

Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的制备及其催化茛饱和加氢性能

罗国华, 徐新*, 靳海波

(北京石油化工学院 化学工程学院, 北京 102617)

摘要: 以含钼为 1.5% 的镍-铝合金粉与拟薄水铝石按质量比为 1:1 的比例, 经成型、焙烧、浸取活化制备了负载型 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 加氢催化剂, 通过 XRD、BET、TG-DTA 及 SEM 等手段对催化剂进行分析表征, 并以茛加氢生成茛满的反应为探针, 采用连续固定床加氢反应装置对所制备的催化剂加氢性能进行了评价。结果表明: 成型合金 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 的焙烧温度对于浸取活化后的 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的抗压强度至关重要, 比较适宜的焙烧温度为 860 ℃, 在该温度下合金中富铝相 NiAl₃ 向贫铝相 Ni₂Al₃ 转变不仅有利于提高催化剂的加氢活性, 而且金属铝被氧化生成 α -Al₂O₃, 使得制备的 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 加氢催化剂的强度能满足固定床装填要求。在反应压力 2.0 MPa、温度 180 ℃、WHSV=2 h⁻¹、氢油比(V/V)为 300:1 条件下, Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂催化茛加氢生成茛满的转化率在所考察的 1 000 h 周期内均高于 90%, 表明该催化剂具有较好的加氢活性及其活性稳定性。

关键词: 镍铝合金粉; 负载型催化剂; 雷尼镍; 茛; 催化加氢

中图分类号: TQ 208.1; O643.3

文献标志码: A

传统的雷尼镍是指由非晶态镍铝合金通过苛性碱液浸取后形成的多孔骨架镍催化剂^[1-4], 由于其制备工艺简单, 且具有优良的活氢性能及良好的抗硫、砷中毒特性, 因而作为加氢催化剂被广泛应用于石油化工与精细化工领域。但该催化剂无机机械强度, 不能满足固定床装填的要求, 因而只能采用浆态鼓泡床或间歇搅拌釜进行操作, 而且由于催化剂耐磨性能极差, 浆态鼓泡和间歇搅拌过程中, 催化剂粉化现象十分突出, 后续催化剂与产物分离难度大, 而且存在催化剂流失^[5], 很大程度上限制了传统雷尼镍催化剂在大吨位连续催化加氢装置上的应用。

制备满足固定床装填要求的雷尼镍催化剂的研究始于 20 年前, 并有相关的文献及工业化报道^[6-7], 其中研究较多集中在合金粉以有机聚合物作为粘接剂粘合直接成型后经高温焙烧, 合金相中的铝被氧化生成 α -Al₂O₃ 相, 由于 α -Al₂O₃ 在浸取活化过程中不被溶解, 作为雷尼镍催化剂的载体并赋予了催化剂一定的强度; 也有直接采用一定尺度粒状合金经过浅层碱浸取活化, 利用内层未被活化的合金相作为催化剂载体制备固定床雷尼镍催化剂^[8], 该法所制备的催化剂比表面积较小、活性中

心数目少、活性稳定性差, 尽管可以将失活后的催化剂再次碱浸取活化以恢复活性, 但随着碱浸取向合金相内层深入, 催化剂的抗压强度显著降低, 导致固定床操作特性恶化, 所以并不能从根本上解决雷尼镍催化剂的强度问题。因此, 寻求合适的制备方法, 在保证催化剂具备一定的抗压强度的同时, 又能发挥雷尼镍催化剂优良的加氢性能, 是此类催化剂能否在连续大吨位加氢装置上得到广泛应用的关键所在。

茛普遍存在于炼焦副产的焦化碳九以及石脑油裂解制乙烯副产的裂解碳九中, 由于茛本身容易发生自聚、且易被空气氧化, 导致油品的胶质含量高、氧化安定性差, 作为汽油调合油显然是不利的。将茛催化加氢转化为茛满, 可以有效地改善上述油品品质, 而采用 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂催化茛加氢的研究目前还未见报道。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

镍铝合金粉, 粒度 < 70 μm , 镍含量均为 47.5%、钼含量为 1.5%, 其余为铝, 大连通用化工

收稿日期: 2013-07-15; 修回日期: 2013-08-26.

基金项目: 北京市教委资助项目(PXM2013-014222); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD20130325).

作者简介: 罗国华(1966-), 男, 硕士, 副教授.

* 通讯联系人, E-mail: xuxin@bupt.edu.cn.

