Vol. 29, No. 5 Oct. 2015

文章编号: 1001-3555 (2015) 05-0403-11

Ni/SiO, 催化剂的合成及其甘油氢解制 1,2-丙二醇性能

石国军1,金 凯1,苏丽君1,沈俭一2

(1. 扬州大学 化学化工学院, 江苏 扬州 225002; 2. 南京大学 化学化工学院, 江苏 南京 210093)

摘要:以硝酸镍和偏硅酸钠为原料,采用并流共沉淀和氢气还原-钝化的方法制备了 Ni/SiO₂ 催化剂,通过 BET、XRD、 H_2 -TPD、 NH_3 -TPD、HRTEM、XPS 等手段对催化剂的理化性质进行了表征,发现合成得到的 Ni/SiO₂ 催化剂具有良好的织构性质、极高的金属分散度和活性比表面积,并且对甘油氢解生成 1,2-丙二醇的反应表现出良好的活性和选择性. 研究还考察了催化剂的镍硅比、反应停留时间、反应压力、甘油浓度对甘油氢解性能的影响,发现在镍硅比为 0.5,反应停留时间为 2 h,反应压力为 5.5 MPa,甘油浓度为 10% 的条件下,甘油的单程转化率达 78.8%,1,2-丙二醇的选择性高达 92.9%.

关键词: Ni/SiO₂; 甘油; 氢解; 1,2-丙二醇 中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

甘油是一种理想的可再生清洁能源,随着生物柴油在世界范围内的快速发展,每生产 10 t 生物柴油,就会有 1 t 甘油副产物生成^[1],这使得甘油处于大量过剩状态. 因此,以廉价、清洁、环保的甘油为原料,通过氢解开发具有更高附加值的丙二醇的工艺路线为人们所广泛关注^[2-3]. 1,2-丙二醇^[4]在化学工业中一般作为极性溶剂使用,主要用于生产不饱和聚酯^[5],所占的市场比例约为 27%. 1,2-丙二醇还是良好的防冻剂,可以替代乙二醇作为冷冻剂使用^[5]. 目前 1,2-丙二醇的生产主要以环氧丙烷^[6],环氧乙烷,丙烯醛^[7]等为原料,这些原料都为石油化工衍生物,随着化石能源的日渐枯竭,这些方法也会越来越受到原料短缺及成本上涨的限制,且这些工艺路线生产成本高,环境污染较大.

近年来,人们对甘油氢解制备 1,2-丙二醇研究较多. 目前,对于甘油氢解的研究中,催化剂主要为贵金属 Rh, Ru, Ag, Au, Pt^[8-10]和非贵金属 Cu, Zn, Mg, Al, Co 等^[11-15]. 王帅等^[16]分别采用均匀共沉淀法、沉积-沉淀法、传统的共沉淀法制备了 3种具有相似组成的 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂,其对甘油的转化率都在 30% 左右,对 1,2-丙二醇的选择性也都在 90% 以上,但在反应后,Cu 的晶粒明显增

大,且活性降低,重复使用性能较差. 刘旭等^[17]利用 Raney-Ni 催化剂对甘油水溶液进行氢解制备了1,2-丙二醇,通过单因素实验考察了各反应条件对反应结果的影响,结果表明,当催化剂用量为甘油用量的35%,反应温度170℃,反应时间9h,釜内压力2.5 MPa,质量分数为80%的甘油的水溶液时反应最佳,甘油的转化率最高可达80%,对1,2-丙二醇的选择性为50%左右,并且催化剂的重复使用效果较好. 黄金花等^[18]用浸渍法和程序升温还原法制备了Ni₂P/SiO₂和Ni/SiO₂催化剂,并对其氢解性能进行了表征和评价,研究结果表明Ni₂P/SiO₂具有较强的C—O键断裂活性及较弱的C—C键断裂活性,他们认为甘油氢解首先在酸中心上脱水生成丙酮醇,继而在金属活性中心上加氢生成1,2-丙二醇.

我们采用并流共沉淀的方法制备出了具有高分散度和高比表面积的氧化态的 NiO/SiO₂,在氢气气氛中还原得到了不同镍含量的催化剂,并对催化剂的理化性质进行了表征和甘油氢解活性进行了评价,发现制备得到的 Ni/SiO₂ 催化剂具有极高的活性组分分散度,并对甘油氢解制备 1,2-丙二醇具有良好的催化活性和选择性.

收稿日期: 2015-08-05; 修回日期: 2015-09-24.

基金项目: 江苏省自然科学基金(SBK2012681), 高等学校博士学科点专项科研基金(20123250120008), 江苏高校优势学科建设工程(The Natural Science Foundation of Jiangsu Province (SBK2012681), Ph. D. Programs Foundation of Ministry of Education of China (20123250120008), A Project Funded by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions).

作者简介: 石国军(1974-),男,博士,副教授,电话/传真: 0514-87937661,E-mail:gjshi@ yzu. edu. cn(Guojun Shi, Ph. D., associate professor, Tel./fax: 0514-87937661, E-mail:gjshi@ yzu. edu. cn).

子

分

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

我们使用的药品均为分析纯,使用前未做任何 处理. 制备的 Ni/SiO, 催化剂采用并流共沉淀的方 法制备,然后将干燥后的前催化剂在氢气气氛中还 原得到催化剂样品. 一个典型的 Ni/SiO, 催化剂制 备方法如下: 称取 28.420 g Na, SiO, ·9H, O(国药集 团化学有限公司,分析纯)和 5.816 g Ni(NO₃)。· 6H₂O(国药集团化学有限公司,分析纯),分别配成 100 mL 水溶液. 在 1 L 的烧杯中加入 400 mL 去离 子水,油浴加热至100 ℃并保持恒温,搅拌下将两 种溶液同时缓慢滴加进烧杯中, 生成沉淀, 该沉淀 过程中悬浮液 pH 值保持为 10~11. 沉淀反应结束 后将悬浮液自然冷却至室温, 陈化 12 h, 然后用去 离子水反复洗涤和打浆6次以上,然后分别用无水 乙醇和正丁醇洗涤后加热蒸干干燥后得绿色的固体 粉末前催化剂.

