

# 负载型镍基催化剂高效催化 间氯硝基苯加氢性能研究

孟洁<sup>1</sup>, 刘欧阳<sup>2</sup>, 杨幸川<sup>2</sup>, 张一然<sup>2</sup>, 孙晓波<sup>2\*</sup>

(1. 河南省计量测试科学研究院, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以溶胶-凝胶法制备 TiO<sub>2</sub> 为载体, 采用过量浸渍法制备了一系列负载型镍基催化剂。以间氯硝基苯的转化率、间氯苯胺的选择性和收率作为评价指标, 对比分析不同载体所制备催化剂的性能。通过 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测试、X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 等表征手段, 深入分析各催化剂的物化性质。结果表明, TiO<sub>2</sub> 的引入有利于金属 Ni 的分散, 在最优载体制备的催化剂反应下, 间氯硝基苯转化率和间氯苯胺选择性分别为 100% 和 98.69%。

**关键词:**催化加氢; 间氯苯胺; 间氯硝基苯; 镍基催化剂

中图分类号: TQ383.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)08-0155-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.028

## Study on efficient catalytic hydrogenation of m-chloronitrobenzene over supported nickel-based catalysts

MENG Jie<sup>1</sup>, LIU Ou-yang<sup>2</sup>, YANG Xing-chuan<sup>2</sup>, ZHANG Yi-ran<sup>2</sup>, SUN Xiao-bo<sup>2\*</sup>

(1. Henan Institute of Metrology, Zhengzhou 450002, China;

2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> is prepared via the sol-gel method, and used as a carrier to prepare a series of supported nickel-based catalysts through the excess impregnation method. The conversion rate of m-chloronitrobenzene, the selectivity and yield of m-chloroaniline are taken as evaluation indicators to compare and analyze the performance of the catalysts prepared by different carriers. The physicochemical properties of each catalyst prepared are deeply analyzed by means of characterization methods such as N<sub>2</sub> adsorption and desorption test, X-ray diffraction (XRD), and hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR). Results show that the addition of TiO<sub>2</sub> is conducive to the dispersion of metal Ni. Over the catalyst prepared by the optimal carrier, the conversion rate of m-chloronitrobenzene and the selectivity of m-chloroaniline are 100% and 98.69%, respectively.

**Key words:** catalytic hydrogenation; m-chloroaniline; m-chloronitrobenzene; nickel-based catalyst

间氯硝基苯 (m-CNB) 具有相对稳定的化学性质, 在常温下不易分解; 在有机溶剂如乙醇、二甲醚和醋酸中溶解性较好, 但在水中的溶解度相对较低; 可以发生多种化学反应, 如亲电取代反应、氢化反应和偶联反应等<sup>[1]</sup>。在有机合成领域, 间硝基氯苯被用作一种有机合成原料, 用于制造间氯苯胺、偶氮染料、颜料、药物、杀虫剂等<sup>[2]</sup>。此外, 它还在染料工业中用作制备偶氮染料的中间体。间氯苯胺常温常压下为透明淡黄色至棕色液体, 主要用作有机合成与医药化学中间体, 多用于药物分子和农药分子的结构修饰和生产, 在精细化工生产中也有广泛的应用<sup>[3]</sup>。氯硝基苯选择性加氢制备氯苯胺具有广泛

的应用前景<sup>[4-5]</sup>。目前多采用 Fe/HCl 法、硫化物还原法、NaBH<sub>4</sub> 法、水合肼法等<sup>[6-10]</sup> 生产。

催化加氢工艺在工业上被广泛用于生产卤代苯胺。但由于选择性低会导致大量的废酸和残留物, 从而带来严重的环境问题。雷尼镍、亚铬酸铜和贵金属等金属催化剂在加氢过程中也面临这些困难<sup>[11]</sup>。Li 等<sup>[12]</sup> 在 Fe 改性的 Pt/碳纳米管 (CNTs) 催化剂上, 依托乙醇的水相重整 (APR) 和催化加氢对间氯硝基苯开展原位液相加氢。研究得知, 碳纳米管负载 Pt 和 Fe 明显影响 Pt/CNTs 催化剂性能。相较管外负载, 管内负载 Pt 颗粒明显推动催化活性提升。Fe 改性的 Pt/CNTs 催化剂在管内负载的状

收稿日期: 2024-11-04; 修回日期: 2025-06-13

基金项目: 河南省科技攻关项目“草酸二甲酯加氢制乙醇催化体系及加氢工艺开发”(242102321097)

作者简介: 孟洁 (1974-), 女, 本科, 高级工程师, 主要从事反应工程与绿色化工研究, 13613835686@163.com; 孙晓波 (1977-), 男, 博士, 副教授, 主要从事材料化工和绿色化工技术, 161616@zzu.edu.cn。

