

Ni-P/SiO₂ 催化剂晶化过程及其加氢活性研究*

盛春 周诗瑶 李和兴 邓景发

(上海师范大学实验中心, 上海 200234) (复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要 采用化学还原法制备了负载型 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金催化剂. 应用 ICP、BET、氢氧滴定法、XRD、SEM、XPS 研究了上述催化剂在高温晶化过程中的表面结构、表面形貌和表面电子态的变化. 测定了 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金晶化前后对其液相苯甲醛加氢反应催化活性和选择性, 并讨论了非晶态合金催化剂晶化过程中结构变化对催化性能的影响.

关键词: Ni-P/SiO₂ 非晶态催化剂, 苯甲醛, 催化加氢, 晶化

非晶态合金是一类具有短程有序而长程无序结构特点的材料. 自本世纪八十年代起, 其优良的催化性能逐渐得到了学术界的重视^[1,2]. 由于非晶态合金在热力学上是一种亚稳态结构, 在催化反应过程中, 特别在高温条件下, 可自发地转化为晶态结构, 导致非晶态合金催化剂的失活^[3], 严重地束缚了其在工业生产中的应用. 因此, 研究非晶态合金的晶化行为, 考察其对非晶态合金催化性能的影响, 对探索非晶态合金的催化特征, 改善非晶态合金的催化性能, 具有重要意义. 前文对非晶态合金膜的晶化行为进行了研究^[4]. 本文采用化学还原法制备了负载型 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金催化剂, 并首次将其应用于催化含 C=O 双键的苯甲醛 (BA) 的加氢反应. 通过高温下进行晶化, 测定了晶化前后 Ni-P/SiO₂ 样品在苯甲醛加氢反应中的催化活性; 采用 ICP、BET、氢氧滴定法、SEM、XRD、XPS 等表征手段, 考察了晶化过程中非晶态合金表面结构、表面形貌和表面电子态的变化, 并由此讨论了非晶态合金晶化过程对其加氢活性的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.0 g SiO₂ 载体 (40 ~ 60 目, 198 m²·g⁻¹) 用 5.0 mL 0.2% NiCl₂ 溶液浸渍过夜, 在红外灯下烘干后, 继续在马弗炉中于 350 °C 下烘烤 2 小时, 然后在 200 mL 含 10.0 g·L⁻¹ NiCl₂·6H₂O、10.0 g·L⁻¹ CH₃COONa、10.0 g·L⁻¹ 柠檬酸钠、10.0 g·L⁻¹ NaH₂PO₂·H₂O 的镀液中进行化学镀. 控制反应温度为 90 °C 并均匀搅拌镀液, 反应时间约为 2.0 小时, 反应过程中载体表面逐渐变黑, 并有大量气体释放. 当体系中不再有气体释放时, 停止反应, 分别用蒸馏水和无水乙醇 (EtOH) 进行洗涤, 得到的 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金催化剂保存于 EtOH 中以防止其氧化. 将上述样品在 N₂

1997-06-03 收到初稿, 1997-08-20 收到修改稿. 联系人: 邓景发. * 国家自然科学基金和中国石油化工公司联合资助项目

保护下, 于 600 °C 下烘烤 2.0 小时, 可得到对应的晶态 Ni-P/SiO₂. 选择 350 °C 可得到部分晶化的 Ni-P/SiO₂ 样品.

1.2 催化活性的测定

在 100 mL 的高压釜中依次加入 1.0 g 所需的催化剂、10 mL 苯甲醛 (BA) 和 30 mL EtOH, 通 H₂ 四次以除去其中的空气, 最后通 H₂ 直到 1.0 MPa. 将高压釜置于油浴中缓缓加热 (80 °C / 小时) 直到 110 °C. 加热过程中高压釜内的压强逐渐增大, 达到平衡后开启搅拌器, 此时加氢反应开始. 催化剂的加氢活性可通过观察反应过程中的初始吸氢速率或反应 4.0 小时后 BA 的转化率而确定. 采用气相色谱分析反应产物. 分析条件为: 1102 型气相色谱仪, OV-101 毛细色谱柱, 初温 180 °C, 终温 250 °C, 程序升温速率 4 °C · min⁻¹, 柱前压 0.12 MPa.

1.3 催化剂的表征

催化剂的组成和负载量可通过电感耦合等离子体光谱 (ICP) 测定, 催化剂的比表面积和活性比表面积分别采用 BET 法和氢氧滴定法测定, 催化剂的体相结构采用 D/MAX-3C 全自动 X-射线衍射仪 (XRD) 确定, 表面形貌采用 JSM-840 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 表面电子态则由 Perkin Elmer PHI 5000C ESCA 型 X-射线光电子能谱仪 (XPS) 测定.

