

(15) 85-7/2

后处理温度对 Sol-Gel 法制备的
镍基负载型催化剂性能的影响

朱毅青* 王占华 吴泽彪 赖梨芳 林西平

(江苏石油化工学院化工系, 常州 213016)

Ud4.33

以正硅酸乙酯、钛酸丁酯、硝酸镍为原料,用 Sol-Gel 法制备得到超细镍基负载型催化剂前体 NiO/TiO₂-SiO₂。采用 BET、UV-Vis、FT-IR、XRD、TPR 等方法,研究了焙烧温度对催化剂前体物化性能及其催化剂活性(苯加氢生成环己烷反应)的影响。结果表明:用 Sol-Gel 法制备得到的 NiO/TiO₂-SiO₂ 的织构具有较高的热稳定性。随着焙烧温度的升高,比表面积、孔体积略有减少,表观堆密度增大。焙烧至 923K 时,该体系仍可保持较高的比表面积和孔体积($S_{\text{BET}} = 340.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{\text{p}} = 0.206 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。焙烧温度对 NiO 的物相结构有较大的影响。随着焙烧温度的升高, NiO 微晶尺寸增大, NiO 与载体之间的作用力亦增大,但在 623~923K 范围对催化剂的活性影响不大。焙烧温度至 1023K 时,部分 NiO 微晶转化为 NiTiO₃ 微晶,并且随着物相结构的变化,催化剂的活性下降。

关键词: 溶胶-凝胶法 镍基 TiO₂-SiO₂ 焙烧温度

分类号: O643.38

负载型

催化剂

0 引言

在新型催化材料的研究中,超微粒子负载型催化剂由于具有高活性、高选择性及高的热稳定性等特点,已引起催化工作者的重视^[1]。超微粒子负载型催化剂通常采用气相沉淀法、溶胶-凝胶法、喷雾干燥法、超临界流体干燥法等制备技术进行制备。其中溶胶-凝胶法由于制备方法比较简单,不需要昂贵的设备,而且活性组份、载体组份可以同时溶液中混匀(也可以分别制备),因而具有溶液反应的特点,例如组份易于调变,各组份之间高度均匀等。制备得到的催化剂有独特的结构特征,优良的表面性能及优异的催化性能,近十几年来,已受到催化学术界的广泛关注,并成为国内外研究热点^[2~6]。

负载型镍基催化剂是工业上广泛应用的催化剂。但是,浸渍法或共沉淀法制得的该类催化剂大多存在反应活性温度区域较窄、易烧结、耐热稳定性较差、抗硫毒性较差等问题。因此,研究开发具有优良催化性能的负载型镍基催化剂是有深远的意义的。其中,应用溶胶-凝胶法进行超细镍基负载型催化剂的制备及研究是一个有效途径。有关这方面的文献也屡有报道^[7,8]。我们用溶胶-凝胶法制备了 Ni/TiO₂-SiO₂ 超细负载型催化剂,主要应用于催化剂的加氢反应。

收稿日期:1999-07-28。 收修改稿日期:1999-10-08。

中国石化集团公司资助课题(No. 293015)。

* 通讯联系人。

第一作者:朱毅青,女,53岁,副教授,研究方向:Sol-Gel 法功能无机材料(超细粉体及新型催化剂)。

前期的研究工作表明,该类催化剂具有很高的加氢反应活性,有优良的选择性和耐热稳定性^[9,10]。本文主要研究后处理温度对该催化剂性能的影响。采用 BET 手段,研究了该体系织构的热稳定性,用 XRD、DTA、TPR 研究了焙烧温度对催化剂物相结构以及活性组份和载体间相互作用的影响,并用 FT-IR、UV-Vis 对它们的结构及配位状况进行了初步考察。最后,通过苯加氢生成环己烷的模型反应与它们的加氢反应性能进行了关联。

