

文章编号: 0253-9837(2001)04-0326-05

## 用原位红外光谱法研究 NiB 和 NiP 非晶态合金的还原及苯加氢反应过程

程庆彦, 李 伟, 张明慧, 关乃佳, 陶克毅

(南开大学化学系, 天津 300071)

**摘要:** 用化学还原法制备了 NiB 和 NiP 非晶态合金催化剂,并用 XRD, DSC, SEM 和 TEM 鉴定了样品的非晶性,用 ICP 测定了样品的组成. 在脉冲微反-色谱装置上考察了这两种催化剂催化苯加氢反应的活性. 采用在线漫反射傅里叶变换红外光谱研究了这两种催化剂的还原及苯加氢反应过程. 结果表明,所制备的 NiB 和 NiP 合金均为非晶态,且都是纳米尺度. NiB 的粒度要比 NiP 小,晶化温度也比 NiP 低,表明 Ni 与 B 之间同 Ni 与 P 之间的相互作用不同. 对苯加氢反应, NiB 非晶态合金具有更大的优势,原位红外光谱结果证实催化剂的活性中心与还原态镍有关.

**关键词:** 非晶态合金, 镍硼合金, 镍磷合金, 苯, 加氢, 原位红外  
**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

超细非晶态镍合金(Ni UFAAP)兼有非晶和超细粒子的特点,是一种很有前途的新型加氢催化剂<sup>[1~3]</sup>,尤其是在催化活性和选择性方面具有明显优势<sup>[4~6]</sup>. 对超细非晶态镍合金的制备、表征、催化加氢活性及活性与结构之间的关系,前人已做了很多研究工作,并得出一些公认的结论,其中包括:化学还原法是制备 Ni UFAAP 的最常见的方法;XRD, EXAFS 和 SAED(选区电子衍射)是确定非晶态的最基本方法;SEM, TEM, DSC, XPS, TPR 和 TPD 等可用来研究性能与结构的关系<sup>[7]</sup>. 非晶态催化剂对烯烃、炔烃及一些不饱和化合物的催化加氢性能要明显好于晶态催化剂,在某些反应中也远远超过 Raney Ni 催化剂. 三元或四元非晶态合金(添加有稀土金属等)的热稳定性及加氢活性一般比二元的高. 陈昌荣等<sup>[8]</sup>用 XRD 法研究了添加微量 Ce 的 NiP 非晶态合金的热稳定性与苯加氢性能的关系,发现 Ce 助剂可显著提高 NiP UFAAP 的活性和热稳定性;他们认为, Ce 提高了催化剂的无序性和分散度, Ce 与催化活性中心有协同作用或改变了活性中心的电子结构. 乔明华等<sup>[9]</sup>曾经将 NiWB UFAAP 用于葡萄糖加氢反应中. 但是,用原位红外光谱法研究 NiB 和 NiP 非晶态合金的还原及苯加氢反应过程,至今未见文献报道. 本文在程序升温原位红外装置上研究了 NiB 和 NiP UFAAP 的还原和苯加氢反应过程,对氢和苯在催化剂上的吸附行

为进行动态跟踪,并与脉冲苯加氢反应相互印证.

### 1 实验部分

**1.1 样品的制备** 在 273 K 和氮气( $N_2$ ) 99.5%,天津伯克气体工业有限公司)保护下,将 25 ml 的  $KBH_4$  (AR,天津市化学试剂研究所)溶液(2 mol/L)在剧烈搅拌下于 15 min 内滴加到 100 ml 的  $Ni(NO_3)_2$  (AR,天津市耀华化工厂)溶液(0.1 mol/L)中. 生成的沉淀过滤后,用蒸馏水洗至滤液呈中性,再用丙酮(AR,天津市化学试剂一厂)洗涤,即制得 NiB 样品,置于无水无氧介质中保存备用.

将 18 g 的  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  (CP,天津市化学试剂三厂), 18 g 的  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$  (AR,天津市化学试剂一厂), 18 g 的  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$  (AR,天津市化学试剂一厂)与 20 g 的  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  (AR,天津市塘沽滨海化工厂)配制成 150 ml 水溶液. 在 333 K 下,溶液发生反应,放出大量气体. 将生成的沉淀过滤后,用蒸馏水洗,再用丙酮洗涤后,即制得 NiP 样品,置于无水无氧介质中保存备用.

