催 化 学 报
2011 Chinese Journal of Catalysis Vol. 32 No. 11

文章编号: 0253-9837(2011)11-1768-07 DOI: 10.3724/SP.J.1088.2011.10709 研究论文: 1768~1774

TiO_x ($x < 2$) 表面修饰 Ni/TiO_2-SiO_2 催化顺酐液相选择加氢合成 γ-丁内酯

杨燕萍, 张 因, 高春光, 赵永祥*

山西大学化学化工学院, 精细化学品教育部工程研究中心, 山西太原 030006

摘要: 以 TiO_2-SiO_2 复合氧化物气凝胶为载体, 制备了一系列 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂, 并采用 N_2 物理吸附-脱附、H_2程序升温还原/脱附、X 射线衍射及原位漫反射傅里叶变换红外光谱等技术对催化剂进行了表征, 考察了载体中钛含量对催化剂结构、表面性质及其催化顺酐液相选择加氢合成 γ-丁内酯反应性能的影响. 结果表明, 较小的 Ni^0 晶粒有利于 γ-丁内酯的生成. 在催化剂活性组分的还原过程中, 随着载体中钛含量的增加, 越来越多的 TiO_2 被还原为 TiO_x ($x < 2$) 物种. Ni^0 晶粒和 TiO_x 物种的协同作用影响了催化剂的羰基加氢性能; 当较小的 Ni^0 晶粒匹配合适的 TiO_x 物种时, 催化剂表现出较高的羰基加氢活性.

关键词: 镍; 氧化钛; 氧化硅; 负载型催化剂; 顺酐; 选择加氢; 丁内酯

中图分类号: O643 **文献标识码**: A

收稿日期: 2011-07-10. 接受日期: 2011-09-15.

*通讯联系人. 电话: (0351)7011587; 传真: (0351)7011688; 电子信箱: yxzhao@sxu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21073114).

Selective Hydrogenation of Maleic Anhydride to γ-Butyrolactone over TiO_x ($x < 2$) Surface-Modified Ni/TiO_2-SiO_2 in Liquid Phase

YANG Yanping, ZHANG Yin, GAO Chunguang, ZHAO Yongxiang*

Engineering Research Center for Fine Chemicals of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China

Abstract: TiO_2-SiO_2 aerogel with different TiO_2 content was prepared by the sol-gel method. Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples were then prepared via impregnation and were applied to the selective hydrogenation of maleic anhydride (MA) to γ-butyrolactone (GBL). The catalyst samples were characterized by infrared spectroscopy, N_2 adsorption-desorption, temperature-programmed reduction, X-ray diffraction, diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, and H_2 temperature-programmed adsorption-mass spectroscopy techniques. The characterization results indicated that smaller Ni^0 species favored the formation of GBL. Meanwhile, TiO_x ($x < 2$) species, produced by the partial reduction of TiO_2, was generated during the reduction process. The formation of TiO_x ($x < 2$) species effectively promoted the hydrogenation of C=O group. Therefore, the hydrogenation of carbonyl was affected by both the size of Ni^0 and TiO_x species. When the synergistic effect of small Ni^0 and TiO_x species existed, the catalyst showed higher hydrogenation activity for C=O group.

Key words: nickel; titania; silica; supported catalyst; maleic anhydride; selective hydrogenation; butyrolactone

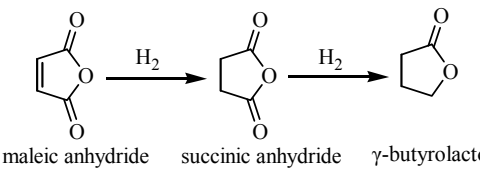
Received 10 July 2011. Accepted 15 September 2011.

**Corresponding author. Tel: +86-351-7011587; Fax: (0351)7011688; E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn*

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21073114).

γ-丁内酯 (GBL) 是一种优良的高沸点有机溶剂, 是合成吡咯烷酮类产物的原料及中间体, 在石油化工、医药、染料及农药等领域有重要用途[1,2]. 如图式 1 所示, 由顺酐 (MA) 加氢合成 γ-丁内酯是一连续加氢过程, 即顺酐中 C=C 加氢转化为丁二酸酐, 再经 C=O 加氢生成 γ-丁内酯. 第一步 C=C 加氢在金属催化剂作用下较易进行, 而第二步 C=O 加氢则要求催化剂活性较高[3]. 目前人们多通过改变

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



图式 1 顺酐加氢反应过程

Scheme 1. The hydrogenation process of maleic anhydride to γ-butyrolactone.

活性组分和添加助剂等方法来提高顺酐加氢生成 GBL 的选择性[4~6]; 而采用调变载体与负载金属相互作用的方法则鲜有报道. 本课题组前期工作发现, 通过筛选合适载体以调变活性组分和载体之间的相互作用, 在适宜的顺酐液相加氢反应条件下, 可高选择性地获得 GBL[7~11].

