

## Ni/Fe 物质的量的比对 Ni-Fe 催化剂表面性质和二硝基甲苯加氢活性的影响

郝志强<sup>1</sup> 于智慧<sup>2</sup> 李 忠<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 太原理工大学, 煤科学与技术教育部与山西省重点实验室, 太原 030024)

(<sup>2</sup> 赛鼎工程有限公司, 太原 030024)

**摘要:** 采用 Fe 粉置换氯化镍溶液中的 Ni<sup>2+</sup>制备了 Ni-Fe 催化剂, 并应用于催化二硝基甲苯加氢合成甲苯二胺的反应中。运用 XRD、低温氮吸附-脱附、H<sub>2</sub>-TPD、XPS 和 TEM 等技术手段对不同 Ni/Fe 物质的量的比( $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ )下催化剂进行了表征。结果表明, $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  对 Ni-Fe 催化剂表面性质影响显著。当  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 时, Fe 抑制 Ni 氧化的作用达到最大, Ni-Fe 催化剂化学氢吸附量和活性物种 Ni 的分散度分别达到了 0.16 mmol·g<sup>-1</sup> 和 23%, 催化剂性能得到较大的提升。在优化的催化剂制备条件下, DNT(二硝基甲苯)的转化率和 TDA(甲苯二胺)的选择性分别达到了~100%和 99%。另外, 对 Ni-Zn 漆原镍(Urushibara Ni)催化剂和 Ni-Fe 催化剂催化 DNT 加氢反应进程进行了研究, 发现它们有相同的加氢中间产物, 但反应不同阶段的催化速率存在差异。

**关键词:** Ni-Fe 催化剂; 二硝基甲苯; 甲苯二胺; 催化加氢

中图分类号: O643.3; O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)08-1571-10

DOI: 10.11862/CJIC.2015.186

## Influence of Ni/Fe Molar Ratio on Surface Properties of Ni-Fe Catalysts and Hydrogenation Performance of Dinitrotoluene

HAO Zhi-Qiang<sup>1</sup> YU Zhi-Hui<sup>2</sup> LI Zhong<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup>Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(<sup>2</sup>Sedin Engineering Company Limited, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Ni-Fe catalysts were prepared via the replacement reaction of NiCl<sub>2</sub> by Fe and used for the selective hydrogenation of dinitrotoluene (DNT) in liquid phase. The influences of Ni/Fe molar ratio ( $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ ) on the surface properties and catalytic performance of Ni-Fe catalysts were investigated. The characterization results from XRD, Low temperature nitrogen adsorption-desorption, H<sub>2</sub>-TPD, XPS and TEM show that  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  has a significant effect on the surface properties of Ni-Fe catalysts. When  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  is 1:4, the effect of Fe inhibition on the oxidation of nickel is more apparent, the chemical adsorption of hydrogen is 0.16 mmol·g<sup>-1</sup> and the dispersion of active species Ni achieves 23%. The performance of Ni-Fe catalysts is greatly improved. Under the optimized catalysts preparation conditions, the conversion of DNT (dinitrotoluene) and the selectivity of TDA (toluenediamine) could reach~100% and 99%, respectively. In addition, Ni-Zn Urushibara nickel catalysts and Ni-Fe catalysts have~the same catalytic hydrogenation~pathway but different catalytic reaction rate in a different reaction stages.

**Key words:** Ni-Fe catalyst; dinitrotoluene; toluenediamine; catalytic hydrogenation

收稿日期: 2015-04-12。收修改稿日期: 2015-05-21。

国家“973”计划(No.2012CB723105)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; 会员登记号: S06N4167M1005。

二硝基甲苯(Dinitrotoluene, DNT)加氢合成甲苯二胺(Toluene Diamine, TDA)是二异氰酸酯(Toluene Diisocyanate, TDI)工业生产中的核心技术。目前采用的催化剂主要有 Pd/C 等贵金属催化剂和 Ni 基催化剂。其中,由于价格和分离等原因, Ni 基催化剂的研究和开发越来越受到重视<sup>[1-2]</sup>。

大量文献报道, Ni 与 Fe 相互作用能够形成 Ni-Fe 双金属合金<sup>[3-4]</sup>, 改变 Ni 与 Fe 周围的化学环境, 二者间的协同作用有利于催化剂催化活性的提高。Lei 等<sup>[5]</sup>在镍基催化剂中引入 Fe 组分, 通过调变 Ni/Fe 物质的量比( $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ )有效地提高了甲酚加氢制备甲苯的选择性, 且双金属 Ni-Fe 催化剂表现出了优于单质 Ni 金属催化剂的稳定性。Yan 等<sup>[6]</sup>发现, Fe 助剂能促进 Ni 物种的分散, 提高催化剂的稳定性, 且贫电子的金属 Fe 与富电子的金属 Ni 之间存在电子转移, 这种相互作用有利于加氢反应的进行。Fang 等<sup>[7]</sup>在研究喹啉加氢和二苯并噻吩加氢反应催化剂时发现, 在镍基催化剂中添加 Fe 能显著提升催化剂的催化活性, 这是由于 Fe 和 Ni 间存在电子转移, 使 Ni 的结合能减小而铁的结合能增大, 二者产生了协同作用。在双金属 Ni-Fe 体系中, Fe 能起到电子供体的作用, Ni 能起到收集 H<sub>2</sub> 并产生活性氢原子的作用, 在镍铁间存在的连续电子传递能促使镍周围的电子密度增高, 反应活性增强<sup>[8-10]</sup>。另有研究报道<sup>[11]</sup>, 将 Fe 组分引入镍基催化剂中, Fe 容易与 FeNi/C 和 FeCoNi/C 催化剂中的 Ni 形成 Ni-Fe 合金物相, 而文献<sup>[12]</sup>也报道, Fe 的引入能调控 Ni 在催化剂表面和体相间的迁移, 当  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 3:1 时, 双金属 Ni-Fe 催化剂在 CO<sub>2</sub> 催化加氢反应中表现出了优良的催化性能。