况下,进一步提升间氯硝基苯的原位加氢性能。通过 Fe 改性之后,在 CNTs 内部,Pt-Fe/CNTs 催化剂生成 Pt-Fe 合金和氧化铁,既增强了催化加氢性能,还有利于乙醇 APR 制氢性能。Fe 改性的 Pt-Fe/CNTs 催化剂能够有效提高间氯硝基苯的原位加氢反应活性。该团队还通过在碳纳米管内部或外部选择性沉积 Co-B 颗粒来制备非晶态 Co-B/CNTs 催化剂<sup>[13]</sup>。与外部负载相比,内部负载提高了间氯硝基苯的加氢活性,这归因于 CNTs 的纳米管结构。一方面,CNTs 的内部纳米空间增加了非晶 Co-B 合金的热稳定性,并限制了 Co-B 颗粒的生长和聚集。另一方面,内部负载抑制了 Co 活性组分的损失,并增加了 Co-B 合金中 CoO/(CoO-Co<sub>2</sub>) 的百分比。

催化加氢法是工业上制备苯胺最常见的方法,但催化加氢过程若出现过度加氢,会导致反应物中其他敏感基团(如卤素原子)的脱落,如何在不脱卤的前提下实现硝基芳烃的高效选择性加氢是研究的重点。文章旨在开发研究制备适用于间氯硝基苯选择性加氢制备间氯苯胺的高效镍基催化剂,考察催化剂制备过程中载体的种类及制备方法对催化剂性能的影响,在保证催化剂性能的基础上,简化制备方法、降低生产成本、提高生产效率。同时通过多种表征方法研究不同因素对催化剂性能的影响,以期为工业化生产提供参考。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;TiO<sub>2</sub>、钛酸四丁酯,分析纯,上海阿拉丁科技股份有限公司;异丙醇(分析纯)、间氯苯胺(优级纯)、间氯硝基苯(优级纯),天津市富宇精细化工有限公司;盐酸,优级纯,洛阳市化学试剂厂;无水乙醇,色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;N<sub>2</sub>(质量分数≥99.999%)、H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气(质量分数≥99.999%),郑州市泽中科技有限公司;去离子水,实验室自制。

### 1.2 仪器

高压釜式反应器 Parr 4848,美国 Parr 仪器公司;管式炉 TL 1500,青岛捷天电气设备有限公司;旋转蒸发仪 RE-201D、集热式恒温加热磁力搅拌器 DF-101S,巩义市科华仪器设备有限公司;真空干燥箱 ZKXF,上海树立仪器仪表有限公司;马弗炉 SGM,洛阳西格马高温电炉有限公司;气相色谱仪

GC-2014C,日本岛津仪器公司;全自动比表面和孔径分布分析仪 Autosorb-iQ,美国康塔仪器公司;化学吸附仪 TP-5080B,天津先权公司;X-射线粉末衍射仪 D8 Advance,德国布鲁克公司;热重分析仪 SDT-Q600,美国 TA 仪器公司。

## 2 催化剂的制备与分析

### 2.1 制备工艺流程

图 1 为催化剂制备工艺流程示意图。

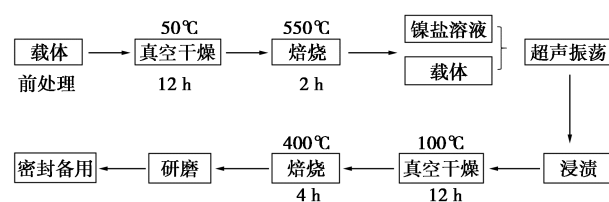


图 1 催化剂制备工艺流程图

### 2.2 催化剂的制备

#### 2.2.1 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂的制备

(1)OAC 制备:称取一定量的活性炭(AC)于茄形瓶中,加入一定体积的浓硝酸和浓硫酸,超声 1 h 后将黑色混合物回流搅拌 12 h,然后反复洗涤抽滤直至 pH=7.0,最后将黑色混合物在真空干燥箱中 50℃ 干燥 4 h,得到 OAC。

(2)TiO<sub>2</sub>@OAC 载体制备:称取一定量的 OAC,溶于异丙醇,超声 1 h,向混合物中滴加一定量的钛酸四丁酯,搅拌 1 h,再加入一定体积的稀盐酸和去离子水,搅拌 4 h 获得 TiO<sub>2</sub>@OAC 凝胶,在真空干燥箱中 50℃ 干燥 12 h,取出研磨,置于管式炉中,在 N<sub>2</sub> 氛围中煅烧,升温速率 5℃/min,焙烧温度为 550℃,焙烧时间 2 h,气体速率为 60 mL/min。

