt)SB 粉粘结制备的成型合金，当焙烧条件为 860°C、2h 时，其适当的浸取条件为：碱液浓度 10~20%(wt)，浸取温度 80~90°C、浸取时间 3~4h。

5.6 小结

通过物性表征和苯加氢活性评价，考察出了固定床 Raney 镍催化剂成型合金优化的焙烧条件、粘结剂的适当添加量以及成型合金适当的浸取条件，可得出如下结论：

(1) 催化剂成型合金在高于 850~860°C 焙烧时会生成适量 α - Al_2O_3 , 是提高催化剂机械强度的决定性因素。

(2) 在实验条件范围内, 催化剂成型合金焙烧温度越高、焙烧时间越长, α - Al_2O_3 生成量越大、颗粒强度越高, 同时催化剂的加氢活性逐渐变差。

(3) 催化剂中 SB 粉添加量从 10%(wt) 增加到 50%(wt), 催化剂比表面积增大、强度减小、焙烧生成的 α - Al_2O_3 减少, 加氢活性则先增加后降低。

(4) 催化剂成型合金中粘结剂 SB 粉的适宜添加量为 20%(wt), 成型合金适宜的焙烧条件为在空气氛围下 860°C 焙烧 1~2h。

(5) 浸取温度、时间和碱液浓度对催化剂活性的影响具有相类似的趋势, 优化的催化剂成型合金浸取条件为: 以质量百分浓度 20% 的 NaOH 溶液, 在 80~90°C 下浸取 3~4h。

(6) 以质量百分浓度 20% 的 NaOH 溶液浸取成型合金, 浸取反应主要集中在浸取初期阶段的 1~4h 内完成, 继续延长浸取时间不利于催化剂的加氢活性和机械强度。

(7) 新型固定床 Raney 镍催化剂表面具有较多的大孔结构, 成型合金活化过程中合金相浸取溶铝生成微孔结构。

第6章 新型固定床 Raney 镍催化剂在催化加氢中的应用

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,适用于较难加氢的芳香类、腈类化合物等的加氢饱和过程。

苯在不饱和物中较难加氢^[1],加氢产物环己烷是生产聚酰胺纤维的主要中间体之一,还用于尼龙6和尼龙66的生产,制备增塑剂和聚氨酯等材料,以及作为性能优良的溶剂等。苯加氢生产环己烷的工艺路线较多,根据反应条件的不同,可分为气相法、液相法和气液两段加氢法三大类。加氢过程可在固定床、移动床或液相循环床反应器中进行^[69],其中以法国石油研究院(IFP)开发的气液两段苯加氢法最为著名,其液相苯加氢催化剂相继采用传统粉末 Raney 镍催化剂或齐格勒型均相催化剂。有关苯加氢制环己烷的研究开发主要集中在新催化剂和新工艺的研究上,开发高效的、杂质耐受力较强的固定床气相加氢催化剂仍然具有一定的工业意义。本章将新型固定床 Raney 镍催化剂应用于苯加氢反应,研究了反应温度、氢压、空速、氢苯摩尔比以及催化剂预处理温度对苯加氢反应的影响。然后在适当条件下进行了200h连续运转实验,以及与负载型镍催化剂的活性对比实验。分析了催化剂的失活原因,并与负载型镍催化剂进行了活性和耐硫性能的对比。

四氢糠醇(THFA)是重要的有机溶剂和精细化工原料,是四氢呋喃、赖氨酸、维生素等多种化工产品的中间体。四氢糠醇主要通过糠醇非均相加氢工艺生产,所用催化剂可以是贵金属、Raney 镍或负载型金属催化剂^[93,94]。采用 Raney 镍催化剂,可以得到较高的转化率,但是采用传统粉末 Raney 镍催化剂反应选择性较差。本章研究了固定床 Raney 镍催化剂在糠醇连续加氢反应中的应用,既可以利用 Raney 镍催化剂加氢活性高的特点,又结合了固定床装置连续运转、便于控制转化率和提高选择性的优点。

6.1 实验部分

6.1.1 新型固定床 Raney 镍催化剂的制备

粘结剂SB粉干基与Ni-Al合金粉质量比为1:4,催化剂基本制备步骤如前所述,挤条成型后在120℃干燥16h,马弗炉中860℃焙烧2h。将焙烧后的成型合金在过量的20%(wt)的NaOH溶液中90℃浸取4h,然后用蒸馏水冲洗至中性,保存在无水乙醇中,所得催化剂记为FR-SB。

6.1.2 对比负载型镍催化剂

实验室制备负载型镍参比剂1(Ni/ γ -Al₂O₃),以三叶草型大孔氧化铝为载体,一次浸渍Ni(NO₃)₂溶液后120℃干燥3h、400℃焙烧4h,所得催化剂记为SN,

其中 NiO 担载量为 25%(wt)。

另外,取工业负载型镍(代号 CSN)作为参比剂 2, ICP 分析其中 NiO 含量约为 18~20%(wt)左右。

6.1.3 催化剂苯加氢活性评价

苯加氢活性评价实验在连续固定床高压微反上进行,反应器参数、催化剂装填量及所用评价原料如前所述。固定床 Raney 镍催化剂装填之前先用原料置换无水乙醇,并在一定温度下通氢气预处理 2h,负载型镍催化剂则先在 400℃、0.5MPa、氢气 6L·h⁻¹ 条件下还原处理 8h,然后进原料开始反应。反应条件控制为氢压 0.5~3.0MPa、反应温度 80~140℃、空速 2.0~8.0h⁻¹、氢苯摩尔比 3:1~8:1。

进行催化剂耐硫性实验时,在反应原料中加入 100~200μg·g⁻¹ 的噻吩,反应温度取苯可以完全转化的实验温度,其余反应条件同上。

新型固定床 Raney 镍催化苯加氢 200h 连续运行实验在 100mL 小型加氢精制装置上进行,催化剂装填量为 20mL,与 20mL 惰性瓷环填料混合装填,分别以纯苯和 1:1 的苯、环己烷混合液作为实验原料,反应条件控制为 0.5MPa、进料空速 2.0h⁻¹、氢苯摩尔比 6:1。所有产物分析均采用 Varian GC-3800 气相色谱仪及 Varian Star 色谱工作站。

6.1.4 催化剂糠醇加氢活性评价

糠醇加氢反应在上述高压微反装置中进行,反应器中部装填 8mL 催化剂,加氢反应原料为体积比 1:1 的糠醇和无水乙醇的混合液。反应条件控制为 2.0~5.0MPa、120~160℃、空速 0.5~2.0h⁻¹、氢苯摩尔比 4:1。所有产物分析均采用 Agilent 6820 气相色谱仪及相应色谱工作站。

6.1.5 固定床 Raney 镍催化剂失活前后性质分析

6.1.5.1 催化剂活性金属表面积

固定床 Raney 镍催化剂与负载型镍催化剂的活性金属表面积采用噻吩中毒吸附法^[54]测定。

6.1.5.2 SEM-EDX 分析

催化剂表面元素微区分析采用 SEM-EDX 方法,在 JXA-840 扫描电镜和 9100EDX 联用仪进行,将催化剂颗粒放入扫描电镜样品池中,抽真空后分析一定放大倍数微区内的元素平均组成。由于浸取活化后催化剂在空气中易于氧化,因此取样时动作要迅速,并可在样品池中预先滴入少量无水乙醇保护催化剂,防止其表面接触到空气。

6.1.5.3 催化剂的晶相结构

固定床 Raney 镍催化剂失活前后的晶相分析在 D/max-III A 型 X 射线衍射仪上进行,Cu Kα 靶,管压 35kV,管流 40mA,扫描速度 1°·min⁻¹,量程 4×10³CPS。

6.1.5.4 固定床 Raney 镍催化剂表面吸附氢的 TPD 分析

固定床 Raney 镍催化剂表面吸附氢通过 TPD 方法分析,在自行安装的 TPD 装置上进行。载气及参比气体为高纯氮气,气体流速 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。催化剂装填量为 1.0mL ,首先在 30°C 下吹扫数小时脱除乙醇,至色谱基线平稳后开始升温,升温速率为 $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,最高温度为 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 。

6.2 新型固定床 Raney 镍催化剂在苯加氢中的应用

6.2.1 新型固定床 Raney 镍催化剂的苯加氢活性

一般 Raney 镍催化剂的加氢活性较高,甚至可接近于贵金属 Pt 或 Pd。首先采用苯加氢作为模型反应,评价了本论文制备的新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 和对比负载型镍催化剂 SN、CSN 的加氢活性,苯加氢反应条件为:氢气压力 0.5MPa 、氢苯摩尔比 6:1、空速 2.0h^{-1} 、反应温度 100°C 、原料为重量比 1/4 的苯/环己烷混合液。

实验结果表明,在缓和的加氢条件下,本论文研制的新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 具有很高的加氢活性,苯加氢转化率可达 91.7%,高出对比负载型镍催化剂一倍以上。相同条件下工业化催化剂 CSN 的苯加氢转化率为 42.2%,实验室制备的 SN 的苯加氢转化率仅为 37.1%。

6.2.2 苯加氢反应条件的影响

采用新型固定床 Raney 镍催化剂,以反应温度 80°C 、氢气压力 0.5MPa 、进料空速 2.0h^{-1} 、氢苯摩尔比 6:1 为基准条件,通过固定其中三个条件,考察了各加氢反应条件对苯加氢转化的影响,所得实验结果如图 6-1~图 6-4 所示。

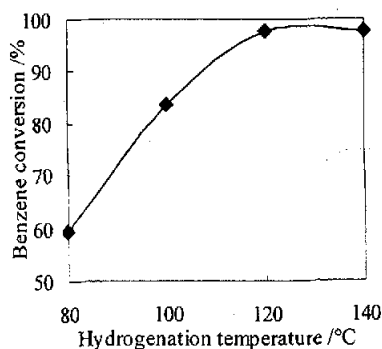


图 6-1 反应温度对苯加氢反应的影响

Fig. 6-1 The effect of hydrogenation temperature on benzene conversion

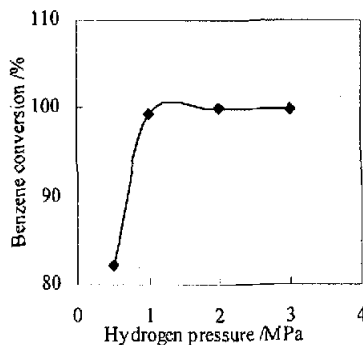


图 6-2 氢气压力对苯加氢反应的影响

Fig. 6-2 The effect of hydrogen pressure on benzene conversion

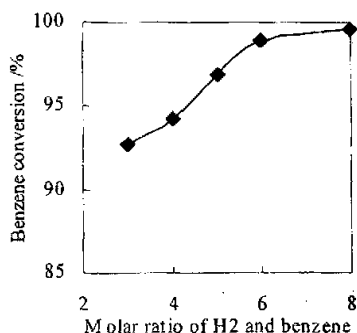


图 6-3 氢苯摩尔比对苯加氢反应的影响

Fig. 6-3 The effect of molar ratio of hydrogen and benzene on benzene conversion

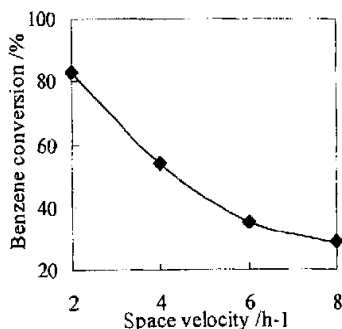


图 6-4 进料空速对苯加氢转化的影响

Fig. 6-4 The effect of space velocity on benzene conversion

从图 6-1~图 6-4 可以看出, 随反应温度、氢压、氢苯摩尔比的提高, 苯加氢转化率逐渐提高; 增加进料空速, 苯加氢转化率降低。新型固定床 Raney 镍催化剂在氢压 0.5MPa、温度 120°C, 或者氢压 1.0MPa、温度 80°C 的缓和条件下, 即可实现苯完全转化, 说明催化剂具有很高的催化活性。当氢苯摩尔比超过 6: 1 后, 其对苯加氢活性的影响变得不明显, 说明反应至少需要使氢苯摩尔比达到 6: 1。

6.2.3 催化剂预处理温度的影响

新型固定床 Raney 镍催化剂预处理温度对苯加氢转化的影响评价结果如图 6-5 所示, 评价反应温度为 100°C、氢压 0.5MPa、空速 2.0h⁻¹、氢苯摩尔比 6: 1。由图中曲线可以看出, 催化剂在 120°C 预处理 2h 时的活性最高。较低的预处理温度可能不利于催化剂表面活性位的活化, 而过高的预处理温度会造成催化剂表面不可逆吸附氢的脱附, 并且会使催化剂表面金属镍晶粒发生聚结现象, 从而会造成催化剂活性降低。

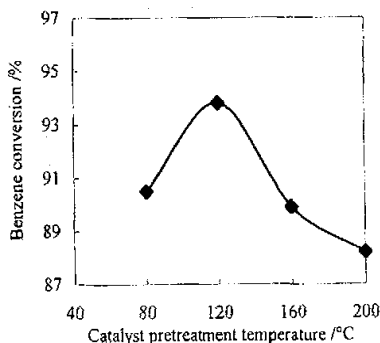


图 6-5 催化剂预处理温度对苯加氢反应的影响

Fig. 6-5 The effect of catalyst pretreatment temperature on benzene conversion

氢是 Raney 镍催化剂中含量很少,但对活性的影响却很大的组分。新鲜 Raney 镍催化剂表面含有活泼氢,可以还原不饱和化合物,部分吸附氢可由氢气再生,从而保证催化剂保持一定的活性^[1]。

图 6-6 所示为新型固定床 Raney 镍在不同温度氢气处理后的表面吸附氢的 TPD 曲线。从图 6-6 可以看出,未经过氢气处理的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 有两个氢气脱附峰,脱附温度分别在 160°C 和 220°C 左右。催化剂在 80°C 处理 2h 后,这两个脱附峰位置未发生变化,但在 264°C 附近出现了一个新的小脱附峰。随着处理温度的提高,160°C 和 220°C 左右的脱附峰相继减弱,但是 260°C 以上的脱附峰却逐渐增强。这有可能是随着处理温度的提高,催化剂上的金属镍活性位,同时也是氢吸附位发生了变化。由于金属活性位在高温下会发生聚结现象导致催化剂活性降低,因此可以推测,在高温下处理催化剂使吸附氢较多的镍活性位发生聚结,使得催化剂表面吸附氢量降低,苯加氢活性也相应出现明显的下降。

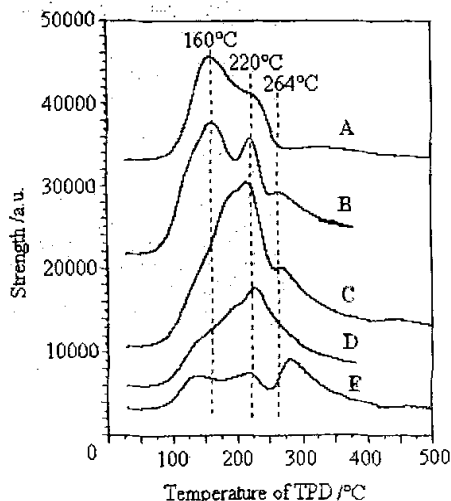


图 6-6 固定床 Raney 镍催化剂在不同温度氢气处理后的表面吸附氢 TPD 曲线

Fig. 6-6 TPD curves of fixed-bed Raney nickel catalysts after hydrogen treatment at different temperature. A: non-treatment; B: 80°C; C: 120°C; D: 160°C; E: 200°C.

6.2.4 新型固定床 Raney 镍催化苯加氢 200h 连续运行实验

新型固定床 Raney 镍催化苯加氢 200h 连续运行实验先后进行两次,分别以纯苯和 1:1 的苯、环己烷混合液作为实验原料,结果分别如图 6-7 和图 6-9 所示。

由图 6-7 曲线可知,以纯苯作为原料时,前 150h 内苯转化率可以达到 99%以上,之后苯转化率开始逐渐下降。实验过程中发现,由于苯加氢是强放热反应,反应温度不易控制,如图 6-8 所示,催化剂床层温度在 100°C 到 220°C 之间波动,其中催化剂床层中部温度控制在 166°C 到 180°C 之间。较高的床层温度不利于催

化剂表面可逆氢的吸附,使 Raney 镍催化剂表面的活性中心数目减少^[1],并且会使催化剂表面镍晶粒聚结,可能会降低催化剂的加氢活性。

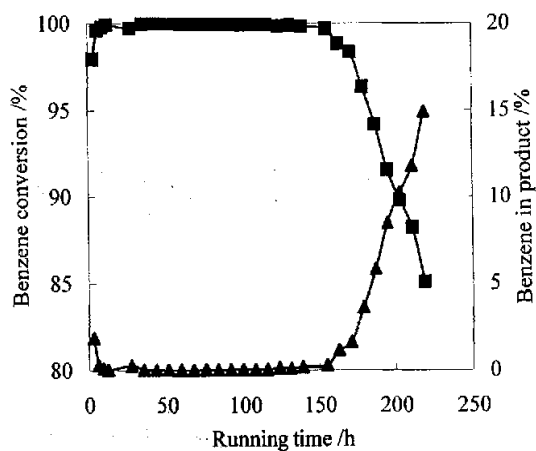


图 6-7 苯转化率随运转时间的变化 1

Fig. 6-7 Variety of benzene conversion with running time 1

■: Benzene conversion; ▲: Benzene in product

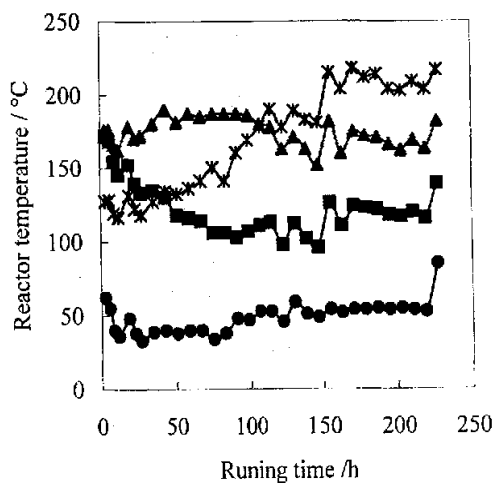


图 6-8 催化剂床层温度随运转时间的变化 1

Fig. 6-8 Variety of reactor temperature with running time

●: Top of reactor; ■: Top of catalyst bed; ▲: Middle of catalyst bed; *: bottom of catalyst bed

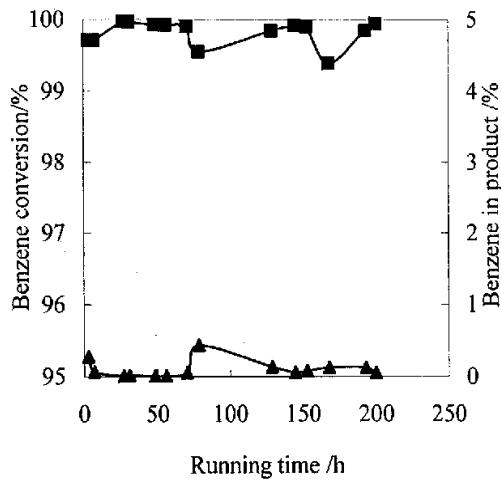


图 6-9 苯转化率随运转时间的变化 2

Fig. 6-9 Variety of benzene conversion with running time 2

■: Benzene conversion; ▲: Benzene in product

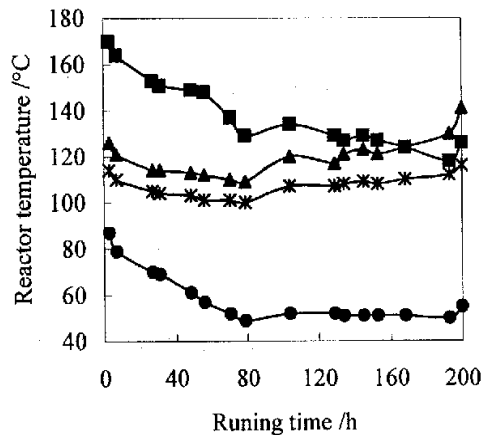


图 6-10 催化剂床层温度随运转时间的变化 2

Fig. 6-10 Variety of reactor temperature with running time

●: Top of reactor; ■: Top of catalyst bed; ▲: Middle of catalyst bed; *: bottom of catalyst bed;

实验过程中, 为了保证催化剂床层温度大致保持恒定, 需要调整各段加热炉温度, 从加热炉温度 and 对应催化剂床层温度的变化情况, 可以看出催化剂失活是沿催化剂床层自上而下逐渐失活的。若在工业运行中, 可考虑采用列管式反应器和循环取热等措施解决反应热的问题。

若以 1: 1 的苯、环己烷混合液为原料时, 反应温度相对易于控制, 如图 6-10

所示催化剂床层温度主要控制在 120°C 到 140°C 之间, 催化剂床层中间温度控制在 115°C 到 125°C 之间。由图 6-8 中曲线可知, 苯转化率在 200h 内均保持在 99% 以上, 反应产物中剩余苯含量保持在 0.5%(wt)以下, 未出现催化剂失活现象。催化剂床层温度在 120°C 到 140°C 之间波动。

6.2.5 催化剂失活原因的初步分析

将失活前后的新型固定床 Raney 镍催化剂进行 SEM-EDX 和 XRD 分析, 所得结果分别如表 6-1 和图 6-11 所示。从表 6-1 数据可以看出, 失活后催化剂表面和截面上均沉积了 S、Cl 杂原子, 且实测含量都达到 1%(wt)以上, 催化剂表面硫含量较高, 可达 1.09%(wt)左右, 但是颗粒内部硫含量却较低, 而氯则在表面和颗粒内部的分布均较高, 可达 1.27-1.33%(wt)左右。可以推断催化剂失活的主要原因可能是硫、氯的吸附中毒。催化剂上沉积的硫和氯可能来自于加氢装置或原料苯中, 重整苯中不可避免的含有微量氯, 此外还含有微量的噻吩, 加氢装置此前一直进行柴油加氢脱硫催化剂的评价, 不可避免的会杂入一些含硫组分。由催化剂颗粒内部的硫含量较低, 可以看出催化剂失活似乎主要是因为氯的吸附中毒所致, 如果降低原料中的氯含量, 则有望延长催化剂的使用寿命。

表 6-1 固定床 Raney 镍催化剂失活前后的 SEM-EDX 分析结果

Table 6-1 SEM-EDX analyses of fresh and poisoned fixed-bed Raney nickel catalysts

Samples	Fresh catalyst				Poisoned catalyst			
	Center	1/2 radius	Edge	Surface	Center	1/2 radius	Edge	Surface
Ni /(wt)	39.54	38.39	35.43	31.07	25.96	32.21	31.00	29.72
Al /(wt)	59.54	60.81	63.77	67.53	70.70	64.25	65.23	66.73
S /(wt)	—	—	—	—	0.95	1.10	1.22	1.09
Cl /(wt)	—	—	—	—	1.27	1.29	1.33	1.30

如图 6-11 中 XRD 晶相结构图可以明显看出, 失活后催化剂的金属 Ni 晶相峰相对强度明显提高, 可能是过高的催化剂床层温度造成 Ni 活性位晶化聚结, 从而导致催化剂活性降低, 这与前述催化剂表面吸附氢的分析结果是可以相互印证的; 另外失活催化剂 XRD 图中还含有 Ni_xS_y 的晶相峰, 这也是催化剂硫中毒的直接证据。

综上所述, 催化剂吸附硫、氯中毒和催化剂床层温度过高是新型固定 Raney 镍催化剂失活的主要原因。

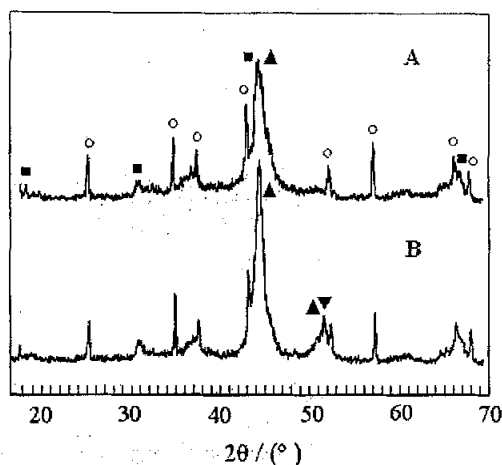


图 6-11 固定床 Raney 镍催化剂失活前后 XRD 图

Fig. 6-11 XRD patterns of fresh and poisoned fixed-bed Raney nickel catalysts

A: fresh catalyst; B: poisoned catalyst; ■ Al_3Ni_2 ; ○ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ▲ Ni; ▼ Ni_xS_y

6.2.6 催化剂耐硫中毒性能的考察

一般镍催化剂因吸附硫中毒是不可逆的, 由于硫强烈吸附在金属镍的表面上, 阻止了反应物分子的进一步吸附, 使催化剂活性降低或完全失活。但是由于需要加氢的石油化工原料中都不可避免的存在有机硫化物, 因此加氢催化剂对于硫的耐受能力就显得比较重要。本论文通过在原料中添加一定量的噻吩来考察新型固定床 Raney 镍催化剂的耐硫性能, 并与负载型镍催化剂进行对比研究。

