溶胶 - 凝胶法制备 Ni-SiO₂ 催化剂的表征与性能刘迎新^{1,3} 未作君² 陈吉祥³ 张继炎³ 李新学¹ 魏雄辉¹⁽¹⁾ 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, ⁽²⁾ 北京大学环境学院环境工程系, 北京 100871;⁽³⁾ 天津大学化工学院催化科学与工程系, 天津 300072)

摘要 以正硅酸乙酯和硝酸镍为原料, 采用溶胶 - 凝胶法, 将硝酸镍分别溶于水和乙醇制得凝胶, 分别经超临界干燥和常规干燥制备了一系列 Ni-SiO₂ 气凝胶和干凝胶催化剂, 运用 BET、XRD、TPR、IR、H₂-TPD 和活性评价等方法对催化剂的物理化学性质和催化间二硝基苯加氢性能进行研究。结果表明, Ni-SiO₂ 气凝胶催化剂均具有较高的比表面积, 但由于金属镍烧结导致活性比表面积较小, 加氢性能较差; 以乙醇为溶剂制备的干凝胶催化剂的镍物种分散度较高, 但镍与载体之间的相互作用过强, 致使催化剂的还原度降低, 活性组分利用率下降; 以水为溶剂制备的干凝胶催化剂具有较高的活性比表面积, 表现出很高的催化活性和选择性。

关键词: 溶胶 - 凝胶法, 超临界干燥, 镍催化剂, 间二硝基苯, 加氢, 间苯二胺

中图分类号: O643

SiO₂ 负载的镍基催化剂具有价廉及活性高等优点, 广泛应用于催化加氢反应。此种催化剂制备的传统方法主要有浸渍法、离子交换法、沉积沉淀法等^[1-3]。溶胶 - 凝胶法是 20 世纪 90 年代发展起来的又一种制备方法, 因其具有添加组分混合均匀、不受化学计量组成的影响、金属粒子的微观结构容易控制、比表面积和孔隙率高、活性组分分散度高、催化剂的热稳定性好等优点, 引起了众多学者的浓厚兴趣^[4-10]。如 Zhao 等人^[9-10]分别采用溶胶 - 凝胶法和浸渍法制得 Ni-SiO₂ 催化剂, 研究了制备方法对催化剂结构和 Ni 物种存在形态的影响。Ennas 等人^[6]将硝酸镍分别溶于水和乙醇中制得凝胶, 经常规干燥制备了一系列不同镍含量的 Ni-SiO₂ 样品, 研究了制备条件对镍粒子在 SiO₂ 上的分散度的影响。

间苯二胺是一种重要的有机化工原料, 目前用间二硝基苯催化加氢法合成间苯二胺是一条有发展前景的工艺路线。迄今为止, 关于溶胶 - 凝胶技术以及溶胶 - 凝胶超临界干燥技术制备 SiO₂ 负载镍基催化剂在间二硝基苯加氢还原中的应用报道甚少。本文以正硅酸乙酯和硝酸镍为原料, 分别以乙醇和水作溶剂, 采用溶胶 - 凝胶法制得凝胶, 将得到的凝胶分别经常规干燥和超临界干燥制备了 Ni-SiO₂ 干凝胶和气凝胶催化剂, 采用 BET、XRD、

TPR、IR、H₂-TPD 等技术对催化剂的物理化学性质进行研究, 并考察了各催化剂在间二硝基苯加氢中的反应活性和间苯二胺的选择性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

本实验所用试剂均为分析纯。

方法一: 按正硅酸乙酯: 无水乙醇: 水 = 1: 4: 10 (摩尔比), 将 37.3 mL 正硅酸乙酯和 12.33 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 分别溶于 38.9 mL 无水乙醇和 30.0 mL 水中, 搅拌的同时将硝酸镍水溶液缓慢滴加到正硅酸乙酯的乙醇溶液中, 并滴加几滴 0.1 mol · L⁻¹ 稀硝酸使溶液 pH = 4。待硝酸镍溶液滴加完毕, 将混合溶液在室温下搅拌 1 h, 此时溶液呈绿色透明, 室温放置 2 d, 使其凝结成绿色凝胶, 再于 333 K 水浴中老化 1 d。将得到的凝胶采用以下两种方法进行干燥, 分别制备干凝胶和气凝胶。(a) 常规干燥: 将凝胶置于干燥箱内, 空气气氛中 383 K 下干燥 12 h, 得硬度很高的绿色块状干凝胶, 记为 CN-I; (b) 超临界干燥: 将凝胶放入高压釜内, 加入适量无水乙醇进行超临界干燥, 制得体积蓬松、质地轻盈的浅灰色气凝胶, 记为 AN-I。