(3)Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 制备:称取一定量的 TiO<sub>2</sub>@OAC,溶于去离子水中,超声 1 h,然后加入一定量 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液,超声,浸渍过夜,然后在真空干燥箱中 100℃ 干燥 12 h,取出研磨,置于管式炉中,在 N<sub>2</sub> 氛围中煅烧,升温速率 5℃/min,焙烧温度为 400℃,焙烧时间 4 h,气体速率为 60 mL/min;最后,在 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 氛围中还原,升温速率为 5℃/min,还原温度为 400℃,还原时间 2 h,气体速率为 100 mL/min。

#### 2.2.2 TiO<sub>2</sub> 负载镍催化剂的制备

(1)溶胶-凝胶法制备:TiO<sub>2</sub> 称取一定量的钛酸四丁酯,加入一定体积的异丙醇,搅拌 1 h,再加入适量的浓盐酸和去离子水,搅拌 4 h 得到白色凝胶浆液,在真空干燥箱中 50℃ 干燥 12 h,取出研磨,置于

管式炉中,在  $N_2$  氛围中煅烧,升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,焙烧温度为  $550^\circ\text{C}$ ,焙烧时间 2 h,气体速率为  $60\text{ mL}/\text{min}$ 。

(2)  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$  催化剂的制备:称取一定量的  $\text{TiO}_2$ ,溶于去离子水中,超声 1 h,然后加入一定量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液,超声 0.5 h,  $30^\circ\text{C}$  浸渍过夜,然后在真空干燥箱中  $100^\circ\text{C}$  干燥 12 h,取出研磨,置于管式炉中,在  $N_2$  氛围中煅烧,升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,焙烧温度为  $400^\circ\text{C}$ ,焙烧时间 4 h,气体速率为  $60\text{ mL}/\text{min}$ 。最后,在  $10\% \text{H}_2/\text{N}_2$  氛围中还原,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,还原温度为  $400^\circ\text{C}$ ,还原时间 2 h,气体速率为  $100\text{ mL}/\text{min}$ ,产物记为  $\text{Ni}/\text{TiO}_2$ 。

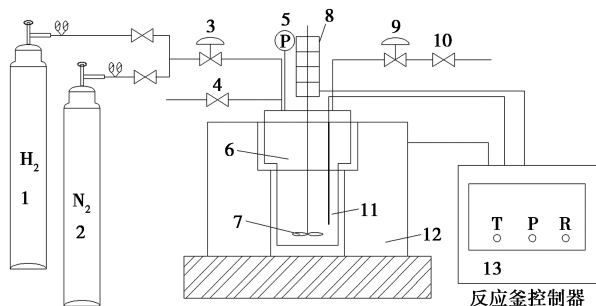
### 2.2.3 以商业 $\text{TiO}_2$ 为载体的镍基催化剂的制备

称取一定量的商业  $\text{TiO}_2$ ,溶于去离子水中,超声 1 h,然后加入一定量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液,超声 0.5 h,然后  $30^\circ\text{C}$  浸渍过夜,旋蒸脱水 1 h,然后在真空干燥箱中  $100^\circ\text{C}$  干燥 12 h,研磨,置于管式炉中,在  $N_2$  氛围中煅烧,升温速率  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,焙烧温度为  $400^\circ\text{C}$ ,气体速率为  $60\text{ mL}/\text{min}$ 。最后,在  $10\% \text{H}_2/\text{N}_2$  氛围中还原,升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,焙烧温度为  $400^\circ\text{C}$ ,气体速率为  $100\text{ mL}/\text{min}$ ,产物记为  $\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{-m}$ 。

## 2.3 催化剂的性能评价方法

### 2.3.1 催化剂性能评价反应装置

本实验选择的原料是间氯硝基苯,在高压釜中开展催化加氢反应。催化剂性能评价装置如图 2 所示。



1— $\text{H}_2$  储罐;2— $\text{N}_2$  储罐;3—进气管;4—放空阀门;  
5—压力表;6—反应釜体;7—搅拌桨;8—搅拌器;9—取样阀门;  
10—缓冲阀门;11—热电偶;12—反应釜夹套;13—反应釜控制器

图 2 催化性能评估装置示意图

具体步骤如下:

称取 1 g 催化剂平铺于瓷舟中,并置于管式炉内,在  $N_2$  氛围中焙烧,焙烧温度  $400^\circ\text{C}$ ,气体流量  $60\text{ mL}/\text{min}$ ,焙烧时间 4 h;然后在  $10\% \text{H}_2/\text{N}_2$  氛围中还原,气体流量  $100\text{ mL}/\text{min}$ ,还原时间为 2 h。

称取 10 g 间氯硝基苯,溶于乙醇,置于高压反

应釜中。

采用  $\text{N}_2$  对高压釜预加压至 3 MPa 并保持一定时间,检查系统气密性。然后循环使用  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  各 3 次以排除釜内残余空气,确保纯净的反应环境。