1 实验部分

1.1 催化剂样品的制备

以正硅酸乙酯(化学纯、上海五联化工厂)、钛酸丁酯(化学纯、上海兴塔化工厂)、硝酸镍(分析纯、上海试剂厂)为原料,将正硅酸乙酯在一定条件下制成溶胶,然后加入计算量的钛酸丁酯和硝酸镍的醇溶液,搅拌至粘稠状,室温放置数小时后,得到绿色透明的湿凝胶。详细制备方法同文献^[10]。将制备得到的湿凝胶,用烘箱干燥后得干凝胶。将干凝胶分别在 623K、723K、823K、923K、1023K、1123K 马福炉中焙烧 4 小时,得块状催化剂前体。研磨过筛,分别取 0.83~0.35mm 粒径的样品用于微反评价。样品名称分别以 N623、N723、N823、N923、N1023、N1123 表示(在图中分别以 a、b、c、d、e、f 表示。催化剂的组成为 Ni:Ti:Si=1:1:4.7)。

1.2 催化剂表征

用美国麦克公司的 ASPA-2010 型表面测定仪, N₂ 为吸附质,测定样品比表面积等织构参数。用日本理学 D/max γ BX 射线衍射仪(40 kV、50 mA、CuK α 、Ni 滤色片)测定样品物相结构。红外光谱测试是在美国 Nicolet 460 E. S. P FT-IR 光谱仪上进行的, KRr 压片,测定波数范围 4000~600 cm⁻¹。紫外漫反射吸收光谱在岛津 UV-240 上进行,扫描范围 190~800 nm, BaSO₄ 白板作参比。DTA-TG 分析在理学 DTA-TG 分析仪上进行。TPR 测试是在自制反应装置上进行的。使用上海分析仪器厂 102 色谱热导检测器, 473K 用氮气吹扫 1 小时后,冷却至室温,切换 H₂ 和 N₂ 混合气(摩尔比为 15/85),总流速为 25 mL·min⁻¹。待基线稳定后,以 10°C·min⁻¹ 的速率升温至 973K。

1.3 催化剂评价

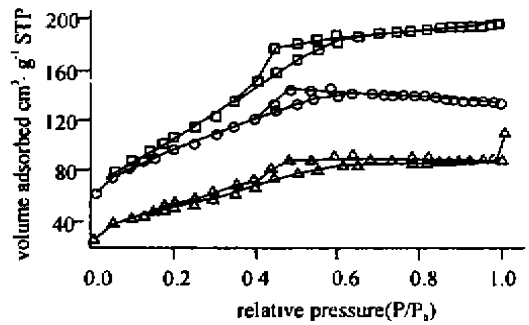
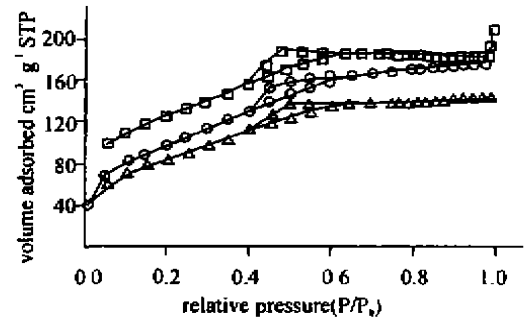
使用 MR-GC-80TM(华东理工大学)加压固定床连续流动式反应装置,以苯加氢生成环己烷为模型反应。反应管为 $\phi 8 \times 1.5$ mm,催化剂装量 2.4 mL。将粒径为 0.83~0.35 mm 的样品与石英砂分段加入。102 色谱仪(上海分析仪器厂)及 CDMC-IB 型色谱微处理机在线联用,催化剂评价条件: P_{H₂}=1.0 MPa, 氢/苯=4(摩尔比), T=453K, 液时空速 LHSV=2.0 h⁻¹。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂前体 NiO/TiO₂-SiO₂ 织构的热稳定性