有限公司生产;拟薄水铝石粉末, SiO₂ 及 Na₂O 的含量≤0.30%、Fe₂O₃ 含量≤0.03%, 中国铝业山东分公司生产;茛, 纯度98.5%, 主要杂质为茛满, 由盘锦晟田化工有限公司提供的焦化碳九经85层理论塔板分馏塔精馏切取180.6~181.1℃塔顶馏分;二甲苯, 分析纯, 北京化学试剂公司生产;氢气, 工业级, 纯度99.5%.

1.2 催化剂的制备

将含钼1.5%的镍-铝合金粉与拟薄水铝石粉末按重量比1:1均匀混合, 加入一定量的浓度为5%的硝酸溶液粘合, 并挤成直径为2 mm的条状, 120℃烘干6 h, 之后放入马弗炉中在一定温度下焙烧后冷却至室温即得成型合金(记作 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃). 采用20%的氢氧化钠溶液于80℃对成型合金进行浸取活化, 此过程中产生的氢气通过D07型

气体质量流量计(北京七星华创电子股份有限公司)计量, 活化后的催化剂(记作 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃)用蒸馏水冲洗至中性, 保存在无水乙醇中备用.

1.3 催化剂加氢实验及活性评价方式

以茛加氢饱和生成茛满为探针反应, 采用连续固定床高压微反对 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的加氢活性及活性稳定性进行评价. 不锈钢反应器内径为φ12 mm, 催化剂装填量5 mL(粒度范围为0.900~0.613 mm), 将茛与二甲苯按体积比1:4混合后作为加氢反应原料, 液体进料流量通过双柱塞微量计量泵(SZB-2型, 北京星达科技发展有限公司制造)计量, 氢气流量采用气体质量流量计(5850E型, 美国布鲁克斯公司制造)计量, 在规定的反应条件下对催化剂的加氢活性及活性稳定性进行考察. 茛加氢反应装置流程图见图1.

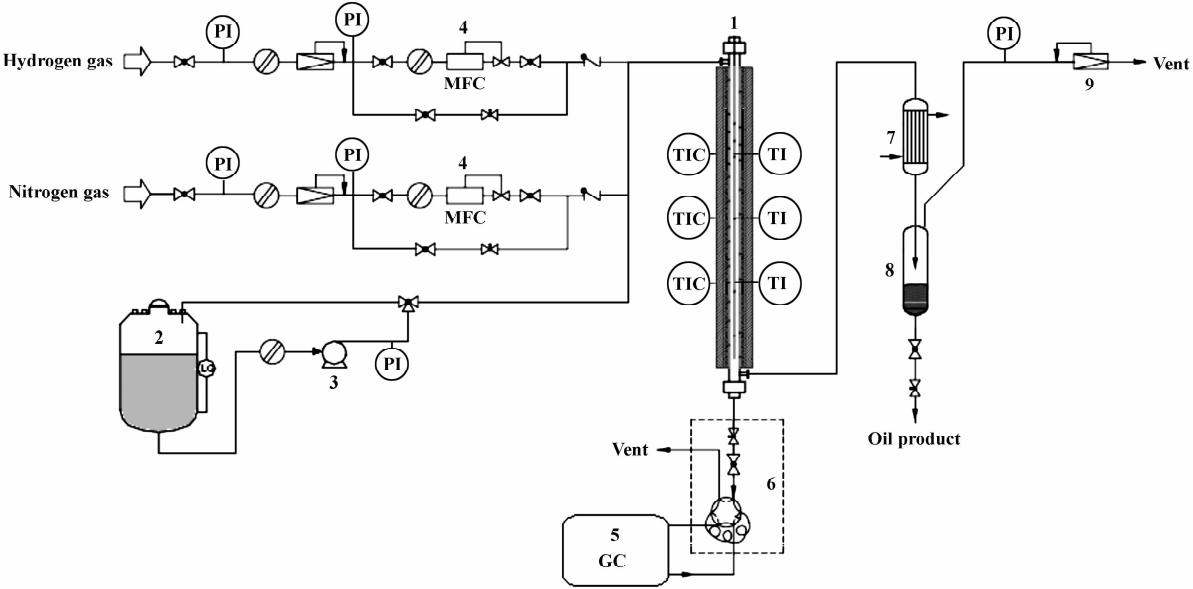


图1 加氢反应实验装置流程图

Fig. 1 Hydrogenation reation experimental apparatus flowchart

1: Hydrogenation reactor, 2: Feed tank, 3: Pump, 4: Gas mass flow meter, 5: Gas chromatograph, 6: Online six-way valve sampler, 7: Condenser, 8: High-pressure separation tank, 9: Back pressure valve

