

## $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 NiB 合金的催化及表面性能的影响 \*

石秋杰 李凤仪<sup>1</sup> 罗来涛<sup>1</sup>

(华南理工大学化工系, 广州 510641; <sup>1</sup> 南昌大学近代应用化学研究所, 南昌 330047)

关键词: 三氧化二铝, 非晶态 NiB 合金, 苯加氢, 表面性能

作为一种新型的催化加氢材料, 非晶态合金具有高活性及选择性, 引起了人们的极大兴趣<sup>[1]</sup>. 采用化学还原法制备的非晶态合金属于超细粒子<sup>[2,3]</sup>, 具有较高的表面能, 在热力学上属于亚稳状态, 并且在一定条件下发生晶化而导致活性的降低. 同时活性组分的密集也使得其自身对毒物的敏感性增大<sup>[4]</sup>. 为提高非晶态合金的稳定性及抗毒性, 有必要引入另一种组份. 本文采用化学还原法与机械混合或与浸渍相结合的方法, 将  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 引入非晶态 NiB 合金中制成固定化合金催化剂, 并考察了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 NiB 合金的苯加氢性能、热稳定性和其表面性能的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 催化剂的制备

非晶态 NiB 合金的制备采用化学还原法<sup>[5]</sup>. 用 KBH<sub>4</sub> 水溶液还原 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的乙醇溶液. 固定化的非晶态合金的制备采用了两种不同的方法. a) 还原 + 机械混合法. 将所制的非晶态 NiB 合金粉末与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末按 1:3 的比例机械混合, 所制样品用 NiB+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示. b) 浸渍还原法. 将一定体积的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 的乙醇溶液浸渍在一定重量的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中, 用 KBH<sub>4</sub> 水溶液还原, 所得样品用 NiB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示, 其中非晶态 NiB 合金与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的重量比也为 1:3.

#### 1.2 催化剂的表征

XRD 谱在日本理学 D/max-3B 多晶 X 射线衍射仪上测定, Cu 靶, 管电压 30 kV, 管电流为 20 mA, 扫描速度 2°·min<sup>-1</sup>. DSC 在日本岛津公司 DT-40 热分析仪上进行, 以 N<sub>2</sub> 为载气, 流速 30 mL·min<sup>-1</sup>, 升温速率 10 K·min<sup>-1</sup>. 合金组成用美国 LEEMAN 公司 PLASMA-SPEC-1 型等离子发射光谱仪 (ICP) 分析. TPR 及 TPD 表征在自制的装置上进行, 升温速率 3 K·min<sup>-1</sup>. 氢吸附于室温下进行.

#### 1.3 活性测试

在脉冲微反-色谱-数据处理机联合装置上进行. 催化剂用量 0.1 或 0.2 g; 反应前于 493K 还原 0.5h (H<sub>2</sub> 流速 30 mL·min<sup>-1</sup>); 反应温度 413 ~ 473K; H<sub>2</sub> 流速 30 ~ 100 mL·min<sup>-1</sup>.

### 2 结果与讨论

1997-09-08 收到初稿, 1997-12-01 收到修改稿. 联系人: 李凤仪. \* 江西省自然科学基金资助项目

## 2.1 结构鉴定与组成分析

XRD 结果表明新制 NiB 样品只出现一个宽的弥散峰, 证实 NiB 为非晶态合金; 经 493 K 热处理 0.5 h 后 NiB 的 XRD 谱仍只有一个宽峰, 表明 NiB 经 493 K 热处理后仍保持非晶态结构, 合金未晶化; 523 K 处理后 NiB 合金的 XRD 谱除宽峰外尚有少量锐峰, 说明已有少量晶化. ICP 测试结果表明 NiB、NiB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiB+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三种催化剂中 NiB 的组成均为 Ni<sub>84</sub>B<sub>16</sub>.

