

前驱物对 NiO/SiO₂ 气凝胶催化剂性能的影响

赵永祥^{a, b} 武志刚^b 许临萍^b 张临卿^b 刘滇生^b 徐贤伦^{*, a}

(^a中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

(^b山西大学化学系 太原 030006)

摘要 分别用硝酸镍、醋酸镍和氯化镍为活性组分前驱物,正硅酸乙酯为硅源,采用溶胶凝胶超临界流体干燥法制备了 N-SiO₂, Ac-SiO₂ 和 C-SiO₂ 催化剂.经 TEM,TPR,XRD,IR 等物性结构表征及催化加氢活性评价结果表明:前驱物对由溶胶凝胶法制备催化剂中氧化镍的分散性,晶粒大小及与载体的相互作用都有明显的影响,N-SiO₂ 催化剂有 Ni—O—Si 键形成,NiO 呈簇团结构,粒径最小,分散性最好,但加氢活性最低;Ac-SiO₂ 和 C-SiO₂ 催化剂中氧化镍呈微晶态,与载体相互作用较弱.在三种催化剂中,NiO 与载体相互作用强弱顺序为:N-SiO₂ > Ac-SiO₂ > C-SiO₂,但加氢活性大小顺序相反为:C-SiO₂ > Ac-SiO₂ > N-SiO₂;C-SiO₂ 催化剂加氢活性和丁二酸酐的选择性均在 99% 以上.

关键词 前驱物, NiO/SiO₂, 气凝胶催化剂, 催化加氢

Effect of Nickel Precursors on the Catalytic Performance of NiO/SiO₂

ZHAO, Yong-Xiang^{a, b} WU, Zhi-Gang^b XU, Lin-Ping^b
ZHANG, Lin-Qing^b LIU, Dian-Sheng^b XU, Xian-Lun^{*, a}

(^a State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(^b Department of Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006)

Abstract The silica-supported nickel catalysts with different precursors of NiCl₂, Ni(CH₃COO)₂ and Ni(NO₃)₂ were prepared by sol-gel-SCFD method (hereafter referred to as C-SiO₂, Ac-SiO₂ and N-SiO₂). The physical properties and the structures of catalysts were characterized by TEM, XRD, TPR and IR; the activities of catalytic hydrogenation of maleic anhydride (MA) to succinic anhydride (SA) were examined in liquid phase catalytic hydrogenation process. The results show that the interaction between NiO and SiO₂, the forms and particle sizes of NiO, and the activities in the catalytic hydrogenation of MA to SA were affected by the precursors used. Compared with Ac-SiO₂ and C-SiO₂, the N-SiO₂ with Ni—O—Si bonds had the smallest NiO clusters and the best dispersion but the lowest hydrogenation activity; however, NiO in Ac-SiO₂ and C-SiO₂ existed as crystallites, the interaction between NiO and SiO₂ decreased in the order of N-SiO₂ > Ac-SiO₂ > C-SiO₂, and the hydrogenation activity increased in the order of C-SiO₂ > Ac-SiO₂ > N-SiO₂. In the case of C-SiO₂, both the hydrogenation activity and selectivity of MA to SA were more than 99%.

Key words precursor, NiO/SiO₂, aerogel catalysts, catalytic hydrogenation

溶胶凝胶法是近些年来研究较多的制备氧化物载体和负载型催化剂的方法^[1]. 它是以无机盐或金属醇盐为原料在均相溶液中进行水解缩聚反应,溶

胶逐渐形成凝胶,经老化、干燥、焙烧得到需要的催化剂. 该方法的突出优点是化学组分均匀混合,活性组分高度分散于载体上,因而具有特殊的结构和催

* E-mail: xlxu@ns.lzb.ac.cn

Received July 13, 2001; revised October 22, 2001; accepted December 22, 2001.

山西省自然科学基金(No. 20011008)资助项目.