将前催化剂仔细研磨后平铺在石英舟内,装进 管式炉的石英管反应器中恒温还原. 将石英管反应 器中的空气置换后在 100 mL/min 的流动氢气流中 升温到 500 ℃, 升温速率为 10 ℃/min, 保持 3 h 之 后自然降温, 待温度低于 40 ℃时用 0.5% 的 O₂/N₂ 进行钝化处理, 收集样品, 得到计量 Ni 含量为 0.20(Ni:Si=0.2)的样品,记作Ni/SiO₂-20. 试验 中制备的还原后的催化剂按 Ni: Si 为 0.20、0.30、 0.40、0.50、0.60 依次记为 Ni/SiO2-20、Ni/SiO2-30、Ni/SiO,-40、Ni/SiO,-50 和 Ni/SiO,-60, 类似地, 还原前的氧化态催化剂前体标记为 NiO/SiO,-20、 NiO/SiO_2-30 、 NiO/SiO_2-40 、 NiO/SiO_2-50 和 NiO/ SiO_{2} -60.

1.2 催化剂表征

样品的比表面积、平均孔容和平均孔径的测定 在美国 Thermo Finnigan 公司的 sorptomatic 1990 型 多用吸附仪上完成,吸附温度为-196 ℃,比表面积 的计算采用 Brunauer Emmett Teller (BET) 等温方 程. 样品测试前在高纯 N, 中脱气 5 h, 脱气温度为 200 ℃.

样品的粉末 X 射线衍射分析(XRD)采用德国 Bruker-AXS 公司的 D8 Advance 型多晶 X 射线衍射 仪测定, 采用 $Cu K_a$ 射线, 管压 40 kV, 管电流 40mA, λ = 0.154 06 nm, 扫描范围为 10°~80°, 步长 为 0.02°.

H,-TPD 和 NH,-TPD 采用的是浙江 Finetec 公 司生产的 FINESORB-3010 型程序升温化学吸附仪 进行测试,催化剂用量为 0.050 g,载气为高纯氩, 吸附质为氨气或氢气,升温速率10 ℃/min. 吸脱附 前催化剂样品先于120℃和流动氩气气氛下预处理 120 min, 然后在 35 ℃下吸附至饱和后在相同温度 下用流动氩气吹扫,脱出物理吸附的吸附质,接着 在流动氩气气氛下进行程序升温脱附并摄谱. 上述 氯气的流速均为 50 mL/min. 实验中所用的检测器 为 TCD 检测器, 检测吸脱附过程中各种气体的变 化,尾气通过排气管排出室外.

样品的形貌和粒径分析采用荷兰 Philips 公司 的 G2 F30 S-TWIN 型场发射透射电镜,其最大加速 电压为300 kV, 最高 TEM 放大倍数为100 万倍, 线 分辨率为 0.102 nm, 点分辨率为 0.20 nm. 测试前 先将研磨后的催化剂样品超声分散在无水乙醇中, 用移液管取少量滴于铜网上, 经干燥后进行测量.

样品的表面成分及化学态分析(XPS)采用美国 ThermoFisher Scientific 公司生产的型号为 ESCAL-AB250Xi 的 X 射线光电子能谱仪. 仪器条件如下: Al Kα(hv=1486.7 eV)为激发源,靶的加速电压 为15 kV,工作电流15 mA,真空室气压小于2× 10⁻⁶ Pa, 最佳空间分辨率≤3 μm, 取样深度约为 1~10 nm. 所有 XPS 结合能报告的数据基于已校准 的外来碳 284.8 eV 的 C 1s 线进行校准. 用 Casa XPS 和 Origin 软件分析处理测试结果, 所需 XPS 标 准谱线数据引自 XPS 手册.

1.3 催化剂活性评价

催化剂的甘油氢解活性测试在50 mL的高压反 应釜中进行. 在每次测试中, 分别量取 27 mL(27 g)去离子水和2.4 mL(3.0 g)甘油,移入高压釜内. 再称取 300 mg 的 Ni/SiO。催化剂, 小心加入已配的 溶液中,放入耐高温磁子,放在磁力搅拌器上检查 磁子是否运转正常,确认磁子能正常搅拌后旋紧盖 子,并将反应釜放在磁力搅拌器能正常搅拌的位置 上. 测试前将高压反应釜内的压力上升 6 MPa 来检 查气密性,确认气密性良好后对反应釜内的空气进 行置换. 每次置换时将充入的氢气压力提升到 1.0 MPa, 然后旋转三通阀放空气体, 这样就使高压反 应釜内的空气稀释到了约原来的 1/10, 连续进行 6 次以上这样的操作,这样高压反应釜内的氢气纯度 可达到99.999%.

打开磁力搅拌器,在室温下向高压釜内通入氢

气至 2.5 MPa,设定升温程序:以 10 ℃/min 的速度由 20 ℃升温到 170 ℃,之后以 1 ℃/min 的速度从 170 ℃升温到 190 ℃,在 190 ℃下持续反应 10 h. 当反应釜温度稳定在 190 ℃时,调节氢气压力到 5.5 MPa. 反应过程中由于氢气的消耗使反应釜的压力降低,需要向反应釜中补充氢气,使其压力维持在 5.5 MPa. 反应结束后,待反应釜温度降到室温,打开排气阀,缓慢排出气体,然后打开反应釜,对样品进行抽滤,得到的澄清液体样品和黑色的催化剂样品.液体产品通过气相色谱仪(SP6890)离线分析,使用氢火焰检测器和 SE54 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm).

