

Cu 对快凝 Ni - Al 基合金催化剂结构及性能的影响

王东立,王西科,巴发海,沈宁福

(郑州工业大学材料科学与工程系,河南 郑州 450002)

摘 要 :利用单辊旋铸法制备了不同 Cu 含量的快速凝固 Ni - Al - Cu - Ce 合金,经碱洗抽 Al 进行活化,制成骨架镍催化剂.研究了 Cu 对催化剂先驱体合金的相组成、活化后催化剂的结构及催化性能的影响.结果表明,在 Ni - Al - Ce 合金中加入 2%(质量分数) 的 Cu 有益于催化剂的结构及催化性能的改善,而较高的 Cu 含量则会产生不利的影响.

关键词 :快速凝固 ;Ni - Al 合金 ;催化剂 ;加氢反应

中图分类号 :TQ 032.41 文献标识码 :A

0 引言

利用快速凝固技术可以制备出性能优良的新型骨架镍(Raney - Ni)催化剂^[1,2].其先驱体合金中除含有 Ni ,Al 外,还含有一种或几种助剂元素,如 Cr ,Cu ,Fe ,Ti 等^[3].助剂元素的加入往往对催化剂的结构产生一系列的影响,从而在极大程度上影响着催化剂的催化性能. Cu 作为一种常用的助剂元素,对它在常规凝固骨架镍催化剂中的作用人们作了较为系统的研究^[4],但在快速凝固合金催化剂中,这方面的工作还很缺乏. 本文将就不同含量的助剂元素 Cu 对快速凝固骨架镍催化剂先驱体合金的相组成、活化后催化剂的结构进行较为深入、系统的研究,并结合苯加氢反应讨论它对催化性能的影响.

1 实验方法

母合金用纯金属在 ZG - 10B 型中频感应电炉中熔炼.熔炼时为防止元素氧化先将系统抽真空至 1.0×10^{-3} Pa,然后充入 0.05 MPa 的 Ar 气保护.所配制的合金成分分别为 Ni_{49.75}Al₅₀Ce_{0.25}, Ni_{47.75}Al₅₀Cu₂Ce_{0.25}, Ni₄₅Al₅₀Cu_{4.75}Ce_{0.25}, Ni₄₅Al₅₀Cu_{6.75}Ce_{0.25}和 Ni₄₀Al₅₀Cu_{9.75}Ce_{0.25}(质量分数).快速凝固合金的制备采用单辊旋铸法,铜辊线转速为 1600 ~ 2400 r/s,熔体过热至 1723 K,所得条带厚度为 60 ~ 100 μ m 左右.将快凝条带球磨、筛分后,

选取粒度为 $(0.062 \sim 0.076) \times 10^3$ nm 的样品进行活化处理.活化工艺参数如表 1 所示.将处理好的样品用蒸馏水洗至中性,再用乙醇清洗两次,然后保存在乙醇中待用.

表 1 活化处理工艺参数

合金/NaOH (质量比)	加样温 度/K	NaOH 液 浓度/%	熟化温 度/K	熟化时 间/min
1:10	< 278	25	373	100

母合金的相组成及活化后催化剂的结构分析均在 Philips 1700 型 X 射线衍射仪上完成. CuK α 射线.催化剂的比表面积用 ST - 03 型比表面积测定仪测定.液氮冷却,氮气作为吸附气体.

催化剂的性能测试在 FYX05A 型高压反应釜中完成,反应条件如表 2 所示.反应产物环己烷用国产 GC9000C 型气相色谱仪进行测定.固定液为聚乙二醇 400(PEG400),含量为 15%,氢火焰检测.催化剂的活性由苯的转化率表征.

表 2 苯加氢反应条件

氢压/ MPa	反应温 度/K	反应时 间/h	催化剂 用量/g	投料 量/ml	搅拌转速/ (r/min)
2	413	1	1	100	600 ~ 800

2 实验结果

2.1 先驱体合金相组成

图 1 为各成分先驱体合金的 XRD 图谱,由图可见,先驱体合金均主要由 NiAl₃ 相、Ni₂Al₃ 相和少量的 α - Al 相组成.各相的相对含量列于表 3

收稿日期 :1999 - 12 - 16,修订日期 2000 - 01 - 15

基金项目 河南省自然科学基金资助项目(984042400)

作者简介:王东立(1974 -),男,湖北省浠水县人,郑州工业大学硕士研究生.
万方数据

中.由表可看出,随着 Cu 含量的增加,先驱体合金中的 NiAl_3 相的含量逐渐减少, Ni_2Al_3 相的含量逐渐增加.当 Cu 含量低于 2%(质量分数)时,先驱

体合金中基本不含 $\alpha-\text{Al}$ 相;当 Cu 含量大于 2%时,随着 Cu 含量的增加,合金中 $\alpha-\text{Al}$ 相的含量逐渐增加.

