

文章编号:1007-6492(1999)02-0057-04

快速凝固 Ni50Al50 合金加氢催化剂的研究

陈向明, 张国胜, 王西科, 沈宁福

(郑州工业大学材料科学与工程系, 河南 郑州 450002)

摘 要:以旋转法制备快速凝固 Ni50Al50 合金条带,经球磨、活化处理后制成了骨架镍催化剂,利用金相检验、XRD、BET 等技术对催化剂的整体结构和表面状态进行分析,发现快凝催化剂与常规催化剂相比,具有较小的比表面积,相似的晶粒度和略大的点阵参数。对比研究了常规骨架镍催化剂和快凝骨架镍催化剂的油脂加氢性能,结果表明,在相同的化学反应条件下,快凝骨架镍的油脂加氢活性比常规催化剂的高出约 0.5 倍。

关键词:快速凝固; 常规凝固; 骨架镍催化剂; 活性; 晶粒度

中图分类号: TG 113.12; O 643.36 **文献标识码:** A

0 引言

常规骨架镍催化剂具有优异的催化性能,因此在化工领域得到了广泛的应用,常规制备的前置体合金中含有“ α -Al-NiAl₃”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。快速凝固技术的发展为骨架镍催化性能的改善开拓了新的途径。目前国内有沈阳金属研究所等单位^[1]开始利用快凝 Ni-Al 合金制备 RaneyNi 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,但对快凝骨架镍催化剂的深入系统的研究报道还比较少。本文针对油脂加氢反应,对快凝骨架镍催化剂进行了深入细致的研究,探讨了快速凝固法制备前置体合金可提高催化剂的催化性能的原因。

1 实验方法^[2]

快速凝固 Ni50Al50 前置体合金制备分两步进行:第一步是按成分要求熔配母合金;第二步是在单辊旋转铸机上将母合金重新感应加热熔化后急冷而得到快凝合金条带。

条带经球磨成粉后,利用分样筛取 $(0.42 \sim 0.07) \times 10^3$ nm 的合金粉,然后把合金粉缓慢加入 25% 的 NaOH 溶液中,加热并搅拌至 100℃,保温 1.5 h,冷至室温后,用去离子水洗至中性。

金相试样用 Keller's 溶液浸蚀,在 OLMPIUS B071 金相显微镜上进行观察。原始合金的体结构及相组成用 Philips1700 X 射线衍射仪测定(CuK α 射线)。催化剂比表面积由 ST-03 型比表面积及孔径测定仪测定,液氮冷却,氮气作为吸附气体。

目标反应为油脂加氢反应,反应实验在 FYX05A 型高压反应釜中进行。

2 实验结果

2.1 活化前合金的物相分析

由金相组织(图 1(b), (d))可见,常规 Ni50Al50 合金组织为不规则的块状或条状;快凝 Ni50Al50 合金组织细小而均匀。由图 1(a), (c)可知,常规 Ni50Al50 合金基本相组成为 NiAl₃, Ni₂Al₃, NiAl 相及单质 Al;快凝 Ni50Al50 合金基本相组成为 NiAl₃, Ni₂Al₃ 及 NiAl 相。

两种合金相组成定量分析结果见表 1,快速凝固 Ni50Al50 合金的相组成与常规 Ni50Al50 合金相比显著不同,主要表现在 α -Al, NiAl 相的减少及 NiAl₃ 和 Ni₂Al₃ 相的增加。

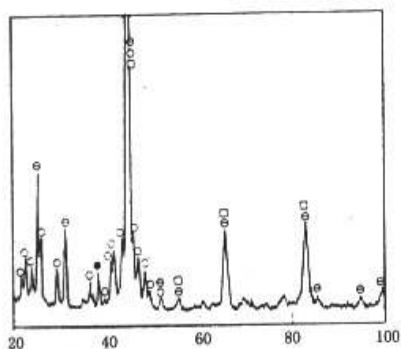
表 1 常规及快凝 Ni50Al50 合金的相组成

合 金	质量分数/%			
	α -Al	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	NiAl
常规 Ni50Al50	2.2	37.8	51.3	8.5
快凝 Ni50Al50	0	41	54.4	4.6

