

文章编号: 1003-7837(2003)02-0094-05

骨架镍催化剂的制备过程 对催化活性的影响

吴昊, 王继民

(广州有色金属研究院, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东 广州 510651)

摘要: 骨架镍催化剂的制备过程对其催化活性的影响很大。试验表明, 根据不同粒度分阶段控制合金展开的反应温度和反应时间, 如合金展开第二阶段的温度不能高于 100℃以防止反应过热, 尽量缩短反应时间; 反应过程中应保持一定的压力; 采用多段碱液溶出工艺并保持催化剂中的残留铝 w 为 4%~6%, 可制得活性较高的骨架镍催化剂。

关键词: 骨架镍催化剂; 催化活性; 制备

中图分类号: TQ426.6 **文献标识码:** A

当今用于石油化工中的催化剂, 约有 60%~70% 属于金属催化剂。其中重要的一类是骨架型催化剂, 而骨架镍催化剂则是目前应用最广的金属催化剂之一。

自 1925 年 Raney 首次制得骨架镍催化剂以来, 已有许多有关此类催化剂特性和应用的报道, 而此类催化剂的制备, 则大多遵循 Adkins 等人提出的方法^[1]。催化剂的制备工艺复杂, 制备高活性骨架镍催化剂的难度更大, 特别是催化剂的活性较难控制。本文对骨架镍催化剂的制备, 特别是对合金展开的过程中影响其催化活性的因素进行了探讨, 为进一步开发新型高效催化剂指明方向。

1 合金熔炼与催化剂贮存对催化剂活性的影响

骨架镍催化剂的制备主要包括 Ni-Al 合金制备、合金的展开和催化剂贮存等三个阶段。制备催化剂的过程中, 只要制备条件有微小的变化, 都将会导致催化剂活性较大的改变。因此, 探讨制备过程对催化活性的影响有着很大的现实意义。

熔炼合金时, 发现 Ni, Al 的配比和合金熔体的冷却速度对催化剂活性有明显的影响。根据 Ni-Al 二元系相图(图 1)^[2], 配比和冷却速度不同, 熔炼所得的 Ni-Al 合金相组成也不同。一般认为, 用富含 NiAl(化合物)和低共熔物的合金制备的催化剂, 其活性低。此外, 合金中的某些添加剂有时对提高催化剂的活性会起到重要作用, 这方面的研究领域非常广阔, 有待进一步

收稿日期: 2003-06-24

作者简介: 吴昊 (1970-), 男, 江西赣州人, 工程师, 学士。

探索。

骨架镍催化剂通常保存在乙醇或其它惰性溶剂中,以保持其活性。但无论采取何种方式,随着贮存时间的延长,催化剂的活性都将逐渐降低。因此,采取有效的技术措施减缓催化剂的氧化速度,尽量保持其活性,是骨架镍催化剂贮存的关键。

2 合金展开的条件对催化活性的影响

在制备骨架镍催化剂的三个阶段中,对催化剂活性影响最大的是合金的展开阶段。合金的展开就是将 Ni-Al 合金与碱液作用以溶去大部分的铝而形成骨架镍的过程。这一阶段是决定催化剂是否具有活性以及其活性有无实用意义的重要环节。

2.1 合金展开的温度

合金的展开通常可分为两个阶段。第一阶段是将合金加入碱液。此时应防止反应温度过高,多数资料报道应严格控制在 50℃ 以下。但试验证明,第一阶段的温度控制可适当放宽(这对工业生产有现实意义)。第二阶段是完成加料至反应基本结束前的阶段,其碱液温度应适当高些。因为第一阶段碱液反应发生在合金表层,其中的铝完全反应后形成空洞,并伴随产生大量氢。随着反应的进行,碱液浓度逐渐降低,外层的镍吸附部分氢后,将使反应减缓。同时,反应热减少,大量的氢气逸出又带走热量,使温度下降。这将造成合金内部的铝反应不完全而产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。若适当提高反应温度,就可增加反应物分子间的运动,增大氢气的逸出,从而加快铝溶出反应的速度,缩短反应时间,减少晶粒氧化,最终可使催化剂的活性得到有效的提高。

反应温度对催化活性及反应产物形态组成的影响列于表 1。表 1 说明,当反应温度低于 80℃ 时,产物的活性差,有杂质 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀生成;当反应温度高于 80℃ 时,溶出反应进行得比较完全,且反应速度明显加快,此时基本无 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成,产物的活性较好。但反应温度又不能过高,试验表明,当反应温度高于 100℃ 时,产物的活性急剧下降。这是由于产物部分晶粒烧结,比表面积急剧减小,使产物的活性大幅度降低(表 1 中 No. 7)。此外,反应温度还对催化剂中残留的氢量有影响,温度过高可能使作为辅助催化剂的氢部分逸出,导致产物的活性降低。由此可见,合金展开的温度是影响催化剂活性及组成的重要因素之一。