化性能^[2~5]. 本文是研究活性组分前驱物种类对催化性能的影响,选择了硝酸镍、醋酸镍和氯化镍作为镍源,正硅酸乙酯为硅源制备了 NiO-SiO₂ 加氢催化剂,研究活性组分与载体的相互作用,微晶颗粒尺寸大小,存在形态等物化性质和结构特征,并与顺酐选择加氢活性关联. 通常工业上采用雷尼镍催化剂^[6~7]进行顺酐加氢制备丁二酸酐,由于选择性较差,造成产物分离困难,加上催化剂还原操作繁琐,因此研究高性能催化剂具有重要的理论和实际意义.

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

取硝酸镍、氯化镍或醋酸镍的水溶液,与正硅酸乙酯乙醇溶液混合,并加入适量水和醋酸. 经超临界干燥,得 N-SiO₂, C-SiO₂ 和 Ac-SiO₂ 气凝胶催化剂. 以上催化剂经 ICP 检测 Ni 含量为 13%. 催化剂在使用前于 400 ℃ 焙烧,并在氢气中 400 ℃ 还原 3 h,进行活性评价. 为进行比较,取正硅酸乙酯乙醇溶液,加入适量醋酸和水,于高压釜中进行超临界干燥制备了 SiO₂ 气凝胶载体.

1.2 催化剂的物性结构表征

日本日立 H-600 型透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的形貌及粒径大小. PHILIPS X 射线衍射仪分析物相. PERKIN-ELMER 公司生产的 Atomic Absorption Spectrophotometric 3030 型原子吸收仪进行元素含量分析. TPR 分析在自制设备上,催化剂用量 0.03 g, 5% H₂-N₂ 混合气,气体流量 30 mL/min,升温速度 10 ℃/min. 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 采用岛津 8300 傅立叶变换红外光谱仪,分辨率为 4 cm⁻¹, KBr 稀释压片.

1.3 催化剂的加氢活性评价

顺酐加氢活性评价在 100 mL 高压釜中进行. 产物分析方法:采用毛细管色谱法,固定液 SE-52,柱温 60 ℃,归一化法定量.

2 结果和讨论

2.1 催化剂的织构和结构

由图 1 可看到, C-SiO₂ 和 Ac-SiO₂ 催化剂都不同于 SiO₂ 气凝胶,可明显看出纳米级的镍氧化物粒子析出,由图 2 可见,两个催化剂都有尖锐清晰的 NiO 衍射峰,说明二价镍以微晶态存在; N-SiO₂ 催化剂的

TEM 图与 SiO₂ 气凝胶中一样,看不到氧化镍的粒子;在 XRD 图中也没有 NiO 衍射峰,说明 NiO 高度分散于载体,粒子相消失. 综合 XRD 和 TEM 分析可以看出前驱物的种类影响 NiO 在催化剂表面的分散性,也影响其单层分散量,镍含量相同、比表面积近似的情况下 (见表 1),硝酸镍制备催化剂的单层分散量高.