**1.2 样品的测试** 样品组成由美国 TJA 公司 ICP-9000(N+M)型电感耦合等离子发射光谱仪分析. X 射线衍射(XRD)测定在日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K 射线,  $\lambda = 154.05$  pm, 电压 40 kV, 电流 100 mA. 示差量热(DSC)在 NET-ZSCH Gerabau GmbH 热分析仪上进行,升温速率

收稿日期: 2000-09-22. 第一作者: 程庆彦, 女, 1974 年生, 博士.

联系人: 陶克毅. Tel/Fax: (022)23500027; E-mail: Gcheng@eyou.com.

基金项目: 教育部科学技术重点项目(99018), 天津市自然科学基金(99380171), 国家自然科学基金(20003006)资助项目.

10 K/min,氮气流。观测样品的形貌用日立 X-650 型扫描电镜(SEM,工作电压 20 kV)以及 PHILIPS EM400ST 型透射电镜(TEM),测定前样品用超声波分散 5 min。

催化活性测试在脉冲微反-色谱装置上进行,以苯(GR,天津市化学试剂二厂)加氢为探针反应。反应条件为:载气( $H_2$ )流量 50 ml/min,压力 200 kPa,催化剂用量 1 ml,造粒 60~80 目。

在线漫反射傅里叶变换红外光谱测试在 Bruker VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪上进行。催化剂(造粒 60~80 目)置于漫反射红外高压样品池(窗口 ZnSe)内,扫描 64 次。

考察催化剂的还原过程时,将催化剂置于原位红外样品池后,在 60 ml/min 的氮气流下升温至 373 K,并恒温 0.5 h。然后降至室温,换通氢气,将氮气吹扫干净后,使体系密闭,保持体系压力 200 kPa。每次升温 10 K,稳定 10 min 后进行扫描。

考察苯加氢反应过程时,催化剂装入样品池后,在催化剂表面滴加苯。在 60 ml/min 流速的氮气流下,升温至 373 K,恒温 0.5 h,后降至室温,换通氢气。待将氮气吹扫干净后,使体系密闭,保持体系压力为 200 kPa。每次升温 10 K,稳定 10 min 后进行扫描。

## 2 结果与讨论

**2.1 样品的组成和物相** 用等离子发射光谱测得所制备的非晶态 NiB 和 NiP 合金的组成分别为  $Ni_{69}B_{31}$  和  $Ni_{76}P_{24}$ 。

NiB 和 NiP 的 XRD 谱如图 1 所示。可以看出, NiB 和 NiP 在  $2\theta = 45^\circ$  处均有一弥散峰,这是非晶态的特征峰<sup>[10]</sup>。表明本实验制备的 NiB 和 NiP 合金均为非晶态。

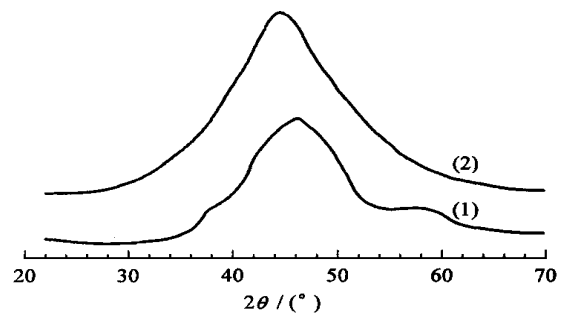


图 1 非晶态 NiB 和 NiP 样品的 XRD 谱  
Fig 1 XRD patterns of the amorphous samples  
(1) NiB, (2) NiP

图 2 为样品的 DSC 谱。由图可见, NiB 和 NiP 非晶态合金的晶化过程各不相同。NiB 非晶态合金有两个晶化放热峰,对应于两个晶化步骤。两个晶化峰的面积相差不大,放热峰峰温分别为 534 K 和 684 K。NiP 非晶态合金也有两个放热峰,表明样品分两步晶化。第一个放热峰较尖锐,第二个放热峰宽而平缓,峰温分别为 617 K 和 717 K。从两种非晶态合金的晶化温度可以明显看出, NiB 比 NiP 更易晶化,表明 Ni 与 B 之间同 Ni 与 P 之间的作用力不同。