我们前期研究<sup>[13]</sup>中, 通过等体积浸渍的方法, 将 Fe 掺杂到 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂中, 发现 Fe 与 Ni 形成的双金属 Ni-Fe 合金, 能够提高 DNT 的转化率和 TDA 的选择性。近期研究表明<sup>[14]</sup>, 采用铁粉代替锌粉置换镍盐溶液中的 Ni<sup>2+</sup>, 然后用醋酸溶液活化制备的 Ni-Fe 催化剂, 能在 DNT 液相加氢反应中表现出较好的催化活性。为了进一步研究确定 Fe 在 Ni-Fe 双金属催化剂体系中的作用, 本工作重点考察了  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  对催化剂的微观结构及其催化 DNT 加氢性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

在氮气保护条件下, 于 250 mL 三口烧瓶中依

次加入 5.6 g Fe 粉(125~149 μm, AR 级, 天津化学试剂三厂)和 10 mL 去离子水(GB50172-92, 自制), 并将其置于 70 °C 的水浴中。在搅拌条件下, 加入 2 mol·L<sup>-1</sup> 氯化镍溶液(NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR 级, 天津化学试剂三厂), 置换反应 7 h, 之后用 100 mL 3 mol·L<sup>-1</sup> 的醋酸溶液(冰乙酸, AR 级, 天津科密欧化学试剂有限公司)活化。活化反应结束后, 将所得黑色物质用去离子水反复洗涤至 pH≈7, 然后用甲醇(AR 级, 天津市光复精细化工研究所)洗涤 3 次即得到不同制备条件下的 Ni-Fe 催化剂, 并将其保存在甲醇中备用。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD)在采用日本 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu Kα 射线(经 Kα<sub>2</sub> 剥离处理, λ=0.154 056 nm), 扫描速度 8°·min<sup>-1</sup>, 石墨单色器, 靶电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA, 步长 0.01°, 扫描范围 5°~85°, 闪烁计数器记录强度。

BET 比表面积在贝士德 3H-2000 PS2 型静态容量法比表面积孔径分析仪上进行, 测定前样品在 250 °C 和 10<sup>4</sup> kPa 的条件下处理 4 h, 然后在 -196 °C 下对样品进行氮气吸附-脱附过程, 在相对压力 0.05~0.20 之间, 通过 BET 方程式计算出比表面积。

催化剂 H<sub>2</sub> 程序升温脱附技术(H<sub>2</sub>-TPD)实验在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上进行。将 20 mg 催化剂, 置于 U 型石英反应管中。先用 30 mL·min<sup>-1</sup> 的 N<sub>2</sub> 吹扫, 以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升至 200 °C 对样品进行预处理。然后以 90 °C·min<sup>-1</sup> 降至 40 °C, 用 10% H<sub>2</sub> 和 90% Ar(V/V) 的混合气以 30 mL·min<sup>-1</sup> 的速度吸附 20 min, 然后切换为纯 Ar, 待基线稳定后, 以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升温至 600 °C 后脱附, 用 TCD 检测器检测 H<sub>2</sub> 信号。

催化剂的 XPS 表征在英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab 220i-XL 型 X 射线光电子能谱仪进行分析, 激发源采用 Al Kα(1 486.6 eV), 功率约为 300 W, 由污染碳 C1s 峰(284.6 eV)作为内标校正, Ar<sup>+</sup>束流电压为 0.5 kV, 真空室的真空度 1.33×10<sup>-10</sup> Pa, 分辨率 0.2 eV。

催化剂样品中的 Fe 和 Ni 元素的含量采用 VARIAN 公司的 AA240FS 型号原子吸收分光光度计进行测定。称取 0.05 g 催化剂样品并用浓硝酸溶解, 然后稀释至一定浓度, 用原子吸收分光光度计进行分析。

催化剂的 TEM 表征在日本电子 JEM-2100F 场

发射透射电镜上进行,加速电压 200 kV。将催化剂样品分散在乙醇溶液中,并通过超声波分散 10 min,将悬浮液滴在铜网格中的碳支撑膜上制样,然后进行分析。

1.3 催化剂的评价

将 5.00 g DNT 和 100 mL 甲醇加入 250 mL 烧杯中,于 60 ℃水浴溶解 30 min 后,将其倒入反应釜中,同时快速加入 0.50 g 催化剂,并密封。在室温条件下,先用 N<sub>2</sub>(99.99%,北京氮普北分气体工业有限公司)置换反应釜 3 次,然后用 H<sub>2</sub>(99.99%,北京氮普北分气体工业有限公司)置换反应釜 3 次,并以 H<sub>2</sub> 冲压至 2.0 MPa。以 10 ℃·min<sup>-1</sup> 升温至 110 ℃,并在 500 r·min<sup>-1</sup> 搅拌条件下开始反应,反应过程中通入 H<sub>2</sub> 以使压力维持在 2.0 MPa,反应时间为 2 h。液相产物由 GC9160 型气相色谱分析仪分析其组成。使用 SE-30 毛细管色谱柱 (0.32 mm×0.33 μm×30 m),氢火焰离子化检测器 (FID) 检测。载气 N<sub>2</sub> 流量 30 mL·min<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub> 流量 20 mL·min<sup>-1</sup>,空气流量 200 mL·min<sup>-1</sup>,柱温 100 ℃,进样器温度 230 ℃,检测器温度 200 ℃,进样量 1.0 μL,进样分流比为 60:1。采用面积校正归一法计算产物含量,校正因子采用外标物测定。

2 结果与讨论

2.1 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 对 Ni-Fe 催化剂及其催化性能的影响

2.1.1 Ni-Fe 催化剂的物相组成

图 1 为不同 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 制备的 Ni-Fe 催化剂的 XRD 图。对照 Ni(PDF No.65-2865)、Fe(PDF No.65-4899)的 XRD 标准图发现,图中出现了 2θ=44.5°,51.8°,76.4°的金属 Ni 或 Ni-Fe 合金的特征衍射峰,而 2θ=44.7°,65.0°,82.3°的单质金属 Fe 的特征衍射峰没有出现。在 Fe 置换 Ni<sup>2+</sup>过程中,金属 Fe 容易取代 Ni 晶格中的 Ni 原子,形成 Ni-Fe 合金,其特征衍射峰与 Ni 基本重合<sup>[15-16]</sup>,但由于 Fe 的原子半径较大,使