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构性质

表1给出了部分催化剂样品的织构性质数据. 可以看出,通过并流共沉淀得到的氧化态(还原前) 的催化剂均具有较大的比表面积、平均孔径和相当 大的孔体积. 当催化剂的计量 Ni 含量为 0.20 $\mathrm{mol}_{\mathrm{Ni}}/\mathrm{mol}_{\mathrm{SiO}_2}(\mathrm{NiO/SiO}_2\text{-}20)$ 时, 其比表面积为 361 m²/g、孔体积为 0.75 cm³/g, 而平均孔径高达 8.3 nm. 当金属镍的含量增加,催化剂样品的比表面积 还有小幅度的增加, 这表明通过并流共沉淀法制备 的 Ni/SiO₂ 催化剂中的金属高度分散在载体 SiO₂ 中. 金属镍计量 Ni 含量在 0.4 mol_{Ni}/mol_{Si0}, 时比表 面积达到最大值 450 m²/g. 更高的摩尔比使催化剂 的比表面积下降,这可能是由于高含量时金属镍的 前驱体的晶粒较大、本身比表面积较小所致. 这些 良好的织构性质对于甘油氢解中甘油分子在催化剂 孔道中的扩散和在催化剂内表面的吸附提供了有利 条件.

表 1 还原前催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of the catalysts before reduction

Catalysts	$S_{\rm BET}$ /(${\rm m^2 \cdot g^{-1}}$)	Pore-volume $/(cm^3 \cdot g^{-1})$	Pore diameter
NiO/SiO ₂ -20	360	0.75	8.3
NiO/SiO ₂ -40	450	0.66	5.9
NiO/SiO ₂ -60	380	0.58	6.1

2.2 催化剂的 XRD 分析

图 1 给出了计量 Ni 含量为 $0.5 \text{ mol}_{Ni}/\text{mol}_{SiO_2}$ 催

化剂样品在还原前、还原后和反应后的 XRD 谱.由于催化剂在还原前只经过了 120 ℃的干燥处理,未经过高温焙烧,所以还原前的催化剂前体呈现出弥散的 Ni(OH)₂ 的衍射峰,未发现 NiO 和 NiSiO₃ 的特征衍射峰.值得注意的是,在经过 H₂ 在 500 ℃还原-钝化后的还原态的催化剂的 XRD 谱图中,只发现了金属镍的特征衍射峰,而且金属镍的衍射峰十分宽化和包络,这表明了合成的 Ni/SiO₂-50 催化剂的金属镍呈高度分散状态,这将为甘油氢解的加氢反应提供较高的活性位密度.图 1 表明经过甘油氢解反应后催化剂的物相仍然为高度分散的金属镍,只是金属镍的特征衍射峰的强度略有增加,这应当归因于与金属镍在反应过程中晶粒长大所致.

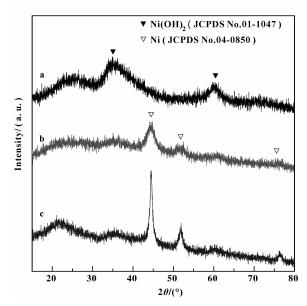


图 1 催化剂的 XRD 谱 $Fig. 1 \ XRD \ patterns \ of \ the \ catalysts$ (a) NiO/SiO $_2$ -50, Ni/SiO $_2$ -50 before reaction (b) and after reaction (c)

图 2 比较了不同含量的还原后的 Ni/SiO₂ 催化剂的物相. 从图中可以看出,不同计量 Ni 含量的 Ni/SiO₂ 催化剂只呈现出金属镍的特征衍射峰,而且,不同计量 Ni 含量的 Ni/SiO₂ 催化剂的金属镍均呈高度分散状态. 令人意外的发现时,当金属镍的计量 Ni 含量从 0.2 mol_{Ni}/mol_{SiO₂} 增加到 0.6 mol_{Ni}/mol_{SiO₂} 时,在 500 ℃还原后的催化剂中的金属镍的特征衍射峰并未发现显著增强. 这表明了通过并流共沉淀合成和通过仔细洗涤后还原的 Ni/SiO₂ 催化剂中金属镍和 SiO₂ 的强相互作用使金属镍有极高的分散度.

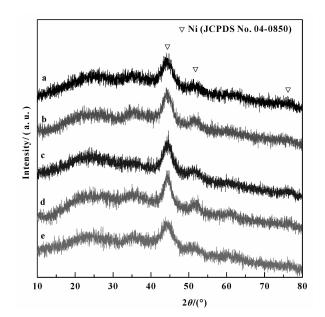


图 2 还原后的催化剂的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of the catalysts after reduced
a. Ni/SiO₂-20; b. Ni/SiO₂-30; c. Ni/SiO₂-40;
d. Ni/SiO₂-50; e. Ni/SiO₂-60

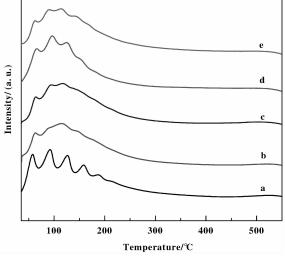


图 3 催化剂的 H₂-TPD 图
Fig. 3 H₂-TPD profiles of catalysts
a. Ni/SiO₂-20; b. Ni/SiO₂-30; c. Ni/SiO₂-40;
d. Ni/SiO₂-50; e. Ni/SiO₂-60

2.3 催化剂的 H₂-TPD 分析

图 3 给出了催化剂原位还原后测得的 H_2 -TPD 图,氢吸附数据经过定量分析计算后列于表 2. 从 图 3 中可以看出,氢气的脱附峰主要集中在室温到 250 $^{\circ}$ 它范围内,在高于 450 $^{\circ}$ 的温度区间内没有发现氢气的脱附峰,表明氢气在 Ni/SiO_2 催化剂样品

上的吸附只有解离吸附,没有氢溢流发生^[19]. 从图中还可以看出 Ni/SiO₂ 催化剂在室温到 250 ℃温度范围内有几个不同温度氢气脱附峰,这表明 SiO₂含的金属镍催化剂的不均匀性. 通过表 2 的定量分析可以知道,本研究通过并流共沉淀制备、经过正丁醇洗涤后的 NiO/SiO₂ 催化剂在氢气气氛中还原后具有很高的金属镍的分散度和较高的金属镍的活性比表面积。金属镍的活性比表面积随着镍硅计量 Ni 含量增大呈现先增加后减小的趋势. 当 Ni:Si=0.30 时,Ni/SiO₂ 催化剂的金属镍的活性比表面积为最大值,达 160 m²/g. 较高的金属镍的活性比表面积有利于氢气的解离吸附及甘油或中间体的脱氢或加氢反应,这将促进甘油氢解生成 1,2-丙二醇.