加氢后的油相产物组分含量通过 GC-2010 气相色谱仪(日本岛津公司生产)分析, 色谱条件为: FID 检测器、HP-5MS 毛细色谱柱(规格为 50 m×0.32 mm×0.25 μm), 载气为氮气, 初始柱温 80℃保持 3 min, 之后以 10℃/min 的升温速率程序升温至 180℃并保持 10 min, 检测器温度 230℃. 以茛的转化率 $X_{\text{Ind}}(\%)$ 来评价催化剂加氢反应活性, 茛转化率的定义式为:

$$X_{\text{Ind}} = (c_0 - c) / c_0 \times 100\%$$

其中: c_0 代表原料中茛的质量浓度(% , ω), c 代表加氢后油相产物中茛的质量浓度(% , ω).

1.4 仪器表征

采用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪对成型合金及相应的催化剂进行 XRD 晶相结构表征, CuK α 靶, 管压 36 kV, 管流 20 mA, 扫描速度 1°/min. 采用美国 TA 公司 SDT-Q600 型热重差热联用

热分析仪在空气气氛中对成型合金进行热重-差热 (TG-DTA) 分析, 升温速度为 10 ℃/min.

抗压强度测定是在 YKHC-3A 型(姜堰市银河仪器厂生产)自动颗粒强度测定仪上进行, 对随机抽取 22 个长度为 5 mm 的条状催化剂测定每粒的强度, 去掉最大值与最小值, 取算术平均值.

采用荷兰 FEI 公司生产的 QUANTA 400 扫描电子显微镜观察催化剂样品的形貌, 电压 30 kV, 放大 50 000 倍.

采用低温液氮吸附容量法在美国康塔仪器公司生产的 AUTOSORB-1-MP 物理吸附仪上测定催化剂比表面积、比孔容积及平均孔半径. 将样品于 200 ℃真空脱气, 再在液氮环境中(−196 ℃)测定其吸

附等温线, 根据 BET、BJH 模型方程给出比表面积、比孔容积及平均半径.

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 强度的影响

以含钼 1.5% 的镍-铝合金粉与拟薄水铝石粉末按重量比 1 : 1 混合, 5% 硝酸作为粘合剂, 经捏合挤条, 120 ℃干燥, 并在不同温度进行焙烧制得成型合金 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃, 再经碱浸取活化后得到 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂, 并对催化剂的强度、表面结构以及晶相结构进行表征, 结果见表 1、图 2 及图 3.

表 1 焙烧温度对 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂强度、表面结构的影响

Table 1 Influence of calcination temperatures on strength and surface structure of supported Raney-Ni-Mo/Al₂O₃

Calcination temp. /℃	Strength of Cat. /(N · cm ⁻¹)	H ₂ release volume /(L · g ⁻¹)	Catalyst surface structure		
			Surface area /(m ² · g ⁻¹)	Pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)	Average pore diameter /nm
820	93	1.05	124.6	0.26	7.67
840	127	0.26	115.5	0.24	7.32
860	154	0.17	95.5	0.22	8.99
880	174	0.11	84.4	0.18	8.57
900	185	0.09	54.7	0.11	9.61
950	197	0.04	24.3	0.07	8.03

从表 1 可以看出, 在相对较低的温度下(如 820 ℃)焙烧后的成型合金, 其浸取活化时的氢气产气量大大高于其它温度下焙烧的样品, 虽然催化剂具有相对较大的比表面积、比孔容, 但催化剂的抗压强度最小; 随着焙烧温度的提高, 碱浸取活化时的氢气产气量也随之降低, 且比表面积、比孔容积均明显减小, 催化剂的抗压强度逐步提高, 尤其是在 950 ℃焙烧的样品, 其外观为灰白色与灰蓝色混合物, 碱活化抽铝过程中氢气产气量最小, 且尾气有明显氨气释放. 这表明焙烧温度对催化剂强度以及表面结构影响十分显著. 图 2 及图 3 为 820、860 及 950 ℃温度下焙烧后的 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 以及碱浸取活化后相应的 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂 XRD 图.