方法二: 按正硅酸乙酯: 无水乙醇: 水 = 1: 10: 4.5 (摩尔比), 将 37.3 mL 正硅酸乙酯溶于 48.6

mL 无水乙醇, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 48.6 mL 无水乙醇, 将它们混合后滴加几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硝酸, 搅拌, 缓慢加入 13.5 mL 去离子水. 将此混合溶液室温下搅拌 1 h 后放置 5 d, 使其凝结成绿色凝胶, 再于 333 K 水浴中老化 1 d. 将制得的凝胶分别经常规干燥和超临界干燥得到干凝胶和气凝胶, 记为 CN-II 和 AN-II.

上述干燥后的干凝胶和气凝胶在 773 K 下焙烧 4 h 后, 将干凝胶粉碎、过筛, 取 80 ~ 100 目颗粒备用; 将气凝胶先压片成型, 再粉碎、过筛, 获取 80 ~ 100 目颗粒. 加氢反应前将催化剂在 823 K 下用 H_2 还原 2 h 后, 在 N_2 气氛中降至室温并用 N_2 保护, 备用. 所有催化剂中镍含量均为 20% (w).

1.2 催化剂的表征

BET 比表面积采用 N_2 吸附法在美国 Quantachrom 公司 CHEM BET3000 型脉冲气相色谱化学吸附仪上测定. XRD 测定在日本理学 2038 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 82^\circ$, 扫描速率 $4(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$. TPR 实验在自建装置上进行. 石英管反应器内径 4 mm, 样品用量 100 mg, 还原气为 10% H_2 ~ 90% N_2 (体积分数) 混合气, 流量 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 热导池检测, 桥电流为 120 mA, 双笔记录仪同时记录温度与耗氢信号曲线. IR 光谱分析在日本日立 270-30 光栅型红外光谱仪上完成. H_2 -TPD 测试在与 TPR 实验相似的自建装置上进行. 200 mg 催化剂加入内径 4 mm 的石英管反应器中, 升温至 823 K, 通 H_2 还原 2 h 后降至室温, 在室温下吸附 H_2 30 min (H_2 流速 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), 用高纯 N_2 吹扫至热导池信号基线平稳后, 以高纯 N_2 为载气进行程序

升温脱附, 载气流速 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, 热导池检测, 桥电流 120 mA, 双笔记录仪同时记录温度和氢脱附信号.

1.3 催化剂的活性评价

将 2.72 g 间二硝基苯溶于 100 mL 无水乙醇后加入到 250 mL 高压釜中, 在 N_2 保护下加入还原后的催化剂 272 mg. 向釜中通 H_2 置换其空气 4 次, 然后通 H_2 至 2.6 MPa, 缓慢加热高压釜到 373 K, 开启搅拌器开始反应. 每隔 20 min 取样一次, 反应产物由上海分析仪器厂 102G 气相色谱仪分析, 10% OV-1 填充柱 (内径 3 mm, 柱长 2 m), 氢焰检测器, 柱温 493 K.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积和物相结构

表 1 为 4 种催化剂的总比表面积值. 可以看出, 4 种催化剂的比表面积均较大, 其中超临界干燥法制备的 AN-I 和 AN-II 的比表面积比常规干燥法制备的 CN-I 和 CN-II 高出很多. 这是由于在超临界流体干燥过程中, 超临界流体体系不存在气、液界面, 没有表面张力的作用, 也无毛细管压力, 使凝胶内孔道的收缩和塌陷现象得以控制, 基本保持了原凝胶的网络结构, 从而得到高比表面的超细粉体^[11]. 从表 1 还可以看到, 硝酸镍溶于不同溶剂 (水或乙醇) 制备的两种 Ni-SiO₂ 干凝胶及两种气凝胶之间的比表面积变化并不明显.

图 1 为 4 种催化剂的 XRD 谱图. 可以看出, 各催化剂均呈现 $2\theta = 22^\circ$ 处的 SiO₂ 弥散特征峰和 2θ 分别为 $37.2^\circ \sim 37.4^\circ$ 、 43.4° 和 $62.9^\circ \sim 63.0^\circ$ 处的 NiO 特征峰, 没有发现新物相存在. 从 NiO 晶相

表 1 催化剂的比表面积

Sample	Preparation method	$S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
CN-I ^a	Sol-gel and CD ^c	344.8
AN-I	Sol-gel and SCD ^d	448.9
CN-II ^b	Sol-gel and CD	348.2
AN-II	Sol-gel and SCD	456.9

a) I means that the catalysts are prepared by sol-gel method with nickel nitrate dissolved in water;
b) II means that the catalysts are prepared by sol-gel method with nickel nitrate dissolved in ethanol;
c) CD is the abbreviation of conventional drying in air at 383 K;
d) SCD is the abbreviation of supercritical drying.