设定温控程序,逐渐加热至设定的反应温度,然后通入  $\text{H}_2$  增压,开启搅拌器,标记反应开始时间。反应期间,根据需要补充  $\text{H}_2$  以维持所需反应压力。

反应 4 h,结束升温和搅拌程序,等待反应釜降至室温,释放压力并取样。过滤后的样品用于气相色谱分析,以评估转化率及目标产物的选择性。

### 2.3.2 产物分析方法

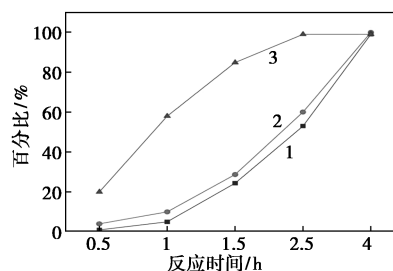
利用 Inertcap WAX 色谱柱 ( $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ) 进行化合物的定性和定量分析,配备氢火焰离子化检测器 (FID)。具体条件为:  $1\text{ }\mu\text{L}$  的样品进样量,载气为  $\text{N}_2$ ,设定分流比为 50:1,进样口的温度为  $250^\circ\text{C}$ ,检测器的温度  $250^\circ\text{C}$ ,色谱柱的温度程序自  $50^\circ\text{C}$  开始,维持 5 min,之后使用  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率,继续升温到  $210^\circ\text{C}$ ,维持 20 min。借助带校正因子的面积归一法,计算间氯硝基苯的转化率、间氯苯胺的收率和选择性。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Ni}/\text{TiO}_2\text{@OAC}$ 催化剂性能讨论

#### 3.1.1 反应时间的影响

以间氯硝基苯和  $\text{H}_2$  为原料、乙醇为溶剂,在反应压力为 2 MPa、反应温度为  $70^\circ\text{C}$ 、搅拌转速为  $600\text{ r}/\text{min}$  的条件下,探究 0.5~4 h 反应时间对催化剂催化加氢活性的影响,结果如图 3 所示。在反应的早期,伴随反应时间延长,间氯硝基苯的转化率迅速提升,间氯苯胺选择性快速升高,当反应时间为 1.5 h 时,间氯硝基苯转化率是 28.72%,间氯苯胺的选择性是 84.84%。反应时间进一步延续,间氯硝基苯的转化率和间氯苯胺选择性增长缓慢,当反



1—产率;2—转化率;3—选择性

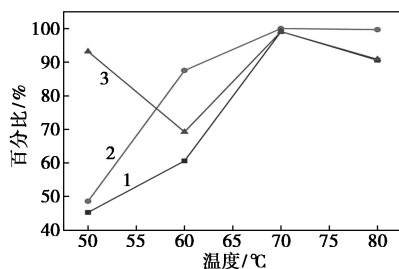
图 3 反应时间对反应的影响

注:间氯硝基苯 10 g;乙醇 200 mL;下同。

应时间达到 4 h 时,间氯硝基苯接近完全转化,间氯苯胺选择性为 99.05%。因此,后续工艺条件考察在反应时间不大于 4 h 的条件下进行。

### 3.1.2 反应温度的影响

以间氯硝基苯和  $H_2$  为原料、乙醇为溶剂,在反应压力为 2 MPa、搅拌转速为 600 r/min 的条件下,探究 50~80℃ 反应温度对催化剂催化加氢活性的影响,结果如图 4 所示。



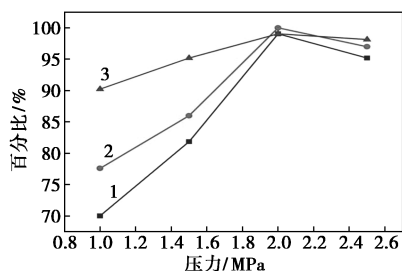
1—产率;2—转化率;3—选择性

图 4 温度对反应的影响

在 50℃ 时,间氯硝基苯的收率和转化率均较低,分别为 45.22% 和 48.54%。随着反应温度的升高,间氯硝基苯的收率和转化率快速升高,当反应温度为 70℃ 时,转化率达到 100%,收率为 99.05%。间氯苯胺的选择性随温度的升高呈现先减小后增大再减小的趋势,在 70℃ 时,选择性最高(99.05%)。因此,后续工艺条件考察在 70℃ 的条件下进行。

### 3.1.3 反应压力的影响

以间氯硝基苯和  $H_2$  为原料、乙醇为溶剂,在反应温度为 70℃、搅拌转速为 600 r/min 的条件下,考察了 1~2.5 MPa 反应压力对催化剂催化加氢活性的影响,结果如图 5 所示。随着反应压力的增加,间氯硝基苯的转化率和间氯苯胺选择性快速升高。在 1 MPa 时,间氯硝基苯的转化率和间氯苯胺的选择性分别为 77.6% 和 90.25%。继续增大压力,在 2 MPa 时,间氯硝基苯接近完全转化,间氯苯胺的选择性为 99.05%。在恒容反应器中,提升  $H_2$  压力导