表 2 在 500 °C在还原的催化剂的 H₂ 化学吸附 Table 2 Chemisorption of H₂ on catalysts reduced at 500°C in situ

Catalanta	Uptake of H_2	Uptake of H_2	Ni surface area
Catalysts	$/(mL\boldsymbol{\cdot} g^{\scriptscriptstyle -1})$	$/(mmol\boldsymbol{\cdot}g^{^{-1}})\!/$	$(m^2 \cdot g^{-1} \text{ catalyst})^a$
Ni/SiO ₂ -20	30.01	1.34	105
Ni/SiO ₂ -30	45.75	2.04	160
Ni/SiO ₂ -40	31.24	1.39	109
Ni/SiO ₂ -50	30.45	1.36	106
Ni/SiO ₂ -60	29.13	1.30	102

a. The surface area of metallic nickel was calculated by the uptake of H_2 assuming the molar ratio of $H/Ni_{surface}$ = 1 and a surface area of 6.5×10⁻²⁰ m² for a Ni atom.

2.4 催化剂的 NH₃-TPD 分析

图4比较了不同计量Ni含量的、经过还原处

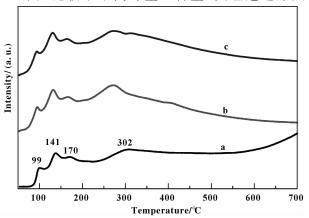
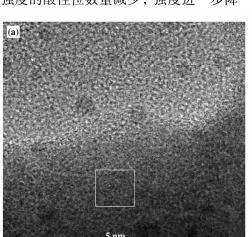


图 4 催化剂的 NH₃-TPD 图 Fig. 4 NH₃-TPD profiles of catalysts /SiO_20. b. Ni/SiO_40. a. Ni/SiO_

a. Ni/SiO_2-20 ; b. Ni/SiO_2-40 ; c. Ni/SiO_2-60

理后的 Ni/SiO₂ 催化剂的表面酸性.可以看出, Ni/SiO₂-20 催化剂表现出一定的表面酸性, 分别在 99、141、170 和 302 ℃呈现出 NH₃ 的脱附峰.该催化剂在 NH₃-TPD 测试中的 NH₃ 脱附主要发生在 100~200 ℃之间,这表明其表面酸性位主要为弱酸中心.当镍和硅的比值增加到 0.40 时,催化剂的高温脱附峰向低温方向迁移,而且脱附峰的面积均增加.这表明了催化剂中镍的含量增加提高了表面酸性位的数量,降低了催化剂表面酸性的强度.进一步将镍的含量提高到 Ni:Si 为 0.60 时,这时催化剂表面中等强度的酸性位数量减少,强度进一步降



低,这可能是由于镍含量提高,金属镍粒子尺寸增加,金属载体相互作用减弱所致.

2.5 催化剂的 HRTEM 分析

图 5 给出了 NiO/SiO₂-40 催化剂的高分辨电镜图. 可以看出,氧化镍粒子在无定形 SiO₂ 载体上呈高度分散状态,尺寸大约为 3~5 nm,分布相对均匀. 从图 5(b)中可以看到氧化镍颗粒的晶格,测量得晶面之间的距离为 0.25 nm,其对应的是 NiO (JCPDS 78-0643)的(111)晶面,这与 XRD 的结果也是一致的.

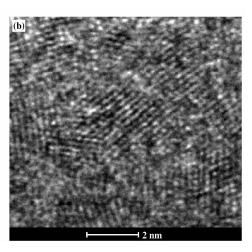


图 5 Ni/SiO₂-40 的催化剂样品的 HRTEM 图 Fig. 5 HRTEMimages of catalyst Ni/SiO₂-40

2.6 催化剂的 XPS 分析

图 6 为 Ni/SiO₂-50 催化剂样品 Ni 2p 轨道的自旋分裂为 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2} 的 XPS 窄谱,由图可知,853.8 eV 附近的峰归属于 Ni 2p_{3/2} 的电子峰,其为 Ni 2p 的主峰,在 872.0 eV 附近的峰归属于 Ni 2p_{1/2},其为主峰的副峰^[20],这主要是由于 Ni 原子外层电子轨道上未成对的电子与光电离后新产生的内层未成对电子的自旋方向不同而发生自旋耦合产生的^[21].经过分峰拟合,位于 853.8 eV 附近的拟合峰为 Ni⁰ 的物种^[22-23],其高结合能侧的在 855.8 eV 的拟合峰则为 Ni²⁺的物种,通过拟合后峰面积校正计算,在该催化剂表面 Ni⁰/Ni²⁺为 0.22(见表 3),可以确定在催化剂的表面主要为钝化后的 NiO 物种.

