

## 预处理条件对 Ni-Ce-P 非晶态合金 液相加氢活性的影响

宗保宁\* 闵恩泽

(中国石油化工总公司石油化工科学研究院基础部, 北京, 100083)

朱永山

(东北工学院材料系, 沈阳, 110006)

采用真空骤冷技术制备了  $\text{Ni}_{82}\text{Ce}_{0.31}\text{P}_{17.7}$  和  $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$  非晶态合金。通过高压氢气中热处理, 使其粉化。DSC 研究结果表明加入少量 Ce 使 Ni-P 非晶态合金晶化温度提高 160 °C。用高压反应釜考察了氧化温度和氢还原温度对 Ni-Ce-P 非晶态合金苯乙烯液相加氢活性的影响, 并对 Ni-P 和 Ni-Ce-P 的加氢活性。活性测试的结果表明: 氧化、还原处理过程使 Ni-Ce-P 加氢活性显著增加, 最佳的预处理条件是 240 °C 氧化 1h, 300 °C 氢气还原 2h; Ni-Ce-P 加氢活性是 Ni-P 加氢活性的 3—4 倍。用 AES 和 XPS 研究了氧化、还原过程中, Ni-Ce-P 表面性质的变化。

非晶态合金是近年来各国正大力研究的新型催化材料<sup>[1]</sup>。近年来我们也研究了 Ni-P 非晶态合金的加氢活性<sup>[2]</sup>。研究的结果表明, Ni-P 非晶态合金作为实用催化材料尚需进一步提高比表面积和热稳定性。Yamashita 等研究了 Ni-La-P 非晶态合金的一氧化碳加氢活性, 发现 La 的加入可以提高 Ni-P 非晶态合金的热稳定性和一氧化碳加氢速率<sup>[3]</sup>。我们发现 Y 的加入也可以提高 Ni-P 非晶态合金的热稳定性和选择性加氢活性<sup>[4]</sup>。本文研究了  $\text{Ni}_{82.0}\text{Ce}_{0.31}\text{P}_{17.7}$  非晶态合金苯乙烯液相加氢活性, 重点考察氧化、还原预处理条件对其加氢活性的影响。利用 AES, XPS 研究了预处理过程中其表面状态的变化。

### 实 验

**仪器** X 射线衍射用 X 光衍射仪 (D-Max/IIA 型) 在 0—90° 之间扫描。差热分析用杜邦公司 9900 Computer/Analysis System。升温速率 10 °C/min。X 射线光电子能谱采用 PHI-510 化学分析光电子能谱。谱仪真空室压力为  $10^{-8}$  Pa, 所用的 X 射线源是  $\text{AlK}\alpha$ , 分析器通过能量为 35.75 eV。俄歇光电子能谱采用 PHI-610 扫描俄歇微探针。灵敏度是 K 225K (CPS), 信噪比大于 70:1, 经  $\text{V}_2\text{O}_5$  标定刻蚀速度为 30 nm/min。

**催化剂制备** 真空冶炼, 制成  $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$  母合金, 将 Ni-P 母合金砸碎, 加入 Ce, 真空多次冶炼, 制成 Ce 均匀分布的 Ni-Ce-P 母合金。采用真空单辊骤冷法制成 5 mm 宽、20  $\mu\text{m}$  厚的非晶态合金带。经 X 射线荧光分析和 ICP 分析, 非晶态合金组成是  $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$  和  $\text{Ni}_{82.0}\text{Ce}_{0.31}\text{P}_{17.7}$ 。将带状非晶态合金放置在高压容器内, 在 300 °C, 8 MPa 氢气中加热 Ni-Ce-P 20h, 在 250 °C, 8 MPa 氢气加热 Ni-P 20h, 使它们脆化, 经研磨成粉。将上述非晶态合金粉在

不同温度下氧化( $O_2$ : 80 mL/min) 1h, 尔后在一定温度下氢气( $H_2$ : 60 mL/min) 还原 2h, 得到 Ni-P、Ni-Ce-P 非晶态合金催化剂。分别在 400 和 550°C 氢气氛中加热 Ni-P 和 Ni-Ce-P 1h, 制得晶化后 Ni-P 和 Ni-Ce-P 非晶态合金。