图 1 不同催化剂样品的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of different catalyst samples
a) CN-I, b) AN-I, c) CN-II, d) AN-II

衍射峰的峰强度和半峰宽来看,将硝酸镍溶于水制备的两种催化剂 AN-I 和 CN-I 的 NiO 衍射峰形相似,其中经超临界干燥制备的 AN-I 衍射峰强度略低(其中 43.4° 处的 NiO 特征峰高度比 CN-I 低 0.3 cm),峰略宽.表明溶胶-凝胶法和超临界干燥技术相结合的方法有利于改善催化剂中镍物种的分散性.与 AN-I 和 CN-I 相比,将硝酸镍溶于乙醇制备的 CN-II 其 NiO 衍射峰的强度明显低,峰较宽,而 AN-II NiO 的衍射峰形却窄而尖.这表明 CN-II 的镍金属粒子的粒度较小,分散度高,而方法二制备的凝胶经超临界干燥后却导致镍晶粒增大.由此可见,同是采用溶胶-凝胶制备方法,将镍盐溶解于不同的溶剂所制备的催化剂中镍晶粒的大小和分散度却存在很大差异.其原因可能是:作为前驱物的无机盐硝酸镍虽不直接参与硅胶网络的形成^[12],但在溶胶-凝胶的过渡阶段,硅胶网络的成长是在含有金属粒子的溶液中进行的^[6],在不同的溶液环境中硅胶网络与金属粒子的接触程度不同,胶凝时间相差也很大,从而直接影响金属的分散度;凝胶形成后,在干燥的过程中金属粒子会出现重分布现象,即使相同的制备方法,经不同的干燥方法干燥后金属粒子的再分布情况也存在很大差异.

2.2 催化剂的 TPR 测试

图 2 为 4 种镍基催化剂的 TPR 谱图.可以看到,各催化剂均有二个耗氢还原峰,即在 SiO_2 表面存在两种状态的镍物种,低温还原峰对应与纯 NiO 性质相似的 NiO 晶粒的还原,高温还原峰为与载体发生相互作用的 NiO 的还原^[13-14].低温峰约在 611~702 K,高温峰约在 749~823 K.由图 2 还可看到,用超临界干燥技术制备的气凝胶催化剂 AN-I

图 2 不同催化剂样品的 TPR 谱图

Fig. 2 TPR profiles of different catalyst samples

a)CN-I, b)AN-I, c)CN-II, d)AN-II

和 AN-II 的 TPR 峰形有共同的特征,即低温峰比较大,且峰温较低(625 K 以下),而高温峰平坦且拖尾严重,延续至 940 K 左右;经常规干燥制备的干凝胶催化剂 CN-I 和 CN-II 的两个还原峰的分度均极低,峰温均比对应的气凝胶催化剂高,高温峰面积远远大于低温峰面积,其中以方法二制备的 CN-II 其高、低温峰面积比值最大(约为 5.0).表明在溶胶-凝胶法与常规干燥技术相结合制备的催化剂中存在较强的金属与载体间的相互作用.其中将硝酸镍溶于乙醇制备的 CN-II 这种作用最强,这可能是由于将硝酸镍溶于乙醇时,金属粒子与硅胶网络的接触最为紧密.这种作用也可能是造成此种催化剂上金属分散度高的主要原因.

2.3 催化剂的 IR 表征

图 3 为各催化剂的 IR 谱图.可以看出,各催化剂在 $960 \sim 970 \text{ cm}^{-1}$ 均存在一个归属于 $\text{Ni}-\text{O}-\text{Si}$ 键的吸收峰^[7,15],表明各催化剂中均存在镍和载体 SiO_2 之间的相互作用,有硅酸镍物相生成.此结果与 TPR 测试结果相吻合.在前述 XRD 表征结果中之所以没有此种物相的衍射峰存在,是因为此物相在催化剂中呈高度分散状态,X 射线衍射仪无法检测出.与纯 SiO_2 的两个 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 振动吸收峰(分别位于 1080 和 800 cm^{-1})相比,4 种镍基催化剂的两个 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 振动吸收峰的位置均向低波数方向移动(分别位于 $1060 \sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ 和 $790 \sim 795 \text{ cm}^{-1}$).这进一步表明各催化剂中镍与载体之间存在一定的相互作用,使 SiO_2 的结构发生了变化.