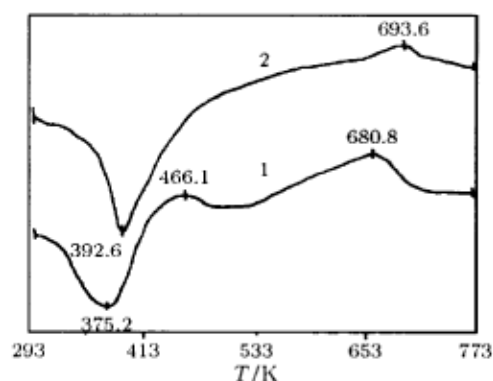


图 1 样品的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of samples

1)NiB, 2)NiB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

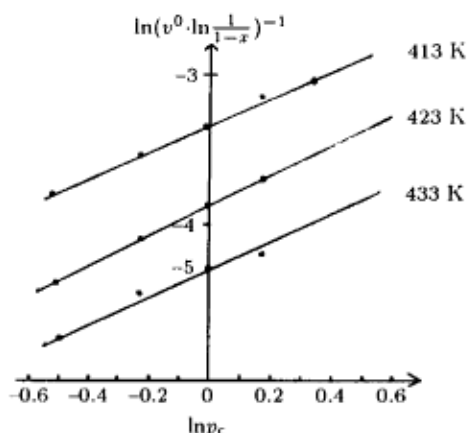


图 2 NiB 合金上的脉冲反应动力学曲线

Fig.2 Dynamic curves of pulse reaction on NiB alloy

表 1  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对非晶态 NiB 合金催化加氢性能的影响

Table 1 The effect of alumina on catalytic activities of NiB alloy

catalyst	weight (gNiB)	activities of catalysts				
		413 K	423 K	433 K	453 K	473 K
NiB	0.1	54.99	74.32	87.14	100	100
NiB+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	75.64	81.78	90.42	99.76	100
NiB+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.025	50.44	-	67.04	84.91	97.73
NiB-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	87.82	91.83	98.42	100	100
NiB-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.025	53.21	-	72.16	85.10	98.79

H<sub>2</sub>:50 mL·min<sup>-1</sup>, activity: mole conversion of benzene.

## 2.2 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对非晶态 NiB 合金热稳定性的影响

从图 1 曲线 1 可见, NiB 合金于 375K 处有一吸热峰, 对应吸附水的脱除; 466 K 的小放热峰表明样品在此温度处理后微观结构发生一定的变化, 根据 XRD 结果, 493 K 以下热处理不会使合金晶化, 所以该峰对应的是结构重排<sup>[6]</sup>. 523 K 热处理已使合金部分晶化, 所以图 1 曲线 1 上 680.8 K 的放热峰对应晶化过程. 进一步说明了所制样品为非晶态结构. 采用浸渍还原法所制备的 NiB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 DSC 曲线(图 1, 曲线 2), 于 393 K 出现的吸热峰对应吸附水的脱除; 此后继续升温, 基线朝放热方向漂移, 表明样品的微观结构在受热过程中逐渐改变<sup>[7]</sup>, 694 K 出现的小放热峰说明有少量的合金晶化. 放热峰温的后移表明  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入提高了非晶态 NiB 合金的热稳定性. 其原因可能为 NiB 合金的小粒子被  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 隔离, 防止了 NiB 的烧结.

## 2.3 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对非晶态 NiB 合金催化加氢性能的影响

在脉冲微反装置上考察了不同反应温度下  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 NiB 合金催化剂活性的影响, 结果见表 1.

表 1 数据表明, 加入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  后, NiB 合金含量仅为原来的一半时, 在 413 ~ 433 K 范围内, 其活性比未加  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的高; 反应温度进一步提高, 三种样品的活性接近 100%. 若 NiB 合金的含量减少到原来的四分之一时, 活性明显降低, 但在较高的温度下 (473 K) 活性仅降低 1.2 ~ 2.3%. 由此说明, 只要选择适宜的反应温度, 可通过加入适量  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 达到降低 NiB 合金用量, 降低成本的目的. 比较两种不同的加入方法可见, 浸渍还原法所制样品 (NiB- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 的活性在所选定的反应温度内始终高于还原 + 机械混合法的 (NiB+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之所以能提高非晶态 NiB 合金的活性, 我们认为这是由于二者之间存在相互作用, 浸渍法与机械混合法相比, 前者 Ni 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之间的相互作用更强, 所以浸渍还原法所制样品的活性更高; 同时  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的加入降低了反应的活化能.

#### 2.4 活性中心座数和活化能的求取

参照文献 [6] 所提出的脉冲反应动力学模型并结合 Arrhenius 公式求出三种催化剂上的活性中心座数和活化能.

对  $A+B\rightarrow C$  反应, 若表面反应为控制步骤, 当 B 为色谱载气且为强吸附时, 根据 Langmuir-Hinshwood 模型推导有如下关系式:

$$\ln(v^0 \cdot \ln \frac{1}{1-x})^{-1} = \ln \frac{K_B^{n-1}}{273Rwk_s K_A} + (n-1)\ln p_c/p_0 \quad (1)$$

式中  $v^0$  为校正到 0 °C 时, 催化床平均压力 ( $p_c$ ) 下的载气流速;  $k_s$  为反应速率常数;  $K_A$ 、 $K_B$  为 A、B 的吸附平衡常数;  $R$  为气体常数;  $w$  为催化剂的重量;  $n$  为反应中心座数;  $x$  为反应物的摩尔转化率,  $p_0$  为标准大气压.