2.2 合金粒度

在探讨合金展开的各项条件时,应当首先考虑合金的粒度。在一定粒度范围内,合金的粒度越细,合金展开所需的时间越短,制得的催化剂分散度越高,催化剂的比表面积和表面能越大,由此增大了其反应面积和反应速度,并促进了催化剂的吸附作用,即所制得的催化剂活性较高。试验表明,合金粒度大于 0.124 mm 时,合金展开的时间和温度都应有所延长或增高。此

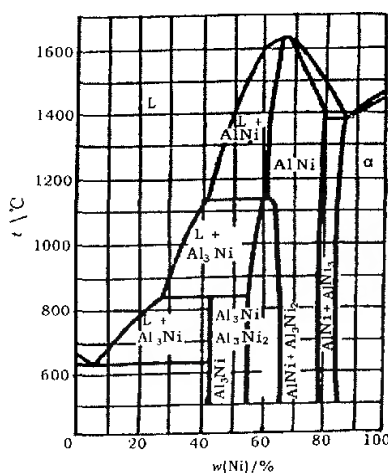


图 1 Ni-Al 合金相图

Fig. 1 Phase plot of Ni-Al alloy

外,选择合金粒度的大小,还应考虑对催化剂其它性能的要求如寿命和强度等。

表 1 不同反应温度下反应产物的活性及形态

Table 1 Activity and form of reaction products at different temperatures

试验号	合金粒度/mm	温度 $t/^{\circ}\text{C}$	活性/ $\%^{1)}$	产物的形态
1	0.84~0.177	60 \pm 2	70.4	大量白色沉淀
2	0.71~0.21	60 \pm 2	39.6	大量白色沉淀
3	0.71~0.21	70~75	63.7	白色沉淀
4	0.71~0.21	75~80	114.8	少量白色沉淀
5	0.71~0.21	80	93.6	无白色沉淀
6	0.58~0.177	100	128.1	无白色沉淀
7	0.58~0.177	150	20.2	无白色沉淀

注: 1) 反应产物活性的评价,按常规方法测定。

2.3 反应时间

合金展开的反应时间是影响骨架镍催化剂活性的另一重要因素。一般反应越迅速,达到终点的时间越短,对催化活性的提高越有利。试验结果表明,反应时间对催化活性的影响,随合金粒度的不同而异。图 2 为不同粒度的合金,在不同反应时间内的催化活性曲线。它表明粒度小的合金,在较短时间内展开便可达到较高的活性;而粒度大的合金因溶出反应较慢,在一定时间内,其催化剂活性随时间的延长而提高。但达到峰值后,其活性随时间的延长而降低。这可能是由于反应进行到一定程度(峰值范围)时,催化剂晶粒中的活性点数量达到最多,此时催化剂中溶解及吸附的氢也最多,而骨架镍催化剂的活性随氢吸附量的增大而递增。但在此之后,继续延长反应时间,催化剂中溶解和吸附的氢量减少,导致催化剂晶粒逐渐受到氧化,而且残留的铝量也将随反应的继续而降低。这些都将促使催化活性降低,甚至消失。因此,要控制合适的合金展开时间。

2.4 反应压力

当温度达到一定值后,压力对展开过程的影响也较明显。反应时保持一定的压力,可以缩短反应时间,并使反应处于一定的还原气氛中,对催化剂的活性起到较好的保护作用。但是压力又不宜过大(不超过 2 MPa),否则合金溶出反应过于迅速,将使过程难以控制;并且反应进行得过于彻底,对催化剂的活性还会产生有害影响,甚至可能失去活性。为此,在合金展开的过程中保持一定的压力是必要的,若对催化剂的活性无特殊要求,合金展开也可在常压下进行。

2.5 催化剂中的残留铝量

催化剂中的残留铝量对骨架镍催化剂的活性有举足轻重的影响。它在一定条件下和一定范围内,往往决定着催化剂活性的高低,这可从图 3 所示的试验结果看出。图 3 表明,当残留铝

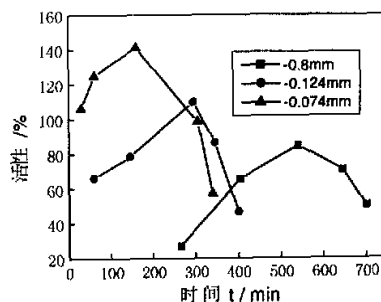


图 2 不同粒度合金的反应时间对催化活性的影响

Fig. 2 Effect of the reaction time of alloy with different particle size on catalytic activity