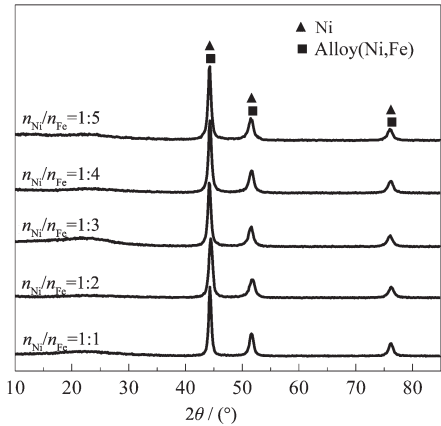


图 1 不同 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 的 Ni-Fe 催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ni-Fe catalysts with different n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub>

生成的 Ni-Fe 合金的特征衍射峰较单质金属 Ni 的衍射峰向小角度发生了偏移<sup>[17-18]</sup>,详见表 1。

通过 Jade 软件对各催化剂 XRD 图中 2θ=44°的单质金属 Ni 和 Ni-Fe 合金衍射峰拟合后的半峰宽进行数据采集,并通过 Scherrer 公式计算了催化剂的晶粒尺寸,见表 1。从表中可以看出,当 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 为 1:1 和 1:2 时,Ni-Fe 催化剂晶粒尺寸分别达到最大和最小,二者相差 4.4 nm;而 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 为 1:3~1:5 时,Ni-Fe 催化剂晶粒尺寸相近,表明不同的 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 对 Ni-Fe 催化剂晶粒尺寸存在影响,但调控的粒径范围较小。

2.1.2 Ni-Fe 催化剂的比表面

不同 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 制备的 Ni-Fe 催化剂的 BET 比表面积结果见表 2。从表中可以看出,所制备的 Ni-Fe 催化剂的比表面积均较小。n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 为 1:1 时,Ni-Fe 催化剂的比表面积仅为 2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>;而当 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 为 1:4 时,Ni-Fe 催化剂的比表面积达到 8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>;继续减小 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub>,催化剂比表面积明显下降,为 4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。可见,Ni-Fe 催化剂制备过程中,n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 对催化剂表面结构存在较大影响。在醋酸溶液活化过程中,未反应及被氧化的 Fe 物种被脱除以暴露出更多镍铁合金和金

表 1 不同 n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> 的 Ni-Fe 催化剂的 XRD 图分析

Table 1 XRD analysis of Ni-Fe catalysts with different n<sub>Ni</sub>/n<sub>Fe</sub> ratios

| n <sub>Ni</sub> / n <sub>Fe</sub> |      | 2θ / (°) |      |     | FWHM / (°) |     |  | Crystal size / nm |
|-----------------------------------|------|----------|------|-----|------------|-----|--|-------------------|
| 1:1                               | 44.3 | 51.7     | 76.4 | 0.5 | 0.8        | 0.8 |  | 16.1              |
| 1:2                               | 44.4 | 51.7     | 76.1 | 0.7 | 1.1        | 1.0 |  | 11.7              |
| 1:3                               | 44.2 | 51.6     | 76.0 | 0.6 | 1.0        | 1.0 |  | 14.2              |
| 1:4                               | 44.3 | 51.7     | 76.1 | 0.6 | 1.0        | 1.0 |  | 13.3              |
| 1:5                               | 44.2 | 51.6     | 76.0 | 0.6 | 1.0        | 1.0 |  | 13.8              |

表 2 不同 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 的 Ni-Fe 催化剂的 BET 比表面积  
Table 2 BET surface area of Ni-Fe catalysts with different  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$

| $n_{\text{Ni}} / n_{\text{Fe}}$ | Specific surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 1:1                             | 2                                                            |
| 1:2                             | 4                                                            |
| 1:3                             | 3                                                            |
| 1:4                             | 8                                                            |
| 1:5                             | 4                                                            |

属镍的活性位点<sup>[19-20]</sup>,随着 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 的减小及醋酸的活化作用,这部分 Fe 以离子形式脱除,而以 Ni-Fe 合金形式存在的 Fe 较难脱除<sup>[14]</sup>,使得 Ni-Fe 催化剂比表面积较小且差别较大。

2.1.3 Ni-Fe 催化剂的表面分散度

由催化剂的  $\text{H}_2$ -TPD 图(图 2)可以看出,不同 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 下制备的 Ni-Fe 催化剂均出现了多个氢脱附峰,可见催化剂存在多种氢吸附中心,其中 70 °C 左右出现的脱附峰 (Peak 1) 对应于物理吸附氢的脱附峰, 200~400 °C 范围内的脱附峰归属于化学吸附氢的脱附峰。低温化学脱附峰(Peak 2)归属于催化剂中单质镍活性中心吸附氢的脱附峰,高温化学脱附峰(Peak 3)归属于 Ni-Fe 合金活性中心吸附氢的脱附峰<sup>[21]</sup>。

由于 Ni-Fe 催化剂的化学氢脱附峰均存在不同程度的重叠,故通过高斯拟合对催化剂的化学氢脱附峰进行了分峰处理,并通过化学氢吸附量计算了各催化剂活性物种 Ni 的分散度,其数据结果见表 3。可以看出,随 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 的减小,制备得到的 Ni-Fe 催化剂化学氢吸附量并非呈线性变化; $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 从 1:1 变为 1:2 时,化学吸附氢量减小,而从 1:2 到 1:5 的变化过程中,催化剂化学吸附氢量先增加后减少。 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 为 1:4 制备的催化剂化学吸附氢量达到最大值( $0.16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),且活性物种 Ni 的分散度达到了 23%,表明催化剂中含有较多的 Ni 活性中心数和较