TiO_2 的可还原性及其与被负载的活性组分之间较强的相互作用, 使得催化剂表现出独特的催化性能[12,13]. 研究表明, 单一 TiO_2 负载 Pd 或 Ni 等金属, 在较高温度下经 H_2 还原后, 催化剂表面会产生可修饰负载金属的 TiO_x ($x < 2$) 物种, 该物种能促进 C=O 或 N=O 的加氢[14~17]; 然而, 有关以含钛基复合氧化物为载体的催化剂上 TiO_x 物种对催化活性影响的研究则较少. 尽管我们曾将 TiO_2 引入 SiO_2 中制备了 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂, 发现催化剂中 Ti-O-Si 键的形成能增强 NiO 与载体的相互作用, 有利于提高催化剂的加氢活性[11]; 但尚存在一些疑问, 有必要进行深入研究. 例如, TiO_x 对 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂的表面性质有何影响, TiO_x 和 Ni^0 晶粒在催化顺酐加氢合成 γ-丁内酯反应中存在着何种关系及两者如何影响产物的选择性等. 因此, 本文制备了一系列具有不同钛含量的 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂, 考察不同钛含量及 TiO_x 物种对催化剂结构、表面性质及催化活性的影响, 以期揭示顺酐加氢反应中催化剂表面性质与催化活性之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶方法结合超临界干燥技术制备不同钛含量的复合氧化物载体. 将计量的钛酸四丁酯 (TBOT, 化学纯, 上海化学试剂公司)、无水乙醇 (分析纯, 北京化工厂) 和乙酰丙酮 (分析纯, 天津博迪化工有限公司) 均匀混合得到溶液 A; 将计量的正硅酸乙酯 (TEOS, 分析纯, 北京化工厂)、无水乙醇、盐酸 (分析纯, 太原试剂厂) 和蒸馏水均匀混合得到溶液 B. 在强烈搅拌下, 将溶液 B 逐滴滴入溶液 A 中, 混合溶液在 45 °C 水浴下搅拌一定时间后得到溶胶, 继续老化一定时间得到 TiO_2-SiO_2 凝胶. 凝胶经乙醇的超临界流体干燥后得到白色 TiO_2-SiO_2 气凝胶, 在空气气氛中经 500 °C 焙烧后即可用作催化剂载体. SiO_2 和 TiO_2 样品制备过程同上, 只是单独加入硅源或钛源.

以六水合硝酸镍 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 为镍源, 采用等体积浸渍法制备 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂. 在 120 °C 干燥 3 h, 400 °C 焙烧 3 h 后, 即得所需样品, 镍负载量为 20% (质量分数). 根据 TiO_2 在 TiO_2-SiO_2 复合氧化物中的摩尔分数 0, 10%, 30%, 50%, 70% 和 100% 依次将催化剂标记为 Ni/SiO_2, $Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$, $Ni/0.3TiO_2$-$0.7SiO_2$, $Ni/0.5TiO_2$-$0.5SiO_2$, $Ni/0.7TiO_2$-$0.3SiO_2$ 和 Ni/TiO_2. 催化剂用 30 ml/min 的 H_2 于 450 °C 还原 3 h 后进行活性评价.

1.2 催化剂的表征

样品的红外光谱 (FT-IR) 在 Bruker Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪上测定, 分辨率为 4 cm^{-1}, KBr 稀释压片. N_2 物理吸附-脱附测定在 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型自动物理吸附仪上进行. 样品预先在 150 °C 高真空脱气处理 5 h, 然后在–196 °C 下进行 N_2 的吸附-脱附测定, 由 BET 方程计算样品的比表面积, BJH 方法计算样品孔径. H_2 程序升温还原 (H_2-TPR) 在自制装置上进行. 将 30 mg (粒径 0.28~0.45 mm) 催化剂置于石英管中, 通入 5% H_2-95%N_2 混合气 (流量 20 ml/min), 待基线平稳后, 以 10 °C/min 程序升温至 800 °C, TCD 检测耗 H_2 量. H_2 程序升温脱附-质谱 (H_2-TPD-MS) 表征采用 Micromeritics 公司 AutochemII 型化学吸附仪进行. 称取催化剂 (粒径 0.28~0.45 mm) 0.1 g置于石英管反应器中, 通 H_2 气升温至 450 °C 还原 1 h, 然后降至室温吸附 H_2 2 h. 用氩气吹扫至质谱 (HIDEN model QIC-20) 信号基线平稳后, 以氩气为载气进行程序升温脱附 (载气流速 20 ml/min, 升温速率 10 °C/min), 用质谱分析仪在线检测 H_2 脱附量. X 射线衍射 (XRD) 测试采用 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 使用 Cu 靶, K_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $2\theta = 10°$~$80°$, 扫描速率 6°/min. 原位 XRD 实验在配有 TCU 750 温控系统

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

的 XRK 900 反应器中进行. 将样品研磨后装进样品池, 此样品池的边上装有热电偶, 可以准确测定样品的温度. 通入 5%H_2-95%N_2 混合气 (30 ml/min), 以 10 °C/min 升至设定温度稳定 3 h 后采集信号. 原位漫反射红外光谱 (in-situ DRIFTS) 表征在 Bruker 公司 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪上进行. 采用 HVC-DRP-3 型高温原位漫反射样品池, ATC-024-2 型加热温度控制仪, 检测器为 MCT. 将催化剂粉末 (30 mg) 研磨后装入原位漫反射样品池, 通入 N_2 吹扫 30 min; 之后于 450 °C 常压流动 H_2 (30 ml/min) 气氛中还原 1 h; 再抽真空净化表面 1 h, 降至室温 (20 °C), 通过背景单通道扫描光谱; 之后在 CO (15 ml/min) 气氛中吸附 30 min, 抽真空清除吸附后余气, 通过样品单通道扫描光谱 (分辨率为 4 cm^{-1}), 扫描次数为 128.