1—产率;2—转化率;3—选择性

图 5 反应压力对反应的影响

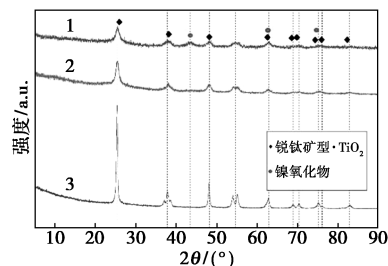
致其浓度增加,同时也增强了  $H_2$  穿透液膜进而到达催化剂表面的动力,从而提高了扩散速率。

## 3.2 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂表征

### 3.2.1 XRD 和 H<sub>2</sub>-TPR

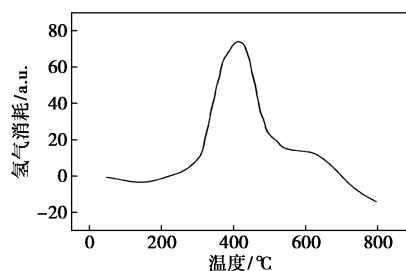
将 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂在 400℃ 的  $N_2$  气氛下进行预处理后,进行 XRD 表征,结果如图 6(a) 所示。从图中可以看出,2θ 为 25.5°、37°、47.5°、54.5°、63°、68°、70°、75.5° 和 83° 的特征峰为锐钛矿相 TiO<sub>2</sub>,2θ 为 44°、63° 和 75° 处特征峰是 NiO。Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂的谱图显示出更宽的衍射峰,表明 NiO 在载体上的分散性较好,这可能是载体引入活性炭,使 TiO<sub>2</sub>@OAC 的比表面积增大,且具备较强的金属-载体相互作用<sup>[14]</sup>。

对 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂进行了 H<sub>2</sub>-TPR 测试,如 6(b) 所示。在 300~500℃ 之间出现了一个强还原峰,推测是与载体具有弱相互作用的 Ni 物种及载体 TiO<sub>2</sub> 的还原<sup>[15-16]</sup>,在 600℃ 出现一个较小的还原峰,可能是与载体具有强相互作用的 Ni 物种及载体 TiO<sub>2</sub> 的还原<sup>[17]</sup>。



1—TiO<sub>2</sub>@OAC 焙烧后;2—Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 焙烧后;3—TiO<sub>2</sub>

(a) XRD



(b) H<sub>2</sub>-TPR

图 6 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 的 XRD 图以及 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

### 3.2.2 热重分析

在空气气氛下,对焙烧前的 TiO<sub>2</sub>@OAC 载体和 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂进行热重分析,结果如图 7 所示。图 7(a) 中,50~200℃ 的失重峰归因于自由水和结合水的损失,200~300℃ 的失重峰归因于钛酸四丁酯的水解,当温度超过 300℃ 之后,失重较缓,

表明碳开始燃烧形成碳的氧化物;图7(b)中, Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂在 50~200℃ 出现了一个强的失重峰, 归因于自由水和结合水的损失, 200~300℃ 出现较小的失重峰, 归因于镍盐受热分解为 NiO。

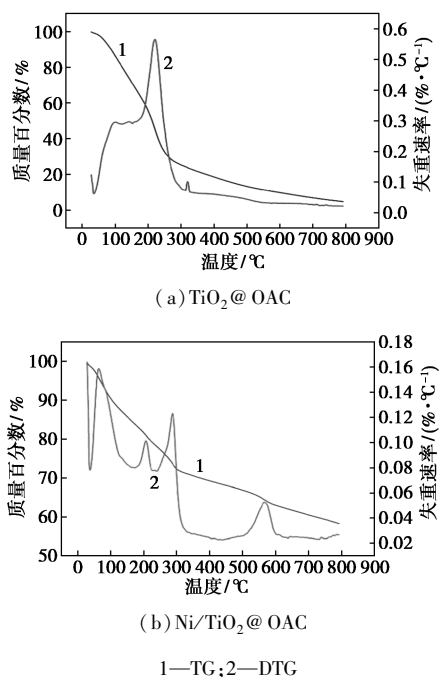


图7 TiO<sub>2</sub>@OAC 和 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 焙烧前热重图

### 3.3 Ni/TiO<sub>2</sub> 和 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 催化剂的性能及表征

#### 3.3.1 催化剂活性测试

对 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC、Ni/TiO<sub>2</sub> 和 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 催化剂性能进行测试, 结果如表 1 所示。当不加催化剂时, 虽然间氯苯胺的选择性达到了 94.68%, 但是间氯硝基苯的转化率仅为 8.12%; 采用溶胶-凝胶法自制 TiO<sub>2</sub> 为载体所制备催化剂 Ni/TiO<sub>2</sub>, 间氯硝基苯转化率和间氯苯胺选择性分别为 100% 和 98.69%, 催化剂活性远优于以商业 TiO<sub>2</sub> 为载体所制备催化剂, 与 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 相当。