大的 Ni 活性物种分散度。从表中脱附峰温可以看出, $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 为 1:4 制备的 Ni-Fe 催化剂氢脱附温度高于其他 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 下制备的催化剂,特别是其高温化学吸附氢的脱附峰温度,表明此时 Ni-Fe 合金活性中心对氢的吸附作用更强,催化剂中 Fe 对 Ni 产生的相互作用更大。另外, $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 为 1:4 制备的 Ni-Fe 催化剂含有相对较多的低温脱附氢,表明催化剂中在较低温度下的活性位点相对较多,有利于催化剂催化活性的提高。同时,相对于高温脱附氢而言,低温脱

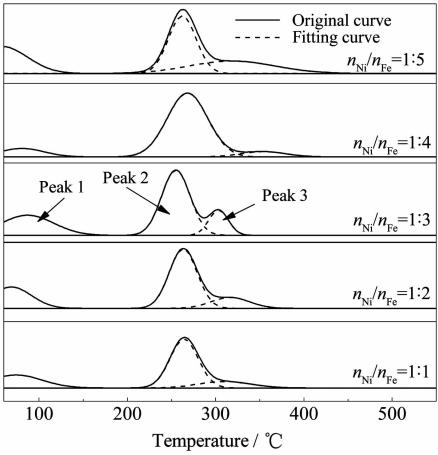


图 2 不同 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 的 Ni-Fe 催化剂的  $\text{H}_2$ -TPD 图  
Fig.2  $\text{H}_2$ -TPD profiles of Ni-Fe catalysts with different  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$

表 3 不同 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ 的催化剂的  $\text{H}_2$ -TPD 分析结果  
Table 3  $\text{H}_2$ -TPD analysis of Ni-Fe catalysts with different  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  ratios

| $n_{\text{Ni}} / n_{\text{Fe}}$ | Chemical adsorption / ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | Dispersion degree of Ni / % | Desorption temperature / °C |        | Relative content / % |        |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------|----------------------|--------|
|                                 |                                                             |                             | Peak 2                      | Peak 3 | Peak 2               | Peak 3 |
| 1:1                             | 0.06                                                        | 10                          | 264                         | 310    | 80                   | 20     |
| 1:2                             | 0.03                                                        | 5                           | 263                         | 316    | 80                   | 20     |
| 1:3                             | 0.03                                                        | 5                           | 255                         | 303    | 79                   | 21     |
| 1:4                             | 0.16                                                        | 23                          | 268                         | 354    | 92                   | 8      |
| 1:5                             | 0.02                                                        | 3                           | 262                         | 319    | 60                   | 40     |

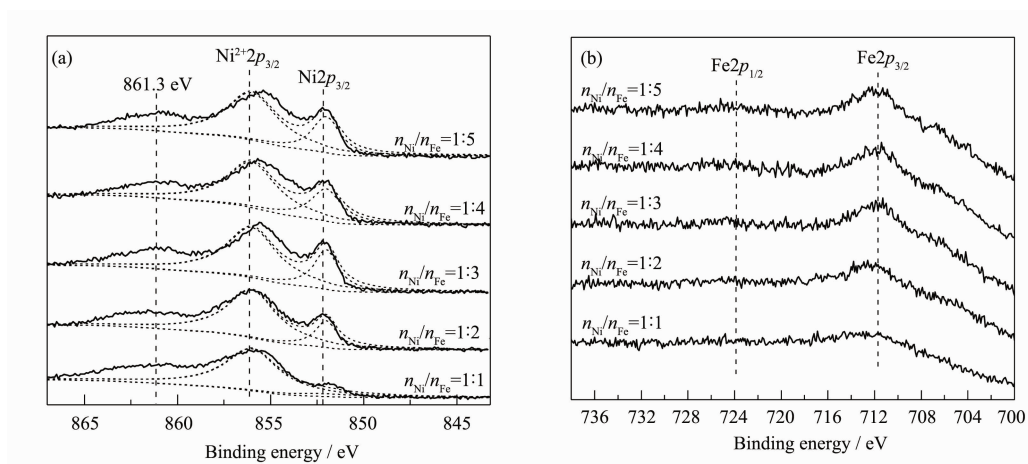


图 3 不同  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  的 Ni-Fe 催化剂的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of Ni-Fe catalysts with different  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$

附氢更加活泼,更易在催化剂表面流动并参与反应<sup>[22-24]</sup>,是 DNT 加氢制备 TDA 过程中硝基加氢转化为氨基的主要活性氢来源。

#### 2.1.4 Ni-Fe 催化剂的表面组成

图 3 为在空气中放置 10 h 后不同  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  的 Ni-Fe 催化剂的 XPS 谱图。从图(a)可以看出,经空气中氧化后 Ni-Fe 催化剂表面存在大量的  $\text{Ni}^{2+}$ ,其他则以  $\text{Ni}^0$  形式存在。其中,结合能为 861.3 eV 的峰归属于  $\text{Ni}^{2+}$  的特征峰伴峰<sup>[15,25]</sup>。通过对结合能为 856.1 和 852.0 eV 的  $\text{Ni}^{2+}2p_{3/2}$  和  $\text{Ni}2p_{3/2}$  的特征峰分峰拟合,计算了不同  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  下 Ni-Fe 催化剂的氧化程度,见表 4。从表 4 可以看出,随着  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  由 1:1 到 1:4 减小, Ni 的氧化程度减弱,在  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 时氧化程度最小,为 70%。继续减小  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ ,  $\text{Ni}^0$  的氧化程度略有增高,为 73%。可见,Fe 的存在能减缓 Ni 的氧化<sup>[26]</sup>,且