1.3 催化剂的评价

催化剂活性评价在 100 ml 不锈钢高压釜中进行. 将 0.1 g 催化剂 (粒径 0.28~0.45 mm)、4.9 g MA 和 40 ml THF 溶剂加入到釜中, 密闭通 N_2 气 5 次置换出釜中的空气后, 充 H_2 至 5.0 MPa, 搅拌转速 400 r/min, 缓慢升温至 240 °C, 反应 6 h. 降温后卸压. 反应产物用 PE AutoSystem XL 型气相色谱仪进行分析, 毛细管色谱柱 (φ 0.32 mm × 25 m), 固定液为 5% 甲基苯硅酮. 柱温 80~200 °C, FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 载体的 FT-IR 结果

图 1 为不同 Ti 含量的 TiO_2-SiO_2 样品的 FT-IR 谱. 由图可见, 1080~1100 cm^{-1} 为 Si–O–Si 反对称伸缩振动峰, 966 cm^{-1} 附近的吸收峰对应于 Si–OH 的伸缩振动吸收, 805 cm^{-1} 附近峰归属于 Si–O–Si 对称伸缩振动, 500~800 cm^{-1} 处出现的宽峰归属为 Ti–O 键的特征吸收, 461 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 Si–O–Si 的弯曲振动. 根据文献[18,19]报道, 随着钛含量的增加, TiO_2 和 SiO_2 的相互作用增强, 在 940~960 cm^{-1} 处出现 Ti–O–Si 键振动吸收峰. 虽然本文中该峰被 Si–OH 的伸缩振动吸收峰掩盖, 但是可以发现, 随着钛的引入, 966 cm^{-1} 处吸收峰向低波数移动. 另外, 随着钛含量增加, Si–O–Si 反对称伸缩吸收峰宽化并逐渐向低波数方向移动; Si–O–Si 对称伸缩吸收峰向低波数方向移动; 与此同时,

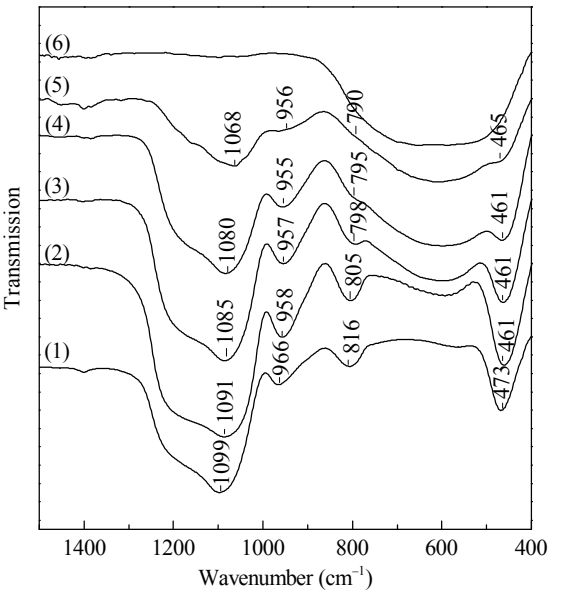


图 1 不同 TiO_2 含量的 TiO_2-SiO_2 样品的 FT-IR 谱

Fig. 1. FT-IR spectra of TiO_2-SiO_2 samples with different TiO_2 contents. (1) SiO_2; (2) 0.1TiO_2-0.9SiO_2; (3) 0.3TiO_2-0.7SiO_2; (4) 0.5TiO_2-0.5SiO_2; (5) 0.7TiO_2-0.3SiO_2; (6) TiO_2.

Si–O–Si 弯曲振动吸收峰向低波数方向移动. 表明 TiO_2 和 SiO_2 通过化学成键结合形成了 Ti–O–Si 键.

2.2 催化剂的织构性质

表 1 为不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品的织构性质. 由表可见, 随着载体中 TiO_2 含量的增加, 催化剂的比表面积从 432 m^2/g 逐渐降至 60 m^2/g, 孔径从 6.2 nm 增至 27.7 nm, 而孔体积则先增至 0.81 cm^3/g, 然后迅速下降至 0.41 cm^3/g.

表 1 不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品的织构参数

Table 1 Texture parameters of Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents

Catalyst	Specific surface area (m^2/g)	Average pore diameter (nm)	Pore volume (cm^3/g)
Ni/SO_2	432	6.2	0.70
Ni/0.1TiO_2-0.9SiO_2	326	7.9	0.65
Ni/0.3TiO_2-0.7SiO_2	258	12.4	0.80
Ni/0.5TiO_2-0.5SiO_2	244	13.3	0.81
Ni/0.7TiO_2-0.3SiO_2	134	14.2	0.48
Ni/TO_2	60	27.7	0.41

2.3 催化剂的 H_2-TPR 结果

图 2 为不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品的 H_2-TPR 谱. 由于镍催化剂中 NiO 还原为 Ni^0 的过程中没有其它中间态, 所以 H_2-TPR 谱经高斯分峰后的峰可归属为在不同化学环境下 NiO 的还原[20].