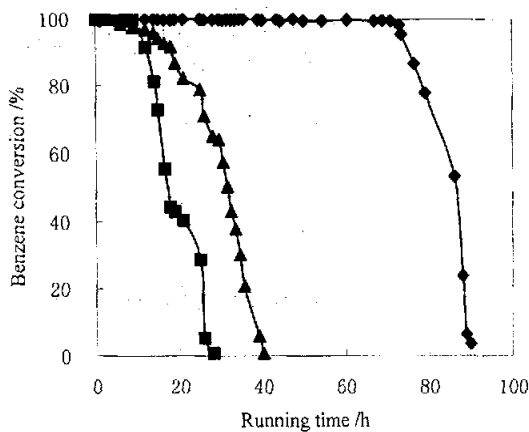


图 6-12 不同催化剂的硫中毒失活曲线

Fig. 6-12 Poisoning curves of various catalysts ■: SN; ▲: CSN; ◆: FR-SB

实验中发现, 当催化剂床层温度为 120°C 时, 固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB

及对比催化剂的苯加氢转化率都可达到 99% 以上, 在原料中加入 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的噻吩进行耐硫性能对比实验, 其中 FR-SB 在运行 17h 后, 原料中噻吩添加量增大到 $200\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

如图 6-12 所示, 催化剂 FR-SB 在原料中含有 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的噻吩运行 17h 后, 又在含有 $200\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 噻吩的原料下运行了 56h, 活性才开始下降, 苯转化率降低到 99% 以下, 到 90h 时基本上完全中毒失活, 苯转化率只有 3.5%。工业负载型镍催化剂 SCN 运行 6h 后开始失活, 40h 后苯转化率只有 0.71%。负载型镍催化剂 SN 运行 9h 后开始失活, 并且失活速度较快, 28h 后苯加氢转化率只有 0.85%。

从表 6-2 中总结数据可以看出, 新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 具有较好的耐硫性能, 每毫升催化剂耐硫量可达到 $8000\mu\text{g}$, 远优于已工业化的和实验室制备的负载型镍催化剂, 具有较好的耐硫能力。

表 6-2 不同催化剂失活时吸附硫量

Table 6-2 Adsorbed sulfur contents of various poisoned catalysts

Catalysts	Poisoning time /h	Adsorbed sulfur contents $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	
		Thiophene	Sulfur
FR-SB	17 [*] + 56 ^{**}	210003	8001
SN	9 [*]	1054	554
CSN	5 [*]	807	308

注: * 原料中含 $100\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的噻吩; ** 原料中含 $200\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的噻吩。

从表 6-3 可以看出, 新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的 BET 比表面和孔容均小于负载型镍催化剂, 但是噻吩中毒吸附法^[54]测得的表面活性镍金属表面积却明显较高。另外可以看出, 固定床 Raney 镍催化剂表面生成的大孔明显较多, 平均孔径较大。由于 BET 方法仅分析了催化剂表面的中孔结构, 固定床 Raney 镍催化剂表面可能还有较多的大孔结构。

表 6-3 不同镍催化剂的表面结构

Table 6-3 Surface structure of various nickel catalysts

Catalysts	SA / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Active nickel SA / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	PV / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	D /nm
FR-SB	77.0	31.5	0.17	8.09
SN	211.9	7.9	0.45	8.48
CSN	254.8	—	0.52	8.17

镍催化剂对硫化物中毒是相当灵敏的, 在苯加氢反应中微量硫化物的存在会使镍催化剂失活, 不同催化剂对毒物的敏感性不同, 这与催化剂表面活性基团的性质有关。根据催化剂表面性质与耐硫性能数据结果, 可知新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的金属镍表面积, 即镍活性位远多于负载型镍催化剂, 因此, 虽然

负载型镍催化剂一般具有较大的 BET 表面积,但是由于有效的镍活性表面积较低,是其易于造成因硫中毒而失去催化活性的主要原因所在。

6.3 新型固定床 Raney 镍催化剂的糠醇加氢活性

6.3.1 不同催化剂的糠醇加氢活性对比

表 6-4 中所示为固定床 Raney 镍催化剂与负载型镍催化剂 CSN 的糠醇 (FA) 加氢活性对比数据,实验中固定反应温度 120°C。表中以 P 表示氢气压力,以 S 表示产物选择性(后同)。

表 6-4 不同催化剂的糠醇加氢活性

Table 6-4 Furfural alcohol hydrogenation activity of various catalysts

Catalyst	P /MPa	X (FA) /%	S (THFA) /%	W (THFA) /%(wt)
FR-SB	2	76.8	83.9	64.4
	4	89.8	93.9	84.3
FR-P	2	65.6	84.4	55.4
	4	70.2	94.8	66.6
CSN	2	60.6	81.1	49.2
	4	59.6	87.2	52.0

由表 6-4 中数据可以看出,在 2.0 和 4.0MP 的压力下,由 20%(wt)SB 粉粘结制备的新型固定床 Raney 镍催化剂的糠醇加氢转化率,高于以聚丙烯酰胺粘结制备的同类催化剂,但两者又均高于已工业化的负载型镍催化剂 CSN。另外可以看出,两种固定床 Raney 镍催化剂的四氢糠醇 (THFA) 选择性相当,均高于负载型镍催化剂。因此表 6-4 中数据说明以 20%(wt)SB 粉粘结制备的新型固定床 Raney 镍催化剂在具有较高糠醇加氢转化率的同时,还具有较高的四氢糠醇的选择性。

6.3.2 温度对糠醇加氢反应的影响

采用 20%(wt)SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB,固定反应氢气压力 4.0MPa,考察了反应温度对糠醇加氢的影响,所得实验结果如表 6-5 所示。

表 6-5 温度对催化剂活性的影响

Table 6-5 Effect of temperature on furfural alcohol hydrogenation activity

T /°C	X (FA) /%	S (THFA) /%	W (THFA) /%(wt)
120	79.8	93.9	75.0
140	93.8	90.8	83.2
160	94.0	88.1	82.9

由表 6-5 中数据可以看出,随着反应温度的升高,糠醇的转化率增大,但是四氢糠醇选择性变差,从而导致产物四氢糠醇的收率先增大后减小。当反应温度达

到 160°C 时, 四氢糠醇的选择性降低至 90% 以下, 因而考虑到减少副反应, 提高产物选择性, 糠醇加氢反应温度应控制在 120~140°C 为宜。

6.3.3 氢气压力对糠醇加氢反应的影响

采用 20%(wt)SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB, 固定反应温度 120°C, 考察了氢气压力对糠醇加氢的影响, 所得实验结果如表 6-6 所示。

表 6-6 氢气压力对催化剂活性的影响

Table 6-6 Effect of hydrogen pressure on furfural alcohol hydrogenation activity

P /MPa	X (FA) /%	S (THFA) /%	W (THFA) /(wt)
2.0	66.8	83.9	47.6
3.0	67.8	92.3	62.6
4.0	79.8	93.9	75.0
5.0	82.2	95.7	78.6

由表 6-6 中数据可以看出, 随着反应体系氢气压力的增加, 糠醇加氢反应的转化率、四氢糠醇的选择性和收率不断增加, 即催化剂的活性随压力的不断增加而增大。此外还可以看出, 当氢气压力超过 4.0MPa 后, 再增加氢气压力对糠醇加氢活性的影响逐渐减小, 考虑到设备的耐压能力和投入产出比, 没有必要采用过高的反应压力, 因此应根据经济效益来决定工业中糠醇加氢的反应压力。

6.3.4 进料空速对糠醇加氢反应的影响

采用 20%(wt)SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB, 固定氢气压力 4.0MPa, 考察了进料空速对糠醇加氢的影响, 所得实验结果如表 6-7 所示。

表 6-7 进料空速对催化剂活性的影响

Table 6-7 Effect of space velocity on furfural alcohol hydrogenation activity

LHSV /h ⁻¹	T /°C	X (FA) /%	S (THFA) /%	W (THFA) /(wt)
0.5	123	100	93.6	92.2
0.75	122	97.7	92.2	89.9
1.0	125	87.8	93.3	81.8
2.0	120	79.8	93.9	75.0

由表 6-7 中数据可以看出, 随着进料空速的增加, 糠醇加氢反应的转化率和四氢糠醇收率不断降低, 但是四氢糠醇的选择性基本保持不变。由反应结果可知, 糠醇加氢反应不能适应较大的空速, 当空速高于 0.75h⁻¹ 后, 再增加进料空速, 糠醇加氢转化率急剧下降。说明糠醇加氢反应在 120°C、4.0MPa 下采用固定床 Raney 镍催化剂加氢, 适宜的进料空速为 0.5h⁻¹。

6.4 小结

根据新型固定床 Raney 镍催化剂苯及糠醇加氢活性的测试结果, 可以得出如下结论:

(1) 新型固定床 Raney 镍催化剂具有较好的苯加氢活性和选择性, 可在缓和条件下实现苯的完全转化, 且可适应较高的空速。

(2) 加氢工艺条件对固定床 Raney 镍催化剂的活性影响有着明显的规律。反应温度的升高、氢气压力的增加及增大氢苯摩尔比都有利于苯加氢转化率的提高, 而空速的增大则会降低苯加氢的转化率。

(3) 新型固定床 Raney 镍催化剂具有较好的活性稳定性, 在 0.5MPa、空速 2.0h^{-1} 、氢苯摩尔比 6: 1 的条件下连续运转 200h 仍可保持最初活性。

(4) 新型固定床 Raney 镍催化剂失活的主要原因是硫、氯的吸附中毒, 另外较高的使用温度使催化剂镍晶粒聚结也是原因之一。

(5) 新型固定床 Raney 镍催化剂具有较高的耐硫中毒性能, 耐硫能力可达 $8000\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 催化剂, 远高于工业应用的负载型镍催化剂, 较高的活性镍金属表面积是其具有较高耐硫性能的主要原因。

(6) 新型固定床 Raney 镍催化糠醇加氢反应, 适宜的反应温度应控制在 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之间, 糠醇加氢反应的转化率、选择性和产率随氢气压力的增加而增加。为了使糠醇完全转化和提高四氢糠醇的选择性, 糠醇加氢反应压力为 4.0MPa 时, 适宜的进料空速应控制在 0.5h^{-1} 左右。

第7章 新型固定床 Raney 镍催化剂的表面性质

随着现代测试手段的应用,促进了对 Raney 催化剂物性及制备机理的了解。目前,对于合金相组成、浸取动力学、催化剂物化性质与形态受制备条件影响的规律、氢含量与结合方式等,已有比较深入的认识^[1]。本章将对薄水铝石(SB粉)粘结制备的新型固定床 Raney 镍催化剂的表面性质进行深入分析,采用 XPS、SEM-EDX、TPD、BET、压汞法、化学吸附和噻吩中毒吸附等方法,研究了该催化剂的表面微观形态、元素组成、孔结构、金属表面积和表面吸附氢等性质,并推测出新型固定床 Raney 镍催化剂可能具有立体网状的结构模型。实验结果表明,催化剂具有较高的活性镍表面积,表面具有活性吸附氢,是其加氢活性较高的主要原因。焙烧和浸取后催化剂的表面形态和元素组成均发生明显变化,催化剂中活化的合金颗粒以氧化铝架桥联接,具有立体网状结构。

7.1 实验部分

7.1.1 新型固定床 Raney 镍催化剂的制备

按照第6章所述制备 SB 粉粘结的新型固定床 Raney 镍催化剂,记为 FR-SB。按照第4章所述制备聚丙烯酰胺粘结的固定床 Raney 镍催化剂 FR-P。另外,将 Ni-Al 合金粉以 20%(wt)NaOH 溶液在 70°C 下浸取 90min,得到粉末状 Raney 镍记为 PR。

7.1.2 分析方法

(1) 表面孔结构分析

固定床 Raney 镍与前驱物的表面结构分析采用静态低温氮吸附容量法在 ASAP2010 吸附仪上进行,先将样品分别在 100°C 和 400°C 真空预处理,然后在液氮温区(-195.5°C)测定吸附等温线,根据 BET 方程算出比表面积,按 BJH 方程算出中孔孔径分布情况,微孔孔径分布情况按 HK 方程计算得出。另外上述催化剂在美国康塔公司的 POREMASTER-60 型压汞仪上进行孔结构的对比分析。

(2) 表面微观形貌分析

表面微观形貌及元素组成微区分析采用 SEM-EDX 方法,在 JXA-840 扫描电镜—9100EDX 联用仪上进行,表面组成分析选择放大 200 倍的区域,取三次分析的平均值,横截面分析则是从中心到边缘连续取放大 900~1000 倍的小区域进行分析。由于浸取活化后催化剂在空气中易于氧化,因此取样时动作要迅速,并可在样品池中预先滴入少量无水乙醇保护催化剂,防止其表面接触到空气。

(3) XPS 分析

XPS 分析在英国 ThermoVG Scientific 公司的 Sigma Probe 光电子能谱上进行,

测定表面元素相对含量及元素所处的化学状态, 配备单色器和双阳极, 最小分析区域 $15\mu\text{m}$, 可进行角分辨和氦离子刻蚀的深度分析。浸取后样品全谱采用 Al 阳极 X-ray 源(1486.6eV), 其余样品采用 Mg 阳极 X-ray 源(1253.6eV)。

(4) 活性金属表面积分析

固定床 Raney 镍催化剂与对比催化剂的活性金属表面积, 采用噻吩中毒吸附法^[10]与化学吸附法进行分析:

噻吩中毒吸附法: 据文献报道, 液相中镍原子表面与噻吩相互作用, 以化学计量比 $\text{S}/\text{Ni}=1/2$ 发生完全反应。上述反应在足够高的温度和氢压下, 也不会发生进一步的反应。因此镍表面吸附的硫元素数量, 可由消耗掉的噻吩数量求得。如设单位体积催化剂的金属镍表面积为 S_{Ni} , 则其与噻吩物质的量之间的关系如式 (7-1) 所示:

$$S_{\text{Ni}} = \frac{2 \cdot (n_T \cdot s \cdot N_A)}{V} \quad (7-1)$$

其中 n_T 为催化剂中毒吸附消耗掉的噻吩的物质的量, s 为单个镍原子的表面积, N_A 为阿佛加德罗常数, V 为催化剂样品体积。上述中毒吸附反应在 100mL 高压釜中完成, 固定床 Raney 镍催化剂加入量 3.0mL , 对比的负载型镍催化剂 5.0mL , 吸附溶液体积为 50mL (吸附溶液为含有 $3.79\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 噻吩和 $2.95\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 正庚烷的环己烷溶液)。反应条件控制为温度 $100\sim 140^\circ\text{C}$ 、氢气初压 $2.0\sim 4.0\text{MPa}$ 、反应时间 $10\sim 120\text{min}$, 反应前后溶液中的噻吩含量经色谱分析, 并以正庚烷含量作为参比加以校正得到。

化学吸附法: 氢化学吸附方法测定镍催化剂金属表面积, 在 ASAP2010 吸附仪上进行分析。测试时催化剂样品用量为 0.5g 左右, 对于固定床 Raney 镍催化剂, 样品先在 150°C 进行真空处理, 以脱除封存溶剂乙醇和催化剂表面的其它吸附气体, 称重后再用氢气在 150°C 下继续进行处理, 最后在 35°C 下进行氢吸附实验。对于负载型镍催化剂 SN 和 CSN, 真空处理温度为 350°C , 氢气还原温度为 450°C 。

(5) 表面吸附氢性质分析

固定床与粉末状 Raney 镍催化剂表面吸附氢性质通过 TPD 方法, 在自行安装的 TPD 装置上进行。载气及参比气体为高纯氮气, 气体流速 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。催化剂装填量为 1.0mL , 首先在 30°C 下吹扫数小时脱除乙醇, 至色谱基线平稳后开始升温, 升温速率为 $8^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 最高温度为 $350\sim 400^\circ\text{C}$ 。

7.2 新型固定床 Raney 镍催化剂的表面结构

7.2.1 压汞法测定孔结构

压汞法一般适用于测定孔径大于 2nm 的介孔结构, 所测得的 Raney 镍催化剂的表面结构数据如表 7-1 所示, 表中以 R 表示平均孔半径, R' 表示最可几半径, R'' 表示中值半径。从表 7-1 中数据可以看出, 相比粉末状 Raney 镍催化剂, 新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 具有相近的孔容、较大的比表面积和较小的平均孔半径, 且浸取前后平均孔径和最可几半径变化不大, 平均孔半径 14~15nm, 最可几半径 4~6nm。新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 浸取后比表面和孔容仅略有增加, 这可能是由于压汞法对微孔测定的限制造成的, 也说明碱液浸取活化对于催化剂表面的大孔结构影响较小。FR-SB 催化剂表面兼具大孔和介孔结构, 其介孔结构部分来自 SB 粉焙烧生成的 Al_2O_3 。

图 7-1 所示为压汞法测得的 Raney 镍催化剂的表面孔径分布, 可以看出新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的孔道集中分布于孔半径 2~25nm 和 1000~7300nm 两个区域, 而浸取活化后 2~5nm 的孔结构明显增多。至于 PR 和 FR-SB 催化剂中孔半径 1000~7300nm 的超大孔, 可能主要来源于合金粉颗粒之间的间隙。

表 7-1 压汞法测定 Raney 镍催化剂的表面结构

Table 7-1 Surface structure of Raney type nickel catalyst determined by mercury porosimetry						
Catalysts		SA /m ² ·g ⁻¹	PV /cm ³ ·g ⁻¹	R /nm	R' /nm	R'' /nm
PR		6.49	0.25	76.58	4.36	1892.00
FR-SB	Cal.	32.11	0.24	15.03	5.40	222.80
	Cat.	38.64	0.28	14.37	4.32	182.50
FR-P	Cal.	3.11	0.20	129.8	12.98	901.00
	Cat.	1.78	0.14	160.20	2.73	1852.00

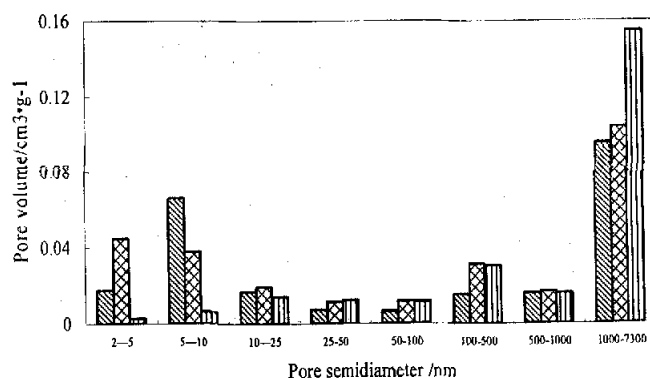


图 7-1 压汞法测得的 Raney 镍催化剂的表面孔径分布图

Fig 7-1 Pore distribution of Raney nickel catalysts determined by mercury porosimetry analysis.

▨: calcined alloy extrudate of FR-SB; ▩: FR-SB; ▮: PR

7.2.2 BET 氮吸附法分析表面结构

从表 7-2 中 BET 法测定的表面结构数据可以看出, 固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 和 FR-P 浸取前的成型合金的 BET 比表面积和孔容较小, 平均孔径均高于 10nm, 且不具有微孔结构。FR-SB 浸取前成型合金较大的比表面主要来自于氧化铝基的粘结剂, 而 FR-P 浸取前成型合金具有较大的孔径是由于聚丙烯酰胺焙烧除去所致。浸取活化后, 所得到的催化剂比表面增加, 孔容增大, 平均孔径变小, 这是因为碱液浸取后产生了小孔或微孔结构。相比粉末状 Raney 镍催化剂, 新型固定床 Raney 镍 FR-SB 浸取后具有较大的孔容和平均孔径, 比表面积增大为 $77\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容达到 $0.17\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 并且表面出现微孔结构。而催化剂 FR-P 比表面较小, 只有 $11.7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 且没有出现微孔结构, 这是由于其成型合金焙烧后生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 数量较多, 使得碱液浸取困难, 浸取深度不够所致。另外, BET 分析测定结果与压汞法有一定的差距, 这可能是由于不同测定方法的孔径分析范围不同所决定的。

表 7-2 BET 法测定 Raney 镍催化剂的表面结构

Table 7-2 Surface structure of Raney type nickel catalyst determined by BET analysis

Catalysts		SA / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	PV / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	D /nm	Micropore structure	
					PV / $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	D /nm
PR		73.1	0.059	3.6	—	—
FR-SB	Pre.	26.0	0.087	13.3	—	—
	Cat.	77.0	0.17	8.1	0.02	0.81
FR-P	Pre.	2.2	0.008	15.3	—	—
	Cat.	11.7	0.02	7.0	—	—

压汞法适用于测量孔径大于 2nm 的孔, N_2 吸附法的测量孔径范围为 1~50nm, 两种方法在 2~50nm 交叉, 因此最好在 3~50nm, 一般在 3~30nm 孔区进行比较^[95]。综合压汞法和 BET 氮吸附的结果可以看出, 浸取前后催化剂的表面结构性质变化趋势基本相同。

如图 7-2 所示, 催化剂 FR-SB 与 FR-P 的吸附等温线相似, 均呈反 S 形, 这种现象一般出现在非孔固体(自由表面)或大孔固体(孔宽>50nm)上(内表面不太发达)^[95], 这主要是由于催化剂 FR-P 成型合金中有机聚合物焙烧后生成了大量的大孔结构, 并且催化剂浸取深度不够, 使得浸取生成的介孔和微孔结构较少造成的。而催化剂 FR-SB 的吸附、脱附等温线与 FR-P 对应, 最后出现平缓趋势是因为催化剂 FR-SB 大孔结构具有一定上限造成的。

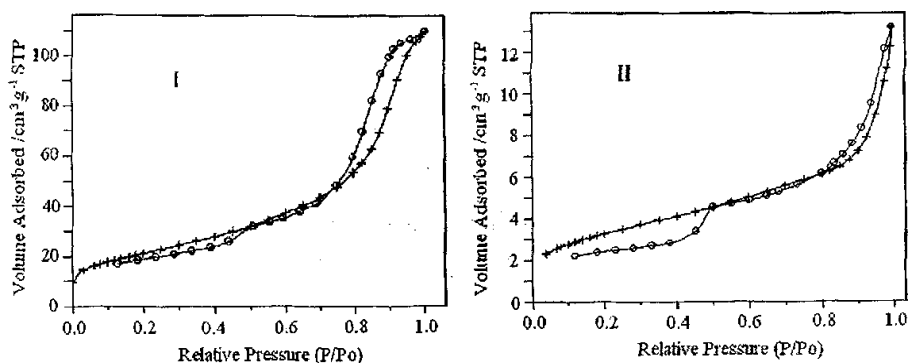


图 7-2 固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB、FR-P 吸附、脱附等温线

Fig. 7-2 Adsorption and desorption isotherm plot of FR-SB and FR-P

+ - adsorption isotherm plot; o - desorption isotherm plot; I - FR-SB; II - FR-P

图 7-3 所示为 BET 法测得的新型固定床 Raney 镍 FR-SB 的表面孔径分布, 可以看出浸取后催化剂表面的大于 10nm 的孔结构变化不大, 但是低于 10nm 的小孔孔容明显增大, 说明以 SB 粉粘结制备成型合金易于浸取活化, 浸取活化过程主要是合金与碱液之间发生浸取反应, 从而使催化剂表面的活性镍骨架微孔结构增多, 这与压汞法分析结果是一致的。

图 7-4 所示为固定床 Raney 镍催化剂 FR-P 浸取前后的表面孔径分布曲线, 与 FR-SB 催化剂相似, FR-P 浸取后的微孔结构也明显增多, 但是由于总体数量较少, 因此其总的孔容量也相应较小, 这是由于较多的惰性 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 覆盖合金颗粒表面, 使得碱液浸取深度较浅造成的。

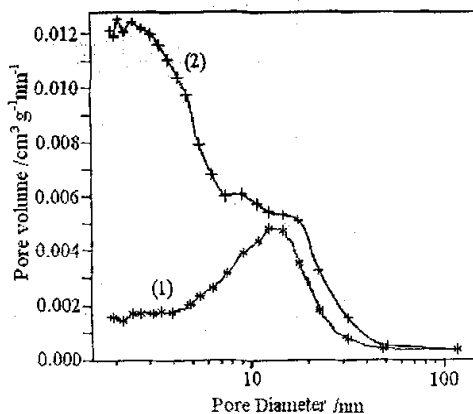


图 7-3 新型固定床 Raney 镍 FR-SB 浸取前后的孔径分布

Fig 7-3 Pore distribution of calcined alloy extrudates and novel fixed-bed Raney nickel FR-SB

(1)-calcined alloy extrudates, (2)-fixed-bed Raney nickel catalyst

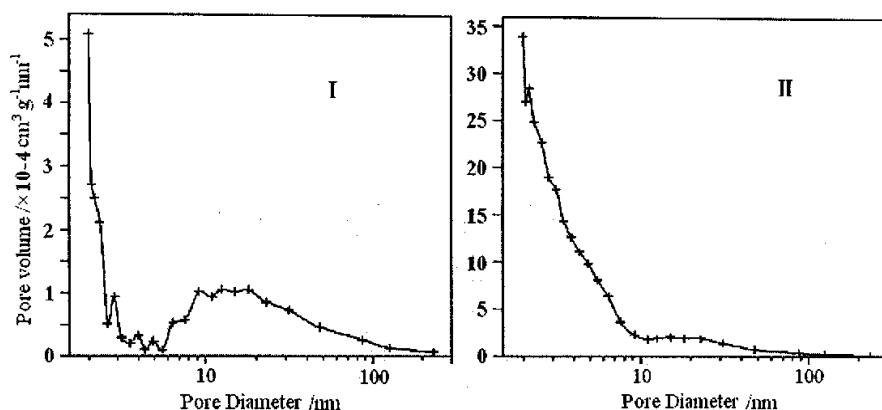


图 7-4 固定床 Raney 镍 FR-P 浸取前后的孔径分布

Fig 7-4 Pore distribution of calcined alloy extrudates and fixed-bed Raney nickel FR-P

I - calcined alloy extrudates, II -fixed-bed Raney nickel catalyst

7.3 新型固定床 Raney Ni 催化剂的 SEM-EDX 分析

SEM 观测结果表明, 新型固定床 Raney 镍催化剂焙烧后的颗粒表面有细小的缝隙, 且缝隙的边缘均为白色物质 (图 7-4 中 A), 可能是粘结剂焙烧生成的氧化铝将合金颗粒粘结在一起。浸取后这些缝隙变宽 (图 7-4 中 B), 活化后的合金颗粒表面存在团块状的白色物质 (图 7-4 中 C), 可能是未溶解的粘结剂氧化铝, 或者浸取和洗涤过程中生成的水合氧化铝等。

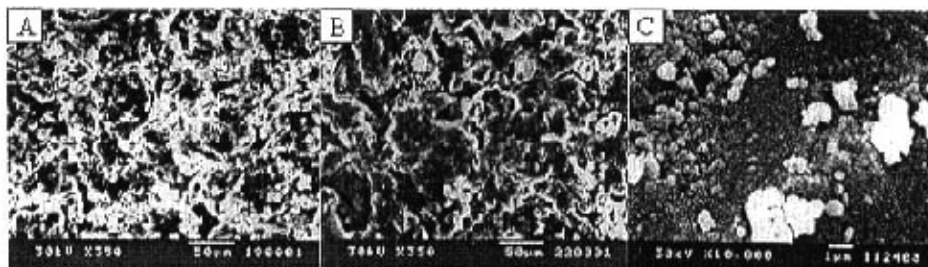


图 7-4 新型固定床 Raney 镍催化剂颗粒表面的 SEM 照片

Fig 7-4 Extrudates surface of the novel fixed-bed Raney nickel catalyst (SEM)

A-calcined alloy extrudate; B, C-activated catalyst.