在  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 时,这种效果最显著。图(b)中各催化剂的 Fe2p XPS 谱图基本相似,结合能在 700~720 eV 和 719~725 eV 分别归属于  $\text{Fe}2p_{3/2}$  和  $\text{Fe}2p_{1/2}$  的特征峰<sup>[7,9]</sup>。经 XPS 及 AAS 表征,我们对 Ni-Fe 催化剂表面和整体实际的  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  进行了分析,见表 4。从表中可以看出,各 Ni-Fe 催化剂整体的  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  (分布在 9~16) 明显高于表面的  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  值 (分布在 3~6),说明 Ni-Fe 催化剂中合金相主要分布在催化剂的表面,且催化剂表面的  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  值与文献<sup>[12]</sup>报道的能够形成 Ni-Fe 合金的  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  值相近。而随着制备过程中  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  的减小, Ni-Fe 催化剂表面的  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  呈下降趋势。当  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 时,制得的 Ni-Fe 催化剂表面  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  达到最小(3.6),说明此时催化剂表面以合金态存在的 Fe 相对较多。

图 4 为经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 2 min 后的  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 的催

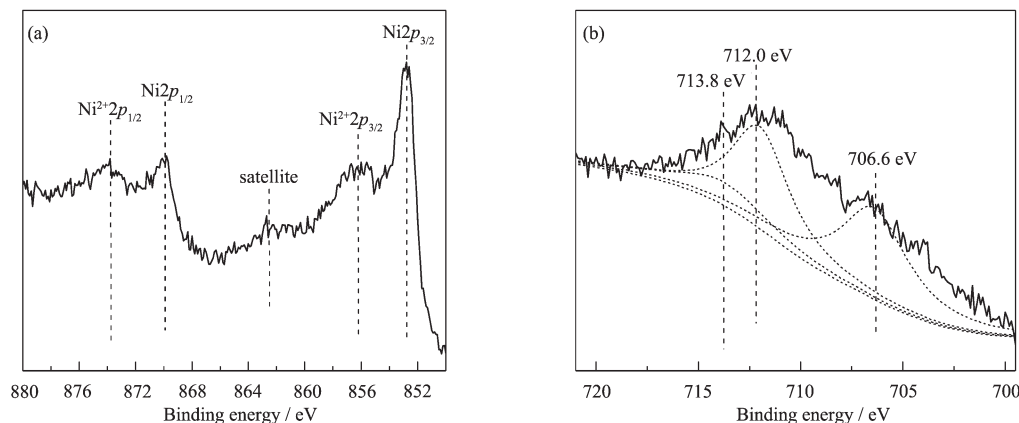


图 4 经  $\text{Ar}^+$  刻蚀 2 min 后  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 的 Ni-Fe 催化剂的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Ni-Fe catalysts with  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  of 1:4 sputtered by  $\text{Ar}^+$  for 2 min

表 4 不同  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  的催化剂的 XPS 数据分析  
Table 4 XPS analysis for Ni-Fe catalysts with different  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$

| $n_{\text{Ni}} / n_{\text{Fe}}$ | Ni composition / % |                  | Degree of oxidation / % | $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ on the catalysts surface <sup>a</sup> | $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$ of Ni/Fe catalysts <sup>b</sup> |
|---------------------------------|--------------------|------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                                 | Ni <sup>0</sup>    | Ni <sup>2+</sup> |                         |                                                                     |                                                               |
| 1:1                             | 9.1                | 90.9             | 91                      | 5.9                                                                 | 16.0                                                          |
| 1:2                             | 20.0               | 80.0             | 80                      | 5.6                                                                 | 10.7                                                          |
| 1:3                             | 27.4               | 72.6             | 73                      | 4.7                                                                 | 11.1                                                          |
| 1:4                             | 30.2               | 69.8             | 70                      | 3.6                                                                 | 9.6                                                           |
| 1:5                             | 27.9               | 72.1             | 72                      | 4.4                                                                 | 9.5                                                           |

<sup>a</sup> Data based on XPS analyses

<sup>b</sup> Data based on AAS analyses

化剂的 XPS 谱图。由图(c)可以看出,  $\text{Ni}2p_{1/2}$  (869.6 eV) 和  $\text{Ni}2p_{3/2}$  (852.6 eV) 的结合能比文献报道的标准结合能 (分别为 870.0 eV 和 853.0 eV)<sup>[24]</sup> 减少了 0.4 eV, 说明 Ni-Fe 催化剂中 Ni 元素和 Fe 元素间存在电子转移, 且 Ni 呈富电子状态, 这有利于活性氢原子的生成及催化剂反应活性的提高<sup>[9]</sup>。之后, 通过对  $\text{Fe}2p$  XPS 谱图分峰拟合, 对 Fe 元素的化学状态进行了分析, 见图(d)。在图(d)中, 结合能为 704.2 eV 和 712.0 eV 分别归属为  $\text{Fe}^0$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的特征峰<sup>[9]</sup>, 结合能为 713.8 eV 归属为  $\text{Fe}^{3+}$  的特征峰<sup>[7]</sup>, 可见 Fe 元素在 Ni-Fe 催化剂中以多种化学状态存在的。

## 2.1. Ni-Fe 催化剂的形貌

为了较直观的观察 Ni-Fe 催化剂的形貌结构及粒子的大小, 我们对 Ni-Fe 催化剂进行了 TEM 表征。图 5 为  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 制备的 Ni-Fe 催化剂的 TEM 图。从图中可以看出, 制备得到的 Ni-Fe 催化剂呈链条形状, 与文献<sup>[9,25,28]</sup>报道的 Ni-Fe 催化剂形态类似; 且 Ni-Fe 催化剂发生了较为严重的团聚, 这是因为催化剂中含有的 Ni 与 Fe 具有一定的磁性, 颗粒间的磁力作用以及电子相互作用<sup>[8,9]</sup>使得制得的 Ni-Fe

催化剂产生了团聚现象。通过选区用统计的方法估算了催化剂粒子尺寸, 由粒径分布图可以看出, Ni-Fe 催化剂中粒径较小的粒子(S)主要分布在 15~24 nm, 平均粒径为 19 nm, 而较大的粒子(L)粒径分布在 25~50 nm, 平均粒径 37 nm, 所制备的 Ni-Fe 催化剂具有纳米结构。