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

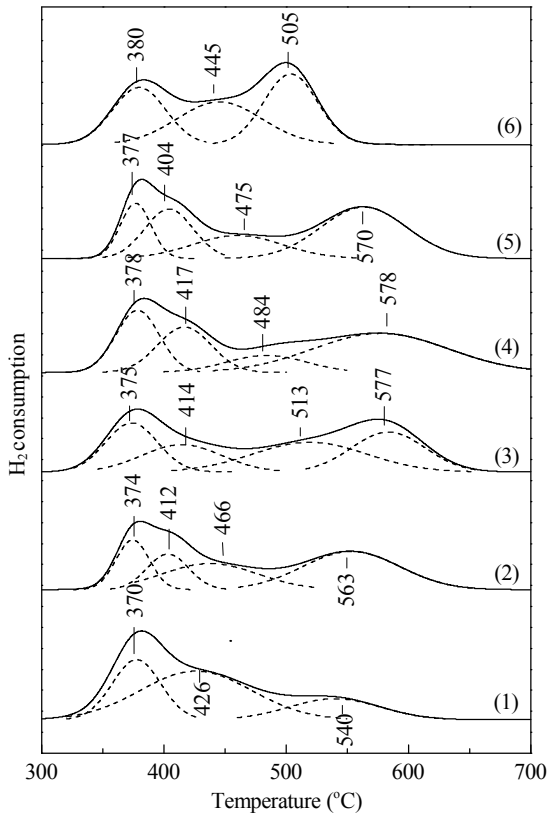


图 2 不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品的 H_2-TPR 谱

Fig. 2. H_2-TPR profiles of Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents. (1) Ni/SO_2; (2) $Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$; (3) $Ni/0.3TiO_2$-$0.7SiO_2$; (4) $Ni/0.5TiO_2$-$0.5SiO_2$; (5) $Ni/0.7TiO_2$-$0.3SiO_2$; (6) Ni/TiO_2.

低温 (375 °C 左右) 耗 H_2 峰归属为体相 NiO 的还原, 404~426 °C 处的耗 H_2 峰归属为与载体具有弱相互作用的 NiO 的还原, 高温 (426 °C 以上) 耗 H_2 峰归属为与载体具有较强相互作用的 NiO 的还原. 由图可知, 复合载体负载 Ni 催化剂均有 4 个耗 H_2 峰, 而单一载体负载的样品仅有 3 个耗 H_2 峰. 这说明复合载体负载的 Ni 催化剂上 NiO 的存在形态更为复杂. 其中低温还原峰峰顶温度缓慢向高温移动, 高温峰峰顶温度向高温区移动, 表明载体中 Ti–O–Si 键的形成使得载体与活性组分间的相互作用增强. 这是由于 Ti–O–Si 键的形成造成复合氧化物表面的电荷不平衡, 形成新的酸性位和碱性位; 当 NiO 浸渍在复合氧化物载体上并经过焙烧后, 钛硅复合氧化物表面的羟基与 NiO 相互作用, 并将 NiO 锚定在载体表面, 增强了 NiO 和 TiO_2-SiO_2 复合氧化物之间的相互作用[21,22]. 当 Ti 含量由 0 增至 50% 时, 其高温峰峰顶温度由 540 °C 升至 578 °C. 随着钛含量的进一步增加, 高温峰峰顶温度有所降低. 随着钛含量的增加, 载体与 NiO 之间的相互作用增强, 并在钛含量为 50% 时达到最大. 这是由于此时钛硅的化学计量比为 1:1, 钛硅的配位数同时为 4, 二者混合得更好, 能够形成更多的 Ti–O–Si 键[23]; 随着钛含量的进一步增加, 其相互作用有所减弱. 这可能是由于此时超过了形成最多 Ti–O–Si 键时钛硅的化学计量比, 有部分 Ti–O 键未进入 SiO_2 的网络结构而以 TiO_2 形式存在.

2.4 催化剂的 XRD 结果

图 3 为不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品焙烧后的 XRD 谱. 由图可见, SiO_2 以无定形存在, TiO_2 为锐钛矿型结构; 各催化剂均有尖锐清晰的 NiO 衍射峰. 其中 Ni/SiO_2 催化剂上 NiO 物种的衍射峰最为尖锐. 随着载体中 Ti 含量的增加, NiO 衍射峰强度逐渐减弱, 峰形逐渐宽化; 至 Ni/TiO_2 时, 其 NiO 衍射峰强度最弱, 且峰形最为弥散. 由 NiO(200) 晶面衍射峰通过 Scherrer 公式计算得到各催化剂 (Ti 含量由低到高, 下同) 中 NiO 晶粒的平均大小分别为 16.4, 15.5, 14.1, 13.5, 12.9 和 12.1 nm. 可见, 随着载体中钛含量的增加, NiO 分散度逐渐提高.