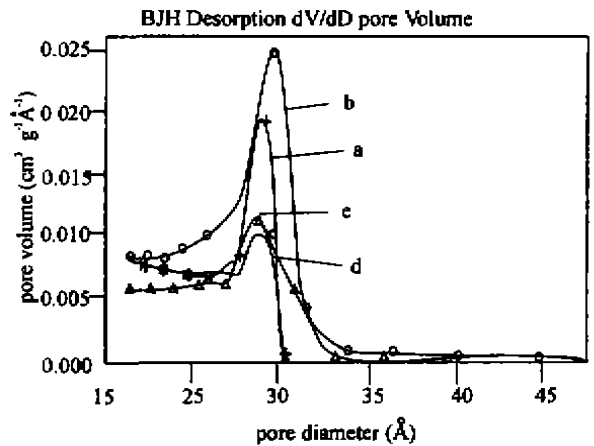
图 1 为 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系在不同焙烧温度时的 N₂ 吸脱附等温线。图 2 为通过分析脱附支线按 BJH 圆筒孔等效模型计算的孔分布曲线。吸附等温线按 BDDT 分类属于 IV 型^[11]。在吸脱附等温线上,脱附支线有明显的滞后回线。根据 IUPAC 手册,该滞后回线属于 H₂ 型^[11]。滞后回线的类型是与孔型相联系的。对于硅凝胶通常产生 H₂ 型的滞后回线,但目前对这种回线的孔型还没有完全弄清楚^[11]。本文由溶胶-凝胶法制备得到的催化剂前体中, NiO、TiO₂ 都参与了

网络结构^[9]。因此,以硅凝胶为主形成的 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系,孔型更为复杂。图 2 表明,该体系的孔分布主要显示中孔(>2 nm)特征。在中孔范围,孔径分布十分均匀,呈狭窄的单峰分布。随着焙烧温度的升高,N₂ 的吸附量逐渐减少,平均孔径随温度的升高变化比较复杂。表 1 列出了不同焙烧温度下 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系的主要织构参数。包括 BET 比表面积(S_{BET})、B. J. H 法中孔比表面积($S_{\text{B.J.H}}$)、孔体积(V_{PN})、B. J. H 法中孔体积($V_{\text{B.J.H}}$)、B. J. H 法平均孔径(R_m)及最可几孔径(R_p)、表观堆密度(d_a)。表 1 数据表明,随着焙烧温度的升高, S_{BET} 逐渐减小。这是因为随着焙烧温度的升高,体系中的微粒或 NiO 微晶之间发生粘附,聚结成较大颗粒,使比表面积下降,但在 623~923K 之间,比表面积的减小是比较缓慢的。即使在 1123K 焙烧后,体系仍有较大的比表面积和孔体积。这就表明,溶胶-凝胶法在一定的制备条件下,得到的多元氧化物体系的织构具有较高的热稳定性。从表 1 数据中,可以看到焙烧温度对孔体积、平均孔径的影响比较复杂。特别是 N723 的 $S_{\text{B.J.H}}$ 、 V_{PN} 、 $V_{\text{B.J.H}}$ 、 R_m 、 R_p 均大于 N623。为此,我们将通过 DTA-TG 进行考察,图 3 为 363K 干燥的 NiO/TiO₂-SiO₂ 干凝胶的 DTA-TG 曲线。从图 3 看到,在 DTA 曲线上,368K 处有一吸热峰,可归属为凝胶中物理吸附水的脱附,553K 的放热峰及失重信号归属为凝胶中有机物分解的氧化燃烧。588K 及 643K 处的放热峰认为是残留在凝胶中的有机物的氧化燃烧和硝酸根的分解所致^[3]。当温度升高至 673K 后,随着有机分子及 NO₃⁻ 基本完全分解,微孔减少,中孔增多,因而 N723 的中孔较 N623 发达,相应的堆密度下降。随着焙烧温度的升高至 923K,凝胶网络骨架之间的作用逐渐增强,孔体积呈下降的趋势。但至 N1023 时出现了与 N723 相似的现象, $S_{\text{B.J.H}}$ 、 V_{PN} 、 $V_{\text{B.J.H}}$ 数据表明 N1023 的中孔较 N923 发达。在下文 XRD 图谱中,可以看到,1023K 时 NiO 微晶有较为明显的晶相转变,这可能是使孔结构发生变化的主要原因。



a: N623 b: N723 c: N823 d: N923
e: N1023 f: N1123

图 1 NiO/TiO₂-SiO₂ 的 N₂ 吸脱附等温线
Fig. 1 Adsorption-desorption isotherms of N₂ on NiO/TiO₂-SiO₂



a: N623 b: N723 d: N923 e: N1023

图 2 NiO/TiO₂-SiO₂ 的孔分布曲线
Fig. 2 Pore size distribution of NiO/TiO₂-SiO₂

表 1 焙烧温度对 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系结构参数的影响Table 1 Effect of Calcination Temperature on the Textural Parameters of NiO/TiO₂-SiO₂