2.4 催化剂的活性比表面测试(H_2 -TPD)

图 4 为各镍基催化剂的 H_2 -TPD 谱图.可以看出,4 种催化剂均只有一个氢脱附峰,表明各催化剂

图 3 不同催化剂样品的 IR 谱图

Fig. 3 IR spectra of different catalyst samples

a) SiO_2 , b)CN-I, c)AN-I, d)CN-II, e)AN-II

图4 不同催化剂样品的 H₂-TPD 谱图Fig. 4 H₂-TPD profiles of different catalyst samples

a)CN-I, b)AN-I, c)CN-II, d)AN-II

均有一类氢吸附位。CN-I 的脱附峰温位于 337 K, AN-I 和 CN-II 的脱附峰温约为 340 K, AN-II 的氢脱附峰温略高, 为 347 K。从氢脱附峰面积来看, 由方法一得到的凝胶经常规干燥后制备的 CN-I 氢脱附峰面积最大。在间二硝基苯加氢反应中, Ni⁰ 物种是反应活性中心, 由此可以说明 CN-I 表面提供的活性 Ni⁰ 物种最多。AN-I 和 AN-II 的活性比表面积相差不大, CN-II 的为最小。

2.5 催化剂的反应性能

表 2 为各催化剂的催化反应活性和选择性。可以看出, 不同方法制备的催化剂的活性和选择性表现出很大差异。两种气凝胶催化剂 AN-I 和 AN-II 的活性相差不大, 在 373 K、H₂ 压力为 2.6 MPa 下反应 1 h 后, 间二硝基苯的转化率分别达到 85.5% 和 90.6%, 但间苯二胺收率只有 24.3% 和 33.1%。这可能是由于两种催化剂的还原温度比较低, 由 TPR 测试结果可知, 750 K 时大部分镍物种已经被还原, 这样在 823 K 的实验还原温度下不可避免地会造成部分活性组分烧结, 导致其活性比表面积降低。干凝胶催化剂 CN-I 表现出很好的间二硝基苯

加氢催化性能, 间二硝基苯转化率和间苯二胺收率均高于上述两种催化剂, 反应 1 h 后分别达到 92.6% 和 88.4%。由前面的 XRD 和 H₂-TPD 表征可知, CN-I 不仅具有较高的镍分散度, 而且具有很高的活性比表面积, 这是催化剂活性和选择性高的主要原因。另一种干凝胶催化剂 CN-II 的活性却极低, 反应 1 h 后间二硝基苯转化率和间苯二胺收率分别 17.7% 和 13.3%。即使反应 5 h 也分别只有 52.8% 和 46.4%。这是由于 CN-II 中镍组分与载体之间的相互作用很强, 不容易被还原, 催化剂中的镍组分没有被充分利用。

3 结论

由于不同的溶液环境中硅胶网络与金属粒子的接触程度不同, 导致硝酸镍溶解于不同溶剂中所制备的凝胶中镍与载体的相互作用不同, 从而使得镍晶粒大小和分散度存在很大差异。此外, 即使相同的制备方法, 采用不同的干燥方式制备的催化剂的物理化学性质和催化性能也存在很大差异。

采用不同方法制备的两种 Ni-SiO₂ 气凝胶催化剂均具有较高的比表面积, 但由于催化剂的还原温度较低, 金属镍易烧结, 导致活性比表面积较小, 因此加氢性能较差。将硝酸镍溶于水中制备的干凝胶催化剂具有较高的镍分散度和活性中心数目, 表现出很高的催化活性和选择性。反应 1 h 后, 间二硝基苯转化率和间苯二胺收率分别高达 92.6% 和 88.4%。而将硝酸镍溶于乙醇中制备的干凝胶催化剂虽然镍晶粒较小, 分散度较高, 但镍与载体之间的相互作用过强, 致使催化剂的还原度降低, 活性组分利用率下降。

References

- 1 Ross, R. A.; Martin, G. D.; Cook, W. G. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1975**, *14*: 151

表 2 各催化剂的反应性能

Table 2 Catalytic properties of the catalysts

Catalyst	<i>m</i> -dinitrobenzene conversion (%)		<i>m</i> -phenylenediamine yield (%)	
	1 h*	5 h	1 h	5 h
CN-I	92.6	97.9	88.4	93.2
AN-I	85.5	95.5	24.3	88.2
CN-II	17.7	52.8	13.3	46.4
AN-II	90.6	98.5	33.1	91.0