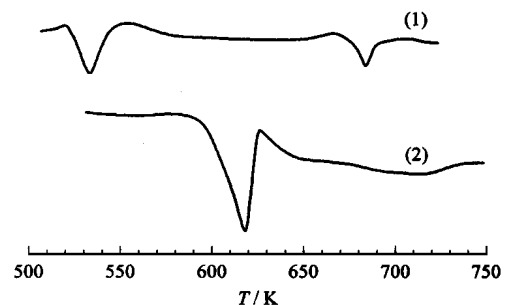


图 2 非晶态 NiB 和 NiP 样品的 DSC 谱  
Fig 2 DSC curves of the amorphous samples  
(1) NiB, (2) NiP

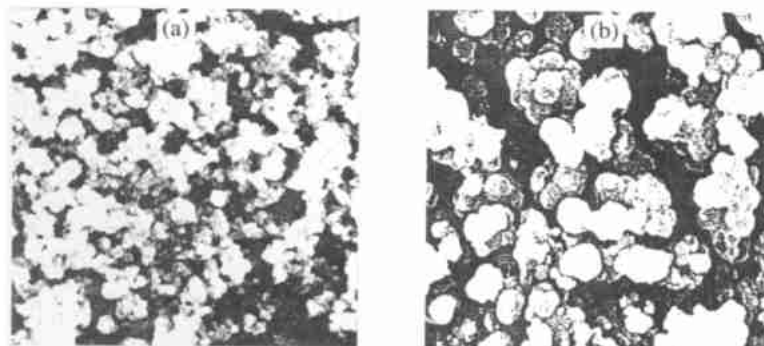
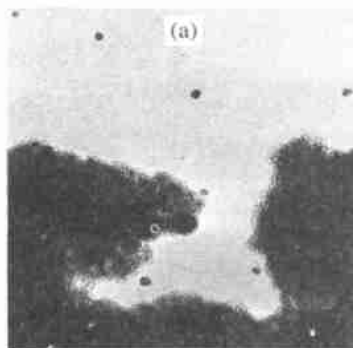


图 3 非晶态 NiB 和 NiP 样品的扫描电镜照片  
Fig 3 SEM photographs of the amorphous samples  
(a) NiB, (b) NiP

图 3 是非晶态 NiB 合金与 NiP 合金的扫描电镜照片. 两样品均为超细微粒, NiB 非晶态合金的平均粒径为 15 nm, NiP 非晶态合金的平均粒径为



70 nm.

图 4 为非晶态 NiB 和 NiP 合金的透射电镜照片. 粒子大多为聚集态, 无明显边界.

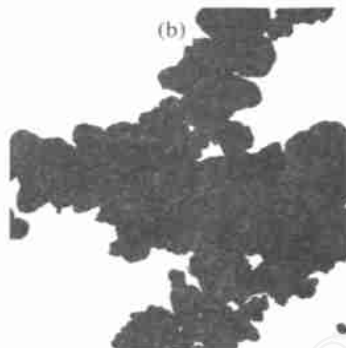


图 4 非晶态 NiB 和 NiP 样品的透射电镜照片  
Fig 4 TEM photographs of the amorphous samples  
(a) NiB, (b) NiP

**2.2 NiB 和 NiP 非晶态合金催化剂上苯的加氢反应性能** 表 1 列出了不同反应温度下, 在 NiB 和 NiP 两种催化剂上苯加氢反应的性能. NiB 非晶态合金催化剂对苯加氢反应具有非常高的催化活性, 在反应温度为 363 ~ 513 K 间, 都能使苯的转化率和环己烷选择性保持 100%. NiP 非晶态合金催化剂在 363 K 时对苯加氢反应无任何催化活性, 在 393 K 时, 苯转化率仅为 13.6%; 随着温度的升高, 苯转化率有所升高, 在 433 K 时为 24.5%, 直至 513 K, 苯转化率不再有大的变化, 维持在 20% 左右, 而生成环己烷的选择性始终为 100%. 由此可见, 对苯加氢反应, NiB 非晶态合金催化剂具有优异的催化性能; 而 NiP 催化剂的活性很低, 但选择性均保持 100%. 这说明在低温催化加氢反应中 NiB 非晶态合金比 NiP 非晶态合金具有更大的优势.