**苯乙烯液相选择性加氢** 高压釜评价加氢精制催化剂的选择性加氢活性, 测试结果可以与连续反应装置的数据关联<sup>[5]</sup>。苯乙烯(30 v/v%)用环己烷(70 v/v%)稀释, 100 mL 反应釜内放置 2.5g 经预处理的非晶态合金催化剂和 50 mL 上述混合液。反应前, 反复三次向反应釜内放入 1MPa 的氢气, 尔后排空。充入 4 MPa 的氢气, 待反应器温度升至所需温度后, 开始搅拌(29 r/min), 反应 1h 后, 将反应器迅速放入冷水浴中, 使其温度降至室温, 取出反应混合物, 由气相色谱分析苯乙烯加氢为乙基苯的转化率。每次实验重复一次, 两次实验数据相差小于 2%。

## 结果与讨论

### Ni-Ce-P 非晶态合金的热稳定性

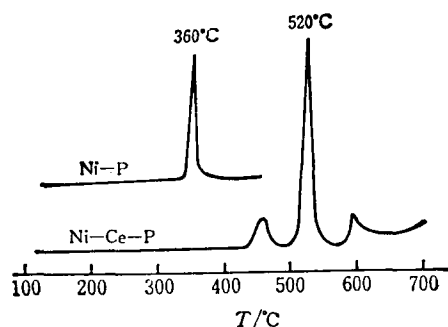


图1 Ni-Ce-P, Ni-P 的 DSC 图谱

图1是 Ni-P 和 Ni-Ce-P 非晶态合金 DSC 图谱。从图中看到 Ni-P 的晶化温度为 360°C, Ni-Ce-P 在 520°C 才开始晶化, 即加入少量 Ce 可以使 Ni-P 晶化温度提高 160°C。Ni-Ce-P 晶化过程中有 3 个放热峰, 分别对应三次结构的变化。Ni-Ce-P 非晶态合金在晶化过程中结构的变化将于另文详细讨论。X 射线衍射仪研究了氢气中热处理和预处理过程中结构的变化, 证明在 300°C, 8MPa 氢气中加热 Ni-Ce-P 20h 和在 250°C, 8MPa 氢气中加热 Ni-P 20h, 得到的非晶态合金粉仍保持良好的非晶结构; 氧化和还原预处理过程对非晶态合金体相结构无影响(图2所示)。Ni-Ce-P 非晶态合金晶化后, 体相无定形结构被破坏, 产生 Ni 和  $Ni_3P$  相(图2g)。

### 预处理条件对加氢活性的影响

预处理条件是影响 Ni-P 非晶态合金加氢活性的关键<sup>[2,6]</sup>, 依次进行氧化、还原处理后, Ni-P 才表现出高的活性和选择性。因此需考察氧化温度、氢还原温度对 Ni-Ce-P 苯乙烯加氢活性的影响。分别在 130, 240, 300 和 350°C 氧化 Ni-Ce-P 1h, 固定氢还原温度为 300°C, 还原时间 2h, 活性测试结果如表1所示。从表1数据看出, 氧化处理的温度对其加氢活性有影响, 在 240°C 氧化处理, Ni-Ce-P 加氢活性明显高于其它氧化处理温度。在研究了氧化处理温度对其加氢活性的影响后, 又研究了氢还原温度的影响。所以固定氧化温度为 240°C, 氧化时间为 1h, 改变氢还原温度进行了试验。活性测试结果如表2所示。从表2数据看到, 氧化处理

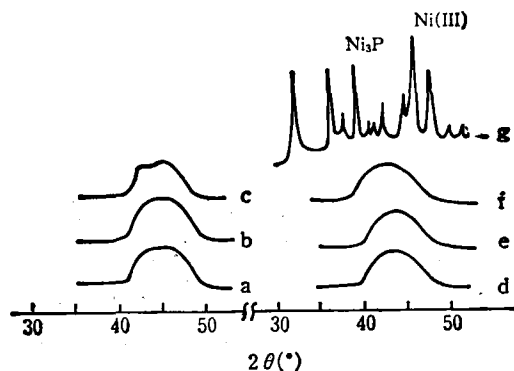


图2 Ni-P, Ni-Ce-P 的 XRD 图谱

a: 带状 Ni-P; b: 粉状 Ni-P; c: Ni-P 粉经 240°C 氧化 1h, 300°C 还原 2h; d: 带状 Ni-Ce-P;  
e: 粉状 Ni-Ce-P; f: Ni-Ce-P 粉 240°C 氧化 1h, 300°C 还原 2h; g: 晶化后 Ni-Ce-P