calcination temperature/K	$S_{\text{BET}}/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$S_{\text{B.L.H}}/ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{PN}}/ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{B.L.H}}/ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_v/ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$R_m/ \text{\AA}$	$R_p/ \text{\AA}$
623	436.83	263.79	0.277	0.18	0.82	27.84	34
723	386.49	378.16	0.301	0.28	0.73	30.41	37
823	356.07	267.39	0.269	0.21	0.85	30.71	31
923	340.17	206.55	0.206	0.14	0.86	26.65	34
1023	308.00	229.59	0.213	0.16	1.00	28.10	32
1123	180.84	145.02	0.133	0.10	1.02	27.59	31

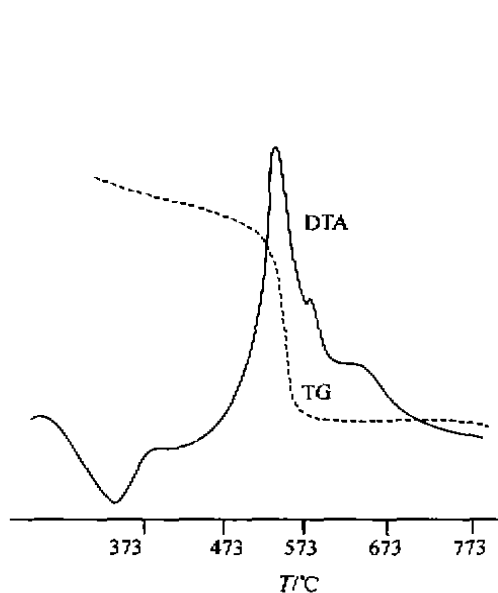
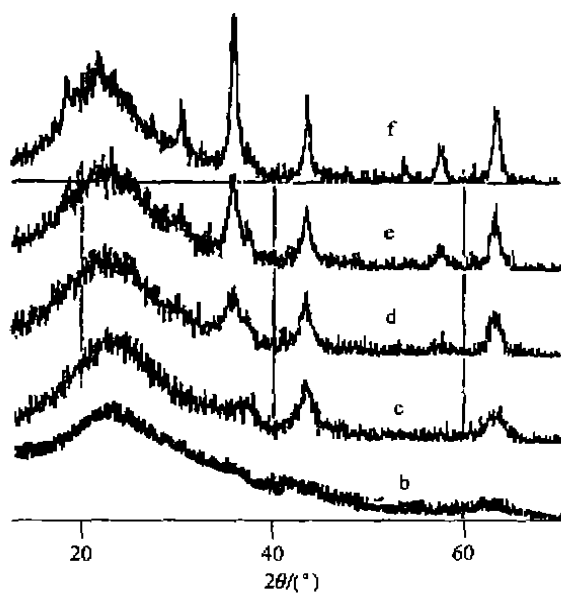


图 3 NiO/TiO₂-SiO₂ 凝胶的 DTA-TG 曲线
Fig. 3 DTA-TG profile of NiO/TiO₂-SiO₂ Gel



b: N723 c: N823 d: N923 e: N1023 f: N1123
图 4 不同温度焙烧后 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of NiO/TiO₂-SiO₂ calcined at various temperatures