2 结果与讨论

2.1 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金催化剂晶化前后的结构表征

Ni-P/SiO₂ 非晶态合金催化剂晶化前后的 XRD 图谱如图 1.

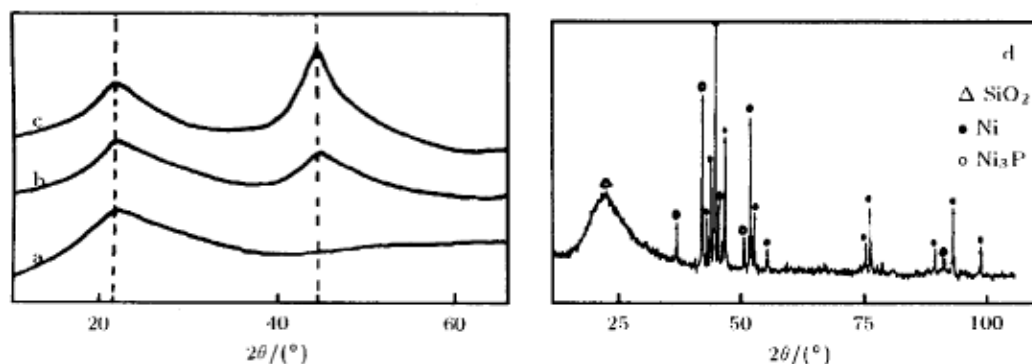


图 1 Ni-P/SiO₂ 样品不同温度处理后的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ni-P/SiO₂ sample treated at different temperatures

(a) SiO₂; (b) Ni-P/SiO₂, 25 °C; (c) Ni-P/SiO₂, 350 °C; (d) Ni-P/SiO₂, 600 °C

从图中可见, 扣除载体 SiO₂ 的本底峰 $2\theta = 22^\circ$ 处的弥散峰 (如图 1a), 新鲜制备的 Ni-P/SiO₂ 样品在 $2\theta = 45^\circ$ 左右出现一个宽化的吸收峰 (如图 1b), 与由骤冷法制得的 Ni-P 非晶态合金的 XRD 图谱完全吻合, 表明所制备的 Ni-P/SiO₂ 具有非晶态结构 [5]. 样品经 350 °C 处理 2 小时后, $2\theta = 45^\circ$ 处的弥散峰变尖 (如图 1c), 表明样品开始发生晶化. 样品经 600 °C 处理 2 小时后, $2\theta = 45^\circ$ 处的弥散峰消失, 同时产生许多晶化峰 (如图 1d), 表明此时样品已完全晶化. 上述实验表明, Ni-P/SiO₂ 非晶态合金在受热条件下, 逐渐晶化而失去其原有的非晶态结构, 升高温度可加速其晶化过程.

采用 BET 法和 ICP 及氢氧滴定法, 测得新鲜 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金催化剂及在 600 °C 晶化 2 小时后的总比表面积、活性比表面积、合金组成和负载量如表 1.

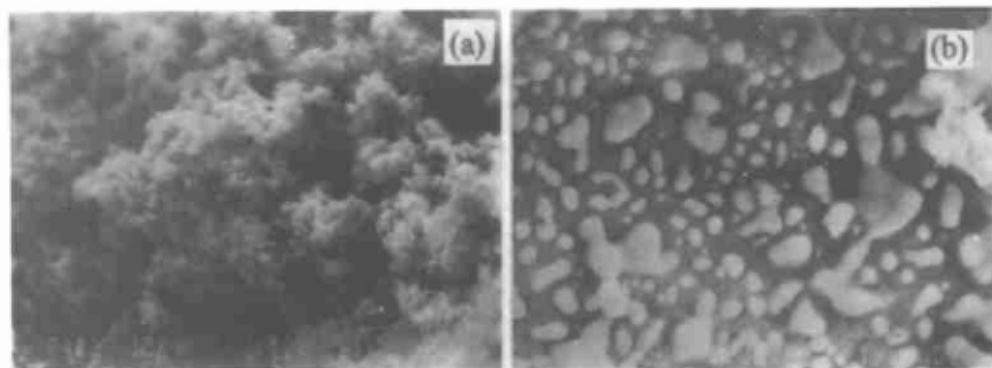


图 2 Ni-P/SiO₂ 样品晶化前后的 SEM 照片

Fig.2 SEM pictures of Ni-P/SiO₂ sample before and after crystallization($\times 10000$)
(a) Ni-P/SiO₂ before crystallization; (b) Ni-P/SiO₂ after crystallization