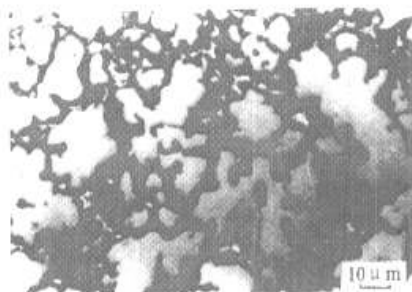
收稿日期:1998-12-02;修订日期:1999-01-19

基金项目:化工部重点基础研究资助项目(93-23-01)

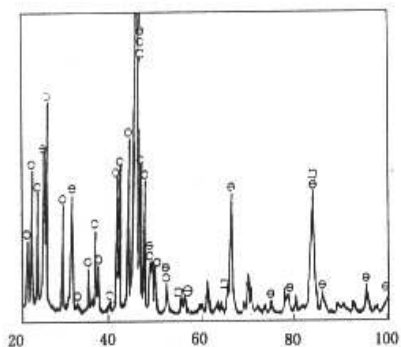
作者简介:陈向明(1973-),男,河南省新安县人,郑州工业大学硕士研究生。



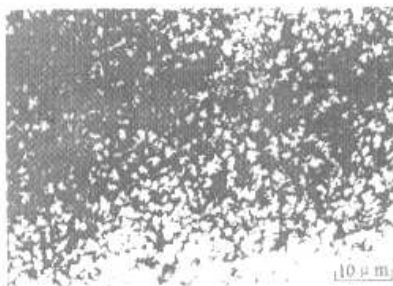
(a) 常规 Ni50Al50 合金的 XRD 图



(b) 常规 Ni50Al50 合金的金相组织



(c) 快凝 Ni50Al50 合金的 XRD 图



(d) 快凝 Ni50Al50 合金的金相组织

(○—NiAl₃; ⊙—Ni₂Al₃; □—NiAl; ●—α—Al)

图 1 Ni50Al50 合金的 XRD 及金相组织分析

2.2 活化后催化剂的表征

X 射线的分析结果表明,快凝 Ni50Al50 合金活化后的相主要是金属 Ni 及少量的 NiAl 和 Ni₂Al₃ 金属间化合物;而常规 Ni50Al50 合金活化后则主要由金属 Ni 组成,镍晶粒度及点阵参数测

定结果见表 2,它们的镍晶粒都在纳米级尺寸(这与文献[3,4]的报道较为一致),且快凝催化剂的镍的晶粒度及点阵参数均略大于常规催化剂;表 2 还表明,快凝催化剂的残铝量偏高,比表面积较小。

表 2 催化剂的参数比较

催化剂	Al 质量分数/%	Ni 质量分数/%	晶粒度 /nm	点阵参数 /nm	比表面积 /(m ² /g)
快凝催化剂	21.3	78.7	5.1457	0.3543	76.1
常规催化剂	7.9	92.1	5.1323	0.3534	91.5

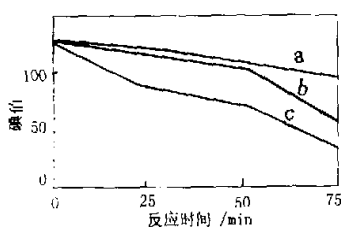
2.3 催化剂的性能测试

表 3 为快凝 Ni50Al50 及常规 Ni50Al50 催化剂的油脂加氢反应的活性测定结果。表明在相同的反应条件下,快凝骨架镍催化剂的活性不仅远高于国内工业中广泛使用的常规骨架镍催化剂(高出约 0.5 倍),而且也超过了美国进口的

