文章编号:1674-2869(2024)02-0125-05

气溶胶法制备纳米Ni@SiO_2及其对肉桂醛催化加氢的研究

聂 震,季 凯,姜兴茂*

湖北省新能源材料工程技术研究中心,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205

摘 要:通过气溶胶方法喷雾热解制备出了具有“火龙果型”结构的Ni@SiO_2纳米颗粒催化剂。载体硅球与金属纳米颗粒的单分散性良好。通过X射线衍射、透射电子显微镜、氮气物理吸附仪等表征手段对样品进行检测。可以得到平均比表面积约340 m^2/g,平均孔径约3.4 nm,平均孔容约0.16 cm^3/g的Ni@SiO_2催化剂颗粒。其中载体二氧化硅球粒径分布于50~500 nm,金属Ni颗粒粒径分布于2~6 nm。作为催化剂进行肉桂醛催化加氢实验,以气相色谱作为检测方式,当溶剂为异丙醇,温度为160 ℃,氢气压力为2 MPa,反应时间为2 h时,所得肉桂醛转化率为98.5%,苯丙醛收率为76.8%。

关键词:Ni@SiO_2;气溶胶法;肉桂醛;加氢

中图分类号:TQ032 **文献标志码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202009006

Aerosol synthesis of nano Ni@SiO_2 and its catalytic hydrogenation of cinnamaldehyde

NIE Zhen*, *JI Kai*, *JIANG Xingmao*

Hubei Provincial Research Centre of Engineering & Technology for New Energy Materials, Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: A Ni@SiO_2 nanoparticle catalyst with a "pitaya" structure was prepared by aerosol spray pyrolysis. The carrier silicon spheres and metal nanoparticles have good monodispersity. The samples were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, nitrogen physical adsorption and other methods. The obtained Ni@SiO_2 catalyst particles have an average specific surface area of about 340 m^2/g, an average pore size of about 3.4 nm, and an average pore volume of about 0.16 cm^3/g. The particle size of the carrier silica spheres is distributed between 50−500 nm, and that of Ni particles is between 2−6 nm. Ni@SiO_2 was used as the catalyst for catalytic hydrogenation of cinnamaldehyde, and gas chromatography was used as the detection method. Under the conditions where the solvent was isopropanol, temperature was 160 ℃, hydrogen pressure was 2 MPa, and reaction time was 2 hours, the cinnamaldehyde conversion rate obtained was 98.5%, and the phenylpropionaldehyde yield was 76.8%.

Keywords: Ni@SiO_2; aerosol method; cinnamaldehyde; hydrogenation

收稿日期:2020-09-14

基金项目:国家自然科学基金(21878237);武汉市应用基础前沿项目(2108010401011291)

作者简介:聂 震,硕士。Email: 597397735@qq.com

***通信作者**:姜兴茂,博士,教授。Email: jxm@wit.edu.cn

引文格式:聂震,季凯,姜兴茂.气溶胶法制备纳米Ni@SiO_2及其对肉桂醛催化加氢的研究[J].武汉工程大学学报,2024,46(2):125-129,136.

使用生物质能源在化石能源危机爆发的今天尤为重要，将生物质酸解后可得大量α，β-不饱和醛，α，β-不饱和醛通式是R—CH=CHCHO，是一系列带有共轭的C=C键与C=O键的化合物。其选择性在C=O键加氢后可生成对应的不饱和醇，这是重要的精细化工原料与反应中间体[1-3]，普遍应用于食品、香料香水、医药品等行业；而选择性在C=C键加氢后也可得到饱和醛。比如苯丙醛是一种制备HIV药物的中间体[4-6]。

目前人们常利用Co、Ni、Cu和Pt、Ru、Rh等为α，β-不饱和醛进行加氢[7-9]，而研究最多的非贵金属的加氢反应催化剂就是镍基催化剂[10-11]。由于C=C键能与C=O键能很接近，又因为两者之间存在共轭作用，C=C键和C=O键都容易被氢化而生成大量不易分离的饱和醇、烯醇和饱和醛[12-14]。