## 2.1.6 Ni-Fe 催化剂的催化性能

图 6 为不同  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  下 Ni-Fe 催化剂催化 DNT 加氢性能评价结果图。从图中可以看出, 随着  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  的减小, DNT 转化率和 TDA 选择性均呈现先升高后降低的趋势。当  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  由 1:1 减小到 1:4 时, DNT 转化率和 TDA 选择性分别由原来的 28% 和 13% 提高到 98% 和 86%, 达到最大。当  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  继续减小到 1:5 时, DNT 的转化率和 TDA 的选择性分别下降为 76% 和 57%。结合  $\text{H}_2$ -TPD 和 XPS 结果可知, Fe 与 Ni 之间存在电子转移, 并且 Fe 能促使更多催化活性中心的形成, 在  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 时, 催化剂稳定性提高, 且活性中心数特别是低温 Ni 活性中心数增多, Ni-Fe 催化剂催化活性得到了较大提升。

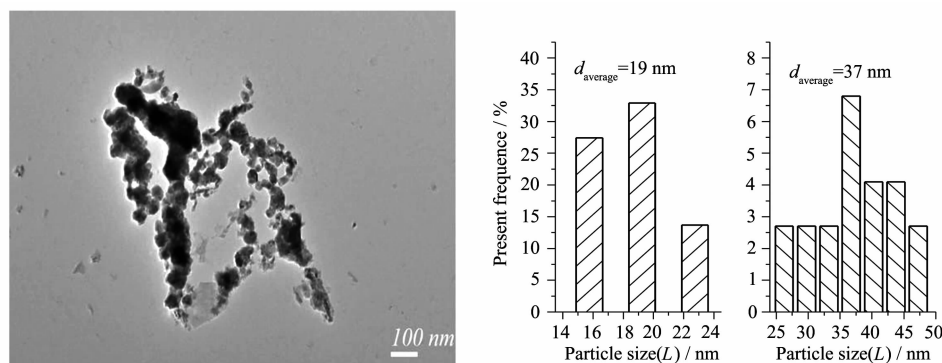


图 5  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 的催化剂的 TEM 图

Fig.5 TEM images of Ni-Fe catalyst with  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  of 1:4

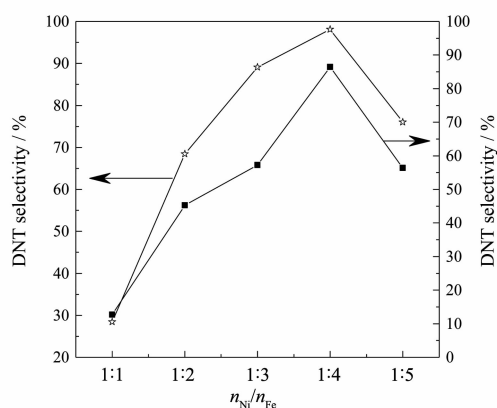


图 6 不同  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  的 Ni-Fe 催化剂的活性评价  
Fig.6 Catalytic performance of Ni-Fe catalyst with different  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$

## 2.2 Ni-Fe 催化剂制备条件的优化

### 2.2.1 反应温度和反应时间的优化

不同反应温度及反应时间的 Ni-Fe 催化剂催化

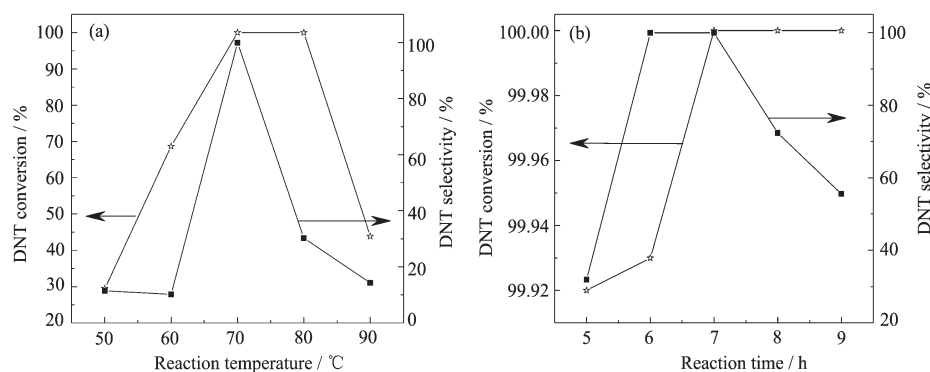


图 7 反应温度和反应时间对 Ni-Fe 催化剂催化性能的影响

Fig.7 Influence of reaction temperature (a) and reaction time (b) on catalytic performance of Ni-Fe catalysts

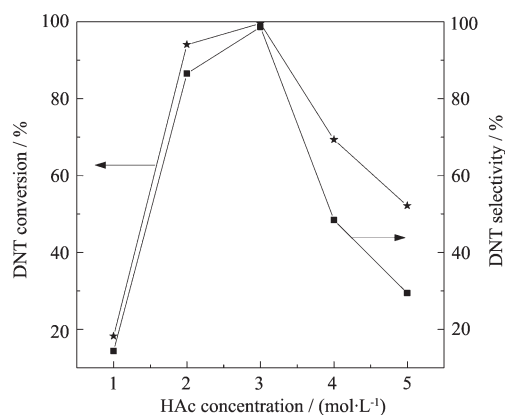


图 8 醋酸浓度对 Ni-Fe 催化剂催化性能的影响  
Fig.8 Influence of HAc concentration on catalytic Performance of Ni-Fe catalysts