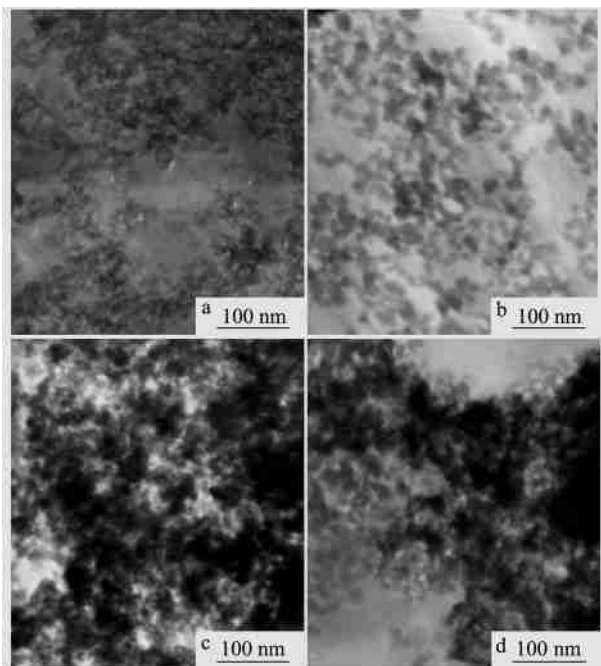


图 1 溶胶凝胶法制备的催化剂的 TEM

Figure 1 TEM images of catalysts by sol-gel method

a—SiO₂; b—N-SiO₂; c—C-SiO₂; d—Ac-SiO₂

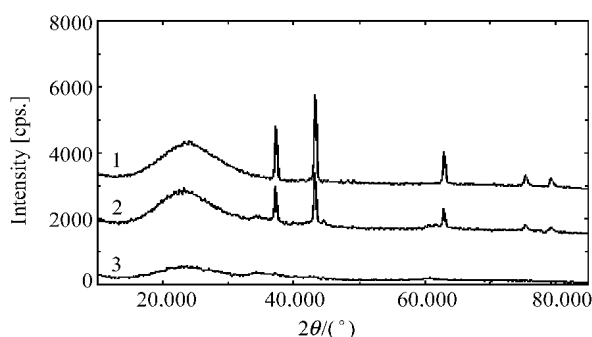


图 2 溶胶-凝胶法催化剂的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of catalysts by sol-gel method

1—C-SiO₂; 2—Ac-SiO₂; 3—N-SiO₂

由表 1 的织构参数中看出,虽然三种前驱物催化剂比表面积略有差别,但都具有大的比表面积;并且由于镍的引入,它们比表面积都明显低于载体 SiO₂. 图 3 是三种催化剂的吸脱附曲线. 可以看出,吸附等温线按 BDDT 分类皆属 IV 型,表现为具有完

好发达中孔的特征,其吸脱附回线按 de Boer 分类皆属于 A 类,表明孔结构为两端开放的管状毛细孔.活性组分前驱物对孔结构没有明显的影响.

表 1 催化剂的织构参数

Table 1 Textual parameters of samples

Sample	BET/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V _{pn} / ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
N-SiO ₂	811.9	3.43
C-SiO ₂	719.3	1.7
Ac-SiO ₂	715.8	2.60
SiO ₂	1067	2.89

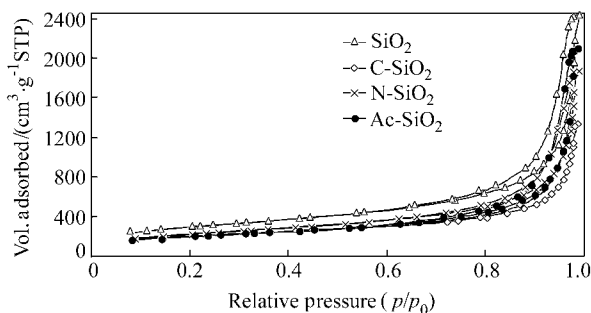


图 3 催化剂的 N₂ 吸附/脱附等温线

Figure 3 N₂ adsorption/desorption isotherms

2.2 催化剂的 IR 分析

为了解活性组分与载体的相互作用,对三个催化剂进行了 IR 分析,结果如图 4 所示.在 N-SiO₂ 催化剂的 IR 谱图中可明显看到 962 cm^{-1} 的吸收峰消失,出现了 972.1 cm^{-1} 的吸收峰,归属为 Ni—O—Si 键,表示 Si—O—Si 键断裂形成 Ni—O—Si 键;而 C-SiO₂ 催化剂的 IR 谱图与载体 SiO₂ 基本相同,说明氯化镍的加入没有引起 Si—O—Si 键的断裂;在 Ac-SiO₂ 催化剂的 IR 谱图看到 Si—O—Si 键的吸收峰由 962.4 cm^{-1} 移到 966.3 cm^{-1} ,说明 Ni—O—Si 键并未形成,只是醋酸镍的引入使 Si—O—Si 键的化学环境发生了变化.

2.3 催化剂的 TPR 分析

由图 5 可看出三个催化剂的 TPR 图有差别,说明三种催化剂 NiO 物种形式不同. C-SiO₂ 和 Ac-SiO₂ 都有两个耗氢峰,低温区峰温分别为 385°C 和 402°C ,两者的低温区峰是尖锐的主耗氢峰,与体相 NiO 峰相似,在 XRD 和 TEM 分析中已经知道该两个催化剂上镍氧化物呈微晶态,从 TPR 低温峰角度来看它们的化学环境略有差别, NiO 与 SiO₂ 相互作用不同,应是不同形态的氧化镍;两个催化剂的高温区峰

温分别是 495°C 和 580°C ,是不对称的平坦峰, Ac-SiO₂ 的面积比 C-SiO₂ 大得多,峰顶温度也高近 100°C .