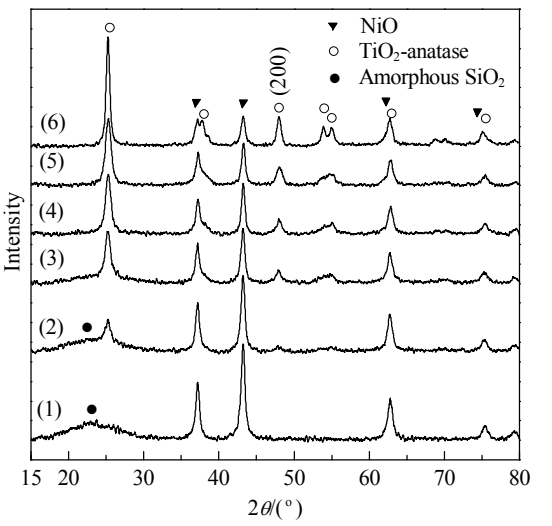


图 3 不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品焙烧后的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of calcined Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents. (1) Ni/SiO_2; (2) $Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$; (3) $Ni/0.3TiO_2$-$0.7SiO_2$; (4) $Ni/0.5TiO_2$-$0.5SiO_2$; (5) $Ni/0.7TiO_2$-$0.3SiO_2$; (6) Ni/TiO_2.

图 4 为经 450 °C 还原后不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品的原位 XRD 谱. 可以看出, 除 $Ni/0.5TiO_2$-

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

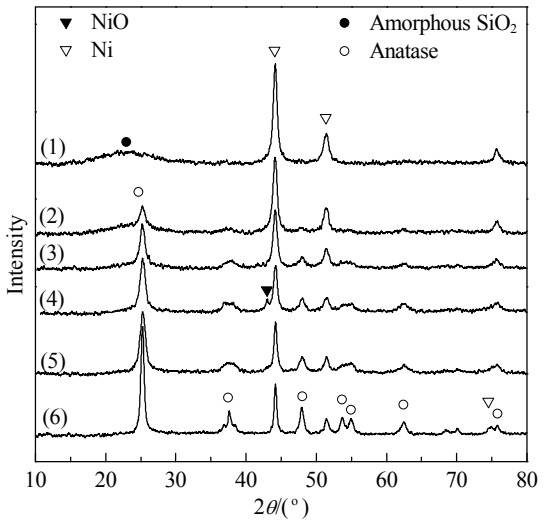


图 4 不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品还原后的 XRD 谱

Fig. 4. In-situ XRD patterns of Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents after reduction at 450 °C. (1) Ni/SiO_2; (2) Ni/0.1TiO_2-0.9SiO_2; (3) Ni/0.3TiO_2-0.7SiO_2; (4) Ni/0.5TiO_2-0.5SiO_2; (5) Ni/0.7TiO_2-0.3SiO_2; (6) Ni/TiO_2.

0.5SiO_2 样品出现 NiO 衍射峰外, 其余催化剂上均只出现 Ni^0 (2θ = 44.5°, 51.7°和 76.4°) 物种的衍射峰. 由 Ni(200) 晶面衍射峰通过 Scherrer 公式算得, 催化剂中 Ni^0 晶粒的平均粒径依次为 12.2, 11.3, 10.5, 10.1, 13.4 和 13.6 nm. 可见, 当钛含量增至 50% 时, Ni^0 晶粒达减小, 即分散度最高; 进一步增加钛含量, Ni^0 晶粒增大. 这可能是由于催化剂比表面积减小, 导致活性组分还原时在载体表面发生聚集, 使分散度变差.

2.5 催化剂的 DRIFTS 和 H_2-TPD-MS 结果

由于 TiO_2 具有可还原性, 在还原过程中载体可能会对 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂表面具有一定的修饰作用. 因此, 我们借助原位漫反射红外光谱技术, 对催化剂上 CO 吸附进行研究, 以期获得有关催化剂表面的信息. 图 5 为不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品吸附 CO 的原位 DRIFT 谱. 可以看出, 2074, 2055 和 2042 cm^{-1} 处峰为线式 CO 的特征吸收; 1945 cm^{-1} 处微弱的吸收峰归属于桥式 CO[24,25]. 随着载体中 Ti 含量的增加, 催化剂上线式 CO 吸收峰强度先增强后减弱 (至 10% 时达最强). 同时, 桥式 CO 吸收峰强度逐渐降低直至消失. 这与文献[26,27]的结果一致. 他们认为, 这是由于 TiO_2 在还原过程中被还原为 TiO_x (x < 2), TiO_x 迁移并覆盖在还原的镍晶粒表面上, 从而抑制了 CO 在催化剂表面的吸附.

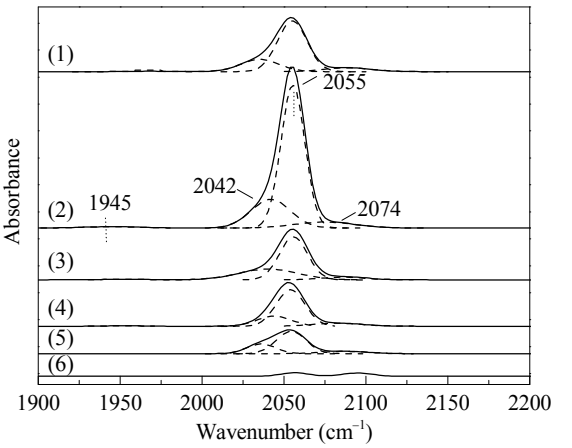


图 5 不同含量 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品吸附 CO 的原位 DRIFT 谱

Fig. 5. In-situ DRIFT spectra of CO adsorbed on Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents. (1) Ni/SiO_2; (2) Ni/0.1TiO_2-0.9SiO_2; (3) Ni/0.3TiO_2-0.7SiO_2; (4) Ni/0.5TiO_2-0.5SiO_2; (5) Ni/0.7TiO_2-0.3SiO_2; (6) Ni/TiO_2.