经过还原钝化后,通过 XPS 检测出催化剂有大量的 Ni²⁺物种,而通过 XRD 并未检测到 NiO 的存在,这应该归因于两种分析手段的差别. XRD 可以检测样品的晶体结构和尺寸,是一种体相分析手

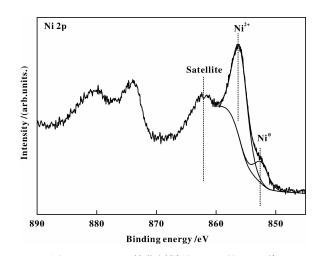


图 6 Ni/SiO₂-50 催化剂样品 Ni 2p 的 XPS 谱 Fig. 6 XPS spectrum of Ni/SiO₂-0.5 catalyst in Ni 2p region

段,而 XPS 是一种表面灵敏技术,主要用来测定样品表面的元素化学态及其组成. XRD 未检测到氧化态的镍物种表明了还原彻底,并且样品暴露在空气

中后其体相未被明显地二次氧化. XPS 检测到相当的氧化态的镍物种是因为制备得到的 Ni/SiO₂ 呈高度分散状态,该物种暴露在空气中极易氧化. 经过还原后在室温下钝化后的样品在表面形成了一层

NiO 的薄膜,从而阻止了样品的过度氧化,而 XPS 只能检测到样品表面亚纳米尺寸的薄层,所以会发现较多的氧化态的镍物种. XRD 和 XPS 的测定结果也表明了样品钝化方法合理.

表 3 Ni/SiO2-50 催化剂样品表面 Ni 的价态分析

Table 3 Surface element analysis of nickel on the catalyst Ni/SiO₂-50 by XPS

Element		Ni	
Chemical state	Ni^0	Ni ²⁺	Ni ⁰ / Ni ²⁺
Surfaceatomic concentration (at. %)	18.0	82.0	0.22

2.7 催化剂的催化活性

2.7.1 镍硅比的影响 表 4 比较了不同 Ni: Si 比的 Ni/SiO₂ 催化剂催化甘油氢解的活性评价结果.可以看出,通过并流共沉淀制备得到的 Ni/SiO₂ 催化剂具有较高的甘油氢解活性和 1,2-丙二醇选择性. 催化剂的甘油转化活性随催化剂中金属镍负载量的增加而增加. 在催化剂中镍的计量 Ni 含量为 0.5 mol_{Ni}/mol_{SiO₂} 时,甘油的转化率在实验条件下达到最大值 55. 4%,1,2-丙二醇的选择性达到 94.0%. 更高含量的 Ni/SiO₂ 催化剂的甘油转化活性有所下降. 值得注意的是,催化剂的活性和活性比表面积的数据不一致. 在 H₂-TPD 测试得到的金属镍的活性比表面积中,Ni: Si 为 0.3 是催化剂的

活性比表面积最高,达 160 m²/g. 然而,Ni: Si 为 0.5 的催化剂的甘油转化活性最高,其活性比表面 积仅为 106 m²/g. 这可能是由于甘油氢解生成 1,2-丙二醇的反应为结构敏感反应,金属镍对甘油氢解 的比活性和金属镍的粒径大小有关系,该现象也在 我们以前的研究中发现^[24]. Ni/SiO₂-30 催化剂的活性比表面积尽管较大,但是催化剂中金属镍的粒径较小,其单位面积的甘油转化活性低;Ni/SiO₂-50 催化剂的活性比表面积比 Ni/SiO₂-30 催化剂低,但是其增大的粒径有更高的甘油转化比活性. 综合的结果是 Ni/SiO₂-50 催化剂比 Ni/SiO₂-30 催化剂具有更高的甘油转化活性,更高的 Ni 含量导致了更低活性比表面积,所以甘油转化活性降低.

表 4 不同 Ni: Si 比的 Ni/SiO, 催化剂活性评价

Table 4 Catalytic activities of the Ni/SiO₂ catalysts with different Ni : Si atomic ratio^a

Catalysts	Glycerol conversion /(mol%)	Product selectivity/(mol%)		
		1,2-propanediol	ethanediol	ethanol
Ni/SiO ₂ -20	13.6	83.2	16.7	<0.1
Ni/SiO ₂ -30	35.6	85.4	13.3	1.1
Ni/SiO ₂ -40	47.4	90.9	7.7	1.2
Ni/SiO ₂ -50	55.4	94.0	5.1	0.8
Ni/SiO_2 -60	50.0	92.3	6.2	1.4

a. Reaction conditions: 190 °C, 5.5 MPa, residence time 1 h, 10% (wt.) glycerol in deionized water.

甘油氢解制丙二醇在酸性和碱性条件下一般认为按不同的机理进行.在酸性或中性条件下,一般认为按图7所示的机理^[25-26]进行.由催化剂的酸性位和金属活性位协同催化甘油氢解,即甘油首先在催化剂的酸性位上脱水生成中间产物丙酮醇或3-羟基丙醛,中间产物再进一步加氢生成1,2-丙二醇或者1,3丙二醇.在脱水反应中,由于空间位阻的原因,消去伯羟基比消去仲羟基更容易些^[27].在碱

性体系中,一般认为是在金属活性中心上催化甘油 氢解,按图 8 所示的机理^[28]进行. 首先,甘油分子 吸附在金属催化剂表面,并在催化剂作用下生成甘油醛或者二羟基丙酮,然后在催化剂表面脱附,在碱性环境中发生 C—O 键断裂,脱水生成丙酮醛,丙酮醛进一步在催化剂作用下加氢生成 1,2-丙二醇. 此催化剂在整个氢解过程中起到加氢和脱氢的双重作用.

HO OH
$$+H_2$$
 HO OH OH OH OH

图 7 在酸性和中性条件下甘油氢解机理[25,26]

Fig. 7The mechanism of hydrogenolysis of glycerol in the condition of acidic and neutral

HO OH
$$-H_2$$
 OH OH OH OH OH

图 8 在碱性条件下甘油氢解机理[28]

Fig. 8 The mechanism of hydrogenolysis of glycerol in the basic condition

我们使用的载体为中性的 SiO₂,反应在溶剂为水的中性条件下进行.在试验条件下,甘油分子吸附在 Ni/SiO₂ 催化剂的表面,可能催化甘油脱水生成中间产物丙酮醇,丙酮醇在金属 Ni 活性位的催化作用下立即加氢生成1,2-丙二醇,这与文献[25-26]的研究结果一致.在色谱分析中,检测到了有少量的乙二醇生成,说明 Ni/SiO₂ 还具有弱的 C—C 键断裂能力.