表1 氧化温度对 Ni-Ce-P 加氢活性的影响\*

氧化温度 (°C)	转 化 率 (%)			
	加氢温度 100°C	加氢温度 120°C	加氢温度 140°C	加氢温度 160°C
130	1.8	6.5	10.8	45.5
240	4.2	9.3	22.8	49.8
300	2.7	7.5	12.1	36.5
350	0	2.5	11.8	40.0

\* 氧化后, 300°C 还原 2h.

表2 氢还原温度对 Ni-Ce-P 加氢活性的影响\*

还原温度 (°C)	转 化 率 (%)			
	加氢温度 100°C	加氢温度 120°C	加氢温度 140°C	加氢温度 160°C
未经还原	0	2.1	6.5	12.8
100	0	2.8	6.5	13.1
200	0	3.2	8.6	12.3
250	1.1	3.5	8.5	18.1
300	4.2	9.3	22.8	49.8

\* 240°C 氧化 1h 后氢气还原 2h.

后, 不经过还原处理, 加氢活性很低, 经过 100, 200 和 250°C 还原处理后, 其加氢活性有所上升, 但增加幅度不大. 经过 300°C 还原后, 加氢活性比其它还原温度处理显著增加. 从不同氢还原温度下 Ni-Ce-P 加氢活性数据分析, 氧化处理后, Ni-Ce-P 表面形成的氧化态镍加氢活性很低, 即使在 100, 200 和 250°C 还原处理后, 加氢活性有所上升但不明显, 可能在 250°C 以下还原处理并未使表面氧化态镍充分还原, 而 300°C 还原处理后, 表面氧化态镍大部分被还原, 使加氢活性显著增加.

表3 对比了经 240°C 氧化 1h, 300°C 还原 2h 后, 晶化前后 Ni-P 和 Ni-Ce-P 加氢活性. 对比 Ni-Ce-P 和 Ni-P 加氢活性数据表明: 在相同预处理条件和反应条件下, Ni-Ce-P 加氢活

表3 Ni-P 和 Ni-Ce-P 加氢活性

	转 化 率 (%)			
	加氢温度 100°C	加氢温度 120°C	加氢温度 140°C	加氢温度 160°C
非晶态 Ni-Ce-P	4.2	9.3	22.8	49.8
晶化后 Ni-Ce-P	—	—	—	15.0
非晶态 Ni-P	—	2.2	9.5	14.2
晶化后 Ni-P	—	—	—	2.8

性是 Ni-P 加氢活性的 3—4 倍。晶化后 Ni-Ce-P 和 Ni-P 加氢活性都显著下降。

#### 预处理过程中 Ni-Ce-P 表面性质的变化

不同的预处理条件, Ni-Ce-P 加氢活性不同, 表明在预处理过程中, 其表面活性中心的数量和性质发生了变化。表 4 是用 AES 测得不同预处理条件下表面 Ni 和 P 的相对组成。未经预处理过程, Ni-P 和 Ni-Ce-P 表面 Ni 和 P 的相对组成与体相接近。只经过氧化处理, Ni-Ce-P 表面 Ni 的相对组成略低于体相组成, 而 P 的相对组成略高于体相组成, 说明氧化处理使 P 的表面浓度增加。经过氧化、还原处理后, Ni-P 和 Ni-Ce-P 表面 Ni 相对 P 的含量显著增加, 分别达到 94 at% 和 95 at%。

表4 不同预处理条件下 Ni-Ce-P 和 Ni-P 表面 Ni 和 P 相对组成

处 理 条 件	表面相对组成 (at%)	
	Ni	P
Ni-P: 未经处理	83.5	16.5
Ni-P: 240°C 氧化 1h, 300°C 还原 2h	94	6
Ni-Ce-P: 未经处理	85	15
Ni-Ce-P: 240°C 氧化 1h	80	20
Ni-Ce-P: 240°C 氧化 1h, 300°C 还原 2h	95	5