从图 2 可知, 成型合金 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 在 820 ℃焙烧时, 样品只有 NiAl₃、Ni₂Al₃ 两种物质的晶相衍射峰. 而在 860 ℃焙烧时, 样品 NiAl₃ 的

XRD 衍射峰消失, Ni₂Al₃ 的衍射峰强度增强, 同时新出现 α-Al₂O₃ 物质的衍射峰, 这表明富铝相的 NiAl₃ 晶相在高温焙烧过程中向贫铝相的 Ni₂Al₃ 物质转变, 铝则被氧化成 α-Al₂O₃^[7], 而 α-Al₂O₃ 的生成有助于提高催化剂的强度. 当焙烧温度为 950 ℃, Ni₂Al₃ 晶相衍射峰强度减弱, α-Al₂O₃ 晶相衍射峰进一步增强, 同时出现 AlN 的晶相衍射峰, 这表明过高的焙烧温度导致合金中的铝除了被空气进一步氧化生成 α-Al₂O₃ 之外, 同时与氮气反应生成 AlN, 致使 Ni₂Al₃ 晶相向 NiAl 晶相转型, 尽管生成的 α-Al₂O₃ 物质有利于进一步提高催化剂的强度, 但 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 中的贫铝相 NiAl (Ni₂Al₃ 与 NiAl 的 XRD 衍射峰重叠) 对催化剂的加氢活性是不利的.

从图 3 所示的 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂 XRD 图可以看出, 820 ℃、860 ℃焙烧的成型合金碱浸取抽铝活化后, 对应 Ni₂Al₃、NiAl₃ 衍射峰完全消

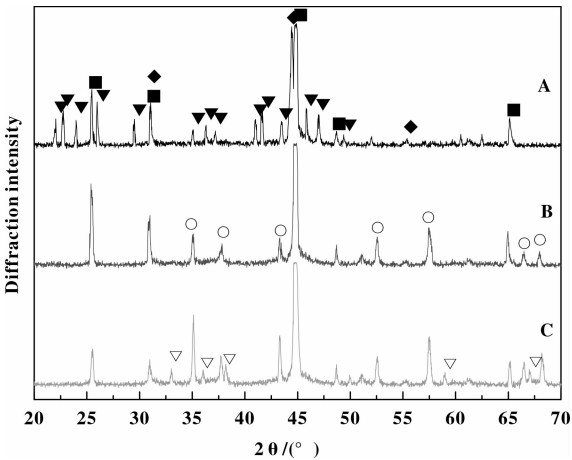


图2 成型 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 在不同温度下焙烧 2 h 后的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of alloy Ni-Mo/Al₂O₃ by calcined at different temperatures for 2 h

A, B, C: alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ calcined at 820 °C, 860 °C, 950 °C respectively.

■: Ni₂Al₃; ▼: NiAl₃; ◆: NiAl; ▽: AlN; ○: α-Al₂O₃

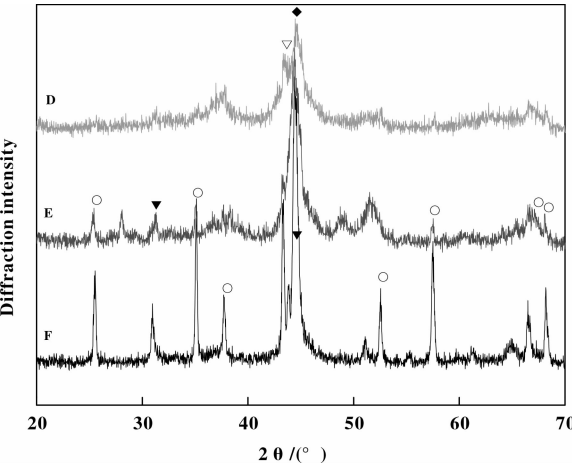


图3 碱液浸取活化后的 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ by extracted aluminum with sodium hydroxide solution

D, E, F: Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts corresponding Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ calcined at 820 °C, 860 °C, 950 °C respectively

◆: Ni; ▼: NiAl; ▽: NiO; ○: α-Al₂O₃

失,并转化为具有加氢活性的骨架镍,XRD 图中均出现明显的弥散型骨架镍特征衍射峰;而 950 °C 焙烧的样品活化后,骨架镍弥散型衍射峰不明显,AlN 衍射峰完全消失,原因在于其与氢氧化钠反应

转化为偏铝酸钠,并释放 NH₃(反应式为:AlN + NaOH + H₂O → NaAlO₂ + NH₃),由于 α-Al₂O₃ 及 NiAl 不溶于碱,因此,浸取活化后仍保留下来.