气溶胶法作为有别于传统方法的新型合成工艺，在产品细节调控上有着独特之处[15-17]。且基于自身特点适合进行放大生产。本文选取该方法对镍基催化剂进行制备工艺研究，通过调整工艺细节可控地制备Ni@SiO_2纳米颗粒催化剂，并探究所制备催化剂在催化肉桂醛加氢上的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸镍[$Ni(NO_3)_2·6H_2O$]，正硅酸四乙酯，无水乙醇，硝酸，均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司；肉桂醛为色谱纯，上海麦克林生化科技有限公司；十六烷基三甲基溴化铵为分析纯，武汉格奥化学技术有限公司。

X-射线衍射仪（德国布鲁克AXS有限公司D8 Advance型）；透射电子显微镜（日本电子株式会社JEM-2100型）；全自动物理吸附分析仪（美国康塔仪器公司AutoSorb-iQ型）；气相色谱仪（日本岛津制作所GC2010pro型）。

1.2 样品的制备

称取对应量的六水合硝酸镍[$Ni(NO_3)_2·6H_2O$]，溶解于去离子水中，搅拌使其完全溶解；量取正硅酸四乙酯（tetraethoxysilane，TEOS）使其分散于乙醇中。将两种溶液混合，加入十六烷基三甲基溴化铵（hexadecyltrimethylammonium bromid，CTAB），并加入一定量硝酸调节溶液至弱酸性，进行超声振荡，最终制成呈透明均一澄清的浅绿色溶液[配制摩尔比为$n(ETOS):n(EtOH):n(H_2O):n(CTAB):n(HNO_3)=1:9.9:63.3:0.33:0.044$]。以此溶液为前驱体，置入雾化器中进行雾化成为气溶胶液滴，以氮氢混合气为载气以一定流速通过微波发生器后进入高温管式炉，以单层板过滤器收集样品。所取得样品置于坩埚内，放于高温管式炉中，以空气氛围500 ℃进行热处理煅烧5 h除去残余的CTAB，随后在$V(H_2):V(He)$为5%∶95%的气氛下600 ℃还原5 h。

1.3 样品的表征

XRD测试X射线辐射源为铜靶（Cu），Kα射线（$\lambda = 0.154\ 056$ nm），扫描范围为5°~90°，扫描速率为8（°）/min。TEM测试需加无水乙醇将催化剂样品在超声辅助下配成分散液，并于铜网上烘干，干燥后装机测试。物理吸附测试前，先将样品在150 ℃条件下真空脱气5 h，然后在液氮（77 K）氛围进行氮气吸附-脱附测试。

1.4 样品的催化性能研究

催化反应在100 mL高压反应釜内实验，加入催化剂0.13 g，与0.01 mol肉桂醛，20 mL异丙醇以准确的比例混合均匀，放入磁力搅拌子，密封。通入氮气将釜内空气排尽，对釜体进行预热使内部温度均一，随后充入氢气，多次充放气后达到所需氢气的压力，以固定的搅拌速率1 000 r/min进行温度梯度和时间梯度的反应。反应前、中、后多次取样，采用气相色谱分析。

样品离心后用岛津GC2010Pro气相色谱仪（带氢离子火焰检测器FID）进行分析，色谱柱为岛津WondaCap 1毛细管柱，规格为30 m ×0.25 mm × 0.25 μm。色谱条件：以氮气为载气，气化室温度280 ℃，FID检测器温度280 ℃，柱温采用程序升温，50 ℃保留1 min，再以15 ℃/min升温速率升至250 ℃。进样量0.4 μL，采用分流进样，分流比39∶1。

以肉桂醛（cinnamaldehyde，CAL）作为底物，以肉桂醇（cinnamic alcohol，COL），3-苯丙醛（hydrocinnamaldehyde，HCAL），3-苯丙醇（hydrocinnamyl alcohol，HCOL）作为目标产物，通过气相色谱检测反应前后的浓度变化。可以计算得知反应前肉桂醛物质的量浓度为0.47 mol/L，依此对底物绘制标准曲线得到浓度与对应峰面积的数学关系式，以此计算样品的加氢反应转化率和选择性。