图 3 是 Ni-Ce-P 经 240°C 氧化 1h, 300°C 还原 2h 后, AES 测得 Ni 和 P 的深度分布。从图 3 中看到, 预处理过程使 Ni-Ce-P 表层原子组成发生了变化, Ni 的表面组成高于体相组成, 而 P 的表面组成低于体相组成, 在  $Ar^{+}$  浅射过程中, Ni 的表面浓度有所下降, P 的表面浓度有所上升。经过 6 秒左右的氩刻后, 其组成趋于稳定, 并接近体相组成。经  $V_2O_5$  标定 AES 刻蚀速度, 每分钟大约 30 nm, 虽然 Ni-Ce-P 与  $V_2O_5$  性质有较大差异, 但仍可以粗略估计, 氧化、还原处理过程使表层几个 nm 深度范围内原子组成发生了变化。结合 AES 测表面组成的数据, 我们认为, Ni 向表面迁移是通过 Ni 被氧化, 尔后氧化态镍被还原这个过程来实现的。

XPS 研究不同预处理条件下 Ni-Ce-P 表面 Ni, P 和 Ce 的状态 (如图 4 所示), 结果表明: 未经预处理, 表面 Ni ( $Ni\ 2p_{3/2}$ : 852.5 eV)、P ( $P\ 2p$ : 129.6 eV) 和 Ce ( $Ce\ 3d_{5/2}$ : 884.8 eV) 与纯 Ni ( $Ni\ 2p_{3/2}$ : 852.2 eV)、纯 P ( $P\ 2p$ : 130.4 eV) 和 Ce ( $Ce\ 3d_{5/2}$ : 883.7 eV) 相近的状态<sup>[7,8]</sup>。经 240°C 氧化处理后, 表面 Ni, P 和 Ce 被部分氧化, 而且 Ni-Ce-P 表面  $CeO_2$  与纯  $CeO_2$  有 5 eV 的化学位移, 认为在氧化过程中, Ce 与 Ni 和 P 之间发生了相互作用。300°C 氢气还原后, Ni ( $Ni\ 2p_{3/2}$ : 853.1, 857.5 eV) 和 P ( $P\ 2p$ : 129.3, 133.5 eV) 都被部分还原, 其表面仍存在氧化态 Ni 和氧化态 P, 并且 Ni-Ce-P 表面 Ni 和 P 与纯金属 Ni 和纯元素 P 相比, 分别有 0.9 和

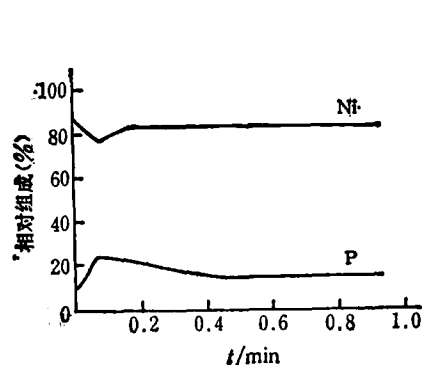


图3 氧化还原后 Ni-Ce-P 中 Ni 和 P 的深度分析

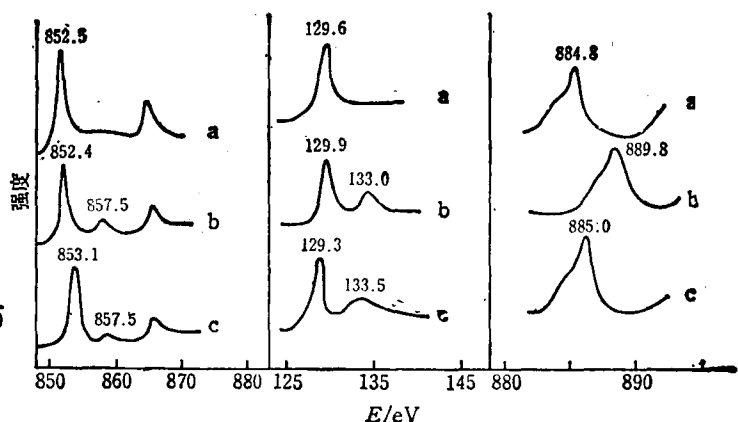


图4 不同预处理条件下 Ni-Ce-P 的 Ni 2p, P 2p 和 Ce 3d XPS 图谱

a: 未经处理; b: 240°C 氧化 1h; c: 240°C 氧化 1h; 300°C 还原 2h.