对于 820 °C 焙烧的 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 样品,由于其所含 NiAl₃ 晶相成分相对较多,且 NiAl₃ 容易与氢氧化钠反应^[9-10],因而浸取活化时产生的氢气量相对较多,所形成的活性镍结构相对松散,极易粉化^[11-12],而且由于在该温度下焙烧时不生成 α-Al₂O₃ 晶相,因而催化剂的抗压强度较低.当焙烧温度为 860 °C 时,生成的 α-Al₂O₃ 显著提高了催化剂强度,同时生成的 Ni₂Al₃ 晶相浸取活化后更容易形成有较大比表面的骨架镍^[13],而且形成的疏松区域的骨架镍之间互相支撑使得镍晶体在催化反应中不易聚结,预期催化剂具有较高的加氢活性及活性稳定性.而在 950 °C 焙烧时,由于 NiAl 晶相成分增多,而 NiAl 中原子的分布处于低能状态,原子间的结合力较强,不能进一步脱铝,也不能被浸取活化,这将极可能导致催化剂的活性变差^[11].

成型合金 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 在不同温度下焙烧时,合金晶相的转型及 α-Al₂O₃ 晶相的生成也可以从图 4 差热热重曲线得到进一步验证.

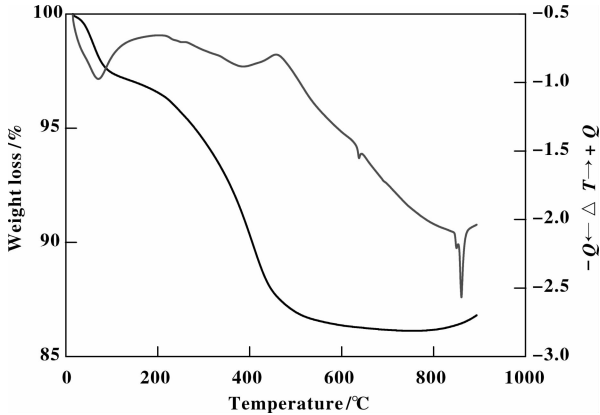


图4 成型合金 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curve of Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃

从图 4 可知,TG 曲线在 100 °C 之前及 200 ~ 500 °C 之间出现明显的失重,这分别是由 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 载体吸附的自由水蒸发、载体拟薄水铝石失水以及粘合剂的分解所造成的.当温度高于 500 °C,Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 的失重明显减缓,而当温度高于 800 °C 时,开始出现增重,尤其是当温度高于 860 °C 时,Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 的增重十分显著,说明此时发生大量铝的氧化,这部分被氧化的

铝应该是来自于镍铝合金由富铝相 NiAl_3 向贫铝相 Ni_2Al_3 转变时溶出的铝, 从 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧时样品的 XRD 图中 NiAl_3 衍射峰消失、 Ni_2Al_3 衍射峰增强, 表明的确存在 NiAl_3 向 Ni_2Al_3 的转变过程, 它对应 DTA 曲线在 $855\sim 865\text{ }^\circ\text{C}$ 的吸热峰, 而溶出的铝被氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的放热对应着 DTA 曲线在 $865\text{ }^\circ\text{C}$ 之后明显的翘尾峰. 随着焙烧温度的进一步提高, $\text{Alloy-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 进一步增重, 这是由于 Al_3Ni_2 进一步向 NiAl 转变时溶出的铝被氧化生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及氮化生成 AlN 所致, 从 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的 $\text{Alloy-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ XRD 图中出现 AlN 的晶相衍峰及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰增强可以得到证实.

2.2 Raney-Ni-Mo/ Al_2O_3 的茛加氢活性及稳定性

由以上分析可见, 成型合金 $\text{Alloy-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 的焙烧温度不仅影响制备的 $\text{Raney-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的强度, 而且影响催化剂表面金属 Ni 的结构及加氢活性. 为了考察催化剂的加氢活性及稳定性, 在入口温度 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 、操作压力 2.5 MPa 、液体进料体积空速 2.0 h^{-1} 、氢油比 $300:1$ 的条件下, 对 820 、 860 及 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下焙烧并经浸取活化后的 $\text{Raney-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化茛加氢反应活性及活性稳定性进行了考察, 结果见图 5.