肉桂醛加氢转化率：

$$C = \frac{n_0 - n_{(CAL)}}{n_0} \times 100\%$$

产物的选择性：

$$S_i = \frac{n_{(i)}}{n_0 - n_{(CAL)}} \times 100\%$$

苯丙醛的收率：

$$Y_{HCAL} = C \times S_{HCAL} \times 100\%$$

2　结果与讨论

2.1　催化剂制备工艺条件的影响

2.2.1　H_2活化的影响　从图1可以发现测试样品在2θ=22°~26°有1个明显的弥散峰，这是无定型SiO_2的标准特征峰。未煅烧前没有明显的金属特征峰，这是由于镍纳米颗粒在二氧化硅载体上粒径很小，分散度很高，结晶度又较低造成的。而活化后样品的XRD图谱可以看到对应JCPDS 70-1849，3种样品都分别在2θ=44.5°、51.8°和76.4°的位置有特征衍射峰，这对应了Ni晶体的(111)，(200)，(220)晶面衍射，且峰没有发生偏移，无其他杂质峰，可知制备的纳米材料中Ni为同一晶型。

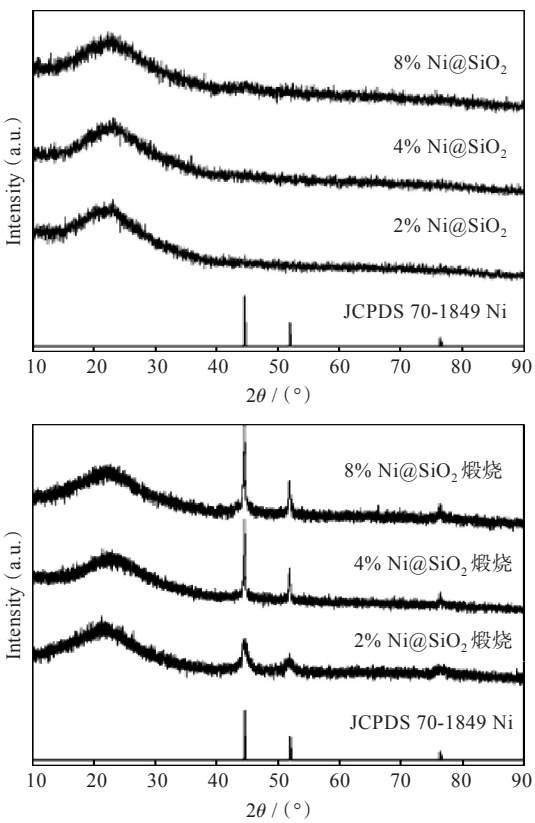

图1　不同负载量H_2活化前后的XRD图谱

Fig. 1　XRD patterns of Ni@SiO_2 nanoparticles before and after activation of H_2 with different loads

2.2.2　前驱体溶液中金属盐浓度的影响　通过改变前驱体溶液配制时硝酸镍的添加量来改变样品的负载量，以活性组分镍和载体硅烷的摩尔比来计量，负载量为唯一变量。其透射电镜测试结果如图2所示，结合图1的结果统计粒径分布。随着金属盐浓度的增加，可以发现XRD图谱中摩尔分数4%和8%比2%的Ni各个晶面更为尖锐，可能是晶型影响，另一方面是因为金属颗粒粒径增大了。而金属颗粒的平均粒径由2%时的2.61 nm增加到了8%时的4.40 nm，这是由于随着前驱体中硝酸盐浓度增加，液滴单位体积内溶质增多，造成雾化过程中的液滴尺寸增大，多个液滴围绕在一起发生反应，形成了团聚的颗粒。前驱体中硝酸盐的摩尔浓度越高，形成的金属粒径越大分布越宽，单分散性也越差。

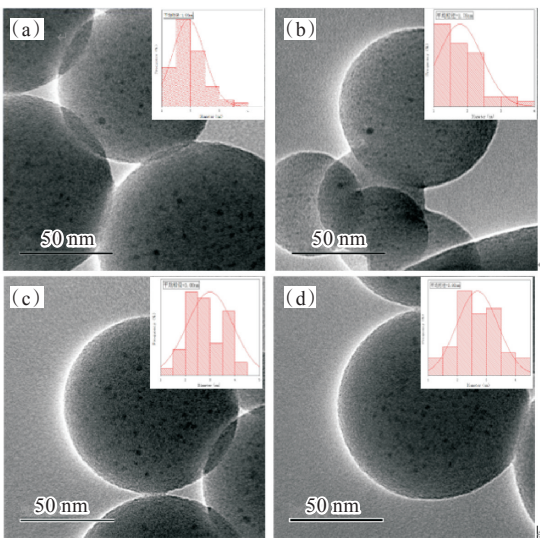

图2　不同负载量的Ni@SiO_2的TEM图谱：
(a)2%，(b)4%，(c)8%，(d)8%活化

Fig. 2　TEM images of Ni@SiO_2 with different loads: (a)2%, (b)4%, (c)8%, (d)8% activzation