2.2 焙烧温度对 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系结构的影响

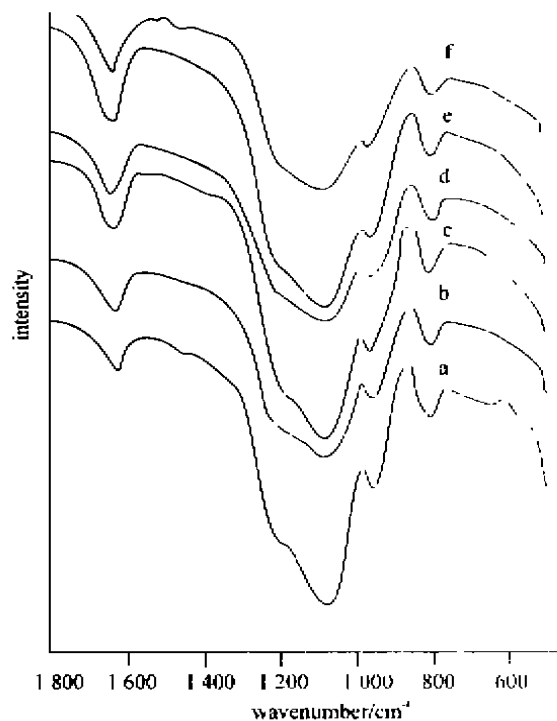
焙烧温度对 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系结构的影响,往往与体系的结构特征有密切的关系。我们首先用 XRD 对该体系的物相结构进行考察(图 4)。经 PDF 卡检索, $2\theta = 37.32^\circ, 43.34^\circ, 63.0^\circ$ 为 NiO 的衍射峰。图 4 表明, 623K, 723K 焙烧时, NiO 的特征衍射峰十分弥散, NiO 微晶尺寸很小。焙烧温度至 823K 时, 有 NiO 特征衍射峰出现。由 Scherrer 公式计算得到 823K 时微晶尺寸为 5.2 nm, 焙烧温度升高至 923K 时, 微晶尺寸增大, 为 10.6 nm。当焙烧温度升高至 1023K 以上时, NiO 微晶尺寸继续增大, 并且在 $2\theta = 35.70^\circ, 43.45^\circ$ 出现新的尖锐衍射峰, 经 PDF 卡 17-617 检索, 有新的晶相 NiTiO₃ 析出。随着焙烧温度的升高, NiTiO₃ 晶粒尺寸增大。为了进一步考察焙烧温度对 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系结构的影响, 我们进行了 FT-IR 测试。图 5 为不同焙烧温度时 NiO/TiO₂-SiO₂ 体系的红外光谱图。红外谱图中各峰的归属已在文献^[9]中进行了讨论, 本文就不再赘述。图 5 中, $966 \text{ cm}^{-1} \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围是有 Ni²⁺ 参与的 Ti-O-Si 网络结构的特

征吸收峰,随着焙烧温度的升高,这一特征吸收峰的强度增大,而且逐渐由 966 cm^{-1} 向 950 cm^{-1} 的低波数方向移动,与此同时, 800 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 对称伸缩振动吸收峰亦依次增强。表明随着焙烧温度的升高, Ni^{2+} 参与的 Ti-O-Si 网络结构密度增大, Ni^{2+} 与载体之间的键强减弱,从而在载体表面聚集,形成 NiO 微晶。当焙烧温度继续升高至 1123 K 时,在 650 cm^{-1} 附近出现新的吸收峰,与 XRD 进行关联,我们认为这一吸收峰的出现与 NiTiO_3 晶相的析出有关,有可能是 Ni-O-Ti 的特征吸收峰。这一吸收峰在文献^[9]中因镍含量的增大在 640 cm^{-1} 也曾有出现。

焙烧温度对 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系结构的影响,还可以通过 UV-Vis 谱图进行考察(图 6)。为了进行比较,我们用溶胶-凝胶法在同样条件下制备了 NiO-SiO_2 凝胶,分别在 823 K 、 923 K 进行焙烧。样品用 S_1 、 S_2 表示。图 6 中,在 $220\sim 250\text{ nm}$ 之间,可以观察到电子跃迁的信号。文献^[10]认为, 212 nm 处电子跃迁的信号可能是骨架氧的成键 $2p$ 电子轨道到骨架 Ti(IV) 离子的空 d 轨道的电子跃迁而产生的,但是在 S_1 和 S_2 样品中,在 $220\sim 250\text{ nm}$ 处也有电子跃迁信号出现。据此我们认为在 $220\sim 250\text{ nm}$ 之间的吸收峰,有可能是骨架氧的成键 $2p$ 电子轨道到骨架 Ni(II) 离子空 d 轨道跃迁信号。在 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系中, Ni-O, Ti-O 骨架电子跃迁信号相互重叠,并且随着焙烧温度的升高吸收峰宽化,同时在 $350\sim 450\text{ nm}$ 以及 $650\sim 800\text{ nm}$ 范围,吸收峰有微小的变化(图 6 虚线右上角为 $600\sim 800\text{ nm}$ 吸收峰的放大信号)。当焙烧温度比较低时, N623、N723、与 S_1 、 S_2 一样,在 $350\text{ nm}\sim 450\text{ nm}$ 处有微弱的吸收。随着焙烧温度的升高至 1023 K 时,这一弱吸收峰完全消失,在 $650\sim 800\text{ nm}$ 出现新的弱吸收峰。根据这些峰的变化,表明焙烧温度对 Ni^{2+} 的配位状况是有影响的。但本文的实验依据还不能给出确切的解释,有待于进一步的研究。