从表 7-3 中 SEM-EDX 分析结果可以看出, 粉末状 Raney 镍催化剂仅含镍、铝两种元素, 其中镍占 85%(wt), 铝占 15%(wt); 新型固定床 Raney 镍 FR-SB 与 FR-P 中出现杂质铁, 可能是催化剂成型过程中混入的, 含量低于 1%(wt)。

SB 粉粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB, 其成型合金经高温焙烧后, 表面和内部的组成基本是一致的, 表面实测的元素组成为镍 28.48%(wt)、铝

70.44%(wt)、铁 1.09%(wt)，而剖面为镍 30.50%(wt)、铝 68.49%(wt)、铁 1.01%(wt)。碱液浸取抽提之后，表面镍含量仅略有增加，而颗粒内部镍含量增加较为明显，镍含量达到了 37.79%(wt)，增加了 7.29%(wt)。

表 7-3 Raney 镍型催化剂的 SEM-EDX 分析结果

Table 7-3 SEM-EDX analyses of Raney type nickel catalyst

Samples		Ni %(wt)	Al %(wt)	Fe %(wt)
		Cal. / Cat.	Cal. / Cat.	Cal. / Cat.
PR		47.5 / 85.85	52.5 / 14.15	— / —
FR-SB	Surface	28.48 / 31.07	70.44 / 67.53	1.09 / 1.39
	Edge	30.00 / 35.43	68.92 / 63.77	1.08 / 0.80
	1/2 radius	31.68 / 38.39	67.39 / 60.81	0.93 / 0.80
	Center	29.81 / 39.54	69.16 / 59.54	1.03 / 0.92
FR-P	Surface	33.94 / 25.92	65.09 / 73.40	0.97 / 0.68
	Edge	21.25 / 43.36	77.71 / 55.30	1.04 / 1.34
	1/2 radius	28.82 / 49.61	70.37 / 48.86	0.81 / 1.53
	Center	18.91 / 35.90	89.81 / 63.37	0.46 / 0.73

以聚丙烯酰胺粘结制备的固定床 Raney 镍催化剂 FR-P，浸取后表面镍含量有所降低，但是剖面上的镍含量有明显的增加，这与催化剂 FR-SB 的分析结果是相同的。合金焙烧生成的 Al_2O_3 可能富集于催化剂表面，使得碱液浸取对表面组成影响较小，而催化剂内部因合金中金属铝被溶解除去，使镍含量明显提高；另外，浸取和洗涤过程中生成的水合氧化铝也可能沉积于催化剂表面，使得表面镍含量低于催化剂内部。

另外，如表 7-3 中数据所示，成型合金经焙烧和浸取抽提后产生的白色团块状物质的主要成分是铝，镍含量极低，因此合金颗粒表面可能附着氧化铝和少量镍铝尖晶石结构，EDX 探测深度虽然可达十几个微米，但是 EDX 分析结果仍不是整个体相的组成。

7.4 新型固定床 Raney 镍催化剂的 XPS 分析

从表 7-4 中 XPS 分析结果可以看出，新型固定床 Raney 镍 FR-SB 颗粒表面镍含量很低，且为氧化态的镍；O、Al 含量较高，而且成型合金焙烧前后和浸取后表面元素组成变化不大，这有可能是由于 XPS 分析区域正好为氧化铝含量较高的白色团块状物质，同样说明催化剂颗粒外表面覆盖有 Al_2O_3 和少量的镍氧化物结构，这些结构并未因焙烧和浸取而有太大的改变。

表 7-4 新型固定床 Raney 镍催化剂浸取前后颗粒表面的 XPS 结果

Table 7-4 Surface XPS analysis of

novel fixed-bed Raney nickel catalyst and calcined alloy extrudates

Element	Pre.		Cal.		Cat.	
	B.E./eV	Mol content/%	B.E./eV	Mol content/%	B.E./eV	Mol content/%
Al2p	77.2	24.99	77.9	22.85	75.81	20.8
O1s	533.5	38.05	536	43.95	532.5	37.83
Ni2p3	858.5	0.28	866.26	0.51	857.5	0.49

7.5 新型固定床 Raney 镍催化剂的活性镍表面积

按镍原子的横截面积 $6.5 \times 10^{-20} \text{m}^2$ 计算, 分别采用噻吩中毒吸附法和氢化学吸附法测定催化剂活性镍表面积, 分析结果如表 7-5 所示。从表 7-5 中数据可以看出, 以噻吩中毒吸附法^[10]得到的催化剂活性镍表面积数值较高, 如粉末状 Raney 镍催化剂 PR 为 $61.4 \text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$, 新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 也可达到 $31.5 \text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$, 远高于负载型镍催化剂 SN 的 $7.9 \text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$ 。相对而言, 氢化学吸附法测定的结果较低, 新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的活性镍表面积为 $11.5 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 负载型镍催化剂 SN 和 CSN 的活性镍表面积分别为 $3.6 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2.6 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 两种实验方法测得的结果虽然差别较大, 但是新型固定床 Raney 镍催化剂活性镍表面积远高于负载型镍催化剂的规律是一致的。

表 7-5 不同方法测定的镍催化剂活性镍表面积

Table 7-5 Active nickel area determined by different methods

Method	PR	FR-SB	SN	CSN
Thiophene adsorption poisoning / $\text{m}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$	61.4	31.5	7.9	—
Chemical adsorption / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	—	11.5	3.6	2.6

氢化学吸附法和噻吩中毒吸附法测定结果的不同, 主要与不同测定方法本身之间的差异有关, 比如噻吩中毒吸附法测定过程中噻吩/环己烷溶液的色谱分析可能产生较大误差。另外可能造成测定结果有差异的原因还包括: 氢化学吸附法测定过程中催化剂的还原与吸附条件的不同, 以及固定床 Raney 镍催化剂放置时间的长短等等。实验结果表明, 将负载型镍催化剂 SN 的氢气还原温度由 350°C 提高到 450°C , 测得的活性镍表面积可由 $0.62 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $3.6 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 如果提高固定床 Raney 镍催化剂的氢气处理温度, 所测得的活性镍表面积也会有较大幅度的增长。由于 Raney 镍型催化剂一般保存在无水乙醇或水中, 在保存过程中不可避免的会因接触空气而缓慢氧化, 因此如果 Raney 镍型催化剂放置时间过长, 必然会造成包括活性镍表面积在内的性质分析结果发生变化。

文献报道的镍催化剂活性镍表面积采用不同方法的测定结果如表 7-6 所示。由表中数据可以看出, 文献报道的测定结果也存在较大差异, 这可能与不同文献的催化剂制备方法与分析方法不尽相同有关。但是可以看出, 对于相同类型的 Raney 镍催化剂, 即使采用相同的测定方法, 所测得的结果也存在较大不同。文献 [54] 中采用噻吩中毒吸附法测得的 Raney 镍催化剂活性镍表面积为 $57.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 对比文献 [70]、[97] 采用氢化学吸附法测得的 $43.0\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 较为接近, 并且与文论文的测定结果 $61.4\text{ m}^2\cdot\text{mL}^{-1}$ 也较为接近 (粉末 Raney 镍催化剂堆积密度接近 1), 这说明噻吩中毒吸附法对于 Raney 镍催化剂的测定结果也应该是可信的, 但是该方法对于活性镍表面积较低的负载型镍催化剂, 可能会产生较大的误差。

表 7-6 文献报道的不同方法测定的镍催化剂活性镍表面积

Table 7-6 Active nickel area determined by different methods reported by references

Catalyst	Ni % (wt)	Nickel SA / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Method	Reference
Ni/ Al_2O_3	16.0	1.78	CO adsorption	96
Ni/sepiolite	16.0	3.02	CO adsorption	96
Ni/ SiO_2	10.0	16.1	H_2 adsorption	97
Raney Ni	93.9	57.0	Thiophene adsorption	54
Raney Ni	—	43.0	H_2 adsorption	70、97
Raney Ni	86.5	27.3	H_2 adsorption	41

由于新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 中加入了大量的薄水铝石作为粘结剂, 因此催化剂中实际的镍含量比较低, 约占催化剂质量分数的 30% 左右, 而粉末状 Raney 镍催化剂中镍元素可占 80~90% (wt), 因此可知新型固定床 Raney 镍催化剂的金属利用率较高。

另外, 噻吩中毒吸附法测定条件的研究结果表明, 在 $100\sim 140^\circ\text{C}$ 、氢压 $2.0\sim 4.0\text{ MPa}$ 和反应时间 $10\sim 120\text{ min}$ 之内, 所测得的结果基本相同, 如表 7-7 中数据所示。

表 7-7 不同条件下催化剂活性镍表面积测定结果

Table 7-7 Active nickel area determined by different conditions

Number	T / $^\circ\text{C}$	P / MPa	t / min	Nickel SA / $\text{m}^2\cdot\text{mL}^{-1}$
1	100	2.0	10	30.16
2	120	2.0	120	34.70
3	120	4.0	60	32.90
4	140	2.0	60	33.15

7.6 新型固定床 Raney 镍催化剂的表面吸附氢

图 7-5 所示为程序升温脱附法测得的 Raney 镍催化剂表面吸附氢的脱附曲线, 由图可以看出, 新型固定床 Raney 镍 FR-SB 与粉末状 Raney 镍 PR 相类似, 表面也具有两类吸附氢^[1], 其脱附温度也基本相同, 说明固定床 Raney 镍催化剂的表面活性镍的状态与粉末状 Raney 镍催化剂是相类似的。

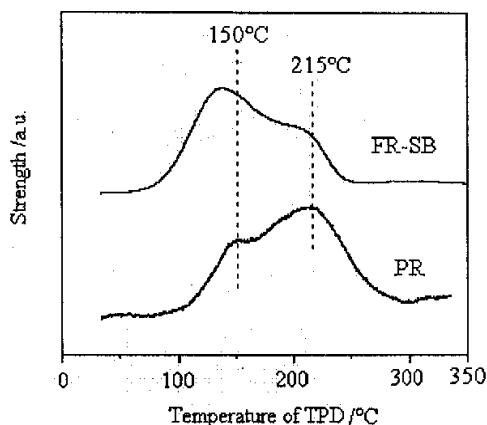


图 7-5 Raney 镍催化剂的表面吸附氢

Fig 7-5 Surface adsorbed hydrogen of Raney nickel catalysts

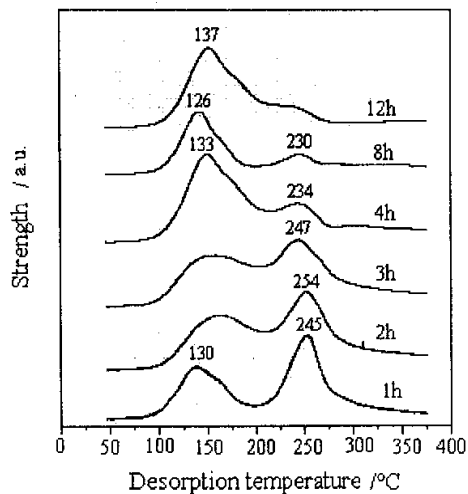


图 7-6 浸取时间对新型固定床 Raney 镍表面吸附氢的影响

Fig 7-6 Effect of leaching time on surface adsorbed hydrogen of novel fixed-bed Raney nickel

图 7-6 所示为不同浸取时间下的固定床 Raney 镍催化剂表面吸附氢的脱附曲线, 浸取温度为 80°C。由图 7-6 可以看出, 浸取时间对催化剂表面吸附氢的低温脱附峰的位置和大小影响不大, 但是高温脱附峰则随着浸取时间的延长强度逐渐

减小，并且脱附温度逐渐降低。说明较长的浸取时间可能会对催化剂表面结构产生一定的影响，破坏表面的氢吸附位，从而会降低催化剂的加氢活性。

7.7 新型固定床 Raney 镍催化剂的立体网状结构模型

根据 XPS 检测结果显示，新型固定床 Raney 镍催化剂颗粒表层含镍量极少，主要为氧化铝，EDX 检测结果也表明催化剂颗粒内部镍含量高于表面。一般而言，XPS 检测深度为 2~5nm，而 EDX 检测深度可达十几微米，据此可知催化剂颗粒表面的氧化铝层厚度当在 2~5nm 至几微米之间。

在催化剂成型合金颗粒的浸取活化过程中，Ni-Al 合金中的金属铝发生浸取反应不断生成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ，同时 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 不断向颗粒外部扩散直至进入碱液中。当碱浓度较低时， $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 会生成溶解度较小的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，进一步老化为水合氧化铝沉淀，如第 5 章式 (5-1) — (5-4) 所示^[1]。因此在浸取完成或催化剂洗涤的过程中，由于附着在催化剂颗粒表面的碱液浓度逐渐降低，可溶的 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 逐渐生成水合氧化铝，沉积在催化剂颗粒表面，从而造成表面的氧化铝含量高于颗粒内部的现象。

结合表面孔结构分析结果，推测新型固定床 Raney 镍催化剂可能具有如图 7-7 所示的立体网状的结构模型，表层覆盖了介于 2~5nm 和几个微米的水合氧化铝，活性镍则主要位于颗粒内部的多孔结构中，合金颗粒之间通过氧化铝桥来连接。

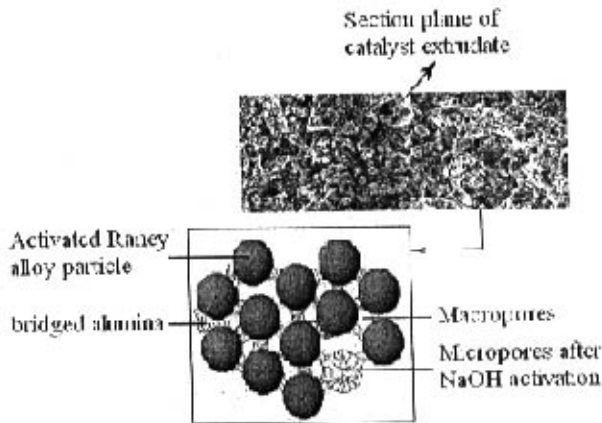


图 7-7 新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 立体网状结构模型

Fig 7-7 Tri-dimensional reticulate structure of novel fixed-bed Raney nickel FR-SB

7.8 小结

(1) 新型固定床 Raney 镍催化剂表面兼具大孔和介孔结构，催化剂的微孔结

构是浸取过程中产生的。

(2) 新型固定床 Raney 镍催化剂具有较高的活性金属表面积，催化剂表面有两类吸附氢。

(3) 薄水铝石粘结制备的新型固定床 Raney 镍催化剂可能具有立体网状结构，催化剂颗粒表层主要为水合氧化铝，活化的合金颗粒之间通过氧化铝桥来连接。

第8章 固定床 Raney 镍催化剂的原位 XRD 研究

通常材料的性能随温度、压力、气氛、湿度等的变化而变化。金属催化剂在高温焙烧和使用过程中,表面的活性金属晶粒会发生分散或聚结等变化,从而对催化剂的催化活性产生重要影响。

前述实验结果表明,固定床 Raney 镍催化剂的成型合金在焙烧过程中,发生合金相的转化;活化后的催化剂在高温使用过程中,也会发生活性镍晶粒聚结长大使催化剂逐渐失活。上述研究结果均是将样品先在马弗炉焙烧后,或者是加氢反应之后降至室温进行 XRD 分析得出的,由于某些样品,特别是金属合金,其高温和室温下的晶相结构有可能会存在差异,因此常规 XRD 分析可能不会反映出催化剂在高温下的真实晶相状态。因此将 Ni-Al 合金、SB 粉、成型合金及活化后催化剂进行原位 XRD 分析,并将负载型镍催化剂进行原位还原的 XRD 分析作为参考。

8.1 实验部分

8.1.1 催化剂的准备

将粉末 Raney 镍 PR 及固定床 Raney 镍 FR-SB 样品置于干燥箱中,在 50°C 抽空处理 5h,使其失去表面吸附氢。另取少量 Ni-Al 合金粉、SB 粉,负载型镍催化剂 SN、SCN,以及聚丙烯酰胺和 SB 粉粘结制备的未焙烧成型合金条,将上述样品在玛瑙研钵中充分研磨,直至手指感觉不出颗粒存在为止。

8.1.2 实验仪器与分析条件

进行原位 XRD 分析时,采用帕纳科(Panalytical)公司的 X'pert MPD Pro 原位 X 射线衍射仪,实验在原位附件(Anton Paar XRK-900)中进行,升温速度 $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升到设定温度后一般稳定 5~10min。发散狭缝为(Divergence slit size) 1° ,防散射狭缝(Anti-scatter slit size)为 6.6mm,光罩(Mask Fixed)为 10mm,检测器为超能接收器(Detector X'celerator)。CuK α 靶,管压 45kV,管流 40mA。

8.1.3 分析内容

原位 XRD 分析内容包括: Ni-Al 合金、SB 粉、成型合金高温焙烧过程中晶相结构的转化;传统粉末 Raney 镍催化剂与固定床 Raney 镍催化剂高温使用时的晶相结构稳定相;以及负载型镍催化剂还原过程中的晶相结构的变化。

(1) 粉末 Raney 镍 PR 和固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 升温过程中晶相结构的变化,在氢气气氛下进行分析,氢气流速 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

升温程序: 30~400°C、每间隔 50°C 扫描 XRD 谱图。

(2) 负载型镍催化剂 SN 和 CSN 升温还原过程的原位 XRD 研究,在氢气气

氛下进行分析, 氢气流速 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

升温程序: $30\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、每间隔 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 扫描 XRD 谱图。

(3) Ni-Al 合金粉、SB 粉高温焙烧过程中晶相结构的变化, 分别采用空气和氮气氛, 控制气体流速 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

升温程序: $30\sim 870^{\circ}\text{C}$ 、一般间隔 100°C 扫描 XRD 谱图, 其中在 $840\sim 870^{\circ}\text{C}$ 之间每间隔 10°C 扫描 XRD 谱图。

(4) SB 粉与聚丙烯酰胺粘结制备的成型合金高温焙烧过程中晶相结构的变化, 在空气氛下进行分析, 控制空气流速 $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

升温程序: $30\sim 870^{\circ}\text{C}$ 、一般间隔 100°C 扫描 XRD 谱图, 其中在 $840\sim 870^{\circ}\text{C}$ 之间每间隔 10°C 扫描 XRD 谱图。

8.2 粉末和固定床 Raney 镍催化剂升温过程中晶相结构的变化

图 8-1 所示为粉末 Raney 镍催化剂在氢气氛下的原位 XRD 谱图, 从图中晶相结构峰可以看出, 在 50°C 时, 只有 $2\theta=45^{\circ}$ 附近出现明显的 Ni(111) 弥散峰, 其在 $2\theta=52^{\circ}$ 附近的 Ni(200) 衍射峰很微弱, 说明合金碱液浸取后形成较小尺度的金属镍晶粒, 分散度高。随着处理温度的逐渐升高, 上述两种衍射峰的强度逐渐增强, 表明金属镍晶粒发生团聚长大。

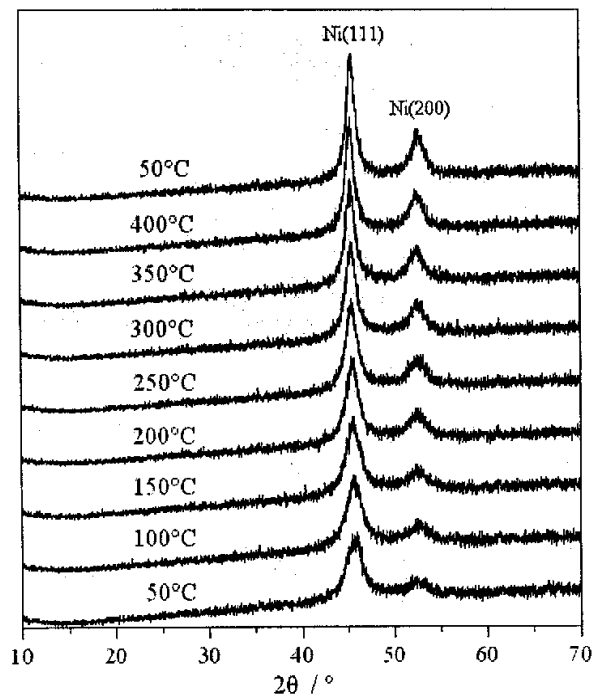


图 8-1 粉末 Raney 镍催化剂氢气氛下的原位 XRD 图

Fig.8-1 In-situ XRD patterns of powdery Raney nickel catalyst in hydrogen atmosphere

为了进一步说明粉末 Raney 镍催化剂在升温过程中金属镍晶粒会发生聚结现象, 将 Ni(111)和 Ni(200)晶相峰的峰高与半峰宽 FWHM (Full Width at Half Maximum) 数据列于表 8-1 中。由表中数据可以看出, 随着温度上升, Ni(111)和 Ni(200)晶相峰的峰高数值逐渐增大, 而半峰宽数值逐渐变小, 由于晶粒度与半峰宽成反比关系, 这说明活性镍晶粒随着温度提高发生聚结长大。此外还可以看出, Ni(111)的峰高和半峰宽在 150°C 前变化幅度较小, 说明 Raney 镍催化剂的使用温度尽量不要超过 150~200°C。

表 8-1 粉末 Raney 镍催化剂 Ni(111)和 Ni(200)的峰高与半峰宽

Table 8-1 Peak height and FWHM of Ni(111) and Ni(200) for powdery Raney nickel

T/°C	Ni(111)			Ni(200)		
	2 θ /°	Height/cps	FWHM/°	2 θ /°	Height/cps	FWHM/°
50	45.92	170	1.80	—	—	—
100	45.56	184	1.79	52.47	62	1.88
150	45.55	201	1.86	52.45	60	1.84
200	45.35	228	1.70	52.85	74	1.70
250	45.43	241	1.50	53.47	72	1.69
300	45.44	262	1.16	52.64	81	1.60
350	45.49	287	1.08	52.50	91	1.56
400	45.41	314	1.10	52.34	108	1.47

图 8-2 所示为固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 在氢气氛下的原位 XRD 谱图, 从图中晶相结构峰可以看出, 在 50°C 时, 与 Ni-Al 合金粉类似, 在 $2\theta=45^\circ$ 附近出现 Ni(111)弥散峰, 说明成型合金碱液浸取后形成较小尺度的金属镍晶粒。当温度上升到 150~200°C 后, 在 $2\theta=52^\circ$ 附近出现了 Ni(200)衍射峰, 并不断增强, 表明金属镍晶粒发生团聚长大。由于氧化铝基的粘结剂的分散作用, 使得固定床 Raney 镍催化剂的活性镍晶粒聚结长大的温度升高, 说明固定床 Raney 镍催化剂可以适应更高的加氢反应温度。