2.7.2 反应停留时间的影响 表 5 为考察了停留时间对 Ni/SiO_2-50 催化剂催化甘油氢解的活性和

选择性的效果.可以看出,随着反应停留时间的延长,甘油转化率几乎成线性增加. 当停留时间在1h以上的时候,甘油的转化率继续增加,但是增加的幅度变小. 值得注意的是,停留时间的不同并没有导致1,2-丙二醇选择性的显著变化,这与魏伟课题组^[29]在铜基催化剂上观察到的甘油氢解产物随空速的分布规律不同. 这说明在不同的催化剂上反应历程不同,也表明了甘油在镍基催化剂上氢解牛成的1,2-丙二醇在实验条件下相对稳定.

表 5 停留时间对 Ni/SiO,-50 催化剂活性的影响

Table 5 Effect of residence time on catalytic activities of Ni/SiO₂-50 catalyst

Residence time	Glycerol conversion	Product selectivity/(mol%)		
/h	/(mol%)	1,2-propanediol	ethanediol	ethanol
0.25	16.3	91.3	5.3	3.3
0.5	30.8	92.8	4.3	2.8
1	55.4	94.0	5.1	0.8
2	78.8	92.9	4.6	2.4

Reaction conditions: 190 $^{\circ}$ C, 5.5 MPa, 10% (wt.) glycerol in deionized water.

2.7.3 甘油浓度的影响 表 6 为反应液在相同停留时间条件下,不同甘油浓度对催化剂催化甘油氢解活性的影响,从表中可以看到,随着甘油浓度的增加,甘油的转化率逐渐降低,当溶液中甘油浓度为10%时,甘油的转化率为55.4%,然而当甘油浓度为30%时,甘油的转化率急剧下降至23.5%.这种现象的发生可能是由于溶液中分子扩散的影响,

由于甘油的粘稠度较大,当浓度增大之后,甘油在溶液中的扩散速率下降,其较难挤出溶剂笼同 H₂分子遭遇.此外,当浓度较高时,甘油的粘稠度增加,降低了溶剂对 H₂的溶解度.从表中还可以看到,溶液中甘油浓度对1,2-丙二醇的选择性基本没有影响,1,2-丙二醇的选择性都能维持在 93%以上.

表 6 甘油浓度对 Ni/SiO₂-50 催化剂活性的影响

Table 6 Effect of glycerol concentration on catalytic activities of Ni/SiO2-50 catalyst

Glycerolconcentrations	Glycerol conversion	Product selectivity/(mol%)		
/(wt. %)	/(mol%)	1,2-propanediol	ethanediol	ethanol
10	55.4	94.0	5.1	0.8
20	50.5	94.1	4.0	1.8
30	23.5	93.1	3.2	3.6

Reaction conditions: 190 °C, 5.5 MPa, residence time 1 h.

2.7.4 反应氢压的影响 表 7 为比较了不同 H₂ 压力对甘油氢解活性的影响.可以看出,当 H₂ 压力由 1.5 MPa 逐渐增加到 5.5 MPa 时,甘油的转化率和 1,2-丙二醇的选择性均呈增加趋势.在氢气压力为 5.5 MPa 时,甘油氢解的转化率为 55.4%,1,2-丙二醇的选择性为 94.0%,均为不同试验压力下的最高值.这可能是因为当反应温度不变时,H₂

在反应液中的溶解度与其压力成正比^[30],随着 H₂ 压力的增加,H₂ 分子与催化剂和甘油分子之间的接触几率增加,使得反应的速率加快,因而甘油的转化率升高. 当 H₂ 压力升高之后,1,2-丙二醇的选择性却得到了适度的提高,副产物乙二醇和乙醇的的选择性逐渐降低,这与文献[31-33]报道的结果一致,较高的 H₂ 压力有助于1,2-丙二醇的选择性.

表 7 氢气压力对 Ni/SiO₂-50 催化剂活性的影响

Table 7 Effect of hydrogen pressure on catalytic activities of Ni/SiO₂-50 catalyst

Hydrogen pressures /MPa	Glycerol conversion /(mol%)	Product selectivity/(mol%)		
		1,2-propanediol	ethanediol	ethanol
1.5	15.4	81.5	11.6	6.9
3.0	25.8	92.0	6.1	1.9
4.0	35.4.	92.4	5.4	2.2
5.5	55.4	94.0	5.1	0.8

Reaction conditions: 190 °C, 10% glycerol in deionized water.

3 结论

研究以偏硅酸钠和硝酸镍为原料,采用共沉淀 法制备了NiO/SiO₂ 前驱体,而后将前驱体还原、钝 化后得到一组不同Ni: Si 的Ni/SiO₂ 催化剂,进而 采用 BET、XRD、H₂-TPD、NH₃-TPD、HRTEM、XPS 等手段对催化剂进行表征,并将催化剂应用于甘油氢解来评价其催化活性,发现制备得到的 Ni/SiO₂ 催化剂中活性组分高度分散于载体表面,其活性组分的颗粒尺寸为 5 nm, Ni/SiO₂ 催化剂具有较

高的比表面积、孔径和孔容. Ni/SiO, 催化剂上主 要为弱酸中心, 氢气分子在催化剂上只发生了解离 吸附而没有发生氢溢流,金属镍的比表面积也能达 100 m²/g_{catalysts} 以上, 反应前后 Ni/SiO₂-50 催化剂样 品中金属镍的晶粒尺寸明显增大了. 通过比较不同 Ni: Si 的 Ni/SiO, 催化剂用于甘油氢解反应的活 性,发现 Ni: Si 为 0.5 时,催化剂的活性最优,甘油的转化率上升为55.4%,1,2-丙二醇的选择性更 是高达 94.0%, 所以选择 Ni: Si 最佳值为 0.5; 通 过比较不同氡压对反应活性的影响, 发现甘油氡解 反应中催化剂在氢压不低于 5.5 MPa 时催化活性 较佳; 通过比较反应的不同停留时间的催化剂的活 性,发现随着停留时间的增加,甘油的转化率逐渐 增高, 反应的停留时间为 2 h, 甘油的转化率达 78.8%, 1,2-丙二醇的选择性为92.9%; 通过比较 不同甘油浓度对催化剂催化甘油氢解活性的影响, 发现随着甘油浓度的增加,催化剂的活性逐渐降 低,当甘油浓度为30%时,甘油的转化率急剧下降 至23.5%,1,2-丙二醇的选择性为93.1%.