的质量分数小于3%时,催化剂的活性很低;当残留铝的质量分数达到3.5%时,催化剂开始呈现出一定的活性;而残留铝的质量分数达到4%~6%时,催化剂的活性达到较高值。这一研究结果证实了多年前石川等人得出的有关镍铝合金中的Al被NaOH完全溶出,则所得催化剂在低温加氢时的活性便显著下降的结论。

骨架镍催化剂中残留铝的作用,在于残留铝与碱液反应生成了氢气,氢可防止镍的氧化,抑制催化剂活性降低。残余铝的这种作用,也为催化剂活性的检测,提供了可供参考的依据。

2.6 碱液浓度与碱用量

碱液浓度与碱的用量对催化剂的展开效果有不可忽视的影响。碱液浓度太低($w < 10\%$),会使反应进行不完全,并导致 NaAlO_2 水解,产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀;太高($w > 35\%$)则会使后续工序难以进行。在碱用量一定的条件下采用多次溶出的工艺能使所制备催化剂的活性更均匀,合金展开更加完全,也可缩短反应时间。而采用一次溶出的方法展开,容易使溶出反应过于激烈,反应温度也不易控制;同时,合金反应的时间过长,会导致催化剂易被氧化而影响催化剂的活性和均匀性。因此,碱液浓度与碱用量需合理调配,才能获得较佳效果。应当指出的是,用于合金展开的碱量还应与展开温度相互协调和配合,若调配不当,仍将影响催化剂的活性与其它性能。

3 结 论

(1)合金展开时根据不同粒度分阶段控制反应温度和反应时间,须防止过高的反应温度和过长的反应时间;反应中保持一定的压力以及采用多段碱液溶出的工艺并保持催化剂中质量分数4%~6%的残留铝,对制备高活性的骨架镍催化剂有利。

(2)合金展开过程中影响催化活性的因素往往彼此关联和相互影响,必须加以综合考虑。

参考文献:

- [1] 尾崎萃,田丸谦二,田部浩三,等. 催化剂手册[M]. 催化剂手册翻译组译. 北京:化学工业出版社,1982. 608—616.
- [2] 王文兴. 工业催化[M]. 北京:化学工业出版社,1978. 49.

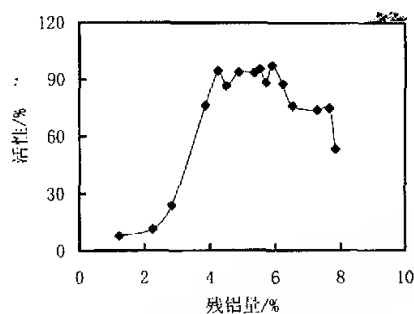


图3 残留铝对催化剂活性的影响

Fig. 3 Effect of the residual aluminium on catalytic activity

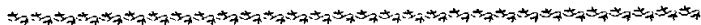
Influence of preparation process on catalytic activity of nickel skeleton catalyst

WU Hao, WANG Ji-min

(National Engineering Research Center for P/M of Titanium and Rare Metals,
Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The influence of the preparation process on the activity of nickel skeleton catalyst has been studied. The test results show that in order to avoid the reaction overheat such as keeping the temperature less than 100 °C at the second stage and reduce the reaction time, the reaction temperature and the reaction time are controlled in stages according to the different particle size of the alloy. A proper pressure should be kept during the reaction. The nickel skeleton catalyst with high activity can be prepared by using the process of multi-stage dissolution with alkali solution and keeping mass fraction of residual aluminium in the catalyst to be 4%—6%.

Key words: nickel skeleton catalyst; catalytic activity; preparation



陶瓷网纹辊

广州粤鑫激光科技有限公司(广州有色金属研究院下属公司),专业生产激光雕刻陶瓷网纹辊.公司采用德国 GTV 公司生产的高能等离子喷涂设备生产陶瓷网纹辊涂层,涂层的孔隙率低、硬度高.涂层后的加工采用美国 3M 公司精密抛光系统进行抛光,及当今世界最先进的 Meridian2000 系统进行激光雕刻.该雕刻系统配备 CO₂ 及 YAG 激光器,采用“QED”、“多次打击”和“晶体调制”等最新的技术进行激光雕刻.

本产品的主要特点:优异的重复制作精度;网穴满足定量传墨要求,确保网孔容积精确性、一致性,确保印刷质量标准化;耐高温、耐磨损、耐腐蚀、使用寿命长.

规格参数:网线数范围 50~2000 线/英寸;最大幅宽 4000 mm;直径范围 25~500 mm;网孔形状 30°~60°(任何角度),六角形、正方形、三角形,可按照用户要求设计网孔形状.

服务对象:柔版印刷机(机组式、卫星式、层叠式);瓦楞纸水性油墨印刷开槽机;上光机、涂布机.