表 1 催化剂的收率、转化率和选择性

| 催化剂                      | 产率/%  | 转化率/%  | 选择性/% |
|--------------------------|-------|--------|-------|
| 无催化剂                     | 7.68  | 8.12   | 94.68 |
| Ni/TiO <sub>2</sub> @OAC | 99.05 | 100.00 | 99.05 |
| Ni/TiO <sub>2</sub> -m   | 20.25 | 42.61  | 47.51 |
| Ni/TiO <sub>2</sub>      | 98.68 | 100.00 | 98.69 |

#### 3.3.2 催化剂表征分析

##### (1) FT-IR

Ni/TiO<sub>2</sub> 和 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 的 FT-IR 光谱如图 8 所示。1 600~1 750 cm<sup>-1</sup> 处振动峰归因于羰基中的

C=C<sup>[18]</sup>。2 934 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰源自内酯基团或非芳香族羧基<sup>[19]</sup>。1 033 cm<sup>-1</sup> 与 1 341 cm<sup>-1</sup> 处振动峰分别归因于 C—O(H) 或 C—O—H 的弯曲振动<sup>[20-21]</sup>。以 2 934、3 430 cm<sup>-1</sup> 为中心的振动峰源于羧基、羟基、TiO<sub>2</sub> 吸附水的 O—H<sup>[22]</sup>。与 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 催化剂相比, Ni/TiO<sub>2</sub> 的含氧基团与内酯基团的含量明显增加, 较为明显的是 Ni/TiO<sub>2</sub> 中含有羟基, 有利于金属 Ni 在载体上的分散<sup>[23]</sup>。

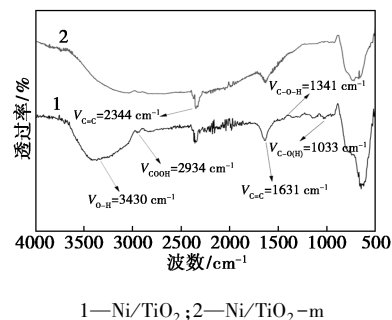


图 8 FT-IR 谱图

##### (2) 热重分析

在空气气氛下, 对 TiO<sub>2</sub>、Ni/TiO<sub>2</sub> 和 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 进行热重分析。图 9 中, 在 90~200℃ 出现失重峰, 失重率约为 14%, 归因于自由水和结合水失重, 200~300℃ 出现第二个失重峰, 失重率约为 7.5%, 归因于镍盐热分解成 NiO 失重; 图 10 中, 50~250℃ 出现的失重峰归因于自由水和结合水的失重, 250~300℃ 出现第二次较强的失重峰, 失重率约为 6%,

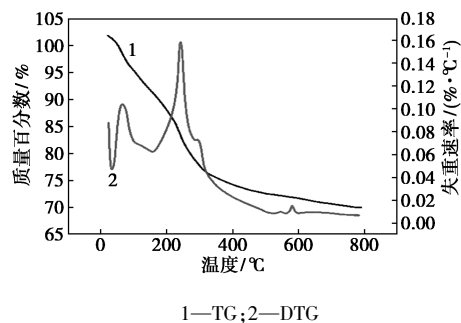


图 9 Ni/TiO<sub>2</sub> 的 TG-DTG 图

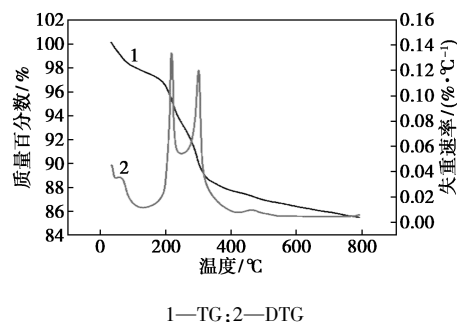


图 10 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 的 TG-DTG 图

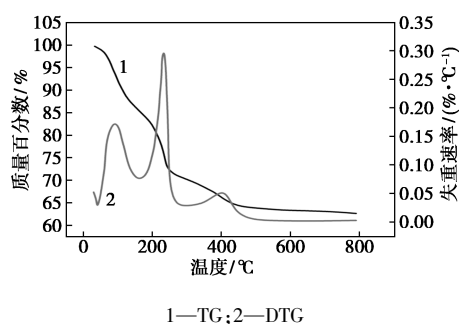


图 11 TiO<sub>2</sub> 的 TG-DTG 图

归因于镍盐热分解成 NiO; 图 11 中, 载体在 200~250°C 出现了一个较强的失重峰, 归因于钛酸四丁酯水解失重, 载体的质量在 500°C 后基本趋于稳定。