2.2.3　管式炉条件的影响　管式高温反应炉中的温度会直接影响前驱体溶液中易挥发成分的蒸发干燥速率，也会影响造孔剂与硅的自组装过程。对样品进行透射电镜测试结果如图3所示，700 ℃后

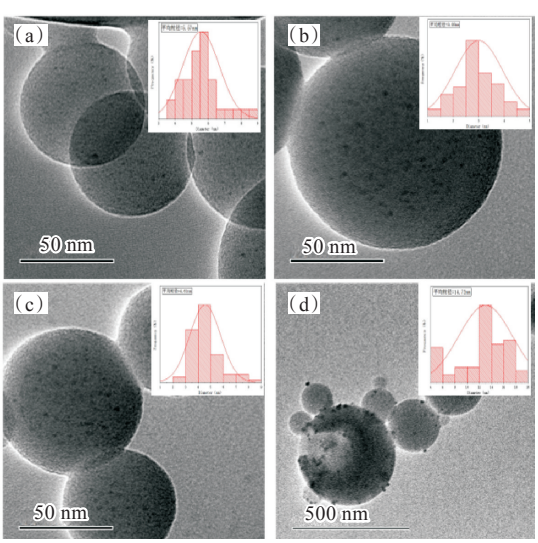

图3　不同加热温度的Ni@SiO_2的TEM图谱：
(a)600 ℃，(b)700 ℃，(c)800 ℃，(d)900 ℃

Fig. 3　TEM image of Ni@SiO_2 at different temperatures: (a)600 ℃, (b)700 ℃, (c)800 ℃, (d)900 ℃

随着高温管式炉设定温度的升高，金属颗粒的粒径发生了一定程度的增加。温度较低时镍的成核速度较慢且成核数量较少粒径较大，较高的温度则让液滴更快地结晶成核，接受了更多的热量致使颗粒发生了二次烧结。900 ℃的样品金属颗粒粒径大幅增加，且一部分出现在二氧化硅球的表面，是由于温度过高时金属颗粒成核速度已超过硅源热分解时生成二氧化硅的速率。

2.2.4 前驱体溶液中表面活性剂的影响 未对载体改性的催化剂比表面积仅有 90 m^2/g，为了对载体二氧化硅球进行改性，添加 CTAB 作为模板剂对硅球进行造孔，结果如图 4 所示，添加了造孔剂后样品的吸附-脱附等温线在 p/p_0=0.05~0.25 的区间里有明显飞跃，这证明了存在介孔结构，而且峰形尖锐，证明孔径分布范围窄。添加了 CTAB 制备的 $Ni@SiO_2$ 颗粒相比于没有金属的二氧化硅，比表面积孔径孔容都相应地减少了一部分，可以说明镍很好地占据了一些孔结构。且比表面积仍有 342.148 m^2/g。