图 6 为不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品的 H_2-TPD-MS 谱. 由高斯分峰结果可知, 催化剂表面存在着多种吸附 H_2 的活性中心, 低温 (< 350 °C) 脱附峰归属为与 Ni^0 相互作用的 H_2 的脱附[28], 高温 (> 350 °C) 脱附峰归属为溢流氢的脱附[25]. 随着 Ti 含量的增加, 低温脱附峰个数减少, 说明催化剂表面吸附 H_2 的 Ni^0 种类在减少. 当钛含量由 10% 增至 50% 时, 低温脱附峰逐渐向低温移动; 随着钛含量的进一步增加, 低温脱附峰略向高温移动. 由低温

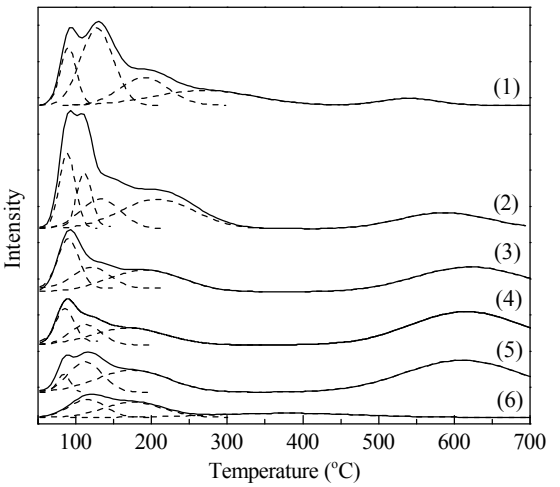


图 6 不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品的 H_2-TPD-MS 谱

Fig. 6. H_2-TPD-MS profiles of Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents. (1) Ni/SiO_2; (2) Ni/0.1TiO_2-0.9SiO_2; (3) Ni/0.3TiO_2-0.7SiO_2; (4) Ni/0.5TiO_2-0.5SiO_2; (5) Ni/0.7TiO_2-0.3SiO_2; (6) Ni/TiO_2.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

脱附峰面积可得各催化剂上 H_2 脱附量的大小顺序为 $Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$ > Ni/SiO_2 > $Ni/0.3TiO_2$-$0.7SiO_2$ > $Ni/0.5TiO_2$-$0.5SiO_2$ > $Ni/0.7TiO_2$-$0.3SiO_2$ > Ni/TiO_2. 可见, 还原后 $Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$ 催化剂上活性组分 Ni^0 物种的数量最多. 这是由于 $Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$ 催化剂上 Ni^0 晶粒较 Ni/SiO_2 上的小, 且 TiO_2 含量较低, Ni^0 晶粒受到 TiO_x 覆盖的影响很小, 因此具有较多的 Ni^0 物种. 此外, 与单一载体负载的催化剂相比, 钛硅复合载体负载催化剂上的高温 H_2 溢流脱附峰向更高的温度移动, 且峰强度增强; 由于 H_2 溢流与金属-载体的相互作用及金属-载体的界面有关, 故可以认为, 复合载体负载 Ni 催化剂中金属-载体间的相互作用更强[29].

综上可见, 随着载体中钛含量的增加, 催化剂上 H_2 的脱附量及 CO 吸收峰的强度越来越弱, 并不意味着活性组分的分散度越来越差, 而是催化剂在还原过程中 Ni^0 物种被 TiO_x 覆盖, 使暴露在催化剂表面的 Ni^0 晶粒减少. 结合 H_2-TPR 可知, 当催化剂中 Ni 含量相同时, 载体中 TiO_2 含量的不同使得与载体相互作用的 Ni^0 物种存在形态和作用程度不同, 因而催化剂上 H_2 的脱附温度和脱附量, 以及 CO 吸附峰强度不同.

2.6 催化剂的活性评价结果

表 2 和图 7 为不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品上顺酐加氢反应性能. 由表 2 可以看出, 产物主要是 GBL 和丁二酸酐; 反应 1 h 时, 各催化剂上 MA 转化率均为 100%, 但 GBL 选择性差别较大. 反应 6 h 后, GBL 选择性随着载体中钛含量的增加而先升高后降低 (当钛含量为 50% 时 GBL 选择性达最高, 为 95.1%); 随着钛含量的进一步增加, GBL 选择性降低, 至纯钛时降为 56.8%. 可见, 载体中 TiO_2 含量对 GBL 选择性的影响较大.