* means the reaction time. reaction conditions: $p(\text{H}_2) = 2.6 \text{ MPa}$, $T = 373 \text{ K}$, catalyst 272 mg, *m*-dinitrobenzene 2.72 g, EtOH 100 mL

- 2 Puxley, D. C. ; Kitchener, I. J. ; Komodronos, C. ; Parkyns, N. D. Preparation of catalysts III. Amsterdam: Elsevier, 1983
- 3 Ghuge, K. D. ; Bhat, A. N. ; Babu, G. P. *Appl. Catal. A: General*, **1993**, **103**: 183
- 4 Schneider, M. ; Baiker, A. *Catal. Rev. : Sci. Eng.*, **1995**, **37**: 515
- 5 Ueckert, T. ; Lamber, R. ; Jaeger, N. I. ; Schubert, U. *Appl. Catal. A: General*, **1997**, **155**: 75
- 6 Ennas, G. ; Mei, A. ; Musinu, A. ; Piccaluga, G. ; Pinna, G. ; Solinas, S. *J. Non-Cryst. Solids*, **1998**, **232-234**: 587
- 7 Matsumura, Y. ; Tanaka, K. ; Tode, N. ; Yazawa, T. ; Haruta, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, **152**: 157
- 8 Zhu, Y. Q. ; Lin, X. P. ; Wang, Z. H. ; Lai, L. F. *J. Mol. Catal.*, **2000**, **14**(3): 184 [朱毅青, 林西平, 王占华, 赖梨芳. 分子催化 (*Fenzi Cuihua*), **2000**, **14**(3): 184]
- 9 Zhao, Y. X. ; Wu, Z. G. ; Zhang, L. Q. ; Liu, D. S. ; Xu, X. L. *J. Mol. Catal.*, **2001**, **15**(5): 369 [赵永祥, 武志刚, 张临卿, 刘滇生, 徐贤伦. 分子催化 (*Fenzi Cuihua*), **2001**, **15**(5): 369]
- 10 Zhao, Y. X. ; Qin, X. Q. ; Hou, X. C. ; Xu, X. L. ; Liu, D. S. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(5): 450 [赵永祥, 秦晓琴, 侯希才, 徐贤伦, 刘滇生. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(5): 450]
- 11 Pajonk, G. M. *Catal. Today*, **1997**, **35**: 319
- 12 Ward, D. A. ; Ko, E. I. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, **34**: 421
- 13 Diskin, A. M. ; Cunningham, R. H. ; Ormerod, R. M. *Catal. Today*, **1998**, **46**: 147
- 14 Zhang, L. ; Lin, J. ; Chen, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, **88**: 2074
- 15 Ueno, A. ; Suzuki, H. ; Kotera, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1983**, **79**: 127

Sol-gel Preparation, Characterization and Hydrogenation Property of Silica Supported Ni Catalyst

Liu Ying-Xin^{1,3} Wei Zuo-Jun² Chen Ji-Xiang³ Zhang Ji-Yan³ Li Xin-Xue¹ Wei Xiong-Hui¹

(¹Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, ²Department of Environmental Sciences, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871; ³Department of Catalysis Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract A series of Ni-SiO₂ aerogel and xerogel catalysts were prepared by sol-gel supercritical drying (SCD) and general drying methods using tetraethylorthosilicate (TEOS) as a precursor of silica and nickel nitrate as starting material of nickel. Water or alcohol was used as solvent. Based on the experimental results of nitrogen adsorption-desorption, XRD, temperature-programmed reduction (TPR), IR, temperature-programmed desorption of hydrogen (H₂-TPD) and activity evaluation, the physical and chemical properties and catalytic performance of the catalysts for hydrogenation of *m*-dinitrobenzene to *m*-phenylenediamine were investigated. Both the Ni-SiO₂ aerogel catalysts had high specific surface areas, but their catalytic activity and selectivity were low due to their small active surface areas caused by sintering of nickel crystallite. For the Ni-SiO₂ xerogel catalyst that used alcohol as solvent, well-dispersed nickel particles were formed, but the strong interaction between nickel and the support made the catalyst difficult to be reduced, thus resulting in lower degree of the utilization of metal. However, the xerogel catalyst that made use of water solution exhibited the highest catalytic activity and selectivity for *m*-phenylenediamine attributed to its higher surface area of active nickel, over which the conversion of *m*-dinitrobenzene and the yield of *m*-phenylenediamine were up to 92.6% and 88.4%, respectively, under the conditions of 2.6 MPa and 373 K after reaction for 1 h.

Keywords: Sol-gel method, Supercritical drying, Nickel catalyst, *m*-dinitrobenzene, Hydrogenation, *m*-phenylenediamine