DNT 加氢性能见图 7 中(a)和(b)。从图(a)可以看出,在整个反应区间,DNT 的转化率和 TDA 的选择性都呈现先升高后降低的趋势。当置换反应温度为 50℃ 时,所制备催化剂催化 DNT 的转化率为 29%,TDA 的选择性为 12%。随着反应温度(50~70 ℃)的提高,DNT 的转化率和 TDA 的选择性均有较大程度的提升,催化剂的催化性能增强。当反应温度为 70℃ 时,DNT 的转化率达到 98%,TDA 的选择性达到了 99%,达到最大。当反应温度(70~90 ℃)继续升高时,DNT 的转化率略有降低,TDA 的选择性则出现较大的降幅。从图(b)可以看出,当置换反应时间为 5 h 时,DNT 的转化率就达到了~100%,而 TDA 的选择性仅为 32%;延长反应时间,TDA 的选择性有了较大的提高,当反应时间为 7 h 时,TDA 的选择性达到了~100%;继续增加反应时间(7~9 h),DNT 的转化率趋于稳定,而 TDA 的选择性呈现下降的趋势。

### 2.2.2 醋酸活化浓度的优化

图 8 为不同醋酸浓度制备的 Ni-Fe 催化剂催化性能的评价结果。

从图 8 中可以看出,随着醋酸浓度的增大,DNT 的转化率和 TDA 的选择性都呈现先升高后降低的趋势。醋酸浓度为 1 mol·L<sup>-1</sup> 时,制备的 Ni-Fe 催化剂催化 DNT 的转化率为 18%,TDA 的选择性为 14%。当醋酸浓度为 3 mol·L<sup>-1</sup> 时,DNT 的转化率和 TDA 的选择性分别达到了~100%和 99%,继续升高醋酸浓度,DNT 的转化率和 TDA 的选择性都呈现下降趋势。

### 2.3 Ni-Fe 催化剂的稳定性

图 9 为新鲜及反应 1 次、3 次和 5 次后的 Ni-Fe

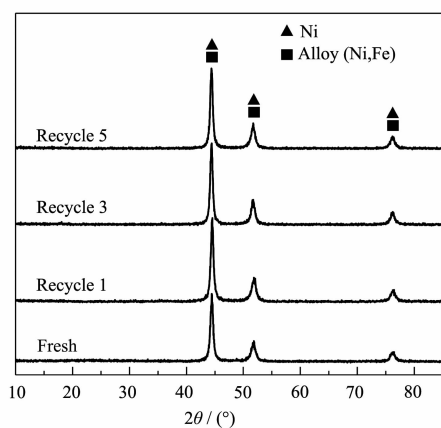


图 9 新鲜及反应不同次数的 Ni-Fe 催化剂的 XRD 图

Fig.9 XRD patterns of Ni-Fe catalysts with different recycle times

表 5 新鲜及反应不同次数的 Ni-Fe 催化剂的 XRD 图分析

Table 5 XRD analysis of Ni-Fe catalysts with different recycle times

| Recycle | $2\theta / (^{\circ})$ |      |      | FWHM / ( $^{\circ}$ ) |     |     | Crystal size / nm |
|---------|------------------------|------|------|-----------------------|-----|-----|-------------------|
| 0       | 44.4                   | 51.7 | 76.1 | 0.5                   | 0.9 | 0.9 | 15.7              |
| 1       | 44.5                   | 51.8 | 76.2 | 0.5                   | 0.8 | 0.9 | 16.6              |
| 3       | 44.4                   | 51.7 | 76.1 | 0.5                   | 0.8 | 0.8 | 17.1              |
| 5       | 44.4                   | 51.7 | 76.1 | 0.5                   | 0.8 | 0.8 | 17.5              |

表 6 Ni-Fe 催化剂的加氢稳定性

Table 6 Stability of Ni-Fe catalyst for catalytic hydrogenation

| Recycle | Conversion of DNT / % | Selectivity for TDA / % |
|---------|-----------------------|-------------------------|
| 1       | 100                   | 99                      |
| 2       | 100                   | 99                      |
| 3       | 100                   | 99                      |
| 4       | 99                    | 98                      |
| 5       | 99                    | 98                      |

## 2.4 Ni-Fe 催化剂与 Ni-Zn 漆原镍催化剂加氢反应过程

图 10 为以锌粉作为还原剂制备的 Ni-Zn 漆原镍催化剂<sup>[29]</sup>和本工作以铁粉作为还原剂制备的 Ni-Fe 催化剂催化 DNT 加氢中间产物随加氢反应时间的变化关系。从图中可以看出, Ni-Zn 漆原镍和 Ni-Fe 催化剂催化加氢过程中均有相同的中间物相生成。由图 10(a)可以看出, Ni-Zn 漆原镍催化剂催化 DNT 加氢的 0~40 min 内, 2,4-DNT 含量由 80% 下降为 13%, 2,6-DNT 含量由 20% 下降为 5%, 加氢 40 min 时中间物的含量达到最大。加氢时间 80~120 min 内, 产品 TDA 的含量变化较小, 反应 120

min 时 TDA 含量为 94%。由图中可以看出, 循环反应 5 次后, Ni-Fe 催化剂的物相组成并没有发生变化。通过 Jade 软件采集各催化剂  $2\theta=44^{\circ}$  附近的半峰宽, 并用 Scherrer 公式计算了催化剂的晶粒尺寸, 见表 5。由表 5 可以看出, 随着反应次数的增加, Ni-Fe 催化剂晶粒尺寸有增大的趋势, 这可能是由于反应过程中催化剂发生团聚引起的。其中, 循环反应 5 次后, Ni-Fe 催化剂晶粒尺寸由最初的 15.7 nm 增大为 17.5 nm。

Ni-Fe 催化剂稳定性实验结果见表 6。从表中可以看出, Ni-Fe 催化剂在不补加的情况下循环使用 5 次, 其 DNT 转化率均在 99% 以上, TDA 的选择性均在 98% 以上, 表明了制备的 Ni-Fe 催化剂具有良好的催化活性和稳定性。

min 时 TDA 含量为 94%。

从图 10(b)可以看出, Ni-Fe 催化剂催化 DNT 加氢 60 min 时中间物的含量才达到最大, 此时 2,4-DNT 含量由 80% 下降为 15%, 2,6-DNT 含量由 20% 下降为 6%, 产品 TDA 含量仅为 20%。随着加氢时间的延长, 中间物转化为产品 TDA 的速率逐渐增大, 产品 TDA 含量呈现线性增长。加氢时间为 120 min 时, 产品 TDA 的含量达到了~100%。可见, Ni-Zn 漆原镍催化剂能够较快的催化 DNT 转化为中间物, 但中间物转化为产品 TDA 的速率较慢, 而 Ni-Fe 催化剂催化 DNT 转化为中间物的速率较慢, 由中间物转化为产品 TDA 的速率较快。