参考文献:

- [1] Dasari M A, Kiatsimkul P P, Sutterlin W R, et al. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol
 [J]. Appl Catal A: Gener, 2005, 281(1/2): 225-231.
- [2] a. Gu Gong-wei(古共伟). The development of substitutes for petroleum-based chemicals (积极发展石油替代化学品技术)[J]. Nat Gas Chem Indus(天然气化工), 2007, 32(05): 51-57.
 - b. Xue Jing-jing(薛晶晶), Cui Fang(崔芳), Huang Zhi-wei(黄志威), et al. Characterization and catalytic properties of the Co₃O₄/SiO₂ catalysts in the hydrogenolysis of ethyl lactate to 1, 2-propanediol; effec tof residual sodium(残留钠离子对 Co/SiO₂材料结构及乳酸酯加氢反应的影响) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2013, 27(1): 10-15.
 - c. Liang Jun-jie (梁俊杰), Xian Mo (咸 漠), Zhao Guo-ming(赵国明), et al. The base-free and selective oxidative transformation of 1, 3-propanediol into methyl 3-hydroxypropionate by Au/ZnO catalyst (无碱条件下Au/ZnO 选择性催化氧化 1, 3-丙二醇合成 3-羟基丙酸甲酯) [J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2014, 28(6): 524-534.
 - d. Huang Zhi-wei(黄志威), Liu Hai-long(刘海龙), Jia Yu-qing(贾玉庆), *et al.* Effect of preparation methodson the structure and catalytic performance of Cu-SiO₂

- catalysts in the selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol(制备方法对 Cu- SiO_2 催化剂结构及其生物基木糖醇选择氢解性能的影响) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2015, **29**(3): 207–217.
- [3] a. Min En-ze(闵恩泽). Developing biorefinery by utilizing agriculture and forestry biomass resources: striding forward the "carbohydrate" era (利用可再生农林生物质资源的炼油厂——推动化学工业迈入"碳水化合物"新时代)[J]. Prog Chem(化学进展), 2006, 18 (2): 131-141.
 b. Zhao Rong-rong(赵蓉蓉), Zhang Yu-ling(张玉玲),
 - Zhang Wei-ping(张维萍). Catalytic conversion of furanic platform molecules into renewable chemicals and fuels (呋喃类平台化合物催化转化成可再生化学品和燃料) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2014, **28** (5): 485-495.
- [4] D' Hondt E, Vyver S V D, Sels B F, et al. Catalytic glycerol conversion into 1, 2-propanediol in absence of added hydrogen [J]. Chem Commun, 2008, 45 (45): 6011-6012.
- [5] Zhen Jun(郑军). Production statue and prospect of 1, 2-proypylene glycol at home and abroad (1,2-丙二醇国内外生产现状及发展前景)[J]. *Thermos Resin*(热固性树脂), 2009, **24**(1); 58-62.
- [6] Chheda J B N, Huber G B W, Dumesic J A. Liquidphase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. [J]. Angew Chem Inter Ed, 2007, 46(50): 7164-7183.
- [7] Arntz D, Haas T, Müller A, et al. Kinetische untersuchung zur hydratisierung von acrolein [J]. Chem Ingen Tech., 1991, 63(7): 733-735.
- [8] Gandarias I, Arias P L, Requies J, et al. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism[J]. Appl Catal B: Envir, 2010, 97 (1/2): 248-256.
- [9] Ganapati D Y, Payal A C, Devendra P T. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over nano-fibrous Ag-OMS-2 catalysts [J]. Indus & Engin Chem Res, 2012, 51(4): 1549-1562.
- [10] Vasiliadou E S, Lemonidou A A. Parameters affecting the formation of 1,2-propanediol from glycerol over Ru/ SiO₂ catalyst[J]. Org Pro Res & Devel, 2011, 15(4): 925-931.
- [11] Zhu Lin(朱 林), Ai Zhen(艾 珍). Progress of the catalysrs for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol and 1,3-propanediol(甘油氢解制备1,2-丙二醇和1,