除了金属镍的晶相峰之外, 图 8-2 的 XRD 谱图中还出现了细而尖的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰, 这是固定床 Raney 镍催化剂成型合金高温焙烧过程中产生的, 其并不会随着碱液浸取而发生变化。

为了进一步说明固定床 Raney 镍催化剂在升温过程中金属镍晶粒的聚结现象, 将 Ni(111)晶相峰的峰高与半峰宽数据列于表 8-2 中。由表中数据可以看出, 随着温度上升, Ni(111)晶相峰的峰高数值先减小后增大, 而半峰宽数值则先增大后减小, 分界点温度约为 250°C 左右。这可能是由于氧化铝基粘结剂的分散作用, 使得固定床 Raney 镍催化剂的活性镍晶粒在低温和氢气作用下先发生进一步分散,

另外一种可能的原因是，在适当温度下氢气会使经惰性化处理的催化剂恢复活性，这也验证了该类型催化剂在适当温度下氢气预处理可以适当提高加氢活性的实验结果。但是当催化剂使用温度过高时，活性镍晶粒同样会发生聚结现象。

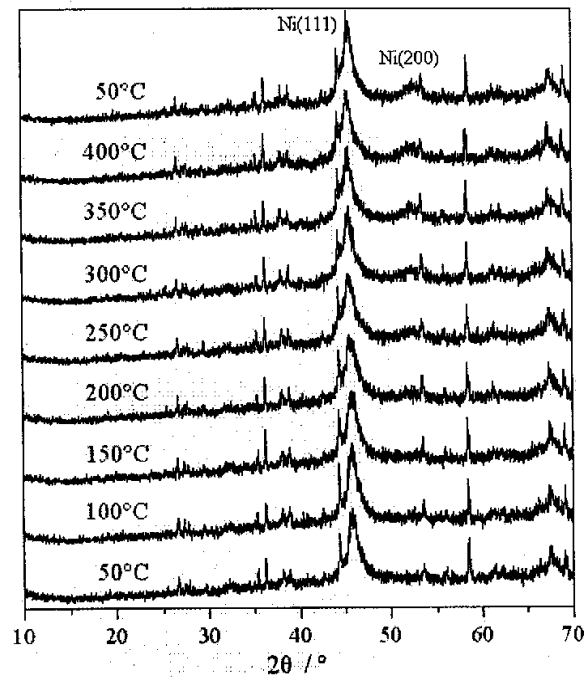


图 8-2 固定床 Raney 镍催化剂氢气氛下的原位 XRD 图

Fig.8-2 In-situ XRD patterns of fixed-bed Raney nickel catalyst in hydrogen atmosphere

表 8-2 固定床 Raney 镍催化剂 Ni(111)的峰高与半峰宽

Table 8-2 Peak height and FWHM of Ni(111) for fixed-bed Raney nickel

Temperature /°C	2θ /°	Peak height /cps	FWHM /°
50	45.84	195	1.05
100	45.78	192	1.29
150	45.80	177	1.42
200	45.61	168	1.55
250	45.49	167	1.66
300	45.53	185	1.42
350	45.51	180	1.36
400	45.41	184	1.22

8.3 负载型镍催化剂 SN 和 CSN 升温还原过程的原位 XRD 研究

如图 8-3 所示为工业生产的负载型镍催化剂 CSN 的氢气还原过程的原位 XRD

谱图, 由图中可见, 催化剂负载的 NiO 在 300°C 时开始发生明显还原, $2\theta=37.3^\circ$ 附近的 NiO(111)、 $2\theta=43.3^\circ$ 附近的 NiO(200)、 $2\theta=62.9^\circ$ 附近的 NiO(220) 晶相峰开始逐渐消失, 同时伴随有 Ni(111) 和 Ni(200) 晶相峰出现, 并且随着温度的提高, 两个晶相峰的强度逐渐提高, 说明还原生成的镍晶粒在高温下亦会发生聚结长大。同时还说明负载型镍催化剂的完全还原, 至少需要 300~350°C 的高温。

图 8-4 所示为实验室自制的负载型镍催化剂 SN 的氢气还原过程的原位 XRD 谱图, 由图中可见, SN 与 CSN 的还原过程相类似, 只是 NiO 的初始还原温度高于 CSN, 为约 350°C, 这说明 SN 催化剂表面负载的 NiO 与载体氧化铝的相互作用较强, 因而难以还原, 需要更高的还原温度。另外也说明, 负载型镍催化剂的完全还原, 至少需要 300~350°C 的高温。

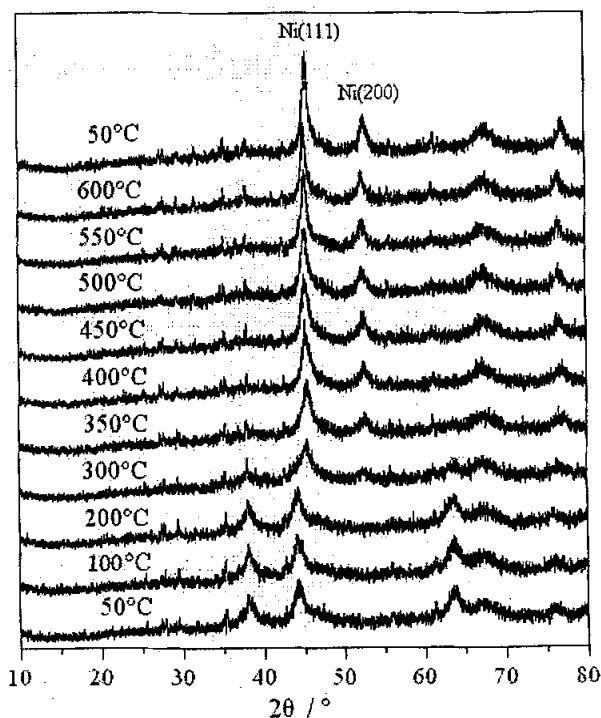


图 8-3 负载型镍催化剂 CSN 还原过程的原位 XRD 谱图

Fig. 8-3 In-situ XRD patterns of supported nickel catalyst CSN in hydrogen atmosphere

同样, 为了进一步说明负载型镍催化剂 CSN 在升温过程中还原生成的镍晶粒的聚结现象, 将 Ni(111) 晶相峰的峰高与半峰宽数据列于表 8-3 中。由表中数据可以看出, 随着温度上升, Ni(111) 晶相峰的峰高数值逐渐增大, 而半峰宽数值则逐渐减小, 说明还原负载型镍催化剂时也不应该选择过高的温度, 一般应在低于 500°C 下进行还原。

表 8-3 负载型镍催化剂 CSN 的 Ni(111) 的峰高与半峰宽

Table 8-3 Peak height and FWHM of Ni(111) for supported nickel catalyst CSN

Temperature / °C	2θ / °	Peak height / cps	FWHM / °
300	45.34	85	1.34
350	45.42	114	1.28
400	45.26	130	1.25
450	45.29	150	1.00
500	45.32	144	1.04
550	45.27	155	0.88
600	45.22	175	0.74

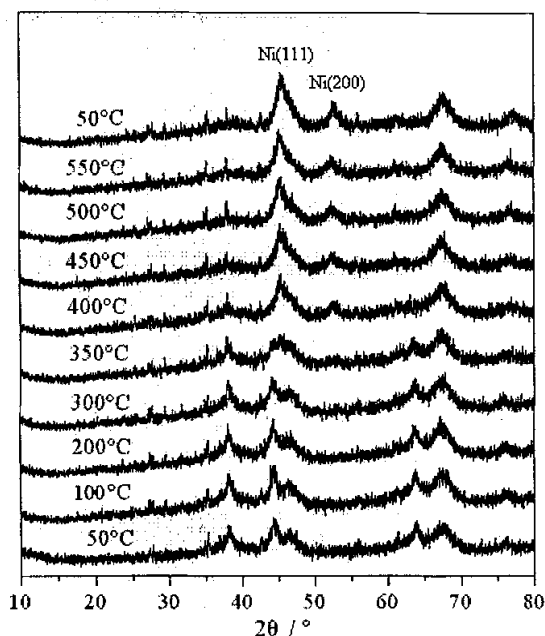


图 8-4 负载型镍催化剂 SN 还原过程的原位 XRD 谱图

Fig. 8-4 In-situ XRD patterns of supported nickel catalyst SN in hydrogen atmosphere

8.4 Ni-Al 合金粉、SB 粉高温焙烧过程中晶相结构的变化

如图 8-5、图 8-6 所示分别为 Ni-Al 合金在氢气和空气氛下的原位 XRD 谱图，而表 8-4、表 8-5 则分别为对应的原位 XRD 分析过程中 Ni-Al 合金 $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰强度（峰面积）的变化情况。

从图 8-5 中可以明显看出，Ni-Al 合金在氢气氛下的升温处理过程中，金属铝 $\text{Al}(111)$ 相强度逐渐减小，当温度达到 700°C 时完全消失； Al_3Ni 晶相峰强度则是先

增大、后减小,当金属铝相消失时, Al_3Ni 晶相峰高度也达到最大值;当处理温度为 870°C 时, Al_3Ni 晶相峰完全消失,但是当 Ni-Al 合金再次降至室温时, Al_3Ni 晶相峰又得到恢复,除金属铝晶相峰之外,Ni-Al 合金的 XRD 谱图与初始时基本相同。从第 4 章 Ni-Al 合金相图(图 4-4)可以看出,在较低温度下(低于 $600\sim 700^\circ\text{C}$), Al_3Ni 相与金属铝的混相 α 相($\text{Al}_3\text{Ni-Al}$) 逐渐转化为 β 相(Al_3Ni),从而导致 Al_3Ni 相增加,并且由于金属铝的熔点为 660°C 左右,因此金属铝的晶相峰随着相转化过程中析出的金属铝的熔化而逐渐消失。 854°C 为 Al_3Ni 向 Al_3Ni_2 相转化的包晶反应温度点,由于原位 XRD 分析中温度控制和相转化过程可能有一定的滞后效应,因而直到 870°C 时 Al_3Ni 晶相峰才完全消失。而在 Ni-Al 合金重新降至室温的过程中,部分 Al_3Ni_2 相与液相金属铝转化为 Al_3Ni 相,并且由于降温速度较快,接近于激冷处理,因而未出现 α 相金属铝的晶相峰。以上分析说明,在惰性气氛下,Ni-Al 合金因温度变化发生的相转化是部分可逆的,并且由于无金属铝的氧化,因而未出现任何氧化铝的晶相峰。

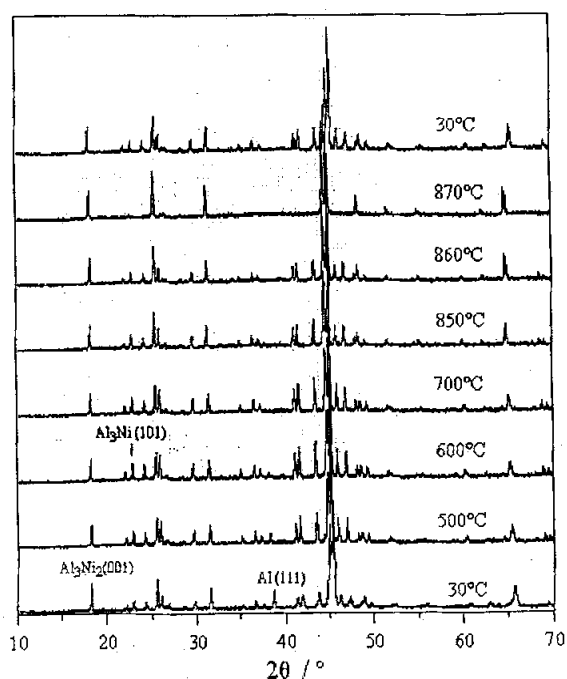


图 8-5 Ni-Al 合金在氦气氛下的原位 XRD 图

Fig. 8-5 In-situ XRD patterns of Ni-Al alloy in He atmosphere

从表 8-4 中数据可以更明显的看出氦气氛下升温过程中 Al_3Ni 晶相峰强度的变化情况,在 700°C 之前, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 晶相峰面积逐渐增大,而 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰面积则逐渐减小,从而造成两者峰面积之比逐渐增大;而当温度高于 700°C 后, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 晶相峰面积逐渐减小,而 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰面积逐渐增大,两者峰面积

之比也相应逐渐减小。根据两种合金相的峰强度之比的变化情况,可以推断出前述的合金相转化规律。当 Ni-Al 合金温度降至 30°C 之后, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 与 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰面积之比接近但高于原始合金,这说明在惰性气氛下, Ni-Al 合金因温度变化发生的相转化是可逆的,并且由于降温后无金属铝相生成,从而使得 Al_3Ni 相含量增高造成的。第 4 章表 4-3 中 $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 与 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 峰强度比的最大值出现在 600°C, 而氦气氛下的最大值出现在 700°C, 说明金属铝的氧化可以促进合金相的转化。

表 8-4 原位 XRD 分析过程中(氦气) Ni-Al 合金 $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 的强度变化

Table 8-4 Peak strength of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ and $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ for nickel-aluminum alloy during in-situ

XRD analysis in He atmosphere

T / °C	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$	$\text{Al}_3\text{Ni}(101)/\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$
30	29.0	73.0	0.397
200	54.0	128.2	0.421
300	55.7	125.0	0.446
400	53.2	126.4	0.421
500	65.8	110.1	0.598
600	66.2	101.6	0.652
700	71.4	96.7	0.738
800	61.2	97.4	0.628
840	60.6	98.0	0.618
850	58.6	97.5	0.601
860	44.6	107.1	0.416
870	0	122.3	0
30	55.4	130.3	0.425

为了进一步说明金属铝氧化对合金相转化具有促进作用,将 Ni-Al 合金在空气氛中进行原位 XRD 分析。对比图 8-6 和图 8-5 可以看出, Ni-Al 合金在空气氛下的相转化温度相比惰性气氛下有所降低。当处理温度达到 600°C 后, $\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ 相的 $2\theta = 38.5^\circ$ 附近金属铝的 $\text{Al}(111)$ 晶相峰基本消失, 860°C 时 Al_3Ni 晶相峰也基本消失, 而当温度降低至室温时, 仅出现了少量的 Al_3Ni 晶相峰。这与第 4 章实验结果是相吻合的, 当成型合金在 860°C 焙烧时间较短时 (1h), 其 XRD 谱图中仍存在 Al_3Ni 晶相峰。

与第 4 章常规 XRD 分析结果不同的是, 原位分析中当温度升高至 860°C 以上时, 合金的 XRD 谱图中未出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相峰, 这有可能是原位分析实验中氧化时间较短, 生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对较少; 或者是生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相可能主要分布于体

相中，表面含量较低造成的。

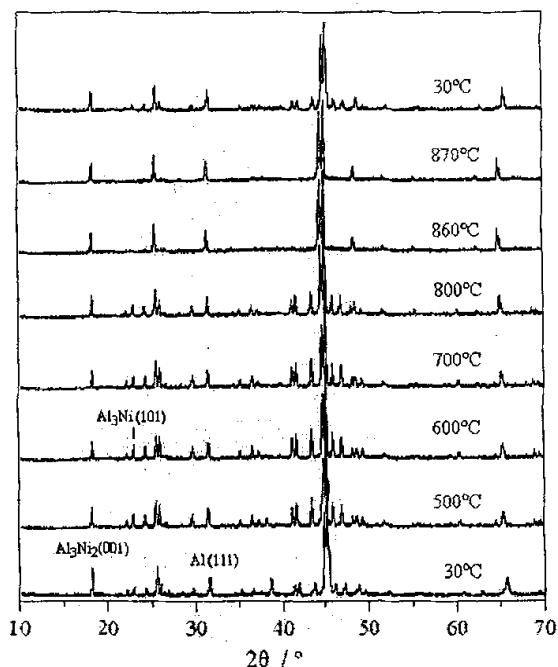


图 8-6 Ni-Al 合金在空气氛下的原位 XRD 图

Fig.8-6 In-situ XRD patterns of Ni-Al alloy in air atmosphere

表 8-5 原位 XRD 分析过程中（空气）Ni-Al 合金 $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 的强度变化

Table 8-5 Peak strength of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ and $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ for nickel-aluminum alloy during in-situ XRD analysis in air atmosphere

T/°C	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$	$\text{Al}_3\text{Ni}(101)/\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$
30	41.8	114.9	0.364
200	44.5	111.8	0.398
300	39.8	114.3	0.348
400	47.7	113.0	0.422
500	63.7	96.1	0.663
600	60.9	84.7	0.719
700	60.4	85.1	0.710
800	55.4	90.2	0.614
860	0	95.6	0
870	0	91.8	0
30	26.8	103.1	0.260

从表 8-5 中数据可以更明显的看出空气氛下升温过程中 Al_3Ni 晶相峰强度的变

化情况。与氮气中不同, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 晶相峰面积在 500°C 之前逐渐增大, 之后逐渐减小, 而 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰面积先减小后增大的分界点为 600°C , 从而造成两者峰面积之比的极值点出现在 600°C , 这与第 4 章中分析结果相一致。

当 Ni-Al 合金温度降至 30°C 之后, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 与 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰面积之比低于原始合金。这是由于在空气氛下, Ni-Al 合金相转化过程中发生了金属铝的氧化, 但是由于氧化时间较短、金属铝氧化数量有限, 从而使得降温过程中, 由于相平衡作用, 部分 Al_3Ni_2 与液态铝又转化为 Al_3Ni 。如果氧化时间足够长, 如第 4 章中氧化 2h 以上, 则成型合金中剩余的金属铝仅够与金属镍结合生成 Al_3Ni_2 , 这时当降至室温后, 就不会有 Al_3Ni 晶相峰出现了。

图 8-7 所示为 SB 粉在空气氛下的原位 XRD 谱图。通常, 一水软铝石有薄水铝石和拟薄水铝石两种, 它们具有同一晶相, 但晶粒大小不同。Sanchez 等提出用 (020) 衍射峰对应的 d 值来区别薄水铝石和拟薄水铝石。具体定义为: d_{020} 小于 0.62nm 时认为是薄水铝石, d_{020} 为 $0.66\sim 0.67\text{nm}$ 是拟薄水铝石, d_{020} 处于 $0.62\sim 0.65\text{nm}$ 之间则认为是这两者的混合物。从图 8-7 中的 d_{020} 为 0.62nm 左右, 因此可知 SB 粉组成应更接近于薄水铝石。

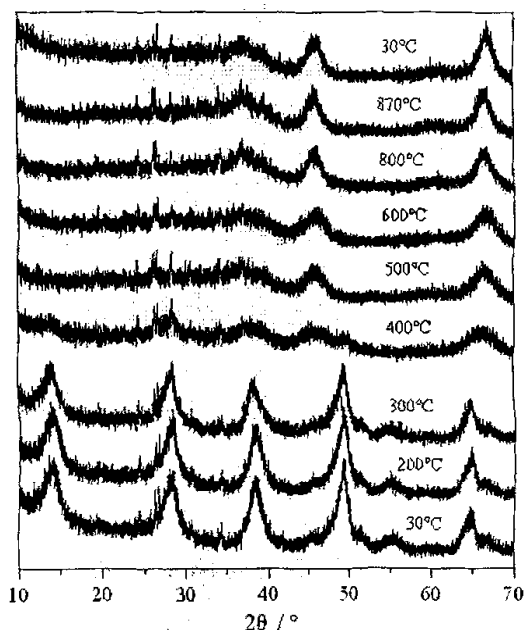


图 8-7 SB 粉在空气氛下的原位 XRD 图

Fig.8-7 In-situ XRD patterns of SB powder in air atmosphere

从图 8-7 可以看出, SB 粉的薄水铝石晶相峰经空气中 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 以上焙烧后全部消失, 并出现明显的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 $2\theta=37.6^\circ$ 附近的 (311) 晶相峰、 $2\theta=37.6^\circ$ 附近的 (400) 晶相峰、以及 $2\theta=66.8^\circ$ 附近的 (440) 晶相峰。另外可以看出, SB 粉处理温

度达到 870°C 时, 并无 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相峰出现, 进一步说明 SB 粉粘结的成型合金在高温焙烧中生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并非来自 SB 粉, 而是由于成型合金相转化释放出的金属铝氧化造成的。

8.5 成型合金高温焙烧过程中晶相结构的变化

图 8-8 为 20%(wt)SB 粉粘结制备的成型合金在空气氛下的原位 XRD 图, 由图中可以看出, SB 粉薄水铝石的晶相峰在 500°C 时消失。随着测定温度的提高, Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 两种合金相的衍射峰变化情况与单纯 Ni-Al 合金分析结果相类似: 金属铝 $2\theta=38.5^\circ$ 附近金属铝的 $\text{Al}(111)$ 晶相峰; 当处理温度达过 600°C 后完全消失; Al_3Ni 晶相峰强度先增大后减小, 870°C 时基本消失, 但当温度降低至室温后又又有 Al_3Ni 晶相峰出现; Al_3Ni_2 晶相峰强度随处理温度先降低后增高, 并且未出现明显的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。 Al_3Ni 晶相峰消失温度高于单纯 Ni-Al 合金, 这主要是由于成型合金中添加了 SB 粉作为粘结剂, 其覆盖合金表面造成氧化速度降低造成的。

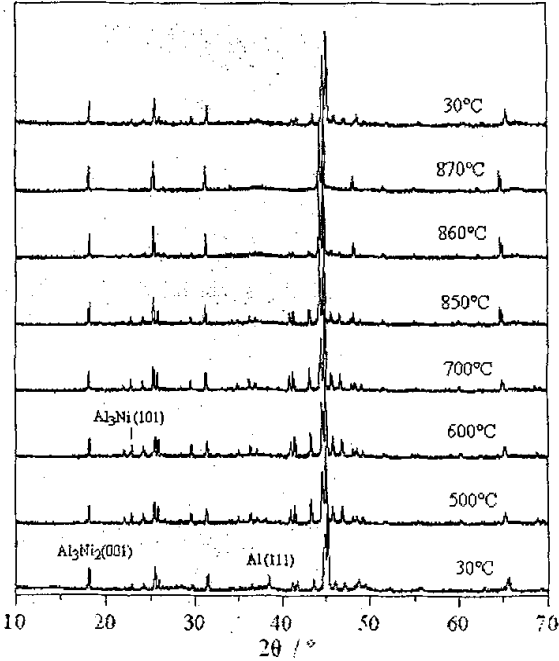


图 8-8 SB 粉粘结制备的成型合金在空气氛下的原位 XRD 图

Fig.8-8 In-situ XRD patterns of alloy extrudates bonding by SB powder in air atmosphere

SB 粉粘结的成型合金空气氛下高温处理过程中 Al_3Ni 与 Al_3Ni_2 晶相峰强度的具体变化情况如表 8-6 所示, 由表中数据可以看出, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 晶相峰面积在 600°C 之前逐渐增大, 之后逐渐减小, 而 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰面积先减小后增大的分界点为 500°C, 从而造成两者峰面积之比的极值点出现在 600°C, 这与前述 Ni-Al 合金

的分析结果相类似。

当处理温度降至 30°C 之后, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 与 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰强度之比有所恢复, 其数值仅略低于原始合金。除了氧化时间较短、金属铝氧化数量有限等原因之外, 主要由于 SB 粉的覆盖保护作用, 从而使得 SB 粉粘结的成型合金的氧化程度低于单纯 Ni-Al 合金的分析结果。

表 8-6 原位 XRD 分析过程中 SB 粉粘结成型合金的 $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 、 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 的强度变化

Table 8-6 Peak strength of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ and $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ for alloy extrudates bonding by SB powder during in-situ XRD analysis in air atmosphere

T / °C	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$	$\text{Al}_3\text{Ni}(101)/\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$
30	29.4	85.5	0.344
200	34.0	86.5	0.393
300	32.4	89.2	0.363
400	30.8	76.9	0.401
500	43.9	72.4	0.606
600	46.1	74.9	0.615
700	44.0	80.7	0.545
800	38.4	85.8	0.448
840	29.9	82.5	0.362
850	28.2	77.1	0.366
860	19.6	82.9	0.236
870	0	91.3	0
30	30.6	91.8	0.333

图 8-9 所示为 8%(wt)聚丙烯酰胺粘结的成型合金在空气氛下的原位 XRD 谱图, 由图中可以看出, 随着测定温度的提高, Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 的衍射峰变化情况与单纯 Ni-Al 合金与 SB 粉粘结成型合金分析结果有较大不同: Al_3Ni 晶相峰 860°C 时完全消失, 当温度降低至室温后没有再次出现, 并且 XRD 谱图中出现了明显的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。

由于上述原位 XRD 分析条件均相同, 说明以聚丙烯酰胺为粘结剂时, 有机聚合物在空气中的氧化燃烧, 有助于金属铝的快速氧化, 因而使得该成型合金中的 Ni-Al 合金氧化程度较深, 以至于氧化后所剩余的金属铝仅够与金属镍结合生成 Al_3Ni_2 , 因而当降至室温后, 没有 Al_3Ni 晶相峰出现; 并且由于金属铝氧化数量较大, 因而在 850~860°C 以上处理过程中生了较大量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并且其数量足以在 XRD 谱图中得到显现。