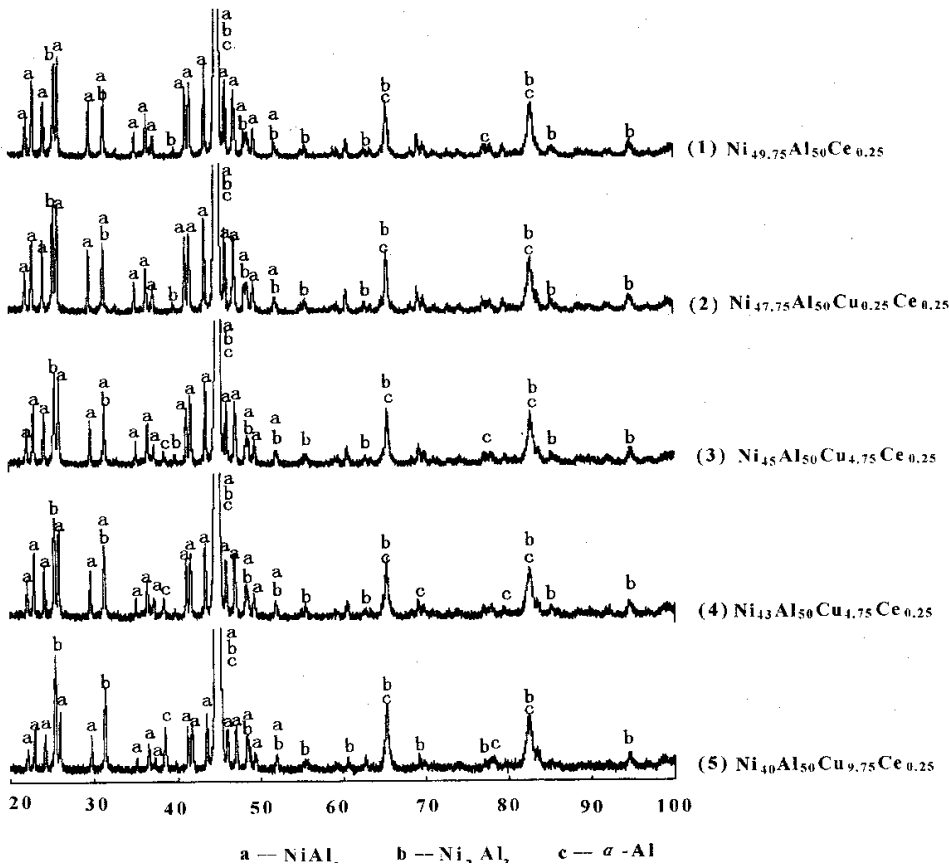


图 1 先驱体合金的 XRD 图谱

表 3 先驱体合金的相组成

合金成分	相的质量分数/%		
	$\alpha-\text{Al}$	NiAl_3	Ni_2Al_3
$\text{Ni}_{49.75}\text{Al}_{50}\text{Ce}_{0.25}$	—	36.41	63.59
$\text{Ni}_{47.75}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}$	—	33.32	66.68
$\text{Ni}_{45}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{4.75}\text{Ce}_{0.25}$	1.41	30.96	67.63
$\text{Ni}_{43}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{6.75}\text{Ce}_{0.25}$	2.21	26.93	70.86
$\text{Ni}_{40}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{9.75}\text{Ce}_{0.25}$	4.06	18.45	77.48

2.2 活化后催化剂的相组成

图 2 为各成分合金活化后的 XRD 图谱.由图可见,活化后的催化剂主要由纳米级的镍和残留的 Ni_2Al_3 相组成.当先驱体合金中的 Cu 含量低于 4.75%(质量分数)时,催化剂中残留的 Ni_2Al_3 相的含量随 Cu 含量的增加变化并不明显,当 Cu 含量进一步升高时,残留的 Ni_2Al_3 相的含量明显增加.这一方面是因为先驱体合金中 Ni_2Al_3 相含量的增加使得先驱体合金脱铝变得困难,另一方面可能是因为 Cu 的加入降低了 Ni_2Al_3 相中 Al 原子的活度,增加了 Ni_2Al_3 相中 Al 原子脱出的难度.