表 1 NiB 和 NiP 非晶态合金对苯加氢反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of amorphous NiB and NiP alloy for benzene hydrogenation

T/ K	NiB		NiP	
	X(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )/ %	S(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )/ %	X(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )/ %	S(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )/ %
363	100	100	0	0
393	100	100	13.6	100
433	100	100	24.5	100
453	100	100	20.5	100
473	100	100	22.0	100
513	100	100	21.6	100

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> — benzene, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> — cyclohexane

**2.3 NiB 和 NiP 非晶态合金催化剂的还原及苯加氢反应过程** 虽然在制备非晶态合金过程中尽量避免其与空气接触, 但在贮存及制样过程中其表面不

可避免地被氧化. 所以, 在使用非晶态合金之前要进行还原处理, 这对催化剂活性与稳定性有重要影响. 本实验考察了非晶态合金在氢气中还原及催化苯加氢反应过程中的表面状态. 图 5(a) 为 NiB 非晶态合金在氢气中程序升温还原过程的原位红外光谱. 图中 3 650 cm<sup>-1</sup> 处峰是游离 O-H 伸缩振动峰; 在 433 K 以上, 其峰面积缓慢增大, 到 473 K 时, 峰面积几乎不再变化. 这可能是在 433 K 时, 催化剂表面的一种氧化物开始被还原; 随着温度的升高, 还原产物逐渐增多. 由于体系密闭, 导致对应的 O-H 伸缩振动峰峰面积逐渐增大, 表明体系中有一种类型的氧与氢结合生成了水. 图 5(b) 是 NiB 非晶态合金在氢与苯的程序升温表面反应中的原位红外光谱. 需要指出的是, 291 K 的谱图是催化剂装入样品池, 滴加了苯后, 未经还原时扫描的红外光谱. 从图 5(b) 可清楚地看到苯的特征峰. 图 5(b) 与 (a) 有相同之处, 在 433 K 之后, 逐渐出现了游离 O-H 的伸缩振动峰, 表明此时催化剂上的一种氧化物被还原. 同时, 在 433 K 时出现了对应环己烷 C-H 对称和不对称伸缩振动的 2 859 cm<sup>-1</sup> 和 2 930 cm<sup>-1</sup> 峰以及苯的 3 034 和 3 088 cm<sup>-1</sup> 的 =C-H 伸缩振动特征峰. 很明显, 在此温度下催化剂已使部分苯转化为环己烷; 随着反应温度的升高, 环己烷的特征峰逐渐增大. 由以上分析, 对应脉冲微反实验, 我们进一步证明了 NiB 的活性中心与还原态镍有关.

图 6(a) 为 NiP 非晶态合金在氢气中程序升温还原过程的原位红外光谱. 图中 3 660 cm<sup>-1</sup> 峰同样为游离 O-H 的伸缩振动峰. 在 373 K 之后, 该峰峰