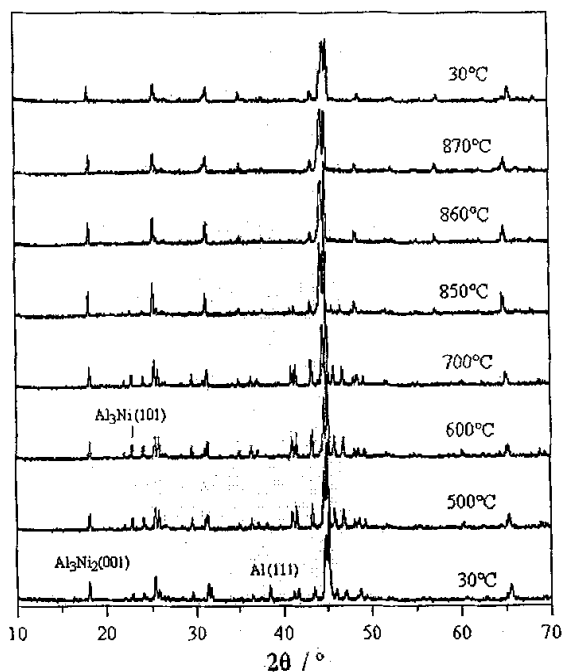


图 8-9 聚丙烯酰胺粘结制备的成型合金在空气氛下的原位 XRD 图

Fig.8-9 In-situ XRD patterns of alloy extrudates bonding by polyacrylamide in air

表 8-7 原位 XRD 分析过程中聚丙烯酰胺粘结成型合金的各晶相峰强度的变化

Table 8-7 Peak strength of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$, $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(104)$ for alloy extrudates bonding by polyacrylamide during in-situ XRD analysis in air atmosphere

T / °C	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$	Area of $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$	$\text{Al}_3\text{Ni}(101)/\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$
30	35.0	76.1	0.460
200	36.3	81.5	0.445
300	36.7	88.5	0.415
400	38.1	82.7	0.461
500	52.8	74.1	0.713
600	55.6	70.3	0.791
700	48.1	72.3	0.665
800	34.1	95.4	0.357
840	23.4	92.6	0.253
850	18.8	88.2	0.213
860	0	83.9	0
870	0	75.2	0
30	0	70.3	0

聚丙烯酰胺粘结的成型合金空气氛下高温处理过程中 Al_3Ni 与 Al_3Ni_2 晶相峰强度的具体情况如表 8-7 所示,由表中数据可以看出, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 与 $\text{Al}_3\text{Ni}_2(001)$ 晶相峰强度变化的分界点均为 600°C 。当处理温度降至 30°C 之后, $\text{Al}_3\text{Ni}(101)$ 晶相峰没有出现,强度为 0,说明在相同的氧化时间内,以聚丙烯酰胺为粘结剂时,合金的氧化速度远高于单纯的 Ni-Al 合金,以及 SB 粉粘结制备的成型合金。综合前述分析结果,可以得出三者相同焙烧处理条件下的氧化速度关系为:SB 粉粘结的成型合金<单纯 Ni-Al 合金<聚丙烯酰胺粘结的成型合金,这与第 3 章的 TG-DTA 分析结果是可以相互验证的。

为了验证原位 XRD 分析与常规 XRD 分析的可对比性,将原位分析后的上述 5 种样品经过研磨,进行常规 XRD 分析,所得结果如图 8-10 所示。由图中可以看出,各样品 XRD 谱图峰强度普遍高于原位 XRD 分析结果,这是由于进行原位分析时,发射和反射的 X 射线需要穿过原位附件的 Be 窗口,因此会有 X 射线的吸收损失,故而原位分析的峰强度较差。虽然如此,但是可以发现原位 XRD 分析与常规 XRD 分析结果是相似的。

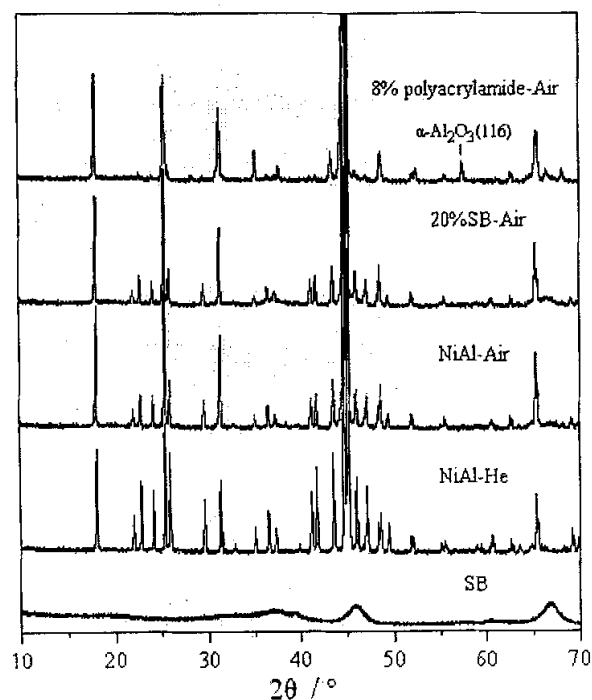


图 8-10 原位分析后样品的 XRD 谱图

Fig. 8-10 XRD patterns of samples after in-situ analysis

SB 粉样品的 XRD 谱图中仅具有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相峰,由于原位 XRD 分析时最高温度仅达到 870°C ,稳定时间也仅为 $5\sim 10\text{min}$,因而未生成第 4 章所述的

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。对比不同气氛下原位分析后合金样品的 XRD 谱图, 可以明显发现 He 气氛下分析后样品的 Al_3Ni 与 Al_3Ni_2 晶相峰强度较高, 说明 Ni-Al 合金在空气气氛下金属铝发生了氧化, 从而使得铝金属含量高的 Al_3Ni 相含量降低。另外同样由于原位分析高温稳定时间较短, 从而没有出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相峰, 这可能是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量较低造成的。对比两种成型合金的分析结果可以看出, 以 20%(wt)SB 粉粘结的成型合金原位分析后还有 Al_3Ni 的晶相峰, 这与纯合金分析后结果相同; 但是以 8%(wt)聚丙烯酰胺粘结的成型合金, Al_3Ni 的晶相峰完全消失, 并且出现了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相峰, 说明有机聚合物的氧化燃烧会促进合金的相转化和金属铝的氧化, 在相同的焙烧条件下生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量较高, 这与第 4、5 章的分析结果是相互对应的; 由于无机粘结剂会覆盖住 Ni-Al 合金表面, 从而避免与空气接触氧化, 因而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量较低, 谱图中未出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相峰。

8.6 小结

根据以上试验结果, 可以得出如下结论:

(1) 在较高使用温度下, Raney 镍催化剂的表面金属镍晶粒会发生聚结现象, 金属镍晶相峰的峰高数值逐渐增大, 半峰宽数值逐渐变小, 粉末 Raney 镍催化剂的适宜使用温度不高于 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 。

(2) 由于氧化铝基粘结剂的分散作用, 新型固定床 Raney 镍的表面金属镍晶粒发生聚结温度高于粉末 Raney 镍催化剂, 其金属镍晶粒开始发生聚结温度约为 250°C 左右。

(3) 氧化铝负载镍催化剂的开始还原温度约为 300°C 左右, 随着还原温度的提高, 生成的镍晶粒也会发生聚结长大。

(4) 惰性气氛下, Ni-Al 合金合金相转化具有一定的可逆性; 但在空气气氛中, 由于金属铝的氧化, Ni-Al 合金合金相转化不可逆。

(5) SB 粉主要成分为薄水铝石, 900°C 下高温处理过程中仅能生成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等其它类型的氧化铝, 不会生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。因而成型合金高温焙烧中生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并非来自 SB 粉, 而是由于成型合金相转化释放出的金属铝氧化造成的。

(6) 新型固定床 Raney 镍催化剂的成型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, 释放出的金属铝被空气氧化生成氧化铝, 其中在 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 以上可以生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

(7) 在相同的焙烧处理条件下的氧化速度快慢关系为: SB 粉粘结的成型合金 < 单纯 Ni-Al 合金 < 聚丙烯酰胺粘结的成型合金。

第9章 Raney 镍催化苯加氢反应的原位红外研究

由吸附分子的红外光谱可以给出表面吸附物种的结构信息,尤其可以得到在反应条件下吸附物种结构的信息。目前,红外光谱技术已经发展成为催化研究中十分普遍和行之有效的方法。研究的对象可以从工业上实用的负载型催化剂、多孔材料到超高真空条件下的单晶或薄膜样品。它可以同热脱附(TPD)、四极质谱(MS)、色谱(GC)等近代物理方法在线联合,获得对催化作用机理更深入的了解。如果同原位X射线衍射仪、电镜、热分析技术相结合,可研究催化剂和功能材料的相变、体相组成结构的变化及表面官能团的变化。从分子固体的红外光谱和拉曼光谱还可以研究分子晶体的对称性、畸变晶体纵向和横向的变化以及缺陷造成的影响。

用原位红外光谱法研究 Raney 镍催化剂表面吸附氢的性质以及苯加氢反应过程,文献少有报道。本章在程序升温原位红外装置上研究了传统及新型固定床 Raney 镍催化剂的表面吸附氢性质和苯加氢反应过程,对氢和苯在催化剂上的吸附行为进行动态研究,得到了一些有意义的结果。

9.1 实验部分

9.1.1 原位红外装置

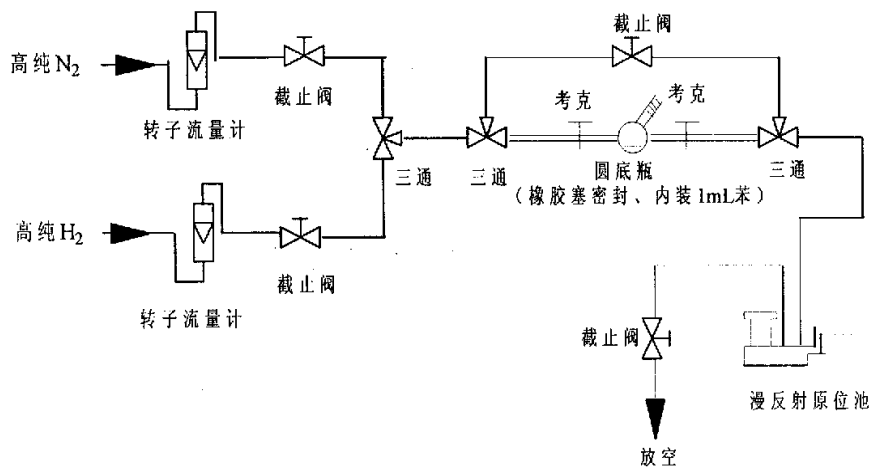


图 9-1 原位漫反射气路系统

Fig. 9-1 Gas system of *in-situ* FT-IR diffuse reflection

在线漫反射傅里叶变换红外光谱测试在美国 Thermo Nicolet 公司的 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪上进行。实验过程中参数设定为:扫描 40 次、扫面速率 1.8988 次/秒、分辨率 4cm^{-1} 、增益 8、狭缝 100、检测器 MCT/A、分束器 KBr、扫面范围 $4000\sim 650\text{cm}^{-1}$ 。气路系统为自行设计,如图 9-1 所示。

9.1.2 催化剂的准备

新型固定床 Raney 镍催化剂为前述优化条件下制备, 保存在无水乙醇中, 进行原位红外研究之前, 在玛瑙研钵中充分研磨粉碎。传统 Raney 镍催化剂以 20%(wt)NaOH 溶液直接浸取活化 Ni-Al 合金粉制备, 浸取条件为 70°C、1.5h, 所用 NaOH 与 Ni-Al 合金粉质量比为 1.5: 1。浸取完成后用去离子水洗涤至中性, 分别采用水或乙醇封存。对比负载型镍催化剂分别为 SN 和 CSN, 红外研究时将其充分研磨为粉末状。

9.1.3 实验方法

用滴管吸取保存在无水乙醇或去离子水中的 Raney 镍催化剂滴于原位漫反射样品池(窗口 ZnSe)内, 直至加满样品池为止。滴加过程中, 因催化剂样品有水或乙醇保护, 可防止接触空气而氧化。装填负载型镍催化剂则采用普通的方法, 并将原位池粉末表面尽量抹平。

在原位漫反射样品池装入无水乙醇封存的 Raney 镍催化剂后, 可在 50mL·min⁻¹ 的氮气吹扫下, 逐渐升温至 80~100°C, 并恒温 1~1.5h 以除去催化剂表面的无水乙醇; 去离子水封存的 Raney 镍催化剂则须在 100~120°C 恒温吹扫 1~1.5h, 才可除去水。然后调整温度, 按要求进行实验。实验过程中可根据具体情况, 选择继续通气体吹扫, 或者使体系密闭。考察苯在催化剂表面的吸附和加氢反应过程时, 根据实验要求以氮气或氢气携带苯进入原位池, 由于原位池空间较大, 为消除气氛中可能含有的氢气、苯及环己烷造成的影响, 需要用氮气吹扫 1~1.5h 以上。

装入负载型镍催化剂后, 先在氮气氛下 120°C 处理 1h, 然后降温至 50°C, 换通氢气, 逐渐升温至 400°C 还原 1h, 然后降到所需实验温度, 根据实验要求以氮气或氢气携带苯进入原位池。

9.2 苯在 Raney 镍催化剂上的吸附

9.2.1 Raney 镍催化剂的红外分析

Raney 镍催化剂浸取活化后, 为保持高活性、避免接触空气发生氧化, 可以保存在弱碱性溶液、水或无水乙醇中。红外分析过程中发现, 封存在水或无水乙醇中的 Raney 镍催化剂骨架振动红外谱图有所不同, 如图 9-2 所示。保存在水中的 Raney 镍催化剂经 100~120°C 氮气充分吹扫后, 其骨架振动红外谱图中仍存在归属于水羟基的位于 3654cm⁻¹、3549cm⁻¹、3447cm⁻¹ 的三个吸收峰, 而保存在乙醇中的 Raney 催化剂经 80~100°C 氮气充分吹扫后, 其骨架振动红外谱图中未出现此三个振动吸收峰。

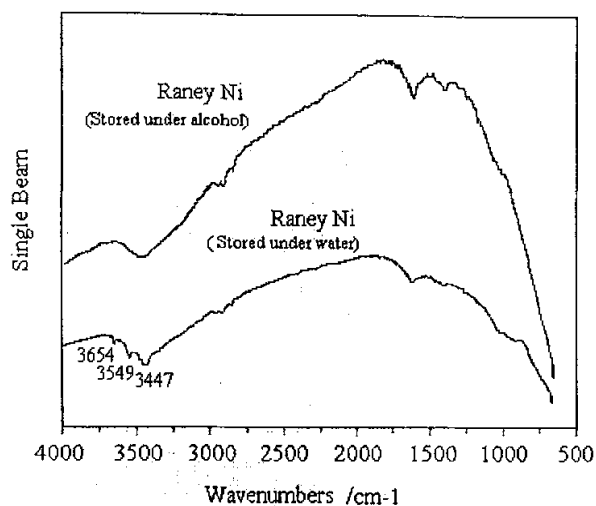


图 9-2 不同保存方式下 Raney 镍催化剂的红外谱图

Fig. 9-2 IR spectra of Raney nickel catalyst by different store methods

将水封保存的粉末 Raney 镍催化剂样品置于原位池中，室温通入高纯氮气，逐渐升温至 100~120°C 充分吹扫至红外谱图不再发生变化，然后调整温度并分别在 30~300°C 摄取红外谱图，其在升温过程中的红外分析结果如图 9-3 所示。由图中可以看出，随着处理温度的提高，前述归属于水羟基的三个振动吸收峰强度逐渐降低，并于温度达到 300°C 时完全消失。

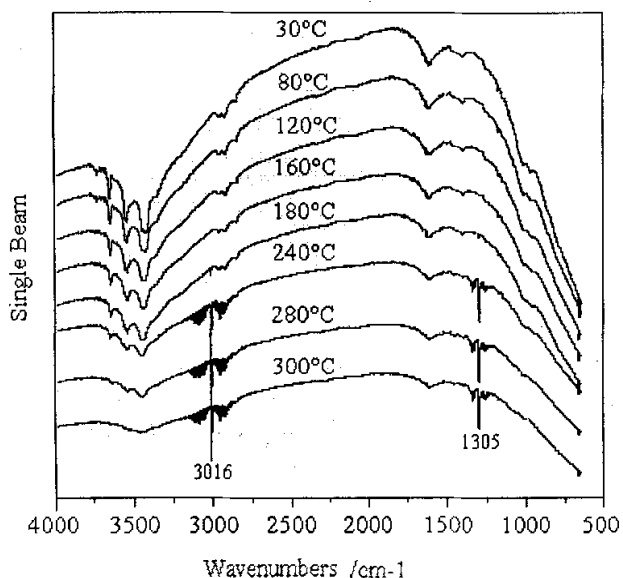


图 9-3 水封存 Raney 镍催化剂升温过程中的原位红外谱图

Fig. 9-3 *In-situ* IR spectra of Raney nickel catalyst stored under water at different temperature

Raney 镍催化剂中含有一定量的水合氧化铝 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，一般是在碱液浸取

活化与水洗涤过程中生成的。经过升温处理,水合氧化铝逐渐失水,在 300°C 时完全脱水,从而使得水羟基的吸收峰消失。

此外,从图中还可以看出,当温度升至 180°C 后,Raney 镍催化剂的骨架振动红外谱图中出现了可归属于甲烷 C-H 的位于 3016cm^{-1} 、 1305cm^{-1} 的吸收峰,并且其强度随着温度的提高而增大。这可能是由于高纯氮气中含有微量的 CO 或 CO_2 等气体,Raney 镍催化其加氢生成甲烷造成的。

将无水乙醇封存的粉末 Raney 镍催化剂样品置于原位池中,室温通入高纯氮气,逐渐升温至 $80\sim 100^{\circ}\text{C}$ 充分吹扫至乙醇峰消失,降低温度至 50°C ,摄取背底,然后逐渐升温并分别在 $80\sim 300^{\circ}\text{C}$ 摄取骨架振动的红外差谱,如图 9-4 所示。

由图 9-4 可以明显看出,随着处理温度的提高,位于 $3700\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 的馒头峰有逐渐增大的趋势,根据 Raney 镍的组成,该馒头峰只能归属于水合氧化铝中的某种结构水。随着处理温度的提高,该种结构水逐渐失去,因此在差谱中表现为向上的倒峰强度逐渐增强。

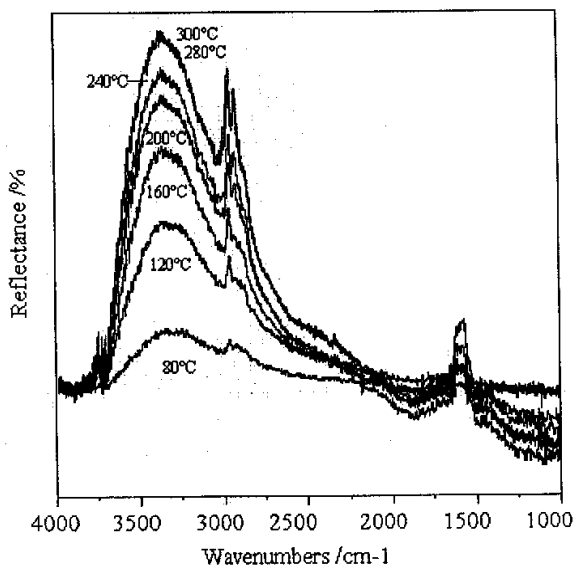


图 9-4 无水乙醇封存 Raney 镍催化剂升温过程中的红外差谱

Fig. 9-4 *In-situ* IR difference spectra of Raney nickel stored under alcohol at different temperature

实验中发现,如果将浸取活化后的新鲜 Raney 镍催化剂保存在去离子水中,其骨架振动红外谱图中具有明显的三个水羟基吸收峰,即使保存很长时间之后,该吸收峰依然存在;但是如果将 Raney 镍保存在无水乙醇中,则该三个水羟基吸收峰会很快消失。根据以上实验结果可以推测,Raney 镍中的水合氧化铝具有“两种”结构水,当保存在水中的时候,“两种”结构水均不会失去,但是如果保存在无水乙醇中时,其中一种“活泼的”结构水很容易与 Raney 镍中残余的金属铝发生反应放出氢气,而另外一种“不活泼的”结构水只有在高温处理的情况下失去。

9.2.2 苯在 Raney 镍催化剂上的吸附

图 9-5 所示为不同状态下的苯红外谱图，分别为液态苯 (KBr 盐片) 的红外谱图和氮气携带气态苯的原位红外谱图，原位谱图分别以 KBr、粉末状和固定床 Raney 镍催化剂作为吸附物。

由图 9-5 可以看出，原位池中测定的苯红外谱图与液态苯有所不同，液态苯的红外谱图与苯的标准谱图相吻合，而对于吸附物存在下的原位红外谱图吸收峰均出现宽化，并且峰尖出现分叉现象。这可能是由于气态苯在吸附物上发生了物理吸附，物理吸附的苯相当于液态苯，其与气态苯共同作用，造成了苯吸收峰的宽化。苯在 Raney 镍催化剂存在时的红外谱图与加入 KBr 时的谱图形状整体上相同，因而可推知苯在 Raney 镍催化剂上发生化学吸附可能不会明显的在红外谱图上体现出来。

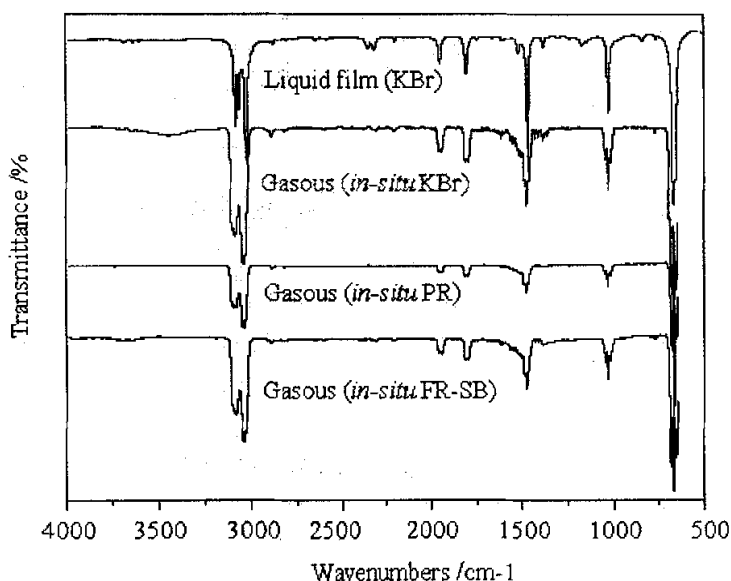


图 9-5 不同状态下的苯红外谱图

Fig. 9-5 Benzene IR spectra at different states

为了研究苯在 Raney 镍催化剂上的吸附行为，先将粉末 Raney 镍催化剂样品以高纯氮气在 80°C 吹扫至红外谱图不变，然后以高纯氮携带苯进入原位池进行吸附，并密闭稳定 3h，期间原位监测红外谱图的变化，所得结果如图 9-6 所示。实验中发现在 3h 内并无环己烷生成，但是在 30min 时的红外谱图上出现了明显的甲烷吸收峰。之后如果用高纯氮气吹扫 20min，结果发现苯及甲烷等所有的吸收峰均消失。

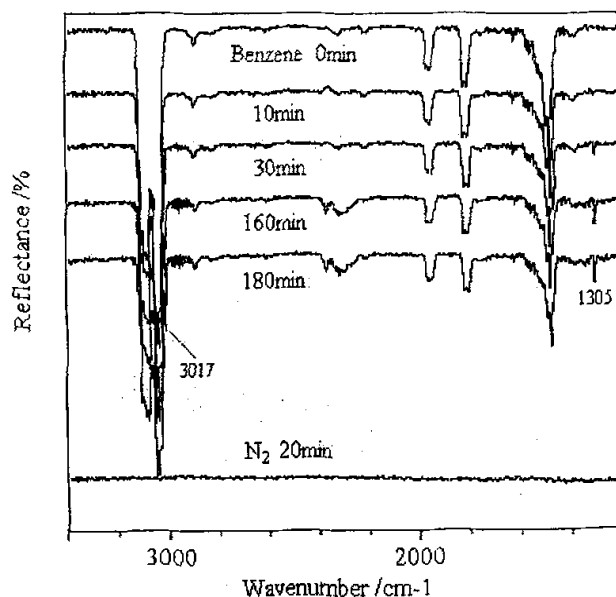


图 9-6 无水乙醇封存的 Raney 镍催化剂存在下苯的红外谱图

Fig. 9-6 Benzene IR spectra at Raney nickel stored in alcohol

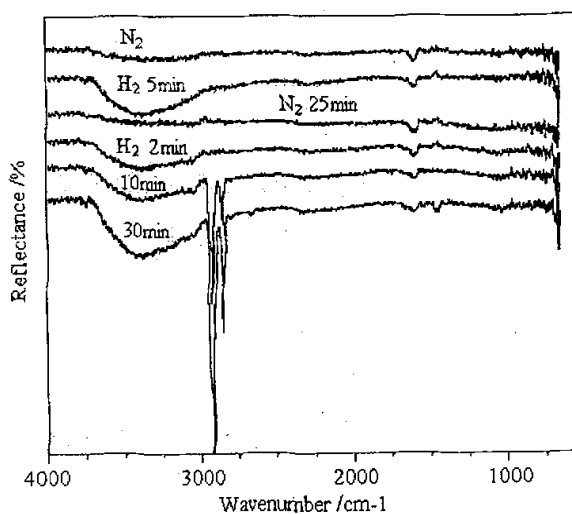


图 9-7 氢与苯在无水乙醇封存的 Raney 镍催化剂上竞争吸附的原位红外谱图

Fig. 9-7 *In-situ* IR spectra of adsorption competition

between hydrogen and benzene on Raney nickel stored in alcohol

将无水乙醇封存的新鲜 Raney 镍置于原位池中, 升温至 80°C 用高纯氮气吹扫至背景谱图不再发生变化, 降至 30°C 直接通入氢气, 红外谱图中除了出现水羟基的馒头峰之外, 无其它吸收峰出现。升温至 100°C 用高纯氮气吹扫至水羟基吸收