(3) H<sub>2</sub>-TPR 分析

进一步通过 H<sub>2</sub> 程序升温还原分析 Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 发现在 350~500°C 间出现明显的还原峰, 推测该峰归因于 H<sub>2</sub> 还原 TiO<sub>2</sub> 晶格表面及亚表层中的 NiO-TiO<sub>2</sub>, 形成高温还原峰。通常, 这种中高温还原峰的形成, 归因于 NiO 逐渐扩散至 TiO<sub>2</sub> 晶格内部, 逐步形成 NiO-TiO<sub>2</sub> 固溶体<sup>[24]</sup>。在 Ni/TiO<sub>2</sub> 固溶体中, Ni<sup>2+</sup> 的还原过程相对困难, 仅有部分 NiO 能够还原为金属 Ni。

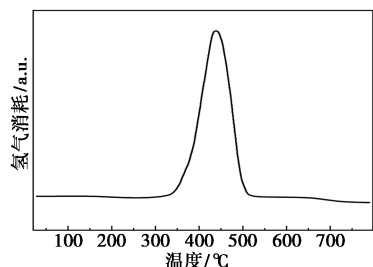
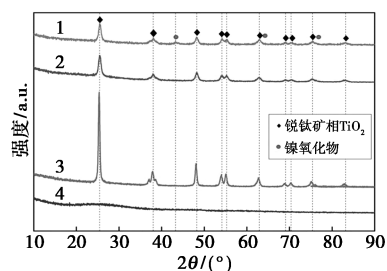


图 12 Ni/TiO<sub>2</sub> 的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

(4) XRD

图 13 为 NiO/TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 焙烧前后、NiO/TiO<sub>2</sub>-m 的 XRD 图。TiO<sub>2</sub> 焙烧后, 在 2θ 为 25.5°、37°、47.5°、54.5°、63°、68°、70°、75.5° 和 83° 的特征峰为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂焙烧后, 在 2θ 为



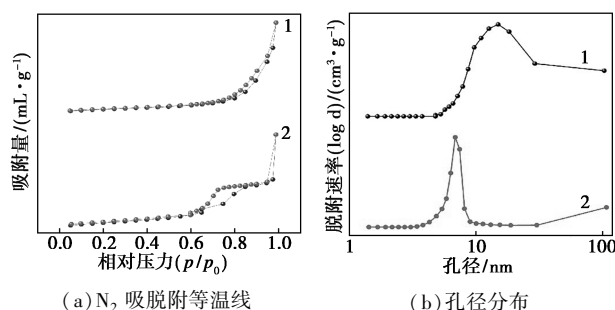
1—NiO/TiO<sub>2</sub>; 2—TiO<sub>2</sub> 焙烧后; 3—NiO/TiO<sub>2</sub>-m; 4—TiO<sub>2</sub> 焙烧前

图 13 XRD 谱图

44°、63° 和 75° 处的特征峰是 NiO, 与 NiO/TiO<sub>2</sub>-m 相比, Ni/TiO<sub>2</sub> 中的 NiO 的衍射峰较为平缓, 说明 NiO 均匀分散在 TiO<sub>2</sub> 上, 归因于金属-载体的强相互作用<sup>[25-26]</sup>, 这与 XPS 结果相对应。

(5) N<sub>2</sub> 物理吸附等温线

采用 N<sub>2</sub> 物理吸脱附测试, 研究了样品的结构性性能。如图 14 所示, Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂的吸脱附曲线为 IV 型, 其中 Ni/TiO<sub>2</sub> 和 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 分别表现出 H3 和 H2 型回滞环, 表明两种催化剂均为介孔材料。相应的比表面积、孔径及孔容数据如表 2 所示。与 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 催化剂相比, Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂具有更大的比表面积和孔体积, 分别为 72.29 m<sup>2</sup>/g、0.46 cm<sup>3</sup>/g。



(a) N<sub>2</sub> 吸脱附等温线

(b) 孔径分布

1—Ni/TiO<sub>2</sub>; 2—Ni/TiO<sub>2</sub>-m

图 14 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线及 BJH 孔径分布

表 2 催化剂的孔结构参数

| 催化剂                    | 比表面积/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | 平均孔径/<br>nm | 总孔体积/<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|---|-------------|--|
| TiO <sub>2</sub> -m    | 61.20                                       | 14.56       | 0.25   |
| TiO <sub>2</sub>       | 96.30                                       | 16.77       | 0.40   |
| Ni/TiO <sub>2</sub> -m | 67.68                                       | 16.79       | 0.29   |
| Ni/TiO <sub>2</sub>    | 72.29                                       | 25.44       | 0.46   |