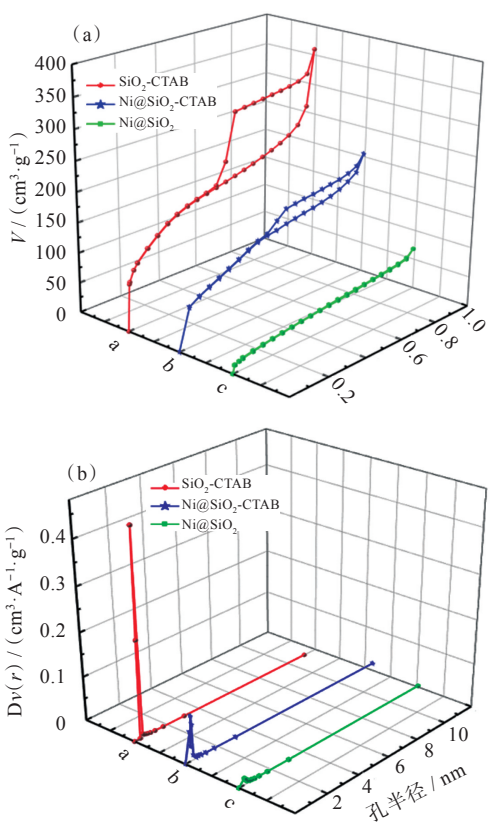

图4 三种材料的氮气吸附脱附等温线与孔径分布

Fig.4 nitrogen adsorption- desorption isotherms and pore size distribution of the three materials

2.3 反应条件对催化性能的影响

2.3.1 反应温度对CAL加氢性能的影响 由表 1 所示，选定 4 个温度进行温度梯度实验，其他条件保持一致，时间 2 h，转速 1 000 r/min，氢气压力 2 MPa；该反应温度较低时，当反应温度开始提升，CAL 的转化速率快速加快，随后变慢，在 160 ℃条件下达到了 98.5 %的转化率，并在 180 ℃维持平稳。但随着反应温度的升高，HCAL 的选择性在 140 ℃与 160 ℃时达到了约 79%，却在 180 ℃时下降到了 72%。温度的升高同时使副反应的速率也加快，CAL 的浓度达到一定值后，高温促使其进一步加氢成为 HCOL。

表1 反应温度对转换率和选择性的影响

Tab. 1 the effect of different reaction temperatures on conversion rate and selectivity

温度 / ℃	CAL转化率 / %	选择性 / %				HCAL收率 / %
		HCAL	COL	HCOL	其他	
120	78.9	73.7	3.6	14.8	7.9	58.1
140	90.3	78.8	1.9	13.5	5.8	71.1
160	98.5	79.1	1.7	13.9	5.3	76.8
180	98.1	72.3	5.6	16.6	5.5	70.9

2.3.2 反应时间对CAL加氢性能的影响 由表2所示，以 160 ℃反应温度，转速 1 000 r/min，氢气压力 2 MPa 进行实验。对反应每 30 min 进行一次取样进行气相色谱测试。在反应进行过程，CAL 的转化率迅速变高，30 min 时转化率达到 61.4%，随后增长幅度变慢，但仍在 60 min 时转化率达到 93.5%，然后继续缓慢增加，在反应 180 min 几乎检测不到 CAL 的气相色谱峰。但随着转化率接近峰值，反应的产物选择性发生了变化。可以看出在前 120 min 的反应过程中，产物选择性几乎保持不变，但在 120~180 min 的反应过程中 HCAL 的选择性缓慢下降（从 79.1% 下降到了 71.3%），而 COL 的选择性开始上升，从 120 min 的 13.9% 提高到了 180 min 时的 20.9%。COL 的选择性也有微弱提高。

这是因为反应时间延长的同时也在进行着副反应，当副产物浓度达到一定值后可能会反过来抑制主反应的发生，从而降低 HCAL 的选择性。而且当 CAL 已经转化完全，高催化活性的催化剂可能会促进其进一步加氢反应，造成选择性的降低。

2.3.3 反应压力对CAL加氢性能的影响 由表 3 所示，当氢气压力为 1.0 MPa 时 CAL 的转化率达到了 76.4%，而压力增大 1 倍到 2.0 MPa 时转化率就已经达到了 98.5%，再进一步当氢气压力增大到 3.0 MPa 时，转化率稍微增加，接近完全转化。

因为反应时间固定为 120 min，更高的产物转化率也就代表更高的反应速率。当氢气压力较低

表2　反应时间对转换率和选择性的影响

Tab. 2　the effect of different reaction times on conversion rate and selectivity

时间/min	CAL转化率/%	选择性/%				HCAL收率/%
		HCAL	COL	HCOL	其他	
30	61.4	77.5	2.1	15.8	4.6	47.6
60	93.5	78.0	1.7	15.4	4.9	72.9
90	96.4	78.8	1.6	14.8	4.8	75.9
120	98.5	79.1	1.7	13.9	5.3	76.8
150	99.0	74.6	3.3	17.1	5.0	73.8
180	99.9	71.3	4.6	20.9	3.2	71.2