在 C-SiO₂ 催化剂中高温区峰面积很小,仅为总面积的 5%,可以忽略.由前面 IR 分析已知 Ac-SiO₂ 催化剂虽然没有形成 Ni—O—Si 键,但其化学环境发生变化, NiO 与 SiO₂ 相互作用比 C-SiO₂ 要强,难以还原. N-SiO₂ 的 TPR 峰与上述两个催化剂差别较大,它没有低温主耗氢峰,起始吸氢温度是 410°C , 690°C 还未还原完全,还原谱峰明显向高温区移动,这是因为在溶胶凝胶过程中,二价镍与正硅酸乙酯形成 Ni—O—Si 键,焙烧后的氧化镍簇团在载体内部,更难以还原.综合 TEM, TPR, XRD 和 IR 分析可以得出:前驱物影响催化剂体系中氧化镍的分散性及其与载体的相互作用,相互作用大小顺序为 N-SiO₂ > Ac-SiO₂ > C-SiO₂.

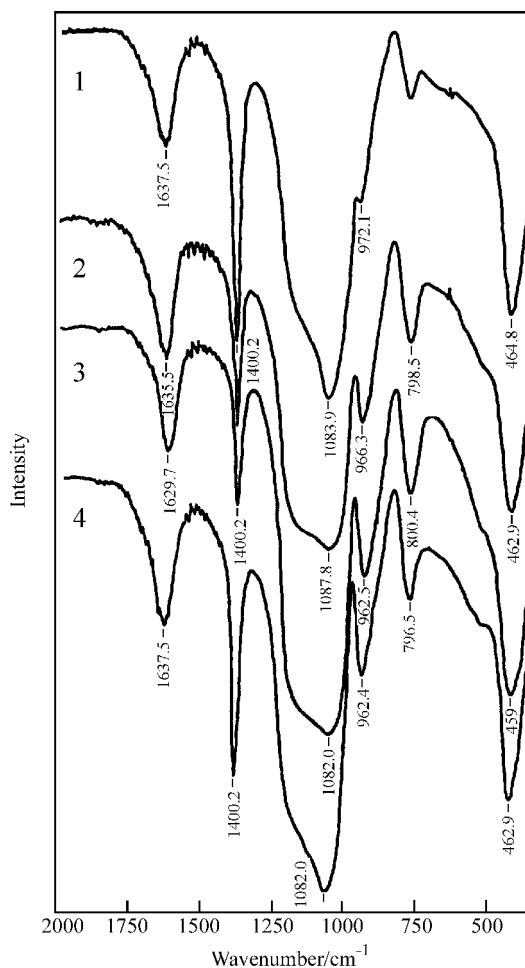


图 4 催化剂的 FT-IR 谱图

Figure 4 FT-IR spectra of catalysts

1—N-SiO₂; 2—Ac-SiO₂; 3—C-SiO₂; 4—SiO₂

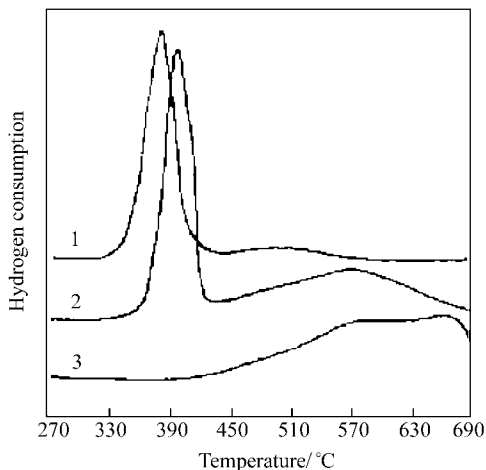


图5 溶胶-凝胶法催化剂的TPR

Figure 5 TPR spectra of catalysts by sol-gel method
1—C-SiO₂; 2—Ac-SiO₂; 3—N-SiO₂