2.3 焙烧温度对催化剂活性组分与载体相互作用的影响

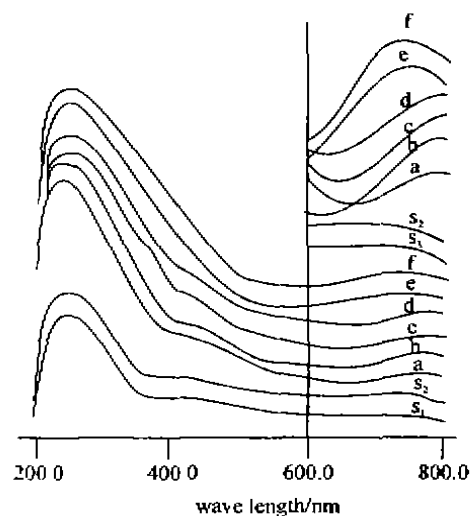
在不同焙烧温度条件下,活性组份与载体之间的作用力的大小可以通过程序升温还原(TPR)进行表征(图 7)。图 7 中,TPR 还原峰是一连续的不对称还原峰,由于 Ni^{2+} 还原为 Ni^0 过程中没有其他中间态,所以这种不对称的连续还原峰可以归属为不同状态 Ni^{2+} 离子的还原。与 FT-IR、UV-Vis、XRD 进行关联,我们认为溶胶-凝胶法制备的多组份氧化物 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系中, Ni^{2+} 存在形态比较复杂。焙烧温度对这些 Ni^{2+} 存在形态都有一定影响。根据 TPR 谱图中的还原峰温度区域和本实验中纯 NiO 的 TPR 最大还原峰温(648 K)^[9],我们认为载体表面可能有三种不同的 Ni^{2+} 形态。文献^[9]曾报道溶胶-凝胶法制备的 NiO/SiO_2 体系的 TPR 图谱有两



a: N623 b: N723 c: N823 d: N923
e: N1023 f: N1123

图 5 不同温度焙烧后 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系的 FT-IR 谱图
Fig. 5 FT-IR spectra of $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ calcined at various temperatures

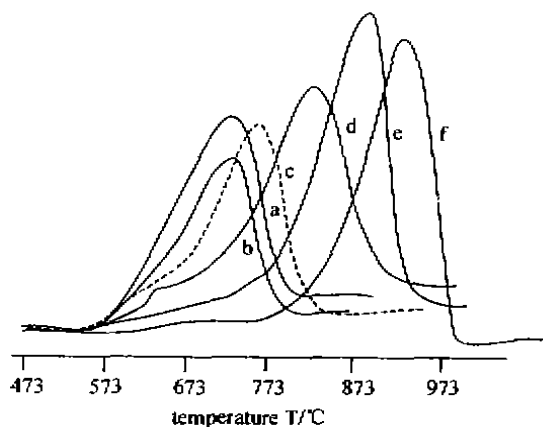
个还原峰,最高峰温分别是 632K 和 753K。其中与载体表面 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 结合的 Ni^{2+} 还原温度低于体相 NiO ,与载体结合力强的 Ni^{2+} 还原温度高于体相 NiO 。据此,我们认为在 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系中,载体表面的还原温度从低到高的三种 Ni^{2+} 形态有:(1)与载体表面羟基结合的 Ni^{2+} ;(2)形成 NiO 体相的 Ni^{2+} ;(3)与载体结合力较强的 Ni^{2+} 。从 TPR 图可以看到,当焙烧温度低于 823K 时,主要有(1)、(2)两种 Ni^{2+} 存在形态。焙烧温度在 923K 时,还原峰温区比较宽,可能有(1)、(2)、(3)三种 Ni^{2+} 存在形态。焙烧温度大于 923K 时,主要有(2)、(3)两种 Ni^{2+} 存在形态。这三种 Ni^{2+} 形态的还原峰在不同的焙烧温度下两两叠加在一起形成一个连续不对称还原峰,并且,随着焙烧温度的升高, Ni^{2+} 形态发生变化,起始还原温度与最大还原峰温度随焙烧温度的升高向高温方向漂移,活性组份 NiO 与载体的作用力增强。我们用描图称重法进行 TPR 还原峰面积计算,(用 g/g Cata 表示)分别为 3.602(N623)、2.660(N723)、3.142(N823)、4.947(N923)、4.840(N1023)、4.240(N1123)。从以上数据可以看到,当焙烧温度在 723~923K 之间时,随着焙烧温度的升高,还原峰面积依次增大,这可能是随着焙烧温度的升高,网络骨架中的 Ni^{2+} 与骨架键合强度减弱(与上文 FT-IR 吻合), Ni^{2+} 向载体表面迁移聚集成 NiO 微晶。随着焙烧温度的升高, NiO 微晶尺寸虽然增大,但仍在 10 nm 左右。TPR 图谱表明,这种 nm 微晶都可以被还原为 Ni^0 。所以,在这一温度范围虽然焙烧温度升高,但是由于大比表面及活性组份纳米微晶的原因并没有出现活性组份因烧结而活性原子减少的现象。相反,当微晶尺寸在 10 nm 左右时,表面活性原子增多,使还原峰面积增大。但是当焙烧温度大于 1023K 时, NiO 微晶尺寸继续增大,同时一部分 NiO 发生晶相的转变生成 NiTiO_3 晶相,使活性组份 NiO 难于还原,表面活性原子减少,使还原起始温度升高及还原峰面积下降。至于 N623 的还原峰面积大于 N723 认为是 N623 样品中,未焙烧完全的杂质参与还原而引起的。