表 2 不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品上顺酐加氢反应性能

Table 2 The hydrogenation of maleic anhydride over Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents

Catalyst	MA conversion (%)	Selectivity (%)		
		GBL	SA	Others[a]
Ni/SiO_2	100	66.0	25.4	8.6
$Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$	100	68.6	31.2	0.2
$Ni/0.3TiO_2$-$0.7SiO_2$	100	81.7	18.1	0.2
$Ni/0.5TiO_2$-$0.5SiO_2$	100	95.1	4.6	0.3
$Ni/0.7TiO_2$-$0.3SiO_2$	100	85.6	13.5	0.9
Ni/TO_2	100	56.8	42.9	0.3

Reaction conditions: MA 4.9 g, catalyst 0.1 g, 240 °C, 5 MPa, 400 r/min, 6 h. MA—maleic anhydride; GBL—γ-butyrolactone; SA—succinic anhydride. [a]Including propionic acid and butyric acid.

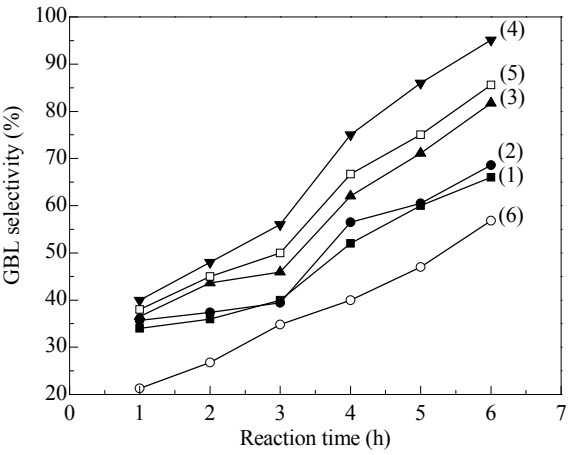


图 7 不同 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂样品上顺酐加氢反应性能

Fig. 7. The hydrogenation of MA over Ni/TiO_2-SiO_2 catalyst samples with different TiO_2 contents. (1) Ni/SiO_2; (2) $Ni/0.1TiO_2$-$0.9SiO_2$; (3) $Ni/0.3TiO_2$-$0.7SiO_2$; (4) $Ni/0.5TiO_2$- $0.5SiO_2$; (5) $Ni/0.7TiO_2$-$0.3SiO_2$; (6) Ni/TiO_2.

关于顺酐加氢合成 GBL, 很多文献将催化剂的高活性归结为其具有较小的活性组分晶粒. Pillai 等[30]报道了 Pd/Al_2O_3 催化剂在 CO_2 超临界条件催化顺酐加氢反应, 认为 GBL 选择性的降低是由 Pd 晶粒的聚集而引起的. 这与文献[31,32]在 Pd/C 催化剂上的结果 (即 GBL 选择性随着 Pd 晶粒的减小而升高) 一致. Jeong 等[33]研究发现, 镍基催化剂中添加 Pd 和 Mo 促进了 Ni 在催化剂表面的分散, 从而提高了 GBL 选择性; 同时指出, Ni 晶粒增大会导致 THF 和 1,4- 丁二醇等副产物增加. 本课题组前期研究也表明, Ni 催化剂中较小的活性组分晶粒有利于催化顺酐加氢生成 GBL[7~11]. 但本文发现, 催化剂的活性顺序与活性组分 Ni^0 晶粒大小并不完全一致. 我们认为, 这是由于载体中钛的可还原性所致. 当还原温度超过 400 °C 时, 在 Ni/TiO_2 催化剂中部分 TiO_2 被还原成 TiO_x ($x < 2$) 物种, TiO_x 迁移并覆盖在还原的镍晶粒表面上而产生强相互作用. 一方面, TiO_x 覆盖了部分活性 Ni^0 晶粒, 使催化剂活性下降; 另一方面, 修饰 Ni^0 晶粒表面的 TiO_x 与 C=O 中 O 的自由电子对形成电子对接受位, 增强了 C=O 与催化剂表面的相互作用, 从而使 C=O 高度极化, 提高了官能团的加氢效率[34,35]. 因此可以推

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

测, 对于 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂, 若要有较好的 MA 加氢合成 GBL 反应性能, 必须既具有较小的 Ni^0 晶粒, 又具有一定的 TiO_x 来活化 C=O 键. 即二者存在协同作用, 只有当这两种作用相匹配时, 催化剂才具有很好的羰基加氢性能. 而这种匹配可以通过调变载体中 Ti 含量来实现. 这同时也证实了 MA 加氢合成 GBL 反应属于界面敏感型反应[36].

3 结论

TiO_2-SiO_2 复合氧化物中 Ti-O-Si 键的形成显著增强了活性组分与载体的相互作用, 提高了活性组分 Ni^0 的分散度. 同时, 催化剂还原过程中, TiO_2 被还原为 TiO_x ($x < 2$) 物种, 该物种覆盖在 Ni^0 晶粒表面, 修饰催化剂表面的 Ni^0 晶粒, 在加氢过程中起到活化 C=O 的作用. 较小晶粒的金属 Ni^0 与 TiO_x 协同作用显著提高了 Ni/TiO_2-SiO_2 催化剂的 C=O 加氢活性, 表现出较高的 GBL 选择性.