时不足以提供足够的氢用于CAL不饱和键上的加氢，较高氢气压力下氢气分子外扩散速率增加，溶剂中的氢浓度相应提高，反应物间的有效碰撞增加，更多氢气分子能与催化剂接触。随着压力变大，反应变快，选择性和转化率都有提升。而同样的这一反应速率的加快不仅仅是对生成HCAL的反应有作用，连串反应和平行反应都在发生，过大的氢气压力甚至会造成过度加氢的情况，造成了HCAL选择性的下降和COL选择性的上升。

表3　氢气压力对转换率和选择性的影响

Tab. 3　the effect of different hydrogen pressure on conversion rate and selectivity

氢气压力/MPa	CAL转化率/%	选择性/%				HCAL收率/%
		HCAL	COL	HCOL	其他	
1.0	76.4	70.2	3.5	18.6	7.7	53.63
2.0	98.5	79.1	1.7	13.9	5.3	76.8
3.0	99.6	69.3	4.8	17.8	8.1	66.0

2.4　催化剂催化性能评价

由表4所示，当样品的负载量增大，CAL的转化率明显提升：当负载量为2%时，转化率为20.7%，当负载量加倍后，转化率为63.3%，再次加倍负载量达到8%时，CAL的转化率升到了98.5%。然而三组样品在HCAL的选择性上均维持在78%左右，且对其他副产物的选择性也成一定比例维持不变。

由测试结果可以推测，虽然2%~8%的负载量中Ni金属颗粒的粒径仅仅从平均2 nm提升到平均4 nm，其粒径分布差异并不大，但由于2%负载量的Ni金属颗粒含量过低，无法提供足够的催化位点来对CAL进行吸附催化，所以当负载量提升后其催化活性大幅提高。且当负载量为8%的催化剂样品对HCAL的收率已经达到了76.8%，考虑到成本和气溶胶工艺条件，8%负载量的Ni@SiO_2金属纳米颗粒催化剂已经足够使用而不必制备更高负载量的催化剂。

表4　不同催化剂金属负载量对转换率和选择性的影响

Tab. 4　the effect of catalysts with different metal loads on conversion rates and selectivity

负载量/%	CAL转化率/%	选择性/%				HCAL收率/%
		HCAL	COL	HCOL	其他	
2	20.7	78.7	1.3	15.0	5.0	16.3
4	63.3	77.5	1.5	14.8	6.2	49.1
8	98.5	79.1	1.7	13.9	5.3	76.8

3　结　论

成功以六水合硝酸镍作为金属源，以正硅酸四乙酯作为硅源，通过气溶胶法制备出了具有独特微观形貌的二氧化硅负载镍金属颗粒催化剂，并对其制备工艺进行了研究，通过优化得到了最佳的制备条件。得到的催化剂单分散性好，抗烧结能力强，体现了优异的肉桂醛加氢性能。该方法应能在工业上原位制备负载型金属催化剂提供一些有效的思路。

参考文献

[1] HANDJANI S, MARCEAU E, BLANCHARD J, et al. Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15, Al-SBA-15, and Al_2O_3-supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation [J]. Journal of Catalysis, 2011, 282(1): 228-236.

[2] GALLEZOT P, RICHARD D. Selective hydrogenation of α, β-unsaturated aldehydes [J]. Catalysis Reviews, 1998, 40(1/2): 81-126.

[3] ZHOU Z Q, MA Q, ZHANG A Q, et al. Synthesis of water-soluble monotosylated ethylenediamines and their application in ruthenium and iridium-catalyzed transfer hydrogenation of aldehydes [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2011, 25(12): 856-861.

[4] MÄKI-ARVELA P, HÁJEK J, SALMI T, et al. Chemoselective hydrogenation of carbonyl compounds over heterogeneous catalysts [J]. Applied Catalysis A General, 2005, 292: 1-49.

[5] KENNEDY R M, CROSBY L A, DING K, et al. Replication of SMSI via ALD: TiO_2 overcoats increase Pt-catalyzed acrolein hydrogenation selectivity [J]. Catalysis Letters, 2018, 148(8): 2223-2232.

（下转第136页）