2.4 催化剂的加氢活性

由表2的数据可知,在溶胶凝胶法制备催化剂时,前驱物种类对溶胶凝胶法制备催化剂的活性有较大影响,在同样评价条件下按顺酐转化率大小顺序可排列为:C-SiO₂ > Ac-SiO₂ > N-SiO₂;与相互作用大小顺序恰好相反;对选择性影响很小.由表2的数据还看出三种催化剂的活性都随压力和温度的变化而改变,其中C-SiO₂催化剂随工艺条件的变化活性改变较小,在150 ,2.0 MPa 压力,顺酐的转化率和丁二酸酐的选择性都在99 %以上,显然以氯化镍为前驱物制备的催化剂是优良的顺酐选择加氢制丁二酸酐催化剂.结合前面的TEM,XRD,IR,TPR等分析,作者认为三种催化剂活性的差别是由于不同前驱物采用溶胶凝胶法制备的催化剂中NiO与SiO₂相互作用不同,相互作用强的N-SiO₂催化剂,虽然

粒径小高度分散但难还原,活性最低;相互作用较弱的Ac-SiO₂和C-SiO₂催化剂中的微晶氧化镍易于还原,相互作用最弱的C-SiO₂催化剂,氧化镍更易于还原,还原态的零价镍是加氢活性中心,活性中心数多,活性高.

3 结论

(1) 分别以氯化镍、硝酸镍和醋酸镍为原料采用溶胶凝胶法制备的NiO/ SiO₂催化剂都具有高比表面积和高分散的小粒径NiO,硝酸镍经溶胶凝胶法制备的催化剂NiO呈簇团结构,粒径最小;氯化镍和醋酸镍制备的催化剂中NiO呈微晶态.

(2) 前驱物种类影响活性组分和载体的相互作用,按大小顺序排列为硝酸镍>醋酸镍>氯化镍.

(3) 不同前驱物制备的催化剂对顺酐加氢活性不同,氯化镍为原料制备催化剂活性最高.

References

1 Pajonk, G. M. *Catal. Today* **1997**, 35, 319.
2 Tohji, K.; Udagawa, Y.; Tanabe, S.; Ueno, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 612.
3 Zhang, H.-Y.; Xiong, G.-X.; Sheng, S.-S. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1999**, 15, 735 (in Chinese).
(张玉红,熊国兴,盛世善,物理化学学报, **1999**, 15, 735.)
4 Zhu, Y.-Q.; Lin, X.-P.; Ma, Y.-F.; Wang, Z.-H.; Zheng, Y. *J. Mol. Catal.* **1998**, 12, 417 (in Chinese).
(朱毅青,林西平,马延凤,王占华,郑义,分子催化, **1998**, 12, 417.)
5 Zhu, Y.-Q.; Lin, X.-P.; Wang, Z.-H.; Lai, L.-F. *Chin. J. Mol. Catal.* **2000**, 14, 184 (in Chinese).
(朱毅青,林西平,王占华,赖梨芳,分子催化, **2000**, 14, 184.)
6 Ma, X.-Q. *CN 1 078 716A*, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, 121, 8586q].
(马兴全,中国专利,1 078 716A, **1994** [*Chem. Abstr.* **1994**, 121, 8586q].)
7 Jentsch, J. D.; Martin, J.; Zirnigbl, E. *EP 691 335A1*, **1996** [*Chem. Abstr.* **1996**, 124, 260815v].

表2 催化剂的加氢活性

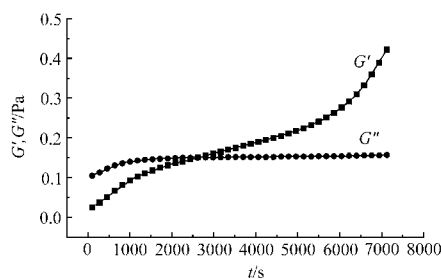
Table 2 Activation of Catalyst for Hydrogenation

Sample	Condition		Conversion of MA/ %	Selectivity of SA/ %
N-SiO ₂	180	, 3.0 MPa, 3 h	10.8	99.4
N-SiO ₂	50	, 2.0 MPa, 3 h	3.13	99.6
Ac-SiO ₂	180	, 3.0 MPa, 3 h	89.78	99.65
Ac-SiO ₂	150	, 2.0 MPa, 3 h	17.73	99.92
C-SiO ₂	180	, 3.0 MPa, 3 h	99.99	99.93
C-SiO ₂	150	, 2.0 MPa, 3 h	99.65	99.92