参 考 文 献

1 Jung S M, Godard E, Jung S Y, Park K C, Choi J U. *Catal Today*, 2003, **87**: 171
2 Hu T J, Yin H B, Zhang R C, Wu H X, Jiang T S, Wada Y J. *Catal Commun*, 2007, **8**: 193
3 Herrmann U, Emig G. *Ind Eng Chem Res*, 1997, **36**: 2885
4 Pillai U R, Sahle-Demessie E. *Chem Commun*, 2002: 422
5 Zhang D Z, Yin H B, Ge C, Xue J J, Jiang T S, Yu L B, Shen Y T. *J Ind Eng Chem*, 2009, **15**: 537
6 Gao C G, Zhao Y X, Liu D Sh. *Catal Lett*, 2007, **118**: 50
7 赵永祥, 武志刚, 许临萍, 张临卿, 刘滇生, 徐贤伦. 化学学报 (Zhao Y X, Wu Zh G, Xu L P, Zhang L Q, Liu D Sh, Xu X L. *Acta Chim Sin*), 2002, **60**: 596
8 赵永祥, 秦晓琴, 侯希才, 徐贤伦, 刘滇生. 物理化学学报 (Zhao Y X, Qin X Q, Hou X C, Xu X L, Liu D Sh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2003, **19**: 450
9 Gao Ch G, Zhao Y X, Zhang Y, Liu D Sh. *J Sol Gel Sci Technol*, 2007, **44**: 145
10 李海涛, 陈昊然, 张因, 高春光, 赵永祥. 催化学报 (Li H T, Chen H R, Zhang Y, Gao Ch G, Zhao Y X. *Chin J Catal*), 2011, **32**: 111
11 杨燕萍, 张因, 李海涛, 高春光, 赵永祥. 分子催化 (Yang Y P, Zhang Y, Li H T, Gao Ch G, Zhao Y X. *J Mol Catal* (*China*)), 2011, **24**: 499
12 Takanabe K, Nagaoka K, Nariai K, Aika K I. *J Catal*, 2005, **232**: 268
13 Xu J, Sun K P, Zhang L, Ren Y L, Xu X L. *Catal Commun*, 2005, **6**: 462
14 Shen W J, Okumura M, Matsumura Y, Haruta M. *Appl Catal A*, 2001, **213**: 225
15 Reyes P, Rojas H, Pecchi G, Fierro J L G. *J Mol Catal A*, 2002, **179**: 293
16 Xiong J, Chen J X, Zhang J Y. *Catal Commun*, 2007, **8**: 345
17 尹红伟, 陈吉祥, 张继炎. 催化学报 (Yin H W, Chen J X, Zhang J Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 435
18 Gao X T, Wachs I E. *Catal Today*, 1999, **51**: 233
19 Zhao Y X, Xu L P, Wang Y Z, Gao C G, Liu D Sh. *Catal Today*, 2004, **93-95**: 583
20 Lázaro M J, Echegoyen Y, Alegre C, Suelves I, Moliner R, Palacios J M. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 3320
21 Maity S K, Rana M S, Bej S K, Ancheyta-Juárez J, Dhar G M, Prasada Rao T S R. *Catal Lett*, 2001, **72**: 115
22 Rana M S, Maity S K, Ancheyta J, Dhar G M, Prasada Rao T S R. *Appl Catal A*, 2003, **253**: 165
23 杨晓光, 董鹏, 周亚松, 刘涛, 张静, 谢亚宁, 胡天斗. 物理化学学报 (Yang X G, Dong P, Zhou Y S, Liu T, Zhang J, Xie Y N, Hu T D. *Acta Phys-Chim Sin*), 2005, **21**: 33
24 Hadjiivanov K, Mihaylov M, Abadjieva N, Klissurski D. *Faraday Transactions*, 1998, **94**: 3711
25 Panagiotopoulou P, Kondarides D I. *J Catal*, 2008, **260**: 141
26 Bradford M C J, Vannice M A. *J Catal*, 1998, **173**: 157
27 Dandekar A, Vannice M A. *J Catal*, 1999, **183**: 344
28 Castaño P, Pawelec B, Fierro J L G, Arandes J M, Bilbao J. *Fuel*, 2007, **86**: 2262
29 Braos-García P, García-Sancho C, Infantes-Molina A, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A. *Appl Catal A*, 2010, **381**: 132
30 Pillai U R, Sahle-Demessie E, Young D. *Appl Catal B*, 2003, **43**: 131
31 Wang Q, Cheng H Y, Liu R X, Hao J M, Yu Y C, Zhao F Y. *Catal Today*, 2009, **148**: 368
32 Wang Q, Cheng H Y, Liu R X, Hao J M, Yu Y C, Cai S X, Zhao F Y. *Catal Commun*, 2009, **10**: 592
33 Jeong H, Kim T H, Kim K I, Cho S H. *Fuel Process Technol*, 2006, **87**: 497
34 Raab C G, Englisch M, Marinelli T B L W, Lercher J A. *Stud Surf Sci Catal*, 1993, **78**: 211
35 Saadi A, Merabti R, Rassoul Z, Bettahar M M. *J Mol Catal A*, 2006, **253**: 79
36 Gluhoi A C, Marginean P, Stanescu U. *Appl Catal A*, 2005, **294**: 208

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net