以  $\ln[v^0 \cdot \ln(1/1-x)]^{-1} \sim \ln p_c$  作图应得一条直线. 由直线的斜率和截距可分别求出  $n$  和  $k_s$ . 实验结果如图 2(篇幅所限, 仅以 NiB 作代表). 在此三种催化剂上, 对苯加氢反应, 在同一反应温度下, 所有的实验点几乎都在一直线上. 证实了在此三种催化剂上进行的苯加氢反应符合 Langmuir-Hinshwood 机理模型, 即吸附态的氢和吸附态的苯发生反应且氢的吸附为强吸附.

由斜率求得此三种催化剂的  $n$  均为 2, 说明参与表面反应的活性中心座数为 2,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的加入对活性中心座数无影响.

根据 (1) 式, 当  $p_c=1 \times 10^5 \text{ Pa}$  时, (1) 变为

$$\ln(v^0 \cdot \ln \frac{1}{1-x})^{-1} = \ln \frac{K_B^{n-1}}{273Rwk_s K_A} \quad (2)$$

令  $B = \ln(v^0 \cdot \ln 1/1-x)^{-1}$ , 并设  $K_A$ 、 $K_B$  与温度无关, 则  $\ln K_B^{n-1}/273RwK_A$  为一常数, 令其为  $C'$ , (2) 变为

$$B = C' - \ln k_s \quad (3)$$

由 Arrhenius 公式:  $\ln k_s = \ln A - E_a/RT$ , 代入 (3) 式

$$B = C' - \ln A + E_a/RT \quad (4)$$

以  $B \sim 1/T$  作图应得一条直线. 由直线的斜率可求出反应的活化能.

计算结果表明, 在此三种催化剂上苯加氢反应的活化能分别为: NiB 66.51、NiB+ $\text{Al}_2\text{O}_3$  40.74、NiB- $\text{Al}_2\text{O}_3$  31.59  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . 表明加  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  能显著地降低反应的活化能, 浸渍还原法降低得更多. 不同催化剂活化能的降低与催化活性提高的顺序是一致的.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  之所以能降低反应的活化能可归结为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  与 NiB 之间相互作用所致.

## 2.5 催化剂表面性质的研究

图3曲线1为NiB的TPR谱,在573~873K之间有5个明显的耗氢峰出现,表明还原前氧化态镍物种以多种化学形态存在,且其分布有较大差异<sup>[9]</sup>.加 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后的样品(见图3曲线2,3)峰数未变,各峰的峰顶温度均有一定程度的后移,NiB合金799K的耗氢峰消失,并于730~735K出现一新峰.表明NiB与 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间存在某种相互作用,导致还原峰峰温后移.浸渍还原法后移程度更大,说明采用浸渍还原法制得的样品中NiB与 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间的相互作用更强,其原因为NiB与 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间接触更紧密.

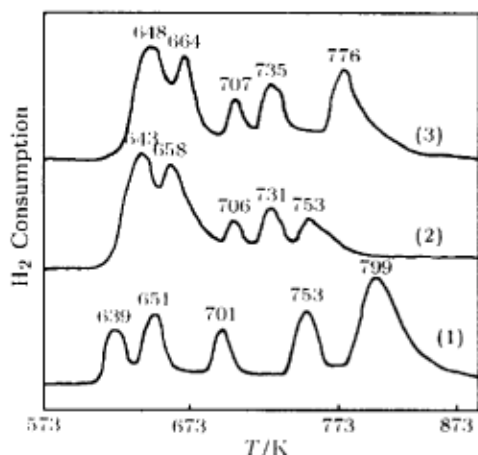


图3 催化剂的TPR图

Fig.3 TPR profiles of the catalysts

- 1)NiB, 2)NiB+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
3)NiB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

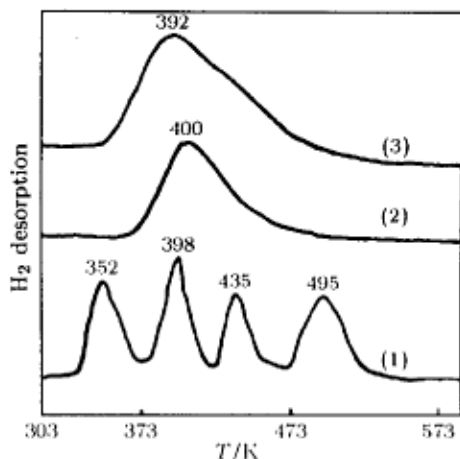


图4 催化剂的H<sub>2</sub>TPD谱

Fig.4 H<sub>2</sub>TPD profiles of the catalysts

- 1)NiB, 2)NiB+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3)NiB-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图4为样品的氢TPD谱. NiB合金有四个氢脱附峰,分为三类:低温(<373K)、中温(373~473K)、高温(>473K),即NiB上有三类吸附中心.加入 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后由于NiB与 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间的相互作用,使NiB合金的吸附中心的类型发生变化,氢的低、高温吸附中心消失,只剩下中温吸附中心.一般来说,中等强度的吸附中心对反应有利.从图4可见,浸渍还原法制样品的脱附峰峰顶温度较还原+机械混合法的低,说明前者的吸附键较后者的弱,易于脱附和参与表面反应.两种不同引入方法所制的样品的氢脱附峰温顺序与TPR峰温顺序相反,表明NiB与 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间的相互作用效应减弱了吸氢强度.