表 1 Ni-P/SiO₂ 样品晶化前后性质比较

Table 1 Characterization of Ni-P/SiO₂ sample before and after crystallization

Catalyst	Composition	$10^2 w_{Ni}$	$\frac{S_{BET}}{m^2 \cdot g^{-1}}$	$\frac{S_{active}}{m^2 \cdot (gNi)^{-1}}$	$10^{-19} N$
Amor. Ni-P/SiO ₂	Ni ₅₆ P ₁₄	3.0	175	25	1.2
Cryst. Ni-P/SiO ₂	Ni ₅₆ P ₁₄	3.0	106	15	0.69

w_{Ni} : mass fraction of Ni. N : number of active Ni, calculated assuming that the average area of one Ni atom is $6.5 \times 10^{-20} m^2$.

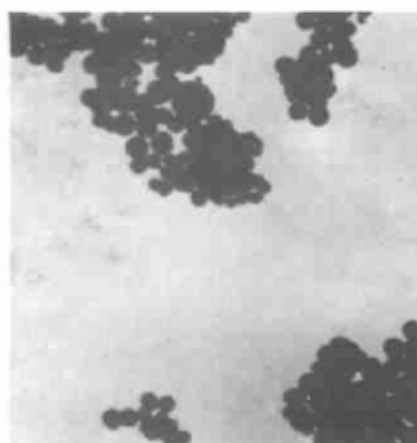


图 3 新鲜 Ni-P 非晶态合金的 TEM 照片

Fig.3 TEM picture of the fresh Ni-P amorphous alloy($\times 30000$)

从表 1 可见, Ni-P/SiO₂ 非晶态合金催化剂晶化前后其负载量和组成均维持不变, 但比表面积显著降低, 表明在晶化过程中发生了粒子的团聚. 这一现象可通过 SEM 实验观察, 如图 2.

从图 2a 可见, 新鲜制备的 Ni-P/SiO₂ 样品中, Ni-P 非晶态合金以棉絮状覆盖在载体的表面上. 根据同样条件下制备的非负载型 Ni-P 样品的 TEM 照片, 如图 3, 可确定粒子的平均直径为 100 nm 左右. 当样品在 600 °C 晶化以后, 载体表面的 Ni-P 合金粒子发生明显的团聚现象, 逐渐由棉絮状转化为块状(如图 2b), 导致催化剂比表面积和活性比表面积下降.

Ni-P/SiO₂ 样品晶化前后的表面电子态可由 XPS 测定. 如图 4. 从图 4b 可见, Ni-P/SiO₂ 非晶态合金

中的 Ni 有二种状态, 对应于结合能 $E_b(Ni 2p_{3/2}) = 854.7 eV$ 为元素态 Ni, 而对应于 $E_b(Ni 2p_{3/2}) = 862.0 eV$ 为氧化态 Ni. 在 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金中 P 的 XPS 谱只出现一个单峰, 对应于 $E_b(P2p) = 131.3 eV$. 当样品在 150 °C 下通 O₂ 氧化 2 小时后此峰消失, 而在 450 °C 下通 H₂ 还原 2 小时

后, 此峰重新出现, 表明此峰对应于元素态的 P. 所以在 Ni-P/SiO₂ 非晶态催化剂中 P 均处在元素态^[3]. 样品晶化后, 催化剂表面的 Ni 和 P 的存在状态不变, 但峰高下降, 表明其表面浓度却显著下降.

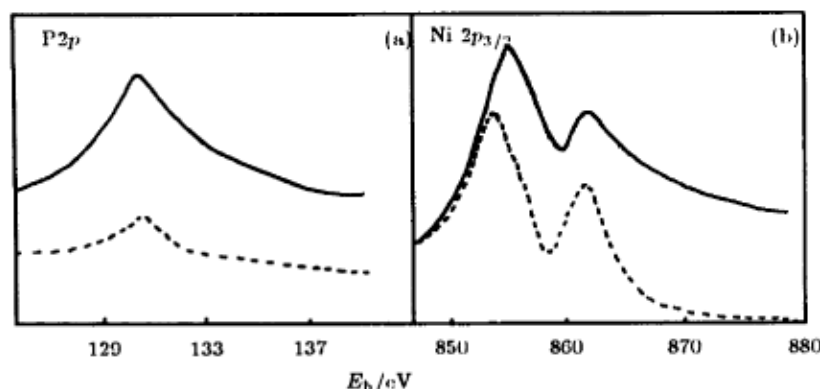


图 4 Ni-P/SiO₂ 样品晶化前后的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of Ni-P/SiO₂ sample before and after crystallization
— before crystallization; - - - after crystallization E_b : binding energy.