- 3-丙二醇催化剂研究进展)[J]. *Ind Catal*(工业催化), 2013, **21**(12): 19-25.
- [12] Niu L, Wei R, Yang H, et al. Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over Cu-MgO/USY catalyst[J]. Chin J Catal, 2013, 34(12): 2230-2235.
- [13] Yao Zhi-long(姚志龙), Wang Juan(王娟), Min En-ze (闵恩泽). Structure of CuO/γ-Al₂O₃ catalyst and its hydrogenolysis performance for glycerol (负载型 CuO/γ-Al₂O₃ 催化剂结构与催化甘油氢解性能). Ind Catal (工业催化), 2011, 19(5): 47-51.
- [14] Hu Ji-ye(胡基业), Liu Xiao-yu(刘晓钰), Wang Bing (王彬), et al. Reforming and hydrogenolysis of glycerol over Ni/ZnO catalysts prepared by different methods (制备方法对 Ni/ZnO 催化丙三醇重整. 氢解性能的影响)
 [J]. Chin J Catal(催化学报), 2012, 33(8): 1266-1275.
- [15] Feng Jian (冯 建), Xiong Wei (雄 伟), Jia Yun (贾 云), et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Ru/TiO₂ catalyst (Ru/TiO₂ 催化剂上甘油氢解制 1,2-丙二醇) [J]. Chin J Catal (催化学报), 2011, **32** (9): 1545-1549.
- [16] Wang Shuai, Liu Hai-Chao. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on hydroxycarbonate-derived Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts [J]. Chin J Catal, 2014, 35 (5): 631-643.
- [17] Liu Xu(刘旭), Chen Zhong(陈忠), Wen Fu-ji(文福姬), et al. Study on hydrogenolysis of glycerol for preparation of 1,2-propanediol over Raney-Ni (Raney-Ni 催化氢解甘油制备 1,2-丙二醇工艺条件的研究)[J]. Spec Petrochem(精细石油化工), 2013, 30(3): 67-69.
- [18] Huang Jin-hua (黄金花), Chen Ji-xiang (陈吉祥). Comparison of Ni₂P/SiO₂ and Ni/SiO₂ for hydrogenolysis of glycerol: A consideration of factors influencing catalyst activity and product selectivity (Ni₂P/SiO₂和 Ni/SiO₂催 化剂甘油氢解反应性能比较:催化剂活性及产物选择性影响因素的探讨)[J]. Chin J Catal(催化学报), 2012, 33(5): 790-796.
- [19] Zheng Kai-ji(甄开吉). Basic catalysis(催化作用基础 (第三版))[M], Beijing(北京), Science Press(科学 出版社), 2005.
- [20] Wang Xin-yi(王幸宜). Catalyst characterization(催化剂表征)[(M]. Shanghai(上海): East China University of Science and Technology Press(华东理工大学出版社), 2008: 112-132.
- [21] Xin Qin(辛 勤), Luo Meng-fei(罗孟飞). Modern catalytic research method (现代催化研究方法)[M]. Beijing(北京), 科学出版社, **2009**.

- [22] Hua Zhong-sheng(华中胜), Yao Guang-chun(姚广春), Ma Jia(马佳), et al. XPS analysis of nickel layers on carbon fibers (碳纤维表面镍镀层 XPS 分析)
 [J]. Trans Nonf Met Soc Chin(中国有色金属学报),
 2011, 21(1): 165-170.
- [23] Upare P P, Jeong M G, Hwang Y K, et al. Nickel-promoted copper silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder [J]. Appl Catal A: Gen, 2015, 491: 127-135.
- [24] Shi G J, Su L J, Jin K. New bulk nickel phosphide catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol[J].
 Catal Commun, 2015, 59: 180-183.
- [25] Miyazawa T, Kusunoki Y, Kunimori K, et al. Glycerol conversion in the aqueous solution under hydrogen over Ru/C ⁺ an ion-exchange resin and its reaction mechanism [J]. J Catal, 2006, 240(2): 213-221.
- [26] Kusunoki Y, Miyazawa T, Kunimori K, et al. Highly active metal-acid bifunctional catalyst system for hydrogenolysis of glycerol under mild reaction conditions [J].
 Catal Commun, 2005, 6(10): 645-649.
- [27] Feng Jian(冯 建), Yuan Mao-lin(袁茂林), Chen Hua (陈 华), et al. Studies and applications of catalytic hydrogenolysis of glycerol (甘油催化氢解的研究与应用)
 [J]. Pro Chem (化学进展), 2007, 19 (05): 651-658.
- [28] Lahr D G, Shanks B H. Effect of sulfur and temperature on ruthenium-catalyzed glycerol hydrogenolysis to glycols [J]. *J Catal*, 2005, **232**(2): 386-394.
- [29] Hao Shun-li(郝顺利), Wang Dong-fei(王东飞), Peng Wei-cai(彭伟才), et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol over Cu-H₄SWi₁₂O₄₀/γ-Al₂O₃ (Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/γ-Al₂O₃ 催化甘油氢解制备 1,2-丙二醇) [J]. Fine Chem(精细化工),2010, **27**(8): 775-778.
- [30] Li Li(李 莉), Yang Juan(杨 娟), Yu Lei(于 磊), et al. Performance of Cu-Zn-Al Catalyst for hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol (甘油氢解合成 1,2-丙二醇铜锌铝催化剂的性) [J]. Chem Ind Engin(化学工业与工程), 2013, 30(4); 16-22.
- [31] Wang S, Zhang Y C, Liu H C. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-ZnO composite catalysts: structural requirements and reaction mechanism [J]. Chem Asi J, 2010, 5(5): 1100-1111.
- [32] Huang L, Zhu Y L, Zheng H W, et al. Direct conversion of glycerol into 1, 3-propanediol over Cu-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ in vapor phase [J]. Catal Letter, 2009, 131: 312-320.

[33] Vasiliadou E S, Lemonidou A A. Investigating the performance and deactivation behaviour of silica-supported copper catalysts in glycerol hydrogenolysis [J]. Appl Catal A, 2011, **396**(1/2); 177-185.

Synthesis of Ni/SiO₂ Catalysts and Their Performances in Glycerol Hydrogenolysis to 1,2-Propanediol

SHI Guo-jun¹, JIN Kai¹, SU Li-jun¹, SHEN Jian-yi²

- (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China;
 - 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The Ni/SiO₂ catalysts were synthesized by coprecipitation using nickel nitrate and sodium metasilicate as precursors. The bulk and surface properties of these samples were characterized by low temperature N₂ adsorption, X-ray diffraction (XRD), H₂ temperature programmed desorption (H₂-TPD), NH₃ temperature programmed desorption (NH₃-TPD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is found that the synthesized Ni/SiO₂ catalysts exhibited excellent textural properties, very high metal dispersion and active specific surface area. Further, the synthesized catalysts present high activity and selectivity for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. The study also examined the effects of the ratio of nickel and silicon, residence time, the pressure of reaction and the concentration of the glycerol solution on the catalytic performances of the synthesized catalysts. The result showed the conversion of glycerol up to 78.8%, 1,2-propanediol selectivity as high as 92.9% were realized when a Ni: Si ratio of 0.5, a residence time of 2 hours, a reaction pressure of 5.5 MPa and a glycerol concentration of 10% were exerted.

Key words: Ni/SiO₂; glycerol; hydrogenolysis; 1,2-propanediol