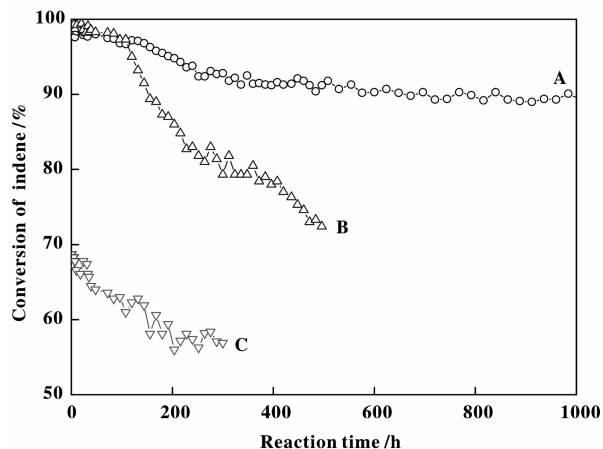


图 5 $\text{Raney-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化茛

加氢反应活性及稳定性

Fig. 5 Catalytic activity and stability of $\text{Raney-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for indene hydrogenation

A, B, C: $\text{Raney-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ catalysts corresponding $\text{Alloy-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ calcined at $860\text{ }^\circ\text{C}$, $820\text{ }^\circ\text{C}$, $950\text{ }^\circ\text{C}$ respectively

由图 5 可见, 在前 100 h 初始活性期, $820\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧条件下制得的 $\text{Raney-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的茛加

氢生成茛满的平均转化率略高于 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂, 但随着反应时间的延长, 前者活性开始逐渐下降, 当反应到 500 h 时, 茛的转化率只有 72% ; 而后者在 200 h 初始活性期之后, 催化剂活性逐步趋于稳定, 反应连续运行至 $1\,000\text{ h}$, 茛的转化率仍能维持在 90% 左右. 这说明, 较低温度下 (如 $820\text{ }^\circ\text{C}$) 焙烧的成型合金中含 NiAl_3 晶相成分相对较多, 浸取活化后的金属 Ni 其表面暴露的加氢活性中心数目相对要多, 因而表现出较高的初始加氢活性, 但其活性稳定性较差, 其原因可能与其表面不稳定的活性镍晶粒相互聚集长大有很大关系; 而 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的成型合金贫铝相 Ni_2Al_3 成分相对较多, 浸取脱铝活化后形成的骨架镍互相支撑使得镍晶粒在催化反应中不易聚结, 因而其茛加氢活性在所考察的 $1\,000\text{ h}$ 内保持稳定. 从图 5 同时可知, $950\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后的成型合金浸取活化制得的催化剂尽管抗压强度高, 但催化茛加氢活性明显偏低, 前 100 h 初始活性期茛平均转化率不到 65% , 这说明焙烧温度过高, 使 Ni_2Al_3 进一步向原子间结合力较强的 NiAl 晶相转变, 不利于提高催化剂加氢活性.

对 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧浸取活化制得的 $\text{Raney-Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$ 催化茛加氢连续运转 $1\,000\text{ h}$ 后的催化剂和新鲜催化剂进行 SEM、XRD 表征以及表面结构分析, 结果见图 6、图 7 及表 2.

从图 6 催化剂反应前后的电镜图片可以看出, 催化剂在连续运行 $1\,000\text{ h}$ 后, 其表面蜂窝网格状结构消失, 说明催化剂表面存在积炭现象, 导致催化剂比表面积、孔体积及平均孔径相对新鲜催化剂均略有下降 (见表 2), 但催化剂仍能维持较高的催化活性. 图 7 为催化剂反应前后的 XRD 图, 活性组分镍的衍射峰增强, 表明镍晶粒在反应过程中存在聚集, 但催化剂经 $1\,000\text{ h}$ 长周期运行活性十分稳定, 这也说明该催化剂的加氢活性稳定性比较理想. 从表 2 还可以看出, 积碳后的催化剂经过再生后, 其比表面积、孔体积及平均孔径基本能恢复到新鲜催化剂一致的水平, 但从图 7 再生后催化剂的 XRD 图发现, 加氢活性组分镍晶相衍射峰进一步增强, 而且出现明显 NiO 的衍射峰, 说明催化剂上的骨架镍在再生过程中部分被氧化生成氧化镍, 同时还存在晶粒的聚集, 这对催化剂加氢活性及活性稳定性显然是不利的, 因此, 还有必要进一步研究催化剂的再生条件对加氢活性及活性稳定性的影响规律.