Nysosel 111 催化剂,同时吸氢温度低,这说明了快凝催化剂具有较好的低温活性;由图 2 可以看出,在整个反应时间内,快凝合金始终保持着较为稳定的高活性;而常规催化剂则需要经 50 min 的稳定期后才显示出较高的活性。

表3 Ni50Al50 催化剂油脂加氢催化性能

催化剂	反应条件				实验结果	
	温度/℃	压力/Pa	时间/min	用量(质量分数)/%	吸氢温度/℃	$\Delta t_i/\text{min}$
快凝 Ni50Al50 催化剂	180 + 5	2.03	75	0.125	75	1.10
常规 Ni50Al50 催化剂	180 + 5	2.03	75	0.125	180	0.70
Nysosel 111	180 + 5	2.03	75	0.125	180	0.90



a. 常规催化剂; b. Nysosel 111 催化剂; c. 快凝催化剂

图2 不同催化剂的碘值下降曲线

3 讨论^[2,5,6]

前置合金制备方法对 RaneyNi 催化剂结构及加氢活性显著的影响。据文献^[6]报道, NiAl_3 相在脱铝过程中极易碎化为纳米级尺寸的镍晶粒, 而 Ni_2Al_3 相作为 NiAl 结构基础上的空位有序相, 脱铝在空位层上进行, 不发生结构转变, 在颗粒中心有保持成分和结构未变的区域。快速凝固技术抑制了 $\alpha\text{-Al}$ 相的析出, 提高了 Ni_2Al_3 相的含量, 从而避免了脱铝过程中大容积孔洞的出现, 但另一方面, 残余铝量偏高。文献^[1]提出, 骨架镍中残余铝量对其催化性能有较大影响: 若 Ni-Al 合金中残余 Al 被 NaOH 完全溶蚀, 则所得催化剂的低温加氢活性就显著下降。由此可见, 快凝 RaneyNi 中残余铝量偏高是其低温活性较高的一个主要原因。

快凝 Ni50Al50 合金的晶粒比常规 Ni50Al50 合金的小得多(图1), 而活化后制得的快凝催化剂的镍的晶粒度比常规的略大(表2), 这似乎与常理相悖, 但经反复试验, 证实该结果是可靠的。对比活化前后的晶粒度发现, 即使快凝 Ni50Al50 合金具有较小的晶粒度(微米数量级), 仍比制得的 RaneyNi 的晶粒度(纳米数量级)大几百倍乃至上千倍。因此本文认为前置合金晶粒大小对制得的 RaneyNi 的 Ni 晶粒大小影响不大。快凝 RaneyNi 催化剂的 Ni 晶粒略大, 一方面是因为前置合金中含有大量的空位、位错、错位等缺陷, 使得处于高能状态的 Ni 晶粒容易集结长大; 另一方面是因为 NiAl_3 相与 Ni_2Al_3 相互弥散分布, NiAl_3 相不易碎化集结而造成。

快凝合金活化后制得的催化剂的镍晶粒点阵参数有所增加, 这一方面是由于快凝合金中存在的大量缺陷使镍点阵发生严重的晶格畸变; 另一方面也与快速凝固条件下溶质原子 Al 在 Ni 晶体中固溶度增加有关。根据 Balandin 的几何理论, 点阵参数的增加有利于活化能的降低和化学吸附热的减少, 因而可以提高催化剂的活性。

快凝 Ni50Al50 催化剂活性高, 但比表面积小, 这似乎与现行的比表面积越大活性越高的理论相冲突。本文认为快凝 Ni50Al50 催化剂的 Ni 晶粒较大及残余铝量偏高是其比表面积较小的主要原因, BET 比表面数据可能并不反映活性镍比表面的实际大小。快凝 Ni50Al50 合金由于 NiAl_3 晶粒不易碎化集结, Ni_2Al_3 相脱铝时形成有疏松区域的互相支撑的状态, 这使得镍晶体的微晶之间以及微晶与母相 Ni_2Al_3 或 NiAl 之间存在错位和晶格畸变, 即处于高度配位不饱和状态的镍原子多。按照 Taylor 的活性点理论, 这些不饱和的 Ni 原子是等级很高的活性中心, 活性中心数量的增多也就意味着活性比表面的增加, 大的活性比表面是快凝 Ni50Al50 催化剂具有高活性的原因。