峰消失，然后降至 30°C，以高纯氮携带苯蒸气吹扫并密闭吸附 30min，再以高纯氮气吹扫 25min 至苯吸收峰消失，通入氢气并密闭连续摄取红外谱图，结果苯的吸收峰重新出现，同时出现环己烷的吸收峰，如图 9-7 所示。

上述实验结果说明，苯在 Raney 镍表面会发生化学吸附，但是由于吸附数量有限，并且苯的各种吸收峰强度均较弱，因而吸附苯蒸气的 Raney 镍经氮气吹扫后，其红外谱图中未出现苯的吸收峰。换通氢气后，由于氢气与苯在 Raney 镍表面发生竞争吸附，因而造成少量化学吸附的苯脱附，并且由于发生了苯加氢反应生成环己烷，因而红外谱图中同时出现苯与环己烷的吸收峰。至于图中出现位于 $3700\sim3000\text{cm}^{-1}$ 的水羟基馒头峰，说明高纯氢气中含有微量水分。若在氢气气路上增加脱水装置，重复进行实验，实验时延长氮气吹扫脱附苯的时间为 160min，通入氢气后同样会出现苯和环己烷的吸收峰。由于增加了脱水管，可以看到水羟基的吸收峰明显减弱。

以上实验经过多次重复，均可得到相同结果。如将去离子水封存的 Raney 镍样品置于原位池中，升温至 100°C 以高纯氮气吹扫至背景谱图不变，然后以高纯氮携带苯蒸气进入原位池进行充分吸附，再以高纯氮气吹扫至苯吸收峰消失，然后通入氢气并密闭摄取红外谱图，结果同样出现苯和环己烷的吸收峰，如图 9-8 所示，图中的三个倒峰可归因于 Raney 镍中水合氧化铝中结构水的逐渐脱除。

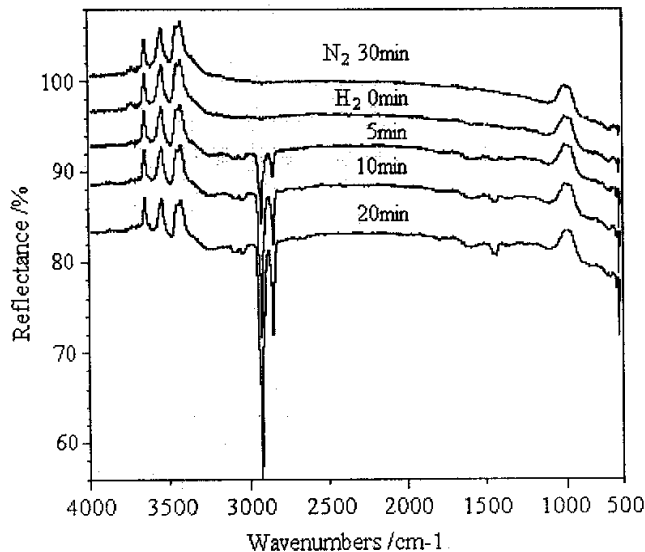


图 9-8 氢与苯在水封存的 Raney 镍催化剂上竞争吸附的原位红外谱图

Fig. 9-8 *In-situ* IR spectra of adsorption competition

between hydrogen and benzene on Raney nickel stored in water

将无水乙醇封存的固定床 Raney 镍样品研碎后置于原位池中，先在 80°C 用高

纯氮气吹扫至背景谱图不变, 然后以高纯氮携带苯蒸气进入原位池, 逐渐升温至 240°C 进行充分吸附。之后降低至 80°C 以高纯氮气吹扫至苯吸收峰消失, 通入氢气并密闭摄取红外谱图, 结果与粉末 Raney 镍类似, 谱图中同时出现苯和环己烷的吸收峰, 如图 9-9 所示。图中位于羟基峰位置的倒峰, 可能是由于高温下固定床 Raney 镍中水合氧化铝脱水所致。

以上实验充分证明, 苯在 Raney 镍表面具有一定的化学吸附量, 但是由于吸附数量较低, 或者化学吸附的苯主要位于 Raney 镍的骨架孔道中, 因此经氮气吹扫除去原位池中的苯蒸气和物理吸附的苯后, 红外谱图中苯吸收峰全部消失。由于氢与苯在 Raney 镍表面发生竞争吸附, 因而通入氢气后, 化学吸附的苯释放到气氛中, 因而苯吸收峰重新出现, 并且由于发生加氢反应, 谱图中同时出现环己烷的吸收峰。

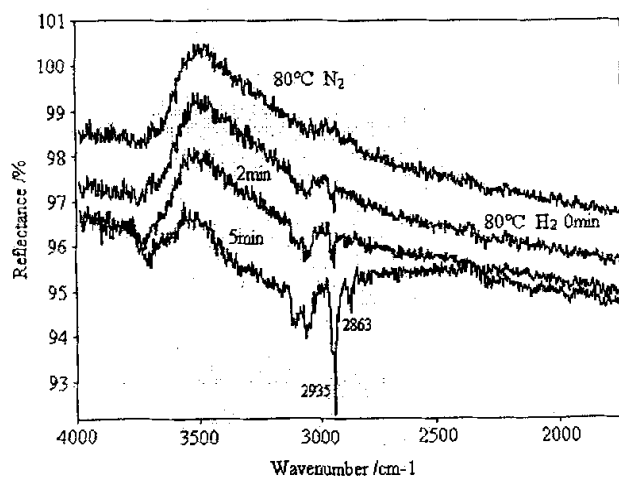


图 9-9 氢与苯在固定床 Raney 镍催化剂上竞争吸附的原位红外谱图

Fig. 9-9 *In-situ* IR spectra of adsorption competition

between hydrogen and benzene on fixed-bed Raney nickel

以上是关于以苯加氢反应的方法间接证明苯在 Raney 镍表面的吸附情况, 下面的实验试图找到苯化学吸附的直接证据。由于氢与苯在 Raney 镍表面存在竞争吸附, 并且根据多种文献报道, Raney 镍表面存在丰富的吸附氢, 因而推测 Raney 镍表面的吸附氢可能不利于苯的吸附。针对上述情况, 将 Raney 镍先在较高温度 (320°C) 下进行氮气吹扫, 以脱除表面吸附氢, 然后降低温度并通入苯蒸气进行充分吸附, 逐渐升高温度连续摄取红外谱图, 所得实验结果如图 9-10 和 9-11 所示, 分别对应固定床 Raney 镍和粉末 Raney 镍催化剂。

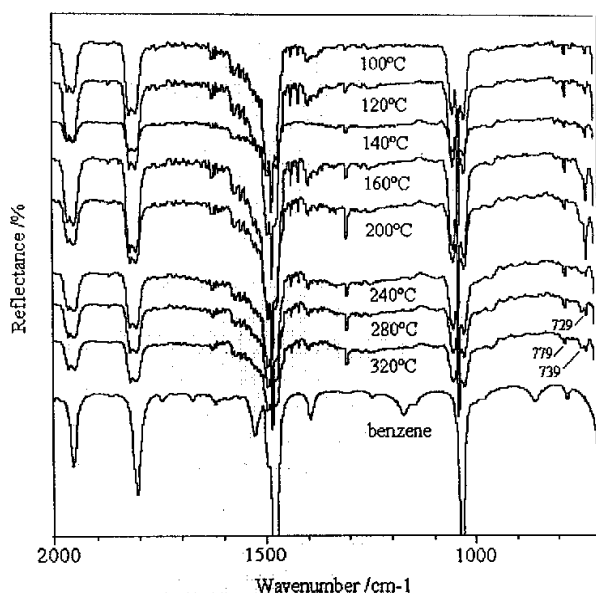


图 9-10 苯在固定床 Raney 镍催化剂上吸附的原位红外谱图

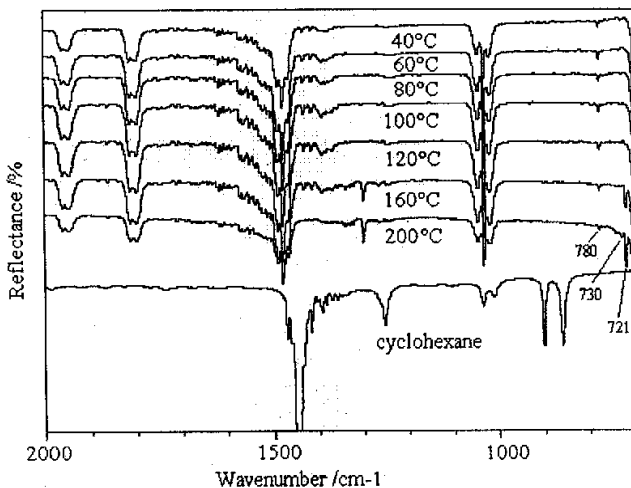
Fig. 9-10 *In-situ* IR spectra of benzene adsorption on fixed-bed Raney nickel

图 9-11 苯在粉末状 Raney 镍催化剂上吸附的原位红外谱图

Fig. 9-11 *In-situ* IR spectra of benzene adsorption on powdery Raney nickel

从图 9-10 和图 9-11 可以看出, 苯在 Raney 镍型催化剂上发生化学吸附, 在 $720 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 左右出现了两个新吸收峰。对于固定床 Raney 镍峰位为 729 cm^{-1} 和 739 cm^{-1} , 对于粉末 Raney 镍则分别为 721 cm^{-1} 和 730 cm^{-1} 。由于苯和环己烷的红外谱图中没有这两个谱峰, 说明这可能是由于苯吸附而出现的新吸收峰。另外 Raney 镍吸附苯的红外谱图中并未出现甲基及亚甲基的 C-H 弯曲振动吸收峰 1380 cm^{-1} 和

1460cm^{-1} , 因此也可以排除环己烷发生裂解生成直链烷烃的可能性, 对比 C-H 弯曲振动峰, 位于 $740\sim 720\text{cm}^{-1}$ 的 CH_2 平面摇摆振动吸收峰较弱。

据文献报道, 目前苯在金属镍表面的吸附状态有两种观点^[98]: 一种观点认为苯分子在表面发生多位吸附, 然后与氢反应, 生成环己烷; 另一种观点则认为苯分子只与金属镍表面的 1 个活性中心发生化学吸附, 形成 π 键合吸附物, 然后吸附的氢逐步加到吸附的苯分子上。其中, 以第二种观点普遍被人们所接受^[99]。

以上苯在 Raney 镍表面吸附的原位红外表征结果也与第二种观点相吻合, 苯与金属镍表面发生单点吸附, 可能约相当于苯环的单取代, 苯环单取代在红外谱图中表现为在 690cm^{-1} 和 750cm^{-1} 出现吸收峰。对照本节的实验结果, 690cm^{-1} 吸收峰会由于苯的位于 674cm^{-1} 的强峰发生裂分所掩盖, 而在 $720\sim 750\text{cm}^{-1}$ 出现的新吸收峰正好可以与上述推测相对应。至于粉末 Raney 镍与固定床 Raney 镍新吸收峰之间的差别, 可能是由于固定床 Raney 镍催化剂中含有大量的氧化铝基的粘结剂造成的, 惰性氧化铝的存在可能会减弱苯在催化剂表面的吸附力, 从而造成苯吸附的红外吸收峰位向低波数方向移动。

从图 9-10 还可以看出, 在实验范围之内, 随着温度的升高, 729cm^{-1} 和 739cm^{-1} 处的吸收峰强度先增强后减弱, 在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 之间的峰强度最强。这与文献报道^[97]是一致的。另外, 根据催化反应机理中化学吸附的观点, 反应物的化学吸附是催化反应发生的首要前提, 化学吸附的多少是决定催化反应速率的重要因素, 因而既然 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 左右苯在 Raney 镍型催化剂表面易于发生吸附, 可推知 Raney 镍型催化剂用于苯加氢反应的适宜使用温度应为 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 。根据文献报道, IFP 工艺中粉末 Raney 镍催化苯液相加氢的反应温度为 180°C 左右, 这与本论文的研究结果是相吻合的。

9.3 Raney 镍催化剂的表面吸附氢

9.3.1 Raney 镍催化剂的表面吸附氢

一般认为 Raney 镍催化剂具有表面吸附氢, 其中部分氢可由氢气再生, 称作可逆吸附氢, 一般 Raney 镍经惰性气体吹扫即可除去表面的可逆吸附氢, 不可逆吸附氢的则可通过程序升温脱附法进行分析。分析发现, H 与表面 Ni 原子有“桥式”或“线式”两种结合方式, 桥式氢可与 Ni 原子形成较为牢固的四面体结构, 而线式氢则与单个 Ni 原子相结合。线式氢被替代后, 催化剂活性也随之消失, 因而似乎可认为线式氢吸附位是 Raney 镍的活性中心。

对于表面吸附氢的研究, 可以采用化学方法和物理方法, 其中化学方法包括:

(1) 将催化剂溶解到盐酸溶液中, 测定产生的氢气体积, 其中包括金属与酸反应释放出的氢气和吸附氢。用化学方法测定金属镍的含量, 从而可以通过减差法得到吸附氢的量。由于金属铝与盐酸反应也会产生氢气, 因此应该分析催化剂

中金属铝含量以减少误差,但是零价的金属铝分析比较困难。

(2) 将催化剂溶于汞中生成金属汞齐,测定释放出的氢气体积,但是此方法不能确定氢气是否也吸附于汞齐中。

(3) 在没有气态氢气存在下,催化剂催化有机不饱和化合物的加氢反应,也可以用来检测吸附氢的含量,该方法给出的结果有较大的正偏差,因为溶剂水或醇会在催化剂作用下脱氢。

(4) 同位素氘交换测定吸附氢含量,室温下抽真空至 10^{-5} 托,定量分析同位素物种 H_2 、 HD 、 D_2 。

(5) 吸附氢的选择性氧化,存在的问题是如何在吸附氢氧化化的同时保证金属不受到影响,因为催化剂中的金属铝也同样易于氧化。电化学氧化可以得到更为准确的数据,但是由于金属镍、铝的部分氧化,仍然会有一定的正偏差。

物理方法包括:

(1) TPD 程序升温脱附,催化剂装入样品管中,首先脱除水或溶剂,载气应进行纯化处理。该方法定量检测较为困难,但是对于检测表面物种非常灵敏。该方法测定结果不包括可逆吸附氢,因为其在实验初期预处理阶段就已经失去了。

(2) 真空热脱附,脱附的气体通过液氮冷阱,将溶剂冷凝下来,脱附的氢气收集用于监测分析,实验在逐步升温过程中进行。如果可以避免溶剂与金属之间的反应,脱附氢量即为催化剂制备过程中吸附的总氢量,包括可逆吸附氢与非可逆吸附氢。

(3) 先将催化剂在 300°C 下脱气处理,然后再吸附氢后进行脱附。但是 300°C 下脱气处理会使金属烧结,降低催化剂表面积,从而降低吸附氢的量。但是若在低温下处理脱氢,则重新吸附的氢量则会出现负偏差。

9.3.2 固定床 Raney 镍催化剂表面吸附氢的验证

本文采用原位红外方法,通过监测表面吸附氢与苯的相互作用,验证了固定床 Raney 镍催化剂表面吸附氢的存在。

为了验证在固定床 Raney 镍表面存在吸附氢,设计如下实验:将催化剂样品装入原位池,如前述方法用高纯氮气吹扫脱除溶剂,在一定温度下用氮气携带苯蒸气进入原位池,吹扫至红外谱图不再发生变化为止,密闭并在该温度下稳定 10min,然后升温并在较高温度下继续稳定 10min,期间连续摄取红外谱图。上述实验过程可以在更高的温度下进行重复,每次均是先在低温下用高纯氮气携带苯蒸气吹扫至红外谱图不再发生变化,然后密闭分别在低温和增加一定温度梯度的较高温度下各稳定 10min,该增加的温度梯度为 20°C 或 40°C ,所得实验结果如图 9-12~图 9-14 所示。

由图中可以看出,在 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 之间,每次升高温度红外谱图中均会出现环

己烷亚甲基 C-H 的伸缩振动吸收峰, 这说明每次升高温度后, 均会有部分表面吸附氢脱附下来, 与苯发生加氢反应生成环己烷, 从而可以证明固定床 Raney 镍表面吸附氢的存在。直到温度升至 240°C 以上时, 环己烷的吸收峰变得不明显, 只可看到微弱的甲烷吸收峰, 这与第 7 章中表面吸附氢的 TPD 分析分析结果是可以相互对应的。

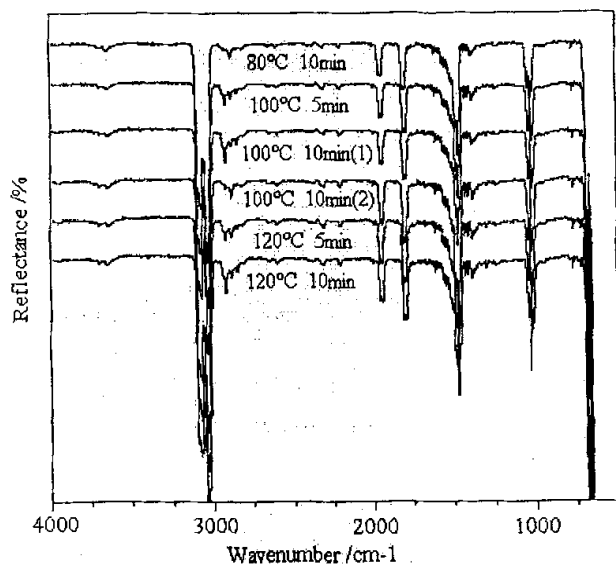


图 9-12 固定床 Raney 镍表面存在吸附氢的原位红外谱图 (1)

Fig. 9-12 *In-situ* IR spectra of adsorbed hydrogen on surface of fixed-bed Raney nickel (1)

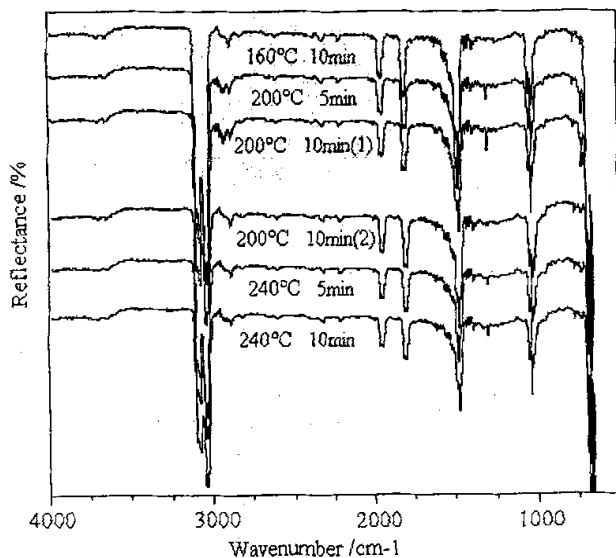


图 9-13 固定床 Raney 镍表面存在吸附氢的原位红外谱图 (2)

Fig. 9-13 *In-situ* IR spectra of adsorbed hydrogen on surface of fixed-bed Raney nickel (2)

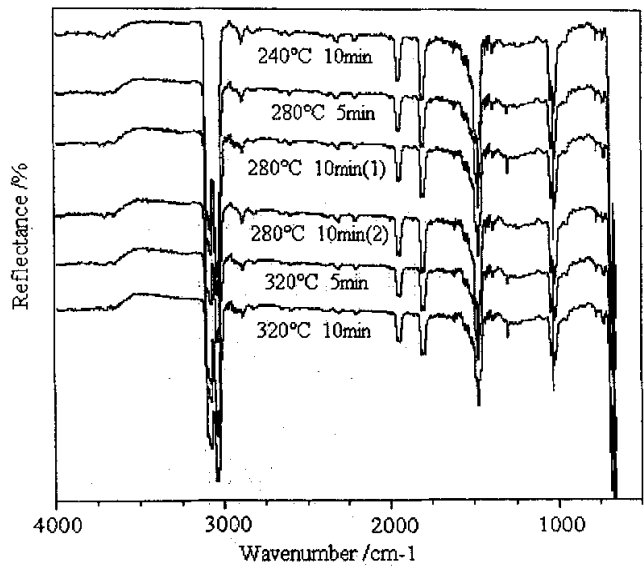


图 9-14 固定床 Raney 镍表面存在吸附氢的原位红外谱图 (3)

Fig. 9-14 *In-situ* IR spectra of adsorbed hydrogen on surface of fixed-bed Raney nickel (3)

9.4 Raney 镍催化剂噻吩吸附中毒的原位红外表征

将 Raney 镍催化剂先在氮气氛下 80~100°C 下吹扫至溶剂乙醇的吸收峰消失, 摄取背底, 然后以氮气携带噻吩通入原位池中, 原位池密闭 10min 后, 摄取红外谱图。之后经氮气吹扫, 再次通入携带噻吩的氮气并密闭 10min, 所得红外谱图如图 9-15 所示。

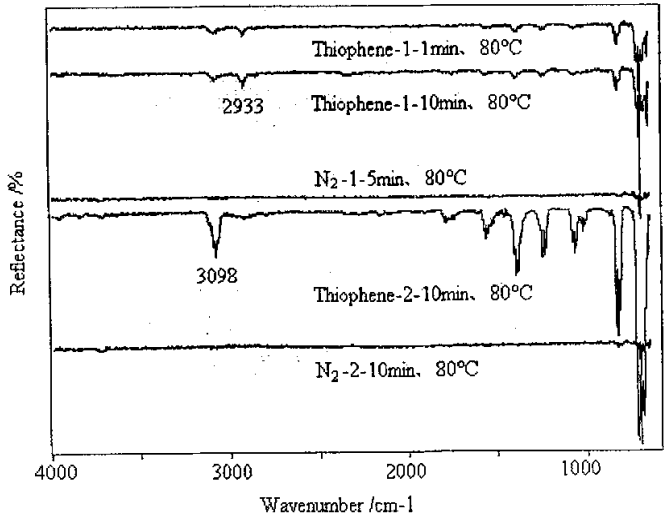


图 9-15 Raney 镍催化剂噻吩吸附中毒的原位红外谱图

Fig. 9-15 *In-situ* IR spectra of thiophene poisoning of Raney nickel catalyst

由图 9-15 可以看出, 当噻吩刚通入原位池中, Raney 镍催化剂就与噻吩发生

了反应,从而出现了位于 2933cm^{-1} 的饱和 C-H 吸收峰,这一方面说明 Raney 镍催化剂表面含有吸附氢,另一方面说明 Raney 镍催化剂表面的活性金属镍在噻吩存在下中毒反应速度极快。由于通入的噻吩过量,位于 3097cm^{-1} 的噻吩环芳香 C-H 吸收峰没有完全消失。如果继续进行氮气吹扫,发现 5min 后,噻吩以及 Raney 镍中毒生成的饱和烃类的红外吸收峰均基本消失。再次通入噻吩蒸气发现没有发生噻吩的加氢反应,说明 Raney 镍催化剂表面的金属镍活性位,经过第一次的噻吩中毒吸附已经完全失活了。

9.5 苯在不同镍催化剂上加氢反应的原位红外研究

9.5.1 新型固定床 Raney 镍的加氢活性

在原位池中进行苯加氢反应,以考察新型固定床 Raney 镍催化剂 FR-SB 的苯加氢活性。选用粉末 Raney 镍 PR 及负载型镍催化剂 CSN 和 SN 进行活性对比,反应温度为 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 。封存在溶剂中的 Raney 镍型催化剂样品先用高纯氢气在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 吹扫至背景谱图不变,负载型镍催化剂则先在 400°C 以高纯氢气还原 1h。然后固定反应温度为 60°C ,以高纯氢气携带苯蒸气进入原位池,吹扫时间控制约为 10sec,之后密闭反应 10min,期间每间隔 1min 摄取一次红外谱图。反应完毕后升高反应温度,通入高纯氮气吹扫至所有吸收峰均消失,然后在较高温度下重复上述苯加氢实验。