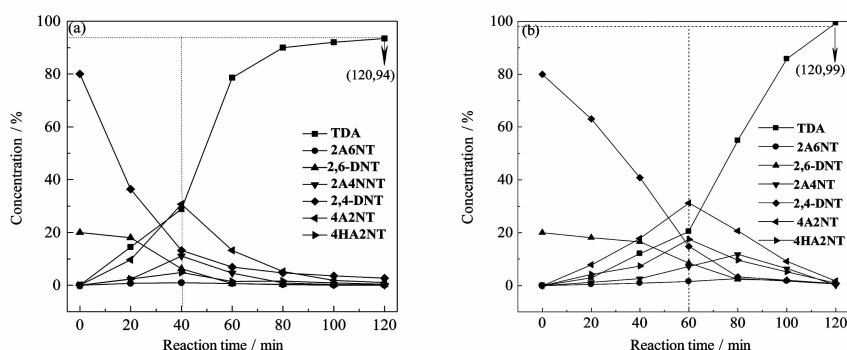


图 10 Ni-Zn 漆原镍催化剂和 Ni-Fe 催化剂的加氢反应进程

Fig.10 DNT hydrogenation process diagram over Ni-Zn Urushibara nickel catalysts (a) and Ni-Fe catalysts (b)

### 3 结 论

Ni-Fe 双金属催化剂中 Fe 的存在能改变 Ni 的还原性,促进低温 Ni 活性中心的形成;能促进活性组分 Ni 的稳定性,对 Ni 的氧化起到一定的抑制作用;与 Ni 之间存在电子转移,促使 Ni 呈富电子状态,增强催化剂催化活性。在  $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Fe}}$  为 1:4 时,制备得到的 Ni-Fe 催化剂表现出了良好的催化活性和稳定性。另外,与 Ni-Zn 漆原镍催化剂催化 DNT 加氢过程相比, Ni-Fe 催化剂催化 DNT 加氢反应途径相同,且在催化 DNT 中间产物转化为产品 TDA 的过程中催化效率更高。

#### 参考文献:

- [1] YAN Shao-Wei(闫少伟), FAN Hui(范辉), LIANG Chuan(梁川), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2012**,**33**(9):2067-2073
- [2] YAN Shao-Wei(闫少伟), FAN Hui(范辉), LIANG Chuan(梁川), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2012**,**33**(8):1374-1382
- [3] Surapas S, Wei A, Daniel E R. *J. Catal.*, **2011**,**284**:90-101
- [4] Wang L, Li D L, Koike M, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**,**392**:248-255
- [5] Lei N, Priscilla M de Souza, Fabio B N, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**,**388**-389:47-55
- [6] Yan X H, Sun J Q, Wang Y W, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**,**252**(1/2):17-22
- [7] Fang M X, Tang W, Yu C J, et al. *Fuel Process. Technol.*, **2015**,**129**:236-244
- [8] Lin C H, Shih Y H, MacFarlane J. *Chem. Eng. J.*, **2015**,**262**:59-67
- [9] Alok B, Rajeev C, Chandrashekhav V R, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**:7437-7443
- [10] Han Y, Li W, Zhang M H, et al. *Chemosphere*, **2008**,**72**:53-58
- [11] Oliveira V L, Morais C, Servat K, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**117**:255-262
- [12] Tian D Y, Liu Z H, Li D D, et al. *Fuel*, **2013**,**104**:224-229
- [13] YU Zhi-Hui(于智慧), YAN Ze(闫泽), FAN Hui(范辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(6):1317-1324
- [14] YU Zhi-Hui(于智慧), YAN Ze(闫泽), FAN Hui(范辉), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2014**,**35**(10):2227-2233
- [15] Fang Z Q, Qiu X H, Chen J H, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**185**:958-969
- [16] Kustov A L, Frey A M, Larsen K E, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**,**320**:98-104
- [17] Adabavazeh Z, Karimzadeh F, Enayati M H. *Adv. Powder Technol.*, **2012**,**23**(3): 284-289
- [18] Pandey D, Deo G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2014**,**382**:23-30
- [19] Zhang Z, Cissoko N, Wo J J, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2009**,**165**(13):78-86
- [20] Jacob I, Fisher M, Hadari Z, Herskowitz M, et al. *J. Catal.*, **1986**,**101**(1):28-34
- [21] Benrabaa R, Lfberg A, Rubbens A, et al. *Catal. Today*, **2013**,**203**:188-195
- [22] Zhang W H, Quan X, Wang J X, et al. *Chemosphere*, **2006**,**65**:58-64
- [23] SHI Qiu-Jie(石秋杰), LEI Jing-Xin(雷经新), ZHANG Ning(张宁). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2007**,**23**:98-102
- [24] Wu Z J, Zhang M H, Zhao Z F, et al. *J. Catal.*, **2008**,**256**:323-330

- [25] Han Y L, Yan W L. *Water Res.*, **2014**,**66**:149-159
- [26] Schrick B, Blough J L, Jones A D, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(12):5140-5147
- [27] WANG Wei-Yan(王威燕), YANG Yun-Quan(杨运泉), LUO He-An(罗和安), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2011**,**32**(10):1645-1650
- [28] Wei J J, Qian Y J, Liu W J, et al. *J. Environ. Sci.*, **2014**,**26**:1162-1170
- [29] LIU Hao(刘皓), LI Ruo-Yu(李若愚), ZHANG Meng(张濛), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2009**,**30**(7):606-612