a: N623 b: N723 c: N823 d: N923
e: N1023 f: N1123

图 6 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系在不同焙烧温度的 UV-Vis 谱图

Fig. 6 UV-Vis spectra of $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ calcined at various temperatures



a: N623 b: N723 c: N823 d: N923
e: N1023 f: N1123

图 7 不同焙烧温度时 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系的 TPR 谱图

Fig. 7 TPR profiles of $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ calcined at various temperatures

2.4 焙烧温度对催化剂活性的影响

我们用苯加氢生成环己烷为模型反应,在固定床微反装置上,对不同焙烧温度的样品进行了催化剂加氢反应的活性的评价。根据 TPR 图谱,考虑到焙烧温度对催化剂的还原温度有影响,因此在评价过程中,对不同焙烧温度的样品,采用了低于焙烧温度、与 TPR 最高还原温度相近的不同还原温度(表 2)。评价结果列于表 2。从表 2 数据中可以看到,焙烧温度对催化剂的选择性没有影响,但对苯的转化率有较大的影响。焙烧温度在 923K 以下,苯的转化率大于 95%,当焙烧温度在 923K 以上时,苯的转化率明显下降,N1123 的苯转化率只有 26.76%。这就表明,进入 NiTiO_3 体相的 Ni 原子对催化剂的活性没有贡献, NiTiO_3 体相的析出,使催化剂活性下降。在 623~923K 范围内,当 NiO 的微晶尺寸很小时,微晶尺寸的增大对催化剂的转化率无显著影响。

表 2 焙烧温度对超细 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂性能的影响

Table 2 Effect of Calcination Temperature on the Performance of Ultrafine $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Catalysts

sample	reduction temperature/K	conversion of benzene/%	selectivity of cyclohexane/%
N623	723	99.32	100
N723	773	99.36	100
N823	773	100	100
N923	823	95.72	100
N1023	873	63.27	100
N1123	923	26.76	100

Reactions conditions: $P_{\text{H}_2}=1.0 \text{ MPa}$ $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6=4:1$ $\text{LHSV}=2.0 \text{ h}^{-1}$ $T=453\text{K}$