实验过程中以高纯氢携带苯蒸气进入原位池中,已知当 20°C 时,苯的蒸气压为 $1\times 10^4\text{Pa}$,并且氢气携带苯蒸气进入原位池的持续时间仅为 10sec,因而可以确定原位池中的氢气是过量的,足以将苯完全转化。据文献报道,苯加氢反应中对于苯为零级反应,对于氢则为一级反应,因而苯加氢反应可按一级反应进行处理,原位池中苯的浓度随时间的变化符合一级反应方程,如式 9-1 所示。

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (9-1)$$

其中 C_0 为苯蒸气的初始浓度,而 C 为时间 t 时的浓度, k 为反应速率常数。

根据红外光谱法的基本理论,红外吸收峰的强度最常用的标度是百分透过率 T 和吸光度 A ,而根据 Beer-Lambert 定律,红外光谱中的吸光度也满足以下关系式:

$$A = \epsilon cl \quad (9-2)$$

其中 c 为物质的浓度, l 为吸收池长, ϵ 为常数。对于固定的原位池而言, l 也可确定为常数,因而吸收峰的强度仅与物质的浓度成正比关系。

具体而言吸收峰强度可用峰高和峰面积来进行表示,一般选用峰面积进行计算结果较为准确。根据以上公式,可以认为峰面积 A 与物质的浓度具有一定的正比关系,因而峰面积与反应时间具有以下关系:

$$A = A_0 e^{-kt} \quad (9-3)$$

其中 A_0 为初始时的峰面积。本文中采用苯的 C-H 吸收峰的峰面积进行反应速率常数的计算，对于原位漫反射得到的红外光谱，需要先进行 Kubelka-Munk 转换，然后才能计算红外吸收峰的峰面积。峰面积计算由红外光谱处理软件自动完成，分别计算 3091cm^{-1} 和 3036cm^{-1} 的芳香 C-H 吸收峰面积，所得不同反应时间的吸收峰面积进行拟合，舍弃离群值，得到不同催化剂、不同温度下的峰面积与时间的指数关系式，如表 9-1 所示。

表 9-1 不同催化剂的苯加氢反应动力学方程

Table 9-1 Benzene hydrogenation kinetics equation of different catalysts					
Catalysts	T /°C	Benzene 3091cm^{-1}	R^2	Benzene 3036cm^{-1}	R^2
FR-SB	60	$A = 15.0\text{e}^{-3.31\text{E-}03 t}$	0.989	$A = 24.7\text{e}^{-3.62\text{E-}03 t}$	0.984
	80	$A = 14.2\text{e}^{-8.85\text{E-}03 t}$	0.999	$A = 26.4\text{e}^{-10.1\text{E-}03 t}$	0.996
	120	$A = 9.97\text{e}^{-10.5\text{E-}03 t}$	0.999	$A = 17.2\text{e}^{-11.7\text{E-}03 t}$	0.997
PR (water)	60	$A = 9.58\text{e}^{-7.13\text{E-}03 t}$	0.998	$A = 16.9\text{e}^{-8.09\text{E-}03 t}$	0.996
	80	$A = 7.85\text{e}^{-12.4\text{E-}03 t}$	0.995	$A = 15.5\text{e}^{-14.7\text{E-}03 t}$	0.997
	120	$A = 7.21\text{e}^{-16.1\text{E-}03 t}$	1	$A = 15.7\text{e}^{-20.1\text{E-}03 t}$	0.998
PR (alcohol)	60	$A = 8.39\text{e}^{-9.01\text{E-}03 t}$	0.999	$A = 15.6\text{e}^{-10.6\text{E-}03 t}$	0.993
	80	$A = 6.46\text{e}^{-13.7\text{E-}03 t}$	0.992	$A = 15.2\text{e}^{-17.9\text{E-}03 t}$	0.999
	120	$A = 5.73\text{e}^{-19.3\text{E-}03 t}$	1	$A = 12.3\text{e}^{-23.9\text{E-}03 t}$	1
CSN	60	$A = 7.52\text{e}^{-0.61\text{E-}03 t}$	0.999	$A = 12.2\text{e}^{-0.62\text{E-}03 t}$	0.999
	80	$A = 9.40\text{e}^{-1.42\text{E-}03 t}$	0.997	$A = 15.0\text{e}^{-1.44\text{E-}03 t}$	0.997
	120	$A = 7.46\text{e}^{-9.61\text{E-}03 t}$	0.980	$A = 13.4\text{e}^{-10.7\text{E-}03 t}$	0.991
SN	60	$A = 12.1\text{e}^{-0.16\text{E-}03 t}$	0.990	$A = 20.8\text{e}^{-0.18\text{E-}03 t}$	0.998
	80	$A = 10.9\text{e}^{-0.50\text{E-}03 t}$	1	$A = 18.0\text{e}^{-0.51\text{E-}03 t}$	1
	120	$A = 23.3\text{e}^{-6.06\text{E-}03 t}$	0.988	$A = 41.2\text{e}^{-6.54\text{E-}03 t}$	0.984

从表 9-1 中可以看出，拟合得到的固定床 Raney 镍的苯加氢反应速率常数比粉末 Raney 镍低一倍左右，考虑到固定床 Raney 镍的含镍量仅为 30%(wt)左右，也约低于粉末 Raney 镍中的镍含量（可达 80%(wt)以上）一倍左右，因而可以说明固定床 Raney 镍与粉末 Raney 镍的比活性是相当的。粉末 Raney 镍封存在无水乙醇和去离子水中的活性相当，由于两者均为新制备的催化剂，故而难以看出不同封存溶剂的区别。另外可以看出，负载型镍催化剂在较低温度（60~80℃）下的苯加氢反应速率常数很低，其中 CSN 可比固定床 Raney 镍低五倍以上，而自制的负载型镍催化剂 SN 在实验条件下活性更低于工业化催化剂 CSN，说明负载型镍催化剂的低温活性远低于 Raney 镍催化剂。但是在较高温度（120℃）下，负载型镍催化剂 CSN 和 SN 的反应速率常数均较高，可达到接近固定床 Raney 镍的水平，说

明负载型镍催化剂在高温下同样具有较好的苯加氢活性，这与高压微反的实验数据是可以相互对应的。

下面举实例说明表 9-1 中指数关系方程的得出过程，以固定床 Raney 镍 FR-SB 在 60°C 下的反应为例，首先计算出对应不同反应时间的 3091cm⁻¹ 和 3036cm⁻¹ 吸收峰面积，如表 9-2 所示。以表 9-2 中数据作图，如图 9-16 所示，从图中可以看出，实验数据拟合程度较好，图中同时还给出了拟合得到的苯浓度与时间的指数关系方程及相关因子。

表 9-2 不同反应时间下的苯 C-H 吸收峰面积 (FR-SB、60°C)

Table 9-1 Benzene C-H peak areas at different time (catalyzed by FR-SB at 60°C)

Time /sec	Peak area of 3091cm ⁻¹	Peak area of 3036cm ⁻¹
140	8.68	13.36
201	7.54	11.51
275	6.22	9.42
322	5.49	8.21
380	4.52	6.75
442	3.65	5.38
503	2.90	4.12
561	2.29	3.16

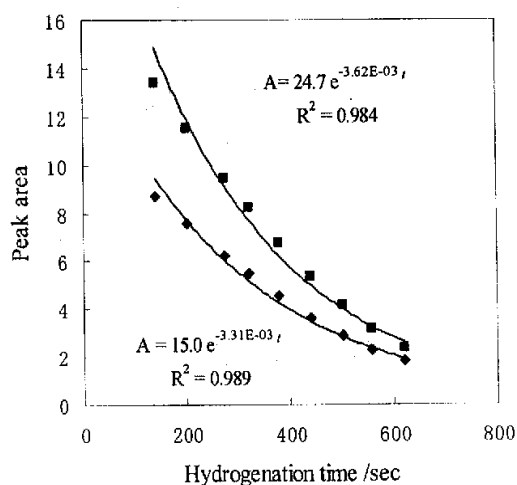


图 9-16 苯 C-H 吸收峰面积随反应时间的变化 (FR-SB、60°C)

Fig. 9-16 Dependence of benzene C-H peak area on hydrogenation time (FR-SB, 60°C)

(■: peak area of 3036 cm⁻¹; ◆: peak area of 3091 cm⁻¹)

9.5.2 Raney 镍催化剂氢气预处理对苯加氢活性的影响

Raney 镍催化剂样品分别在 80°C、120°C、160°C、200°C 通入高纯氢气，吹

扫至乙醇峰消失后保持 30min, 冷却至 80°C, 以高纯氢气携带苯进入原位池进行苯加氢反应, 实验方法同 9.5.1, 以考察氢气预处理对 Raney 镍催化剂苯加氢活性的影响, 所得实验结果列于表 9-3, 表中同时列出了 Raney 镍催化剂经高纯氮气 300°C 吹扫后的苯加氢实验结果。

表 9-3 预处理温度对 Raney 镍苯加氢活性的影响

Table 9-3 Effect of pretreatment temperature on benzene hydrogenation activity

Temperature /°C	Benzene 3091cm ⁻¹	R ²	Benzene 3036cm ⁻¹	R ²
80	A = 7.36e ^{-8.50E-03 t}	0.997	A = 12.4e ^{-9.47E-03 t}	1
120	A = 6.99e ^{-9.94E-03 t}	0.985	A = 13.4e ^{-12.0E-03 t}	0.998
160	A = 7.76e ^{-15.8E-03 t}	0.996	A = 13.9e ^{-17.3E-03 t}	0.999
200	A = 6.69e ^{-14.4E-03 t}	0.997	A = 12.0e ^{-16.3E-03 t}	1
300 (N ₂)	A = 7.38e ^{-6.98E-03 t}	0.998	A = 12.0e ^{-7.47E-03 t}	0.999

如表 9-3 中所示, 苯加氢反应速率常数随着氢气预处理温度升高而先升高后降低, 在 160°C 左右达到最大值, 这与前面高压微反与表面吸附氢 TPD 分析的结果也是可以相互对应的。另外, 用氮气在 300°C 高温下吹扫 Raney 镍催化剂, 催化剂仍具有一定的苯加氢活性, 说明 Raney 镍表面活化吸附氢是可逆的, 但是高温处理 Raney 镍会明显降低其苯加氢活性, 使苯加氢反应速率常数显著降低。

Raney 镍催化剂放置过程中, 虽然保存在溶剂中, 但是也不可避免发生空气的缓慢氧化, 因而催化剂使用之前先经一定温度的氢气预处理, 会使部分失活的活性位恢复活性; 但是过高的预处理温度会使 Raney 镍表面金属镍发生聚结作用, 正如第 8 章原位 XRD 分析结果, 反而会使催化剂活性降低。根据本文实验结果, Raney 镍使用之前适当的氢气预处理温度当在 160°C 左右

9.6 小结

(1) Raney 镍保存在水中与无水乙醇中, 具有不同的骨架振动红外光谱, 从而说明 Raney 中水合氧化铝可能具有“两种”结构水, 其中“活泼的”结构水在无水的情况下很容易与 Raney 镍中残余的金属铝发生反应从而失去, 而“不活泼的”结构水只有在高温处理的情况下才能失去。

(2) 苯在 Raney 镍表面会发生单点吸附, 形成 π 键合吸附物, 反应在红外谱图中则是在 750~720cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰。

(3) 氢与苯在 Raney 镍表面发生竞争吸附, 从而会使部分吸附苯从 Raney 镍表面脱附。

(4) Raney 镍表面存在表面吸附氢, 随着处理温度的提高会逐步进行脱附。

(5) 固定床 Raney 镍比活性与传统粉末 Raney 相当, 并且具有良好的低温活性, 其 60~80°C 左右的苯加氢反应速率常数比负载型镍催化剂高 5 倍以上。

第10章 结 论

1、以 SB 粉为粘结剂可制备出适用于固定床加氢的新型 Raney 镍催化剂, 该制备方法原料易得、易于成型、焙烧生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相对较少, 所制备的催化剂具有适中的机械强度和表面孔结构, 加氢活性高于聚丙烯酰胺粘结制备的同类型催化剂和负载型镍催化剂。

2、成型合金焙烧过程中, 随着焙烧温度的提高, 富铝合金相($\text{Al}_3\text{Ni-Al}$ 和 Al_3Ni) 逐渐脱铝转化为贫铝合金相 (Al_3Ni_2 和 AlNi), 当焙烧温度 $850\sim 860^\circ\text{C}$ 时, Al_3Ni 相完全转化为 Al_3Ni_2 相, 释放出的金属铝氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 是提高催化剂机械强度的关键性因素。

3、新型固定床 Raney 镍催化剂优化的制备条件为:

1) 粘结剂 SB 粉干基的添加量为 20%(wt);

2) 成型合金焙烧条件: 空气氛围下, 焙烧温度为 860°C , 焙烧时间视金属铝氧化情况而定, 以生成 $5\sim 10\%$ (wt) 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为宜;

3) 合适的浸取条件: 使用 NaOH 浓度 20%(wt) 的溶液, 浸取温度 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 、浸取时间以溶解铝或释放氢气的情况而定。

4、新型固定床 Raney 镍催化剂具有较好的低温催化活性, 在较低的温度和压力下具有较高的加氢活性和选择性。催化剂具有较好的使用寿命, 苯加氢反应连续运转 200h, 仍可保持最初活性。

5、新型固定床 Raney 镍催化剂中毒失活的主要原因为硫、氯的吸附中毒, 以及较高使用温度使催化剂镍晶粒聚结。固定床 Raney 镍催化剂相比粉末 Raney 镍具有更好的耐高温聚结能力, 其金属镍晶粒发生明显聚结温度可达 250°C 左右。

6、新型固定床 Raney 镍催化剂具有较高的活性金属表面积, 这是其具有较高加氢活性与较高耐硫性能的主要原因, 每毫升固定床 Raney 镍催化剂可耐受 $7000\sim 8000\mu\text{g}$ 的硫, 远高于按专利方法制备的同类型催化剂及工业应用的负载型镍催化剂。

7、新型固定床 Raney 镍催化剂具有立体网状结构, 活化的 Ni-Al 合金由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及氧化铝基粘结剂相联接, 孔道及表面均覆盖有团块状的水合氧化铝结晶。

8、固定床 Raney 镍表面可能存在两类吸附氢, 其性质与传统粉末 Raney 镍相类似, 原位红外分析也可证明表面吸附氢的存在。

9、气体氢会与苯在 Raney 镍表面发生竞争吸附, 从而造成部分吸附苯从 Raney 镍表面脱附。

10、Raney 镍催化苯加氢为一级反应, 固定床 Raney 镍具有与传统粉末 Raney

相当的比活性，并且具有良好的低温活性，其 60~80°C 左右的苯加氢反应速率常数为负载型镍催化剂的 5 倍以上。

符号说明

- A: 红外峰面积; IR peak area
- A_0 : 初始时的红外峰面积; Beginning IR peak area
- A: 吸光度; Absorbance
- C: 苯蒸气的浓度; Concentration of gaseous benzene
- C_0 : 苯蒸气的初始浓度; Beginning concentration of gaseous benzene
- Cal.: 焙烧后的成型合金; Calcined alloy extrudates
- Cat.: 浸取后催化剂; Leached catalyst
- CS: 抗压强度; Compressive strength
- CSN: 商业化生产负载型镍催化剂; Commercial supported nickel catalyst
- D: 平均孔直径; Average pore diameter
- FR-SB: SB 粉粘结的固定床 Raney 镍; Fixed-bed Raney nickel bonding by SB powder
- FR-P: 有机聚合物粘结的固定床 Raney 镍; Fixed-bed Raney nickel bonding by organic polymers
- LHSV: 空速; Space velocity
- P: 氢气压力; Hydrogen pressure
- Pre.: 未焙烧的成型合金; Alloy extrudates
- PV: 孔容; Pore volume
- R: 平均孔半径; Average pore semidiameter
- R' : 最可几半径; Most probable radius
- R'' : 中值半径; Median radius
- S: 产物选择性; Product selectivity
- SA: BET 比表面积; BET specific surface area
- SN: 负载型镍催化剂; Supported nickel catalyst
- T: 温度; Temperature
- W: 产物收率; Product yield
- X: 反应物转化率; Reactant conversion
- ϵ : Beer-Lambert 定律中的常数; Constant
- k: 反应速率常数; Constant of reaction rate
- l: 吸收池长; Length of absorber
- t: 时间; Time
- χ : 孔径大于 10nm 的孔的孔容占总孔容的百分比; Volume percent of pores with diameter larger than 10nm

参 考 文 献

- [1] 江志东, 陈瑞芳, 王金渠, 雷尼镍催化剂, 化学工业与工程, 1997, 14 (2), 23-32
- [2] Fouilloux P., The nature of Raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions, Appl. Catal., 1983, 8, 1-42
- [3] 赵纯洁, 夏少武, 骨架镍催化剂的研究进展, 齐鲁石油化工, 2002, 30 (1), 43-47
- [4] 夏少武, 刘红天, 赵纯洁, Raney 镍活性本质的探讨, 工业催化, 2003, 11 (2), 36-41
- [5] 尾崎萃, 田丸谦二, 田部浩三, 西村重夫主编, 《催化剂手册》翻译小组译, 催化剂手册, 北京: 化学工业出版社, 1982, 587-622
- [6] Lipkin D., Stewart T D., The asymmetric reduction of β -methylcinnamic acid by d-glucose in the presence of Raney nickel, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61 (12), 3297-3300
- [7] 左晓斌, 刘汉范, 多相不对称催化氢化的研究进展, 分子催化, 1997, 11 (4), 309-320
- [8] 李晓东, 吕士杰, 陈新滋, 修饰型多相手性催化剂在不对称合成中的应用, 化学进展, 2001, 13 (1), 33-42
- [9] 黄仲涛, 林维明, 庞先, 王乐夫编著, 工业催化剂设计与开发, 广东: 华南理工大学出版社, 1991, 312-315
- [10] 中国石油化工总公司抚顺石油化工研究院, 苯加氢制取环己烷主催化剂(钝化型雷尼镍), 项目年度编号 87202918, 成果鉴定单位: 中国石油化工总公司, 鉴定日期: 1983, 11, 20
- [11] Wu-Cheng Cheng, Lawrence J. C., and Carmo J. P., Preparation, characterization, and performance of a novel fixed-bed Raney catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 1764-1767
- [12] Sherwin M. B., Wang, S. P. Montgomery S. R., Synthesis of aliphatic polyamines, US 4,721,811, 1988, 1, 26
- [13] Shimazu K., Tateno Y., Magara M., et al, Raney catalyst, process for producing it and process for producing a sugar-alcohol using the same, US 6,414,201, 2002, 7, 2
- [14] 岛津幸四郎, 立野芳明, 真柄光男等, 阮内催化剂, 其制备方法和使用该催化剂生产糖醇的方法, CN 1086155C, 2002, 6, 12
- [15] 江志东, 陈瑞芳, 吴平东, 滴流床加氢法生产木糖醇的研究, 日用化学工业, 1998, 6, 6-13
- [16] Breitscheidel B., Walter M., Kratz D., et al, Method for the hydrogenation of carbonyl compounds, US 6,207,865, 2001, 3, 27
- [17] Tomsett A.D., Young D.J., and Wainwright M.S., Modeling the development of pore structure during the preparation of Raney copper catalysts for fixed bed operation, Appl. Catal., 1987, 35 (2), 321-328

- [18] Sizgek G. D., Curry-Hyde H. E., and Wainwright M. S., Methanol synthesis over copper and ZnO promoted copper surfaces, *Appl. Catal.*, 1994, 115 (1), 15-28
- [19] Mellor J. R., Conville N. J., Sofianos A. C., et al, Raney copper catalysts for the water-gas shift reaction: I. Preparation, activity and stability, *Appl. Catal.*, 1997, 164, 171-183
- [20] Schuetz P., Burmeister R., Despeyroux B., et al, Catalyst precursor for an activated Raney metal fixed-bed catalyst, US 5,536,694, 1996, 7, 16
- [21] P.舒茨, R.博麦斯特, B.德斯培鲁斯等, 活化的阮内金属固定床催化剂及其制备方法, CN 1083736C, 2002, 5, 1
- [22] Haas T., Burmeister R., Amtz D., et al, Process for the production of 3-aminoethyl-3, 5, 5-trimethylcyclohexyl amine, US 5,679,860, 1997, 10, 21
- [23] Degelmann H., Kowalczyk J., Kunz M., et al, Process for the hydrogenation of sugars using a shell catalyst, US 5,936,081, 1999, 8, 10
- [24] Ostgard D., Moebus K., Berweiler M., et al, Fixed bed catalysts, US 6,284,703, 2001, 9, 4
- [25] Ostgard D., Moebus K., Berweiler M., et al, Fixed bed catalysts, US 6,489,521, 2002, 12, 3
- [26] Ostgard D., Berweiler M., Roder S., Method for producing alcohols by hydrogenation of carbonyl compounds, US 6,486,366, 2002, 11, 26
- [27] Cheng Wu-Cheng, Lundsager C. B., Spotnitz R. M., Shaped catalyst and process for making it, US 4,826,799, 1989, 5, 2
- [28] Cheng; Wu-Cheng, Lundsager; Christian B., Spotnitz; Robert M., US 4,895,994, 1990, 11, 23
- [29] 郑武正, C.本特.隆德沙加, 罗伯特.M.斯波特尼兹, 成型的催化剂和制备方法, CN 1037283A, 1989, 11, 22
- [30] Vicari M., Flick K., Melder J., et al, Process for the production of a hydrogenation catalyst. US 5,733,838, 1998, 3, 31
- [31] Breitscheidel B., Diehlmann U., Ruhl T., et al, Fixed-bed Raney metal catalyst, its preparation and the hydrogenation of polymers using this catalyst, US 6,121,188, 2000, 9, 19
- [32] Freund A., Berweiler M., Bender B., et al, Shaped, activated metal, fixed-bed catalyst, US 6,262,307, 2001, 7, 17
- [33] Sauer J., Haas T., Keller B., et al, Shaped metal fixed-bed catalyst, a process for its preparation and its use, US 6,337,300, 2002, 1, 8
- [34] Haake M., Dorsam G., Boos H., Thin layer catalysts based on raney alloys, and method for the production thereof, US Application 20030004059, 2003, 1, 2
- [35] M.哈克, G.多尔桑, H.博斯, 基于阮内合金的薄膜催化剂及其制备, CN 1413128A, 2003, 4, 23
- [36] 向德辉等编著, 固体催化剂, 北京: 化学工业出版社, 1983, 139

- [37] Ivanov E., Grigorieva T., Golubkova G. Boldyrev V., Fasman A.B., Mikhailenko S.D., Kalinina O.T., Synthesis of nickel aluminides by mechanical alloying, *Mater Lett*, 1988, 7 (1-2), 51-54
- [38] Makhlouf S. A., Ivanov E., Sumiyama K., Suzuki, K. Nanoscale quasi-amorphous nickel produced by leaching sputter-deposited $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ alloy, *J Alloys Compd*, 1992, 187 (1), L1-L6
- [39] 宗保宁, [博士学位论文], 北京: 中国石油化工总公司石油化工科学研究院, 1991
- [40] 张海峰, 李杰, 宋启洪等, 急冷 Ni-Al 合金显微结构及催化性能, *材料科学进展*, 1993, 7 (3), 225-227
- [41] 陆致龙, 王蓉, 柯俊等, 原始合金制备方法对 Raney Ni 催化剂的结构及加氢活性的影响, *催化学报*, 1997, 18 (2), 110-114
- [42] 张国胜, 沈宁福, 王西科等, 快速凝固 Ni-50Al-5Si-2Fe-0.25Ce 合金的催化特性研究, *功能材料*, 1999, 30 (4), 433-435
- [43] 陈向明, 张国胜, 王西科, 沈宁福, 快速凝固 Ni50Al50 合金加氢催化剂的研究, *郑州工业大学学报*, 1999, 20 (2), 57-60
- [44] 张国胜, 王东立, 沈宁福, 快速凝固 Ni-Al 基合金的结构特征与十八腈加氢催化性能, *化学世界*, 2000, 6, 295-299
- [45] 王东立, 王西科, 巴发海, 沈宁福, Cu 对快凝 Ni-Al 基合金催化剂结构及性能的影响, *郑州工业大学学报*, 2000, 21 (1), 37-40
- [46] Hao Lei, Zhen Song, Dali Tan, Xinhe Bao, Xuhong Mu, Baoning Zong, Enze Min, Preparation of novel Raney-Ni catalysts and characterization by XRD, SEM and XPS, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 214, 69-76
- [47] 张海峰, 宋启洪, 丁炳哲, 常新春, 侯万良, 郝云彦, 刘占发, 急冷 Ni-Al 合金粉末催化剂的制备, 专利公开号: CN-1213595A, 1999, 4, 14
- [48] 李建强, 沈宁福, 汤亚力, 不同凝固条件下 Ni-Al 合金相组成的变化, *郑州工业大学学报*, 1999, 20 (1), 27-28
- [49] 江志东, 吴平东, Raney-Ni 浸取方法对木糖加氢活性的影响, *化学反应工程与工艺*, 1996, 12 (1), 34
- [50] Freel J, Pieters W JM., Structure of Raney nickel-2, *J Catal*, 1970, 16, 281
- [51] Freel J, Pieters W JM., Structure of Raney nickel-1, *J Catal*, 1969, 14, 247
- [52] Fouilloux P, Martin G A., *J Catal*, 1972, 25, 212
- [53] Robertson S D, Anderson R B., *J Catal*, 1971, 23, 286
- [54] Sane S, Bonnier J M, Damon J P, Masson J. Raney metal catalysts: I. Comparative properties of Raney nickel proceeding from Ni-Al intermetallic phases, *Appl. Cata.*, 1984, 9, 69
- [55] 陈勇男, 急冷骨架镍催化剂活化方法, *石油炼制与化工*, 2003, 34 (6), 47-51