2.2 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金晶化前后对 BA 加氢催化活性的比较

在催化剂存在下, 苯甲醛可发生下列加氢反应:

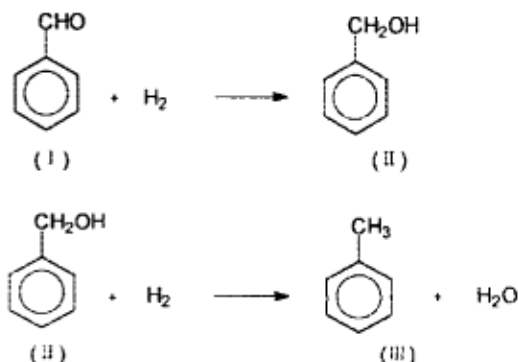


表 2 Ni-P/SiO₂ 样品晶化前后的加氢活性

Table 2 Hydrogenation activity of Ni-P/SiO₂ sample before and after crystallization

Catalyst	H ₂ absorb. rate (mmol H ₂ /h·g Ni)	Specific activity (mmol H ₂ /h·m ⁻² Ni)	Conv.	Select.	TOF* (s ⁻¹)
Amor. Ni-P/SiO ₂	76	3.0	0.044	~ 1.0	0.016
Cryst. Ni-P/SiO ₂	21	1.4	0.012	~ 1.0	0.0070

* The number of toluene molecules produced per second on each Ni atom.

在本实验条件下, 反应主要产物为甲苯 (III), 选择性 > 99%. 选择相同的反应条件, 测定 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金及其对应的晶态合金对 BA 加氢反应的催化活性 (以单位时间, 单位质量或面积 Ni 上的吸氢速率表示: mmol H₂/h·g Ni), 实验结果如表 2.

根据转化率同时可获得 TOF 值。从表中可见，在 BA 加氢反应中，Ni-P/SiO₂ 非晶态合金具有较高的催化活性。当 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金晶化后，其催化活性显著下降，同时其比活性和 TOF 值也显著下降。

2.3 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金晶化前后催化活性与结构的关系

根据以上实验，Ni-P/SiO₂ 非晶态合金在晶化后其催化活性显著下降，主要原因是几何结构的影响。由 XPS 实验显示的晶化前后 Ni 的电子态发生变化，表明存在一定的电子效应的影响。在几何效应中，一方面非晶态合金粒子的团聚，引起活性表面积的下陷，导致加氢活性下降；另一方面，由于比活性和 TOF 值同时下降，可以说明非晶态结构逐渐转化为晶态结构，其活性的下降，也和晶化过程中 Ni-P/SiO₂ 非晶态合金活性中心结构的变化有关。有关这方面的研究尚在进行之中。

参 考 文 献

- 1 Masumoto T, Aoki K. *J. Catal.*, **1985**, **96**:296
- 2 Aoki K, Masumoto T, Kamachi M. *J. Less-Common. Metals*, **1985**, **113**:33
- 3 Chen Haiying(陈海鹰). Ph. D. Dissertation, Fudan University(复旦大学博士论文), 1995, Shanghai
- 4 Yang Jianshu(杨建树), Dong Shuzhong(董树忠), Li Hexing(李和兴), et al. *Wuli Xuebao(物理学报)*, **1996**, **46**:490
- 5 Li H X, Dai W L, Deng J F. *Chem. Lett.*, **1997**, **2**:133

The Crystallization Process and the Hydrogenation Activity of Ni-P/SiO₂ Catalyst*

Sheng Chun Zhou Shiyao

(Experimental Center, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

Li Hexing Deng Jingfa

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The Ni-P amorphous alloy supported on SiO₂(Ni-P/SiO₂) was prepared by chemical reduction with NaH₂PO₂. The amorphous structure of the as-prepared sample was determined by XRD in which a broad peak around $2\theta = 45^\circ$ was observed. Its crystallization process was carried out by heating the sample at 350 °C and 600 °C in N₂ flow for 2 hours, respectively. The as-prepared catalyst before and after crystallization was characterized by ICP, BET, XRD, XPS and SEM. The change of its catalytic activity before and after crystallization was measured through the liquid benzaldehyde(BA) hydrogenation in term of the hydrogen uptake rate per gram or per area of nickel or the conversion of BA and TOF values. The change was discussed according to the above characterizations.

Keywords: Ni-P/SiO₂ amorphous catalyst, Benzaldehyde, Catalytic hydrogenation, Crystallization

Received 1997-06-03, revised 1997-08-20. Correspondent: Deng Jingfa. * The Project Supported by NSFC