3 结 论

本文用溶胶-凝胶法制备得到的催化剂前体 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的织构有较好的热稳定性,在不同的温度焙烧时,仍可保持较大的比表面积,孔型无显著的变化,中孔孔径分布均匀。焙烧温度对催化剂前体 $\text{NiO}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的结构有较显著的影响,当焙烧温度高于 1023K 时,FT-IR 谱图在 650 cm^{-1} 附近有一微弱吸收峰出现,UV-Vis 谱图在 650~800 nm 范围也有一微弱吸收峰出现,XRD 谱图表明此时有 NiTiO_3 物相析出。因此,FT-IR 与 UV-Vis 谱图中吸收峰的变化可能与 NiTiO_3 的形成有关。随着焙烧温度的升高,NiO 微晶尺寸增大,但在 623K~923K 的范围,微晶尺寸的增大对催化剂的活性无显著影响。当焙烧温度高于 1023K 时,由于部分 Ni(II)进入 NiTiO_3 体相,催化剂的活性显著下降,表明进入 NiTiO_3 体相中的 Ni 对催化活性没有贡献。

参 考 文 献

- [1] FENG Li-Juan(冯丽娟), CHEN Song-Ying(陈诵英) et al *Shuyou Huagong (Petrochemical Technology)*, 1991, 20(9), 633.
- [2] KUANG Wen-Xing(匡文兴), FAN Yi-Ning(范以宁) et al *Cinhua Xuebao (Chinese Journal Catalysis)*, 1997, 18(2), 157.
- [3] CHI Ya-Wu(迟亚武), LING Dong-Bai(梁东白) et al *Fenzu Caihua (Journal of Molecular Catalysis)*, 1996, 10(6), 423.
- [4] Lopez T, Bosch P, Asomazo M et al *J. Catal*, 1992, 133, 247.
- [5] WANG Ya-Quan(王亚权) *Cinhua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, 1999, 20(20), 103.

- [6] LEI Cui-Yue (雷翠月), ZHANG Min-Qing (张敏卿) et al *China Xuebao (Chinese Journal Catalysis)*, 1998, 19(5), 471.
- [7] Ueno A., Suzuki H., Kotera Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 1983, 79, 127.
- [8] ZHANG Yu-Hong (张玉红), XIONG Guo-Xing (熊国兴) et al *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Physico-chemica Sinica)*, 1999, 15(8), 735.
- [9] ZHU Yi-Qing (朱毅青), LIN Xi-Ping (林西平) et al *Fenzicakua (Journal of Molecular Catalysis)*, 1998, 12(6), 417.
- [10] ZHU Yi-Qing (朱毅青), WANG Zhang-Hua (王占华) et al *Shayou Huagong Goudeng Xuebao Xuebao (Journal of Petrochemical Universities)*, 1998, 11(1), 19.
- [11] Gregg S. J., Sing K. S. W., translated by GAO Min-Cong (高敏琮) etc *Adsorption, Surface Area and Porosity (吸附、比表面与孔隙率)*, Beijing: Chemical Industry Press, 1989.
- [12] XAI Qing-Hua (夏清华), WANG Gong-Wei (王公慰) et al *China Xuebao (Chinese Journal of Catalysis)*, 1994, 15(2), 100.

INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF ULTRAFINE SUPPORTED NICKEL CATALYST

ZHU Yi-Qing WANG Zhan-Hua WU Ze-Biao LAI Li-Fang LIN Xi-Ping
(Jiang Su Institute of Petrochemical Engineering Department of Chemical Engineering, Changzhou 213016)

The effects of calcination temperature on the physical and chemical properties and benzene hydrogenation activities of NiO/TiO₂-SiO₂ catalyst precursors were investigated by BET, UV-Vis, FT-IR, XRD, TPD techniques. The precursors were prepared by sol-gel method with tetraethyl silicate, butyl titanate and zirconium nitrate. The results show that the heat resistance of the NiO/TiO₂-SiO₂ texture was very high. The apparent density increased with the increase of calcination temperature, while the surface area and pore volume decreased little. The surface area and pore volume still keep very high ($S_{\text{BET}} = 340.17 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{\text{PN}} = 0.206 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) as calcinating to 923K. The calcination temperature had great influence on the NiO complexation and the crystal structure. NiO microcrystalline sizes and the interaction of NiO and support increased with the increase of calcination temperature, but it had little influence on the activities of catalyst in the range of 623~923K. Some of NiO microcrystal will turn into NiTiO₃ microcrystal when the calcination temperature is high to 1023K. With the change of the crystal structure, the activities of catalyst decreased.

Keywords: Sol-Gel nickel TiO₂-SiO₂ calcination temperature