综上所述,将 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>引入非晶态NiB合金后,由于NiB与 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间存在的某种相互作用,使NiB合金催化剂的表面性质发生了变化,吸附中心的种类减少;同时降低了反应的活化能.所制备的催化剂性能得到了明显改善.对两种引入方法而言,浸渍法优于机械混合法.脉冲反应动力学的研究表明,在此三种催化剂上的苯加氢反应符合Langmuir-Hinshwood机理,氢的吸附为强吸附.由此计算所得活性中心座数为2.

## 参考文献

- 1 Deng Jingfa(邓景发), Zhang Xiping(张西平), Sheng Shishan(盛世善), et al. *Huaxue Xuebao*(化学学报), 1994, 52:877.

- 2 Chen Yi(陈懿), Shen Jianyi(沈俭一), Fan Yining(范以宁), Hu Zheng(胡征). The development of studies on catalysis (催化研究进展), Xiamen (厦门): Xiamen University Press(厦门大学出版社), 1996. p.52
- 3 Shen Jianyi(沈俭一), Li Zhiyu(李智渝), Chen Yi(陈懿). *Wuji Huaxue Xuebao(无机化学学报)*, 1995, 11(1): 1
- 4 Huang Zhongtao(黄仲涛), Lin Weiming(林维明), Pang Xiansang (庞先桑), Wang Lefu(王乐夫). Design and development of industrial catalyst(工业催化剂设计与开发, 第一版), Guangzhou(广州): Press of South China University of Technology(华南理工大学出版社), 1991
- 5 Li Bingshi(李炳诗), Yang Jun(杨军), Deng Jingfa(邓景发). *Shiyou Huagong(石油化工)*, 1994, 23(12): 791
- 6 Yamashita H, Yoshikawa M, Funabiki T, et al. *J. Chem.Soc., Faraday Trans.1*, 1984, 80:1435
- 7 Chen Haiying(陈海鹰), Deng Jingfa(邓景发). Proceedings of the 7th national conference on catalysis(第七届全国催化学术报告会论文摘要集), Dalian(大连): 1994, p.262
- 8 Liu Weicheng(刘伟成), Yan Jingqing(晏荆青), Jiang Bingnan(姜炳南). *Cuihua Xuebao(催化学报)*, 1990, 11(2): 92
- 9 Hu C W, Wang W Z, Xu G Y, et al. *J. Nat. Gas. Chem.*, 1994, (3): 194

### Effect of $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ on the Catalytic and Surface Properties of NiB Alloy\*

Shi Qiuji<sup>1</sup> Li Fengyi<sup>1</sup> Luo Laitao<sup>1</sup>

(Department of Chemical Engineering, Southchina University of Technology, Guangzhou 510641;

<sup>1</sup>Institute of Modern Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047)

**Abstract** The pulse microreaction technique was used to examine the effect of addition of alumina on the catalytic and surface properties of amorphous NiB alloy. Gas-phase hydrogenation of benzene was chosen as probe reaction. The structure, composition and crystallization were determined by XRD, ICP and DSC, respectively. The surface properties were characterized by TPR and TPD. The results indicated that addition of alumina increased the activity, thermal stability, and sulfur resisting property of NiB alloy. Comparing the two kinds of methods of addition, impregnation was superior to mechanically mixing. The result of the dynamic studies on pulse reaction showed that benzene hydrogenation over amorphous NiB alloy, NiB+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , NiB- $\text{Al}_2\text{O}_3$  followed Langmuir-Hinshwood model, the sequence of activation energy over the samples was as follows:  $E_a(\text{NiB}) > E_a(\text{NiB}+\text{Al}_2\text{O}_3) > E_a(\text{NiB}-\text{Al}_2\text{O}_3)$ . The results of TPR and TPD indicated that addition of alumina decrease the types of absorbing sites, but increase the amount of absorption obviously.

**Keywords:** Alumina, Amorphous NiB alloy, Benzene hydrogenation, Surface property

---

Received 1997-09-08, revised 1997-12-01. Correspondent: Li Fengyi. \* The Project Supported by Jiangxi Province Natural Science Foundation