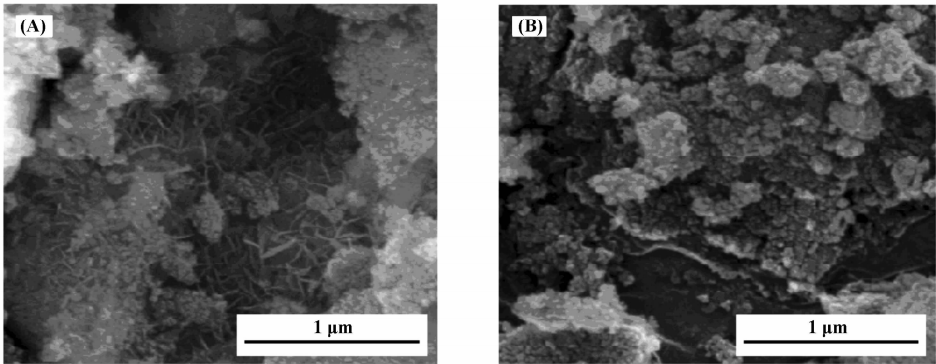


图 6 反应 1 000 h 后的催化剂与新鲜催化剂的 SEM 表征
Fig. 6 SEM images of fresh catalyst and catalyst after 1 000 h reaction
A: Fresh catalyst, B: Catalyst after 1 000 h reaction

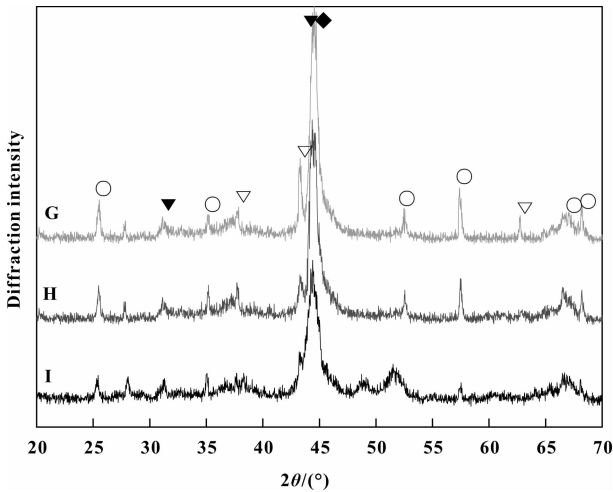


图 7 反应 1 000 h 后的催化剂和新鲜催化剂的 XRD 图
Fig. 7 XRD patterns of catalyst after 1 000 h(H) reaction
After regeneration(G) and fresh catalysts(I)
◆:Ni; ▼:NiAl; ▽:NiO; ○:α-Al₂O₃

表 2 催化剂的相关物性表征
Table 2 Surface structure of catalysts

Parameters	Fresh catalyst	Catalyst after reaction for 1 000 h	Catalyst after regeneration
Surface area/(m ² · g ⁻¹)	97.5	82.4	94.5
Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)	0.22	0.18	0.20
Average porediameter/nm	8.99	8.76	8.87

3 结 论

对以含钼为 1.5% 的镍-铝合金粉与拟薄水铝

石为原料制备了 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 加氢催化剂，通过 XRD、BET、TG-DTA 表征手段对催化剂进行分析表征，并以茛加氢反应为探针考察了催化剂加氢活性及活性稳定性。结果表明：

(1) Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 的焙烧温度直接影响浸取活化后 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的抗压强度，适宜的焙烧温度为 860 ℃，在该温度下 Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 中富铝相 NiAl₃ 向贫铝相 Ni₂Al₃ 转变不仅有利于提高催化剂的加氢活性稳定性，而且溶出的金属铝被氧化生成强度较高的 α-Al₂O₃ 相，使得制备的 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 加氢催化剂的抗压强度达到 154 N · cm⁻¹，满足工业固定床装填要求；

(2) 以茛加氢生成茛满的反应为探针，在反应压力 2.0 MPa、入口温度 180 ℃、原料质量空速 2 h⁻¹、氢油比 (V/V) 为 300 : 1 条件下，Alloy-Ni-Mo/Al₂O₃ 在 860 ℃ 焙烧并经浸取活化后的 Raney-Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂催化茛加氢的转化率在所考察的 1 000 h 周期内均高于 90%，表明该催化剂具有较理想的活性及其活性稳定性。

参考文献：

[1] Osaki A, *et al* (尾崎萃(日)等主编), “Handbook of catalysts” Group translation (《催化剂手册》翻译小组译). Handbook of catalysts (催化剂手册) [M]. Beijing: Chem Ind Press (北京: 化学工业出版社), 1982. 587-622.