1.1eV 的化学位移, 认为 Ni 处于缺电子状态, P 处于富电子状态.

预处理条件对 Ni-Ce-P 加氢活性影响的研究结果表明: 氧化温度和还原温度与 Ni-Ce-P 加氢活性有关. 过低或过高的氧化温度处理 Ni-Ce-P, 其加氢活性较低, 240°C 氧化处理, 其加氢活性有所上升. 低于 300°C 氢还原处理, 加氢活性很低, 300°C 还原后, 加氢活性较高. 结合 AES 和 XPS 研究结果, 认为通过氧化、还原处理过程, Ni 向表面迁移, 同时 Ni 与 P 和 Ce 之间产生相互作用. 氧化处理温度过低, Ni 原子被氧化的数量少, 经过还原后, Ni 与 P 和 Ce 之间的相互作用不明显, 因此加氢活性低; 氧化处理温度过高, Ni 原子被氧化的数量和 Ni-Ce-P 表层氧化的深度增加, 难以还原. 由于氧化态 Ni 的加氢活性很低, 导致 Ni-Ce-P 加氢活性也下降. 氧化处理后, 在 100, 200 和 250°C 氢还原处理, 并未使表面氧化态 Ni 充分还原, 在 300°C 还原处理, 表面氧化态 Ni 大部分被还原, 因此加氢活性显著增加. Ni-Ce-P 非晶态合金晶化后, 产生了 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P 相, 表面 Ni 原子数目下降, 由此导致加氢活性也下降.

### 参 考 文 献

- [1] Molnar, A.; Smith, G. V.; Mihaly, B.; *Advance in Catal.* **1989**, *36*, 329.
- [2] 宗保宁, 闵恩泽, 董树忠, 邓景发, *化学学报*, **1989**, *47*, 1052.
- [3] Yamashita, H.; Yoshikawa, M.; Funabiki, T.; Yoshida, S.; *J. Catal.* **1986**, *99*, 375.
- [4] 宗保宁, 闵恩泽, 邓景发, *石油学报*, **1991**, *7* (2), 86.
- [5] 刘佩环, 柴香暖, 张淑芳, *石油化工*, **1986**, *15*, 460.
- [6] Yokoyama, A.; Komiyama, H.; Inoue, H.; Masumoto, T.; Kimura, H. M.; *J. Catal.* **1981**, *68*, 355.
- [7] Okamoto, Y.; Nitta, Y.; Imanaka, T.; Teranishi, S.; *J. Chem. Soc., Faraday. Trans. I*, **1979**, *75*, 2027.
- [8] Eagner, C. D.; *"Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy"*, Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, Minnesota **1979**.

## Effect of Pretreatment Condition on Hydrogenation Activity of Amorphous Ni-Ce-P Alloy

Zong, Bao-Ning\* Min, En-Ze

(China Petro-Chemical Corporation, Research Institute of Petroleum Processing, Beijing, 100083)

Zhu, Yong-Shan

(Department of Material, North East Engineering College, Shengyang, 110006)

### Abstract

Amorphous  $\text{Ni}_{82.0}\text{Ce}_{0.81}\text{P}_{17.7}$  and  $\text{Ni}_{82}\text{P}_{18}$  alloys in the form of ca. 5 mm wide and 10–20  $\mu\text{m}$  thick ribbon were prepared by vacuum rapid quenching method. DSC results indicated that amorphous Ni-P alloy start to crystallized at 360°C. With the addition a small amount of Ce to Ni-P amorphous alloy, its crystallizing temperature increased to 520°C. Liquid-phase hydrogenation of styrene was selected as probe reaction to study the effect of pretreatment condition on the catalytic activities of the amorphous alloy. Their hydrogenation activities increased after pretreated with  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$ , and the best pretreatment condition was to oxidize the amorphous alloy at 240°C for 1h, and then to reduce at 300°C for 2h. Catalytic activity of Ni-Ce-P amorphous alloy was found to be 3–4 times active as Ni-P amorphous alloy, and catalytic activities of both Ni-P and Ni-Ce-P decreased after crystallization. AES and XPS results showed that the pretreatment with  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  not only increased the concentration of Ni, but also changed the electronic state of Ni on the Ni-Ce-P surface.