2.3 活化后催化剂的结构

活化后催化剂的比表面积、晶粒尺寸及点阵

参数测定结果见表 4.由表可知,当先驱体合金中的 Cu 含量由零增加到 2%(质量分数)时,催化剂的比表面积基本保持不变,这表明少量的 Cu 的加入对催化剂中 Al 的溶出影响不大.而当 Cu 含量大于 2%时,随着 Cu 含量的增加,比表面积逐渐减小.同时还可以看出,在 NiAlCe 先驱体合金中加入 2% 的 Cu 时,活化后催化剂的晶粒尺寸减小,当 Cu 含量大于 2%时,随着 Cu 含量增加, Ni 的晶粒尺寸反而增大.活化后催化剂的点阵参数随着 Cu 含量的增加而增大,这是因为 Cu 的原子半径比 Ni 大,固溶的 Cu 使得晶格畸变,从而使得点阵参数增大.

表 4 活化后催化剂的结构特性

催化剂	比表面积/ (m^2/g)	晶粒尺寸/ nm	点阵参数/ nm
$\text{Ni}_{49.75}\text{Al}_{50}\text{Ce}_{0.25}$	113.57	6.88	0.3546
$\text{Ni}_{47.75}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}$	109.27	5.60	0.3549
$\text{Ni}_{45}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{4.75}\text{Ce}_{0.25}$	99.68	6.68	0.3553
$\text{Ni}_{43}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{6.75}\text{Ce}_{0.25}$	69.12	7.72	0.3556
$\text{Ni}_{40}\text{Al}_{50}\text{Cu}_{9.75}\text{Ce}_{0.25}$	45.59	8.80	0.3561

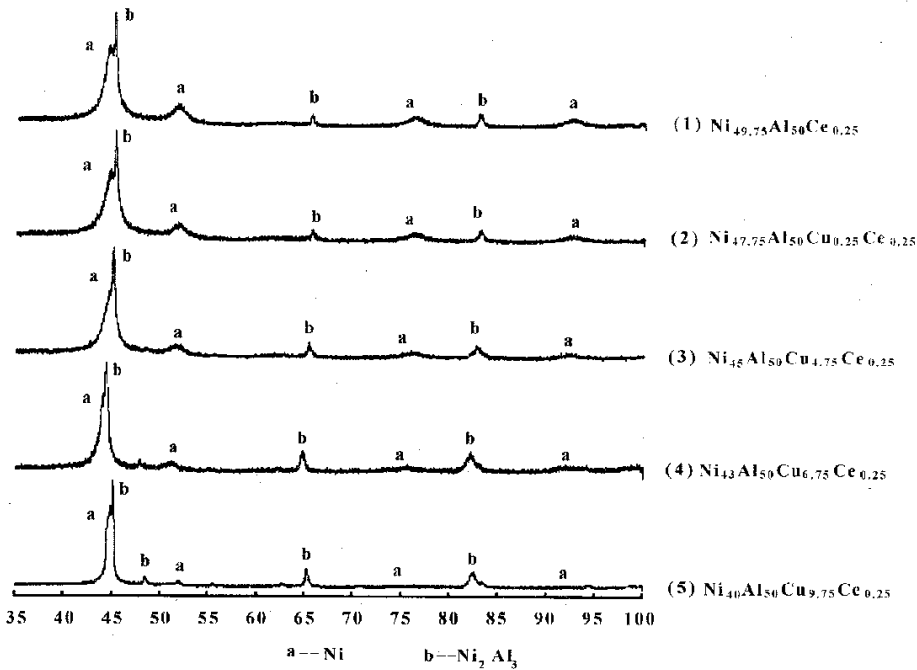


图 2 活化后催化剂的 XRD 图谱

2.4 催化剂性能测试

图 3 为不同 Cu/Ni 比的催化剂的苯加氢反应活性测试结果.由图 3 可见,当先驱体合金中 Cu/Ni 为 4.12%,即 Cu 的质量分数为 2% 时,催化剂的性能达到最高值,苯的转化率为 77.84%,比不加 Cu 的催化剂活性高出 5.59 个百分点.随后,随着 Cu 含量的增加,催化剂的性能逐渐下降.