[2] Frell J, Pieters W J M, Anderson R B. The structure of Raney nickel: I. Pore structure [J]. *J Catal*, 1969, 14 (3): 247-256.

[3] Rodella C B, Kellermann G, Francisco M S P, *et al*.

- Textural and structural analyses of industrial Raney nickel catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**(22): 8612–8618.
- [4] Salah A, Makhlof E, Ivanov K, *et al.* Nanoscale quasi-amorphous nickel produced by leaching sputter-deposited $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{75}$ alloy [J]. *J Alloys Compd*, 1992, **187**(1): L1–L6.
- [5] Birkenstok U, Holm R, Reinfandt B, *et al.* Surface analysis of Raney catalysts [J]. *J Catal*, 1985, **93**(1): 55–67.
- [6] Shimazu K, Tateno Y, Magara M, *et al.* US [P]. 6414201, 2002.
- [7] Wu-Cheng Ch, Lawrence J C, Carmo J P. Preparation, characterization, and performance of a novel fixed-bed Raney catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1989, **28**: 1764–1767.
- [8] Breitscheidel B, Walter M, Kratz D, *et al.* US [P]. 6207865, 2001.
- [9] Choudhary V R, Chaudhari S K, Crokarn A N. A kinetic model for leaching process in preparation of Raney nickel catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1989, **28**: 33–37.
- [10] Fouilloux P. The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions [J]. *Appl Catal*, 1983, **8**(1): 1–42.
- [11] LuZhi-long(陆致龙), Wang Rong(王蓉), Ke Jun(柯俊), *et al.* Effect of alloy preparation on microstructure and activity of Raney Ni catalysts(原始合金制备方法对 Raney Ni 催化剂结构及加氢活性影响) [J]. *Chinese Journal of catalysis*. (催化学报), 1997, **18**(2): 110–114.
- [12] Robertson S D, Anderson R B. The structure of Raney nickel; V. Partial activation of the catalyst [J]. *J Catal*, 1976, **41**(3): 405–411.
- [13] Freil J, Pieters W J M, Anderson R B. The structure of Raney nickel; II. Electron microprobe studies [J]. *J Catal*, 1970, **16**(3): 281–291.

Preparation of the Supported Raney-Ni-Mo/ Al_2O_3 Catalyst and Its Catalytic Hydrogenation of Indene

LUO Guo-hua, XU Xin, JIN Hai-bo

(School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The Raney-Ni-Mo/ Al_2O_3 catalysts for hydrogenation of unsaturated organic compounds were prepared by kneading and extruding the nickel-aluminum alloy powder with pseudoboehmite at a mass ratio of 1 : 1, calcined at different temperatures and leached out the aluminum with sodium hydroxide solution. XRD, BET, TG-DTA, and SEM measurement methods were used to analyze and determine the characteristics of the catalysts. Meanwhile, the catalytic hydrogenation performance of the prepared catalysts was investigated in a continuous fixed-bed hydrogenation reactor with indene hydrogenation reaction as a reaction probe. The results show that the calcination temperature plays an important role in the compressive strength of the supported Raney-Ni-Mo/ Al_2O_3 , and the more appropriate calcination temperature is 860 °C, the crystal phase transformation from NiAl_3 phase to Ni_2Al_3 phase at that appropriate temperature not only improve the hydrogenation activity of the prepared catalyst, and also enhance the compressive strength of the supported Raney-Ni-Mo/ Al_2O_3 by oxidizing aluminum to generate $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. In addition, the supported Raney-Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst used to the hydrogenation of indene exhibits a high catalytic activity and activity stability. Under the reaction conditions of reaction pressure 2.0 MPa, inlet temperature 180 °C, fresh oil space velocity 2 h^{-1} , and volume ratio of hydrogen to oil 300 : 1, the conversion of indene was higher than 90% in the reaction period of 1 000 h.

Key words: nickel-aluminum alloy powder; supported catalyst; raney Ni; indene; catalytic hydrogenation