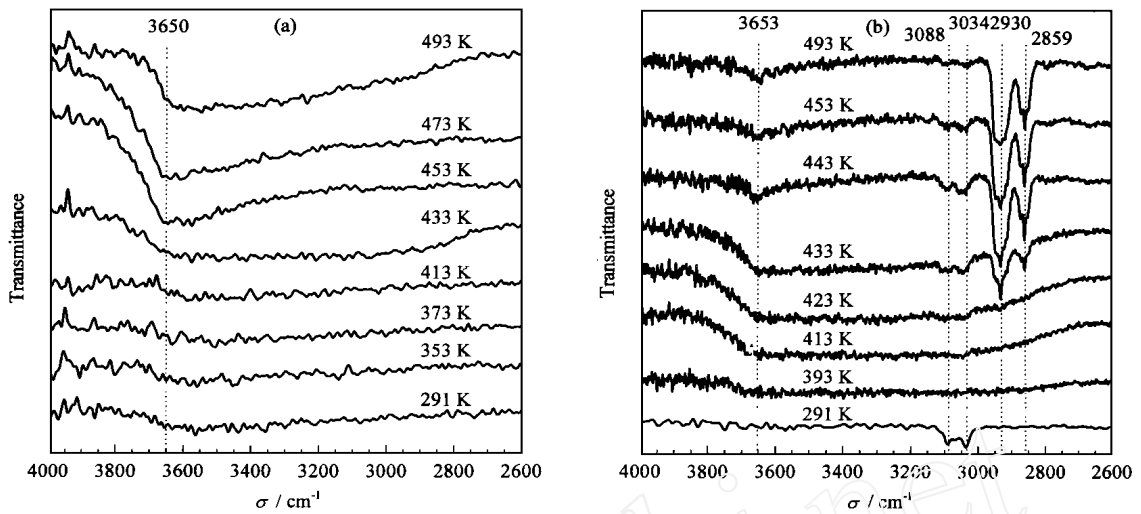


图 5 NiB 非晶态合金在不同温度下的红外光谱

Fig 5 IR spectra of NiB amorphous alloy at different temperatures  
(a) H<sub>2</sub>-TPR, (b) TPSR of H<sub>2</sub> and benzene  
(TPSR—temperature programmed surface reaction)

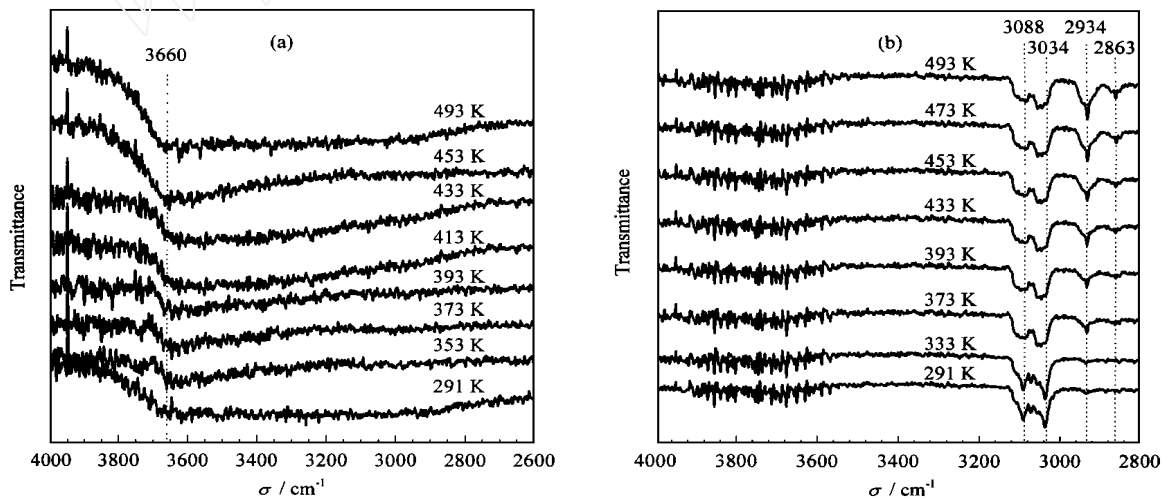


图 6 NiP 非晶态合金在不同温度下的红外光谱

Fig 6 IR spectra of NiP amorphous alloy at different temperatures  
(a) H<sub>2</sub>-TPR, (b) TPSR of H<sub>2</sub> and benzene

面积缓慢增大;在 453 K 时,峰面积几乎不再变化. 表面体系中某种类型的氧在 453 K 时基本完成了还原过程. 从图 6(b) 可以看到,还原前在 291 K 下扫描的图谱与还原后在 333 K 扫描的图谱基本一致, 苯的  $\text{C-H}$  伸缩振动峰  $3\ 034$  和  $3\ 088\ \text{cm}^{-1}$  几乎未发生变化. 在 373 K 时,开始出现环己烷的红外特征峰,  $2\ 863$  和  $2\ 934\ \text{cm}^{-1}$  分别归属于  $\text{C-H}$  的对称和不对称伸缩振动. 它们的峰面积在 373 ~ 473 K 间缓慢增大,表明生成的环己烷逐渐增多. 对应脉冲微反的结果,苯的转化率在 473 K 以后就几乎不再发

生变化,而且在 433 K 时,苯的转化率达最大. 这进一步验证了催化剂 NiP 的活性中心与还原态镍有关. Yamashita 等<sup>[11]</sup>和宗保宁等<sup>[12]</sup>认为, NiP 非晶态合金催化剂的活性与镍还原态特性有关;宋真等<sup>[13]</sup>也证实了上述结论. 本实验则从另一角度证实了这一看法.