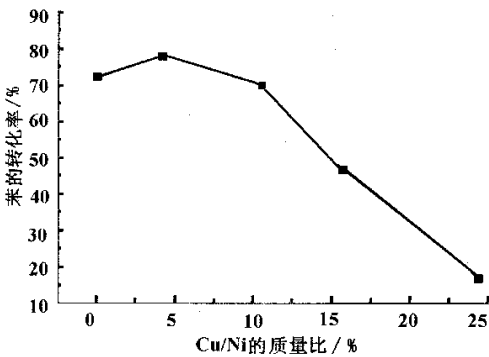


图 3 催化剂的活性随 Cu 含量变化曲线

3 分析与讨论

一般来说,先驱体合金中 NiAl_3 相的脱铝产物在催化反应中极易粉化和集聚,而 Ni_2Al_3 相在脱铝后形成有疏松区域的相互支撑的状态,这使得镍晶粒在催化反应中不易聚结,因而具有较高较稳定的活性^[5]. Cu 的加入使得先驱体合金中 Ni_2Al_3 相的含量增多,但也使得 Ni_2Al_3 相的脱铝变得更为困难.从本文的实验结果来看,当在

NiAlCe 的合金中加入 2% 的 Cu 时,先驱体合金中 Ni_2Al_3 相的含量增加,活化后催化剂中的残留 Al 量变化并不明显,这说明少量 Cu 的加入对 Ni_2Al_3 相的脱铝影响不大,活化后催化剂的比表面也基本不变,这时, Ni_2Al_3 相的增加对催化性能的改善是有利的.而随着 Cu 含量的继续增加,尽管 Ni_2Al_3 相的含量增加,但活化后催化剂的残留 Al 量也增加,同时先驱体合金中 $\alpha\text{-Al}$ 相的含量也增加,这些使得催化剂的比表面积减小,此时, Ni_2Al_3 相的增加对催化性能是不利的.

活化后催化剂的晶粒尺寸越小,则催化剂的活性比表面越大,越有利于催化性能的提高.当在 Ni - Al - Ce 合金中加入 2% 的 Cu 后,催化剂的晶粒尺寸减小,而随着 Cu 含量的继续增加,所得的催化剂的晶粒尺寸反而成增大趋势.这也说明过多的 Cu 含量对催化性能产生不利的影响.快速凝固新型骨架镍催化剂中 Ni 的点阵参数较常规催化剂的大,而 Cu 的加入使得催化剂的点阵参数进一步增大,这起因于 Cu 的加入使得 Ni 晶粒的畸变增大.文献 [6] 认为,晶格畸变的增大有利于催化性能的改善.少量的 Cu 的加入还可使金属 - 碳 (M - C) 吸附强度比纯 Ni 变弱,合金表面上活化吸附的氢的相对数目增加,这也有利于催化性能提高,而较多的 Cu 的加入则使得活性点的数目下降,对催化性能产生不利的影响.综合上述各方面的因素来看,少量的 Cu 的加入对催化结构的改善是有益的,而过多的 Cu 的加入则对催化剂的结构

产生不利的影响.表现在苯加氢反应中,当加入 2%(质量分数)的 Cu 时,加氢活性达到最高值,随后,随着 Cu 含量的增加,加氢活性下降.

4 结 论

(1)在 Ni – Al – Cu – Ce 合金中,随着 Cu 含量的增加,Ni₂Al₃相及 α – Al 相的含量增加,NiAl₃相的含量减少.

(2)随着 Cu 含量的增加,先驱体合金的脱铝变得更困难,活化后催化剂的比表面积逐渐下降,点阵参数增加,晶粒尺寸先减小后增加.

(3)在苯加氢反应中,当先驱体合金中含 2%(质量分数)的 Cu 时,催化性能达到最高值,随着 Cu 含量的继续增加,催化性能降低.

参考文献：

[1] 张海峰,李 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,1993,7(3):225 – 227.
[2] 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[J].功能材料,1999,30(4):433 – 435.
[3] GROS J,HAMAR – THIBAUT S,JOUD J C.Influence of additions on the structure of rapidly solidified Ni₂Al₃ alloys [J].Journal of Materials Science,1989,24:2987 – 2998.
[4] 金松寿,唐新硕,郑小明,等.有机催化[M].上海:上海科学技术出版社,1985.51 – 54.
[5] 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[J].催化学报,1997,18(2):110 – 114.
[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.

Effect of Cu on the Structures and Propenty of Rapidly Solidified Ni – Al Based Alloy Catalyst

WANG Dong – li , WANG Xi – ke , BA Fa – hai , SHEN Ning – fu

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

Abstract :Rapidly solidified Ni – Al – Cu – Ce alloys with different contents of Cu are preparedby melt spinning and raney nickel catalysts are obtained by leaching Al from these alloys in alkali solution.The effects of Cu on the phase composition of the precursor alloy ,the structures of the catalyst ,and the catalytic property are studied.The Results show that the structures and the property of the catalyst are improved by adding 2wt% Cu in the Ni – Al – Ce precursor alloy ,but degraded by more content of Cu.

Key words :rapid solidification ; Ni – Al based alloy ; catalyst ; hydrogenation