- [56] Delmon B 等编, 李大东等译, 催化剂的制备: 制备非均相催化剂的科学基础, 北京: 化学工业出版社, 1988, 576-590
- [57] J. Petró, A. Bóta, K. László, H. Beyer, E. Kálmán, I. Dódon, A new alumina-supported, not pyrophoric Raney-type Ni-catalyst, *Applied Catalysis A: General* 2000, 190, 73-86
- [58] Khaidar M, Allibert C, Driole J, Germin P. Composition, structure and crystallite size of Raney catalysts proceeding from several Ni-Al and Fe-Al intermetallic phases, *Mat Res Bull*, 1982, 17 (3), 329-337
- [59] 高玲, 骨架镍催化剂的研究及应用, 云南冶金, 1997, 26 (5), 50-54
- [60] Birkenstock U, Holm R, Reinfand B, Storp S, Surface analysis of Raney catalysts, *J Catal*, 1985, 93, 55-67
- [61] Robertson S D, Freel J., *J Catal*, 1972, 24, 130
- [62] Augustine R L., *Catalytic Hydrogenation: Technique and application in Organic Synthesis*, New York: Marcel Dekker Inc, 1965, 27-32
- [63] 尤新著, 木糖醇的生产工艺和应用, 北京: 轻工业出版社, 1984, 182
- [64] Renouprez A J, Fouilloux P, Diffusion of chemisorbed hydrogen on a nickel catalyst, *J Chem Soc, Fara-day Trans, I*, 1977, 72, 1
- [65] Montgomery S R., In "Catalysis of Organic Reactions." New York: Marcel Dekker, 1981, 393-409
- [66] 北京师范大学等编, 无机化学(下册), 第二版, 北京: 高等教育出版社, 1986, 673-674
- [67] Koscielski T, Bonnier J M, Catalytic hydrogenation on Raney nickel catalyst modified by chromium hydroxide deposition, *Appl Catal*, 1989, 49 (1), 91-99
- [68] Peterson R J, *Hydrogenation Catalysts*, New Jersey: Noyes Data Corp Park Ridge, 1977, 3-15
- [69] 唐占忠, 张林, 苯加氢生产环己烷技术展望, 沈阳化工, 1993, 4, 1-6
- [70] 邓景发, 李和兴, 骨架型 Ni-P 非晶态合金的制备及其在苯加氢中催化性能的研究, 上海师范大学学报(自然科学版), 2001, 30 (1), 1-10
- [71] 陈慧, 董迎, 郭红宇, 刘秀凤, 苯加氢反应镍催化剂表面活性基团性质的研究, 天津理工学院学报, 2000, 16 (2), 21-24
- [72] Forestiere Alain, Yout Pierre, Delhomme Henri, Catalyst and a benzene hydrogenation process using said catalyst, US 5,668,293, 1997, 9, 16
- [73] Jose Anibal Miguel, Process for obtaining cyclohexane by catalytic benzene hydrogenation, US 6,153,805, 2000, 11, 28
- [74] Ambrosino Jean-Louis, Didillon Blaise, Marache Pierre, Viltard Jean-Charles, Witte Gerald, Process for converting hydrocarbons by treatment in a distillation zone comprising a circulating reflux, associated with a reaction zone, and its use for hydrogenating benzene, US 6,174,428, 2001,

1, 16

[75] Gildert, Gary R., Hydrogenation of benzene to cyclohexane, US 6187980, 2001, 2, 13.

[76] 林建英, 对十八胺合成的研究, 精细石油化工, 2000, 4, 45-47

[77] 王元瑞, 乔迁, 李长海, 聚醚腈加氢制聚醚胺雷尼镍催化剂的活化工艺, 吉林工学院学报, 1999, 20 (2), 21-23

[78] 于永为, 癸二腈加氢制癸二胺骨架镍催化剂的研究, 工业催化, 1995, 3 (4), 19-25

[79] 赵会吉, 邢金仙, 殷长龙, 刘坤, 刘晨光, 辛二腈加氢制取辛二胺的研究, 石油大学学报 (自然科学版), 2001, 25 (3), 59-61

[80] 叶姣, 陈声宗, 苯甲腈液相催化加氢工艺, 湖南化工, 1998, 28 (5), 12-13

[81] 沈琴, 刘仲能, 侯闽渤, 吕晓渊, 改性 Raney Ni 催化剂用于加氢合成间苯二甲胺, 精细化工, 2000, 17 (9), 544-546

[82] 吕自红, 朱志庆, 周聪颖, 含铁和铬雷尼镍用于合成间苯二甲胺, 华东理工大学学报, 1999, 25 (3), 257-259

[83] 王纪康, 王桂林, 严巍, 采用骨架钴和骨架镍催化剂加氢还原制备糠醇的研究, 1998, 15 (6), 37-40

[84] 刘百军, 吕连海, 蔡天锡, 糠醛在杂多酸盐修饰骨架镍上的选择加氢, 催化学报, 1997, 18 (3), 177-178

[85] 乔世伟, 骨架镍催化剂的制备与木糖加氢反应工艺, 青岛大学学报, 1999, 14 (3), 33-36

[86] 乔世伟, 骨架镍催化剂加氢反应制取木糖醇的反应动力学, 青岛大学学报, 1999, 14 (2), 33-36

[87] 高永方, 肖树德, 冯爱群, 周萍, 在改性骨架镍催化剂上柠檬桉叶油选择加氢制备香茅醇, 林产化工通讯, 1999, 33 (6), 7-9

[88] 周小建, 吴祖望, 林莉, 王桂娟, 李佳萍, 间硝基甲苯还原-烷基化合成 N-乙基间甲苯胺, 大连理工大学学报, 1998, 38 (2), 171-175

[89] 费炳新, 李有明, 用液相催化加氢法制备二甲基苯胺, 陕西化工, 1997, 2, 19-23

[90] 孙岩, 李延鹏, 叶秋实, 杜冰, 白彦兵, 邻硝基苯甲醚液相加氢制邻氨基苯甲醚的研究, 化工科技, 2000, 8 (5), 19-23

[91] 张静, 胡国强, 唐敏, 雷尼镍催化剂中镍测定方法的改进, 化学世界, 1996, 12, 661-664

[92] 朱洪法编著, 催化剂载体制备及应用技术, 北京: 石油工业出版社, 2002, 311-324

[93] 翟丕沐, 刘晨光, 沈瑞华, 赵会吉, 鲁长波, 刘坤, 高活性、高选择性负载型镍催化剂的制备及其在糠醇加氢中的应用, 石油大学学报 (自然科学版), 2000, 24 (6), 25-30

[94] 赵会吉, 刘晨光, 糠醇加氢制四氢糠醇催化剂的研究, 精细化工, 2001, 18 (6), 332-334

[95] 高正中, 实用催化, 北京: 化学工业出版社, 1996, p205-215

[96] 罗来涛, 李松军, 邓庚凤, 宋能安, 助剂对 Ni/海泡石催化剂加氢性能的影响, 分子催

化, 2000, 14 (1), 46-50

[97] 王明辉, 李和兴, Ni-B/SiO₂ 非晶态催化剂应用于硝基苯液相加氢制苯胺, 催化学报, 2001, 22 (3), 287-290

[98] 黄仲九, 房鼎业, 化学工艺学, 北京: 高等教育出版社, 2001, p181

[99] 庞先荣, 唐康敏, 黄仲涛, 在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上气相苯加氢反应的动力学, 化学反应工程与工艺, 1991, 7 (3), 215-223

致 谢

本论文是在导师刘晨光教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。无论在学业上还是在生活上，刘老师都给予我无微不至的关怀和帮助，在此对刘老师的精心培育表示我最诚挚的感谢！刘老师学识渊博、治学严谨、思路开阔，对于科学前沿具有敏锐的洞察力，他严谨求实、精益求精的治学作风和高尚品格将使我受益终生。

在博士研究生学习和论文工作期间，赵瑞玉教授、柳云骐教授对于实验工作给予了多方面的启发与指导，邢金仙、殷长龙、商红岩等老师在整个实验过程中均给予了大力协助，阎子峰教授课题组，以及仪器分析中心林德莲、严芳、王彪、王槐平等老师对于催化剂性质评价与分析测试方面均给予了大力帮助，在此一并表示我最诚挚的感谢。

另外，我尤其要感谢的是催化课题组的全体同事和同学们，我在博士研究生期间的所有工作都离不开课题组老师和同学的通力支持和团结协作。特别感谢 01 级研究生白锐，99 级本科生刘勇、王雪梅，00 级本科生张挺，01 级本科生于菲菲同学对于论文具体实验工作中的帮助。

感谢我的爱妻和女儿，感谢我的岳父岳母！他们在我的整个学习过程中，给予我最无私的理解、鼓励与支持！在此谨将论文献给他们，同时表达我对家人的衷心感谢和歉意！

最后，再一次衷心感谢所有在我工作、学习期间给予支持、帮助、关怀和理解的老老师和同学们。

个人简历、在学期间的研究成果

赵会吉, 男, 1973 年 9 月出生, 河北晋州人, 汉族, 讲师。1995 年毕业于石油大学(华东)炼制系, 获学士学位, 2000 年于石油大学(华东)获硕士学位, 2001 年考入石油大学(华东)化学化工学院攻读博士研究生。

1995 年本科毕业后进入石油大学(华东)炼制系工作至今, 主要从事加氢催化剂及加氢工艺的研究, 曾先后参加了糠醛、糠醇、辛二腈、仲辛醇等精细化学品的加氢催化剂及工艺, 以及催化汽、柴油等轻质油品和重油的加氢催化剂及工艺的研究工作。自参加工作以来, 参加国家自然科学基金和省部级重点课题 10 余项, 所参与完成的 CNPC 集团公司炼化科技项目“FCC 柴油加氢改质新型催化剂小试研究(2001 年)、用于生产清洁燃料的 FCC 柴油加氢改质新型催化剂工业放大试验研究(2003 年)、炼油化工催化技术前沿应用基础研究子课题一新型柴油深度加氢改质催化剂的基础研究(2003 年), 轻质油品深度脱硫精制催化剂和新工艺的研究(2004 年)、预硫化型加氢催化剂制备新技术研究(2005 年)”等 5 项已经通过 CNPC 集团公司验收, 其中“FCC 柴油加氢改质新型催化剂小试研究”获 2004 年石油大学优秀科技成果一等奖。所参与完成的糠醇、辛二腈加氢催化剂及工艺已得到工业应用。

在攻读博士学位期间, 发表期刊论文 22 篇, 其中第一作者 7 篇, 第一作者论文 SCI 收录 1 篇, EI 收录 6 篇。发表会议论文第一作者 10 篇, 其中 SCI 收录 2 篇。授权专利 3 项, 申请专利 13 项。

A. 以第一作者发表的论文

[1] 赵会吉, 白锐, 商红岩, 徐永强, 殷长龙, 赵瑞玉, 刘晨光, 新型固定床 Raney Ni 制备过程中晶相结构的转化, 无机化学学报, 2004, 20(12), 1413-1420 (SCI 收录)

[2] 赵会吉, 白锐, 商红岩, 徐永强, 殷长龙, 赵瑞玉, 刘晨光, 新型固定床 Raney 镍(I): 成型合金的组成与焙烧条件, 化工学报, 2005, 56(8), 1492-1497 (EI 收录)

[3] 赵会吉, 白锐, 徐永强, 商红岩, 赵瑞玉, 殷长龙, 刘晨光, 新型固定床 Raney 镍 (II): 成型合金的浸取过程, 化工学报, 2005, 56(8), 1498-1503 (EI 收录)

[4] 赵会吉, 白锐, 刘晨光, 可用于固定床加氢的 Raney 镍催化剂制备方法, 石油大学学报, 2004, 28(3), 90-92, (EI 收录)

[5] 赵会吉, 白锐, 刘晨光, 新型固定床 Raney 催化剂的制备进展, 现代化工, 2004, 24(11), 15-18 (EI 收录)

[6] 赵会吉, 邢金仙, 刘晨光, 骨架镍催化糠醇液相加氢制备四氢糠醇, 石油大学学报, 2003, 27(1), 91-94, (EI 收录)

[7] 赵会吉, 刘晨光, 加氢还原法制备高纯度仲辛醇, 石油大学学报, 2002, 26(3), 94-96, (EI 收录)

B. 以第 2、3、4 作者发表的论文

[8] 白锐, 赵会吉, 刘晨光, 新型固定床 Raney Ni 催化剂的制备、表征及苯加氢活性评价, 化工学报, 2005, 56(5), 90-92, (EI 收录)

[9] Ruiyu Zhao, Changlong Yin, Huiji Zhao, Xiaofang Dong, Chenguang Liu, Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline, Fuel Processing Technology, 2003, 81, 201-209 (SCI 收录、EI 收录)

[10] Liu Chenguang, Yu Yingmin, Zhao Huiji, Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus, Fuel Processing Technology, 2005, 86, 449-460 (EI 收录)

[11] Zhao Ruiyu; Yin Changlong, Zhao Huiji, Liu Chenguang, Effects of modified CoMo catalysts for FCC gasoline HDS on catalytic activity, Petroleum Science and Technology, 2005, 23, 547-554 (EI 收录)

[12] Zhao Ruiyu, Yin Changlong, Zhao Huiji, Liu Chenguang, Effects of modified Co-Mo catalysts for FCC gasoline HDS on catalytic activity, Petroleum Science and Technol, 2004, 22, 1455-1463 (EI 收录)

[13] 商红岩, 徐永强, 赵会吉, 刘晨光, HNO₃ 处理和焙烧温度对 Mo 活性

组份在碳纳米管载体表面分散的影响 (英文), 石油学报 (石油加工), 2004, 20(2), 81-89 (EI 收录)

[14] 徐永强, 董晓芳, 赵会吉, 叶天旭, 刘晨光, 二苯并噻吩在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上分散状态及吸附态的研究, 石油学报(石油加工), 2003, 19(1), 12-16 (EI 收录)

[15] 商红岩, 徐永强, 赵会吉, 刘晨光, 碳纳米管负载的 Co-Mo 催化剂的 HDS 性能研究, 分子催化, 2004, 18(1), 41-46

[16] 赵瑞玉, 殷长龙, 赵会吉, 刘晨光, 镁-铝水滑石及其衍生复合氧化物的合成, 石油大学学报, 2003, 27(3), 92-94, 97

[17] 徐永强, 赵瑞玉, 商红岩, 赵会吉, 刘晨光, 二苯并噻吩和 4-甲基二苯并噻吩在 Mo 和 CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上加氢脱硫的反应机理, 石油学报(石油加工), 2003, 19(5), 14-21 (EI 收录)

[18] 刘大鹏, 赵瑞玉, 柴永明, 赵会吉, 刘晨光, 十六烷基三甲基四硫代钼酸铵的合成与表征, 石油学报(石油加工), 2004, 20(6), 28-31 (EI 收录)

[19] 商红岩, 刘晨光, 徐永强, 赵会吉, 宋怀河, 碳纳米管的表面修饰对 Co-Mo 催化剂 HDS 性能影响的研究, 新型炭材料, 2004, 19(2), 129-136, (SCI 收录、EI 收录)

[20] 徐永强, 赵瑞玉, 商红岩, 赵会吉, 刘晨光, 二苯并噻吩在 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的分散及吸附, 催化学报, 2003, 24(4), 275-278

[21] 徐永强, 赵瑞玉, 商红岩, 赵会吉, 刘晨光, 4-甲基二苯并噻吩的合成与表征, 石油大学学报, 2003, 27(2), 107-109

[22] 徐永强, 赵瑞玉, 商红岩, 赵会吉, 刘晨光, 二苯并噻吩合成方法的改进, 化学试剂, 2003, 25(3), 163-165

C. 以第一作者发表的会议论文

[1] Huiji Zhao, Rui Bai, Chenguang Liu, Phase transformation during the preparation of fixed-bed Raney nickel catalyst bonding by pseudoboehmite, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 2004, 49(1): 113-115 (SCI 收录)

[2] Huiji Zhao, Rui Bai, Chenguang Liu, Preparation of novel fixed-bed Raney nickel

catalyst for hydrogenation of benzene, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 2004, 49(1): 116-118 (SCI 收录)

[3] Huiji Zhao, Rui Bai, Chenguang Liu, Leaching conditions of novel fixed-bed Raney nickel for hydrogenation of benzene, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 2005, 50(1): 117-120

[4] Huiji Zhao, Rui Bai, Chenguang Liu, Benzene hydrogenation activity of novel fixed-bed Raney nickel catalyst, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 2005, 50(3): 311-313

[5] Huiji Zhao, Rui Bai, Chenguang Liu, Hydrogenation activity and surface properties of novel fixed-bed Raney nickel, Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 2005, 50(3): 324-327

[6] 赵会吉, 刘晨光, 铜基与镍基负载型催化剂催化仲辛酮加氢反应, 可持续发展战略中的催化科学与技术, 第十一届全国催化学术会议论文集, 浙江大学出版社, 2002, 145

[7] Zhao Huiji, Bai Rui, Liu Chenguang, Preparation of Novel Fixed-bed Raney Nickel Catalyst for Hydrogenation of Benzene, 世界石油大会青年论坛. 北京, 2004.10

[8] 赵会吉, 白锐, 商红岩, 徐永强, 殷长龙, 刘晨光, 新型固定床 Raney Ni 的制备 I—前驱物的焙烧, 第十二届全国催化学术会议, 北京, 2004.10

[9] 赵会吉, 白锐, 徐永强, 殷长龙, 赵瑞玉, 刘晨光, 新型固定床 Raney Ni 的制备 II—催化剂的浸取, 第十二届全国催化学术会议, 北京, 2004.10

[10] 赵会吉, 白锐, 刘勇, 王雪梅, 赵瑞玉, 刘晨光, 新型固定床 Raney Ni 催化剂的制备及苯加氢活性评价, 第五届全国催化剂制备科学与技术研讨会, 上海, 2003.10

D. 以第 2、3、4 作者发表的会议论文

[11] Changlong Yin, Huiji Zhao, Ruiyu Zhao, Chenguang Liu, Preparation and catalytic activity of bulk Ni-Mo-W catalyst for ultra clean fuels Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS, 2005, 50(1):

[12] 白锐, 赵会吉, 商红岩, 徐永强, 赵瑞玉, 刘晨光, 新型固定床 Raney Ni

催化剂催化苯加氢反应,第十二届全国催化学术会议,北京,2004.10

[13] 白锐,赵会吉,商红岩,徐永强,赵瑞玉,刘晨光,新型固定床 Raney Ni 催化剂的表面性质,第十二届全国催化学术会议,北京,2004.10

[14] 柴永明,赵会吉,李彦鹏,商红岩,预硫化型 Mo 基加氢催化剂的制备及对二苯并噻吩的加氢脱硫性能,第十二届全国催化学术会议,北京,2004.10

[15] Chenguang Liu, Yingmin Yu, Huiji Zhao, hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts modified with fluorine and phosphorus, Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS, 2003, 48(2), 114-118 (SCI 收录)

[16] Chenguang Liu, Yingmin Yu, Huiji Zhao, hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts modified with zinc and zirconium, Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS, 2003, 48(2), 119-123 (SCI 收录)

[17] Chenguang Liu, Yingmin Yu, Huiji Zhao, hydrodenitrogenation of quinoline over Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts modified with zinc, zirconium and phosphorus, Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS, 2003, 48(2), 124-127 (SCI 收录)

[18] Guoliang Li, Changlong Yin, Huiji Zhao, Chenguang Liu, Hydrotreating of diesel fuel over ex situ presulfided NiW and NiMoW catalysts, Preprints, Div. Petrol. Chem., ACS, (SCI 收录)

[19] 赵瑞玉,殷长龙,赵会吉,于善青,刘晨光,镁铝水滑石及其衍生复合氧化物的合成及其催化性能的研究,可持续发展战略中的催化科学与技术,第十一届全国催化学术会议论文集,浙江大学出版社,2002,262

[20] 徐永强,董晓芳,赵会吉,叶天旭,刘晨光,二苯并噻吩在 g-Al₂O₃ 上分散状态及吸附状态的研究,可持续发展战略中的催化科学与技术,第十一届全国催化学术会议论文集,浙江大学出版社,2002,1179

E. 授权专利:

[1] 刘晨光,赵会吉,殷长龙,马安,柳云骐,赵瑞玉,邢金仙,沈瑞华,一种仲辛酮加氢制仲辛醇的方法及含镍催化剂,2004-06-09 授权,专利号: ZL01131456.7

[2] 刘晨光,殷长龙,赵会吉,赵瑞玉,邢金仙,沈瑞华,一种仲辛酮加氢制

仲辛醇的方法及催化剂, 2003-04-04 授权, 专利号: ZL00107387.7

[3] 赵瑞玉, 刘晨光, 殷长龙, 马安, 柳云骐, 邢金仙, 沈瑞华, 赵会吉, 裂化汽油选择性加氢精制的方法及催化剂, 2004-10-27 授权, 专利号: ZL01131454.0

F. 申报专利:

[1] 刘晨光, 赵会吉, 柳云骐, 殷长龙, 赵瑞玉, 邢金仙, 刘坤, 鲁长波, 一种用于中间馏分油深度加氢处理的氟催化剂及其制备方法, 申请日: 2003-07-01, 申请号: 03148493.x

[2] 刘晨光, 赵会吉, 柳云骐, 殷长龙, 赵瑞玉, 邢金仙, 刘坤, 鲁长波, 一种馏分油深度加氢精制的催化剂及其制备方法, 申请日: 2003-07-01, 申请号: 03148494.8

[3] 刘晨光, 赵会吉, 殷长龙, 赵瑞玉, 柳云骐, 邢金仙, 刘坤, 鲁长波, 一种馏分油深度加氢处理的催化剂及其制备方法, 申请日: 2003-07-01, 申请号: 03148495.6

[4] 刘晨光, 赵会吉, 柳云骐, 殷长龙, 赵瑞玉, 邢金仙, 刘坤, 鲁长波, 用于中间馏分油深度加氢处理的含分子筛催化剂及其制备方法, 申请日: 2003-07-01, 申请号: 03148499.9

[5] 刘晨光, 赵会吉, 赵瑞玉, 柳云骐, 殷长龙, 邢金仙, 一种可用于固定床加氢的骨架金属催化剂及其制备方法, 申请日: 2003-07-01, 申请号: 03148498.0

[6] 刘晨光, 赵会吉, 方朝亮, 于建宁, 白锐, 赵瑞玉, 殷长龙, 邢金仙, 一种固定床加氢用的骨架金属催化剂及其制备方法, 申请日: 2004-02-13, 申请号: 200410039453.1

[7] 刘晨光, 柴永明, 赵会吉, 方朝亮, 于建宁, 赵瑞玉, 殷长龙, 邢金仙, 一种硫化型加氢催化剂及其制备方法, 申请日: 2004-02-13, 申请号: 200410039449.5

[8] 刘晨光, 柴永明, 赵会吉, 方朝亮, 于建宁, 赵瑞玉, 殷长龙, 邢金仙, 一种加氢催化剂的现场外预硫化方法, 申请日: 2004-02-13, 申请号: 200410039450.8

[9] 刘晨光, 柴永明, 赵会吉, 方朝亮, 于建宁, 赵瑞玉, 殷长龙, 邢金仙, 四硫代钨酸铵的制备方法, 申请日: 2004-02-13, 申请号: 200410039451.2

[10] 刘晨光, 柴永明, 赵会吉, 方朝亮, 于建宁, 赵瑞玉, 殷长龙, 邢金仙,

四硫代钼酸铵的制备方法，申请日：2004-02-13，申请号：200410039454.6

[11] 刘晨光，殷长龙，赵瑞玉，赵会吉，邢金仙，柳云骐，一种用于含烯烃石脑油选择性加氢脱硫的催化剂及其制备方法，申请日：2003-07-01，申请号：03148496.4

[12] 刘晨光，殷长龙，赵瑞玉，赵会吉，邢金仙，柳云骐，一种用于含烯烃石脑油馏分加氢改质的催化剂及其制备方法，申请日：2003-07-01，申请号：03148497.2

[13] 刘晨光，殷长龙，赵瑞玉，赵会吉，邢金仙，柳云骐，一种用于含烯烃石脑油加氢处理的催化剂及其制备方法，申请日：2003-07-01，申请号：03148500.6