4 结论

(1) 快凝 NiAl 合金与常规 NiAl 合金相比, 不仅晶粒细小, 而且相组成也发生了显著变化, 主要表现在 $\alpha\text{-Al}$ 和 NiAl 相的减少及 NiAl_3 和 Ni_2Al_3 相的增加。

(2) 快凝 Ni50Al50 催化剂的比表面积小于常规 Ni50Al50 催化剂, 而镍的晶粒度及点阵参数则略大于常规催化剂。

(3) 在相同的化学反应条件下, 快速凝固 Ni50Al50 催化剂的油脂加氢活性比常规 Ni50Al50 催化剂高出约 0.5 倍。

参考文献

- [1] 张海峰, 李一杰, 宋启洪等. 急冷 Ni-Al 合金显微结构及催化性能[J]. 材料科学进展, 1995, 7(3): 225-228.
- [2] 张国胜. 快速凝固 Ni-Al 基合金有机加氢催化剂的

- 研究[D]. 郑州: 郑州工业大学, 1996.
- [3] BAKKER W L, YONG D J, WAINWRIGHT M S. Selective leaching of NiAl_3 and Ni_2Al_3 intermetallics to form Raney nickels[J]. J Mater Sci, 1988, 23(2): 3921 - 3926.
- [4] 陆致龙, 王 蓉, 柯 俊. 原始合金制备方法对 RaneyNi 催化剂结构及加氢活性的影响[J]. 催化学报, 1997, 18(2): 110 - 114.
- [5] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.
- [6] 张文忠, 苏桂琴, 焦凤英等. 骨架镍催化剂活性本质的研究[J]. 催化学报, 1992, 13(1): 13 - 18.

Study on Hydrogenation Catalysts Made by Ni50Al50 Rapidly Solidified Alloys

CHEN Xiang-ming, ZHANG Guo-sheng, WANG Xi-ke, SHEN Ning-fu

(Department of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: Rapidly solidified Ni50Al50 alloy ribbons are prepared, ground and activated into RaneyNi catalyst, then they are investigated and analyzed with X-ray diffraction (XRD), BET measurements. The results indicate that the rapidly solidified Ni50Al50 catalyst has smaller surface area, similar grain size and a little bigger lattice parameter, compared with conventionally prepared Ni50Al50 catalyst. The results of the oil hydrogenation show that the activity of rapidly solidified Ni50Al50 catalyst is about half times higher than that of the conventionally prepared Ni50Al50 catalyst under the same reaction conditions.

Key words: rapid solidification; conventional solidification; RaneyNi catalyst; activity; grain size

(上接 53 页)

- [7] HAVICHDRAN R S, MAHMOOD T, RAAB A R, BALDI G Y. Backcalculation of pavement layer thicknesses and stiff layer depth using a modified newton method[A]. NDT and Backcalculation[C]. Philadelphia: ASTM STP, 1994. 23 - 31.
- [8] PAUL T F. Concepts for the Development of Nondestructive Testing and Evaluation System for Airfield Pavements[D]. Urbana Champaign: University of Illinois, 1985. 52 - 107.

Material Properties Backcalculation for Joint Slab on Elastic Foundation

WANG Tao, LE Jin-chao, WANG Fu-ming

(College of Hydraulic & Environmental Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: With finite element method and compressed flexible array method, this paper establishes a method calculating displacement of joint slab on elastic foundation. Based on the above and system identification method, this paper also establishes a computing program for backcalculating material properties of joint slab on elastic foundation. In order to speed up the calculation, this paper adopts modified Newton method as parameter adjustment algorithm. The numerical results show that this method can converge to a solution steadily and more quickly.

Key Words: elastic foundation; joint slab; system identification; backcalculation