Rheological Study of the Crosslinking Reaction between Polyacrylamide and Cr (). Effect of Concentration

DUAN, Hong-Dong; HOU, Warr Guo; SUN, De-Jun; LIU, Shang-Ying; WANG, Lu-Shan; LI, Bo-Geng

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 580

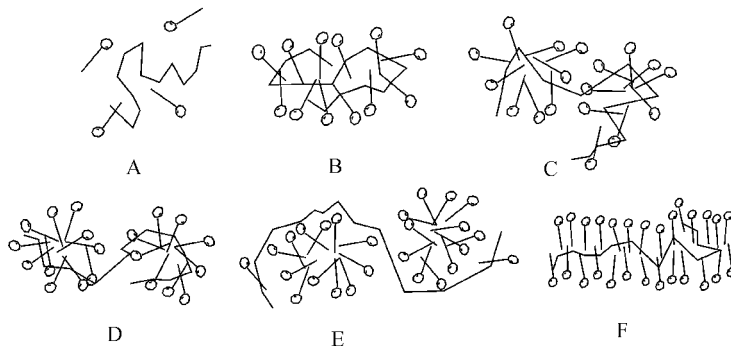


G' value of HPAM/Cr () crosslinking system increased and exceeded G'' value and the gelling solution exhibits more solid or elastic properties. The kinetics of the gelation was determined from measuring time dependence of G' .

A Dynamic Simulation on the Interaction between Polymer and Surfactant in Aqueous Solution

YUAN, Shi-Ling; XU, Gui-Ying; CAI, Zheng-Ting

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 585

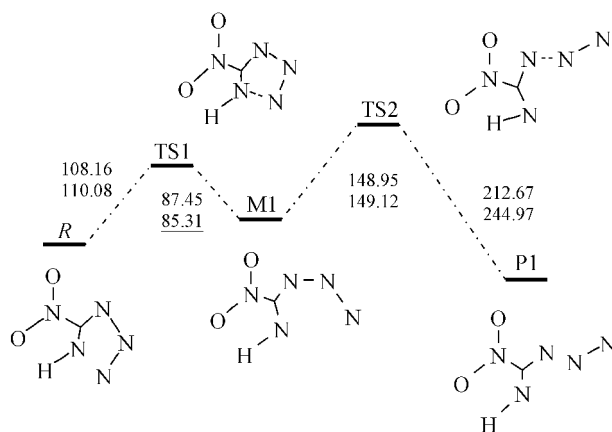


The interaction between polymer and ionic surfactants has been studied in aqueous solution using dissipative particle dynamics (DPD) simulation. With increasing the concentration of surfactant, the polymer may have different configurations including free spread, elongated rod, a necklace of micelle pearls, extending in the hexagonal and lamellar phases.

The Mechanisms of Thermal Decomposition of 5-Nitro-1-hydrogen-tetrazole: A Density Function Theory Study

WANG, Jing; GU, Jiar-De; TIAN, An-Min

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 590

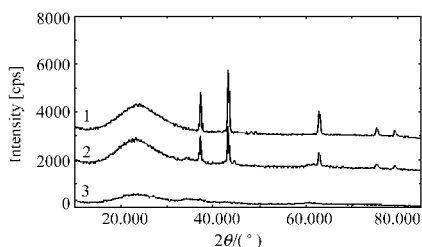


Three possible reaction channels were reported, including two channels dealing with direct ring-rupture and one channel leading by proton transfer.

Effect of Nickel Precursors on the Catalytic Performance of NiO/SiO₂

ZHAO, Yong-Xiang; WU, Zhi-Gang; XU, Lir-Ping; ZHANG, Lir-Qing; LIU, Diar-Sheng; XU, Xian-Lun

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 596



The interaction between NiO and SiO₂, the forms and particle sizes of NiO, as well as the activities in the catalytic hydrogenation of MA to SA were affected by the precursors used.