综上所述, NiB 的微粒比 NiP 的小, NiB 易晶化是由于 Ni 与 B 之间同 Ni 与 P 之间的相互作用不同. 脉冲微反的结果表明,非晶态 NiB 合金比 NiP 对苯加氢反应具有更大优势. 这一反应过程首次在

原位红外光谱上得到证实;并且,我们进一步验证了 NiB 和 NiP 非晶态合金催化剂的催化活性与其表面的还原态镍有关。但是, NiB 与 NiP 在红外光谱上还表现出一些规律性变化,涉及反应应物和产物的吸附、脱附,尚有待进一步研究。

### 参 考 文 献

- 1 van Wonerghem J, Mørup S, Koch C J W *et al.* *Nature* (London), 1986, **322**(6080): 622
- 2 李同信,张秀峰,李合秋等. 催化学报(Li T X, Zhang X F, Li H Q *et al.* *Chin J Catal*), 1995, **16**(4): 299
- 3 张菊,郑小明,王立. 催化学报(Zhang J, Zheng X M, Wang L. *Chin J Catal*), 1995, **16**(5): 403
- 4 杨军,柴亮,邓景发等. 化学学报(Yang J, Chai L, Deng J F *et al.* *Acta Chim Sin*), 1994, **52**(1): 53
- 5 Wang H M, Yu Zh B, Chen H Y *et al.* *Appl Catal A*, 1995, **129**(2): L143
- 6 Yu Zh B, Qiao M H, Li H X *et al.* *Appl Catal A*, 1997, **163**(1/2): 1
- 7 邓景发. 见: 段启伟等编. 第九届全国催化学术会议论文集. 北京: 海潮出版社(Deng J F. In: Duan Q W *et al* eds. *Proceedings of the 9th Chinese National Conference on Catalysis*. Beijing: Haichao Press), 1998. 18
- 8 陈昌荣,卞国柱,姜明等. 催化学报(Chen Ch R, Bian G Zh, Jiang M *et al.* *Chin J Catal*), 1999, **20**(6): 659
- 9 乔明华,谢颂海,戴维林等. 化学学报(Qiao M H, Xie S H, Dai W L *et al.* *Acta Chim Sin*), 2000, **58**(7): 904
- 10 沈俭一,张庆红,李智渝,陈懿. 化学学报(Shen J Y, Zhang Q H, Li Zh Y, Chen Y. *Acta Chim Sin*), 1995, **53**(12): 1168
- 11 Yamashita H, Yoshikawa M, Kaminade T *et al.* *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1986, **82**(3): 707
- 12 宗保宁,闵恩泽,董树忠等. 化学学报(Zong B N, Min E Z, Dong Sh Zh *et al.* *Acta Chim Sin*), 1989, **47**(11): 1052
- 13 宋真,郝志显,谭大力等. 催化学报(Song Zh, Hao Zh X, Tan D L *et al.* *Chin J Catal*), 1999, **20**(3): 193

## Study of Reduction and Benzene Hydrogenation on NiB and NiP Amorphous Alloy Catalysts by *in-Situ* IR Spectroscopy

CHENG Qingyan, LI Wei, ZHANG Minghui, GUAN Naijia, TAO Keyi\*

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The ultrafine NiB and NiP amorphous alloy catalysts were prepared by chemical reduction. The amorphous structure of the as-prepared samples was determined by XRD. SEM and TEM were used to observe the surface structure and particle size of the samples. The results showed that the particles of the catalysts are in nanometer size range. The crystallization processes were characterized in N<sub>2</sub> flow by DSC and it showed that NiB has lower stability than NiP owing to the difference of the interaction between Ni and B and that between Ni and P. The composition of the samples was Ni<sub>69</sub>B<sub>31</sub> and Ni<sub>76</sub>P<sub>24</sub> respectively. The catalytic performances of amorphous NiB and NiP catalysts for benzene hydrogenation were measured on a pulse microreactor-gas chromatography apparatus, and the catalytic activity of NiB was far higher than that of NiP. The processes of reduction and benzene hydrogenation on NiB and NiP were studied by using *in-situ* FT-IR diffuse reflectance spectroscopy. The results are in accord with the conclusion of the pulse benzene hydrogenation.

**Key words:** amorphous alloy, nickel-boron alloy, nickel-phosphorus alloy, benzene, hydrogenation, *in-situ* Fourier transform infrared

(Ed WGZh)