(6) XPS

对 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 和 Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行 XPS 分析。图 15(a) 中, 855.1、860.2 eV 和 872.8 eV 附近的特征峰分别归属于 Ni<sup>2+</sup> 和 Ni<sup>0</sup>, 与 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 相比, Ni/TiO<sub>2</sub> 中 Ni<sup>0</sup> 的结合能发生了负移, 表明电子从 TiO<sub>2</sub> 转移至 Ni 形成了富电子态的 Ni<sup>δ-</sup><sup>[27]</sup>。据相关报道, TiO<sub>x</sub> 在高温条件下迁移到活性金属表面, 载体与 Ni 之间存在强相互作用<sup>[28-31]</sup>。Zhang 等<sup>[32]</sup> 报道了 O<sub>v</sub>-Ti<sup>3+</sup> 位点 (O<sub>v</sub> 表示氧空位) 与 Ni 原子之间存在强相互作用, 导致电子从 Ti<sup>3+</sup> 转移到 Ni 原子<sup>[33]</sup>。H<sub>2</sub> 更容易附着在富电子金属上, 并进一步解离成 H<sup>-</sup>, H<sub>2</sub> 解离需要金属向 H<sub>2</sub> 转移电子, 而 Ni<sup>δ-</sup> 解离生成的 H<sup>-</sup> 是亲核试剂, 相比卤素, 其更容易攻

击卤代硝基苯中的 $-\text{NO}_2$ , 因此电子密度高的活性中心有利于提高催化剂的加氢活性和选择性<sup>[34-35]</sup>。

图 15(b) 中, 458.58 eV 和 464.38 eV 的特征峰分别归属于 Ti 2p<sub>3/2</sub> 和 Ti 2p<sub>1/2</sub>, 与 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 相比, Ni/TiO<sub>2</sub> 的结合能负移了 0.1 eV, 归因于 Ti<sup>4+</sup> 在 H<sub>2</sub> 中还原为 Ti<sup>3+</sup>, 导致电子转移到 Ni, 而结合能的负移也表明氧空位<sup>[36]</sup> 的形成。图 15(c) 中, 529 eV 和 531 eV 处的特征峰分别归属于 O 1s 的晶格氧和表面羟基氧<sup>[37]</sup>, Ni/TiO<sub>2</sub> 表面的羟基含量约为 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 的两倍以上[图 15(d)]。表面羟基的增加提高了 H<sub>2</sub> 的吸附能, 进一步将氢键断裂的势垒拉低,  $-\text{NO}_2$  极化将会更加简单, 进而有效提升硝基芳烃的加氢活性。

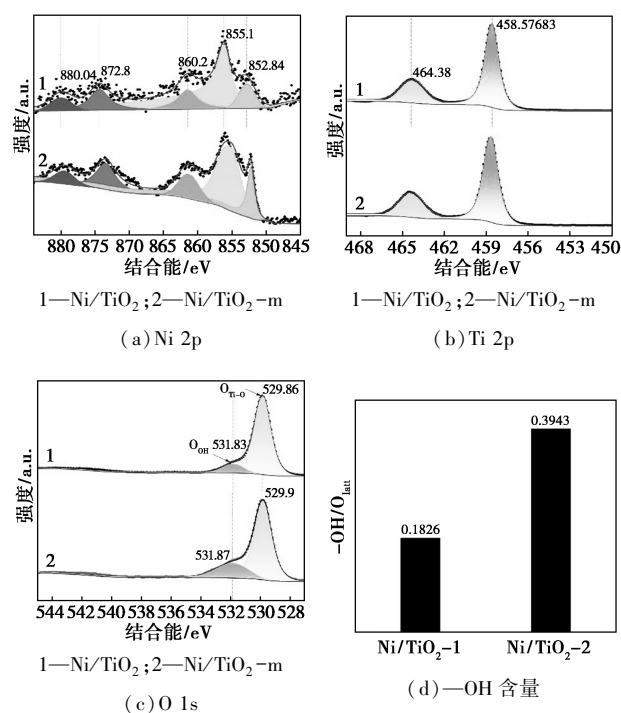


图 15 XPS 谱图和 Ni/TiO<sub>2</sub>-m、Ni/TiO<sub>2</sub> 中  $-\text{OH}$  含量

#### (7) TEM

Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 TEM 图如图 16 所示。可以看出, Ni/TiO<sub>2</sub> 均匀地分布在载体 TiO<sub>2</sub> 上, 少有团聚现象出现, 这是由于含氧官能团(如表面羟基)充当锚定点, 并通过静电吸引和化学相互作用为 Ni 物种提供成核位点<sup>[38]</sup>, 从而促进 Ni 纳米颗粒的分散, 与 XRD 等表征一致。为了进一步研究 Ni/TiO<sub>2</sub> 的表面结构, 采用高分辨模式以得到样品的精细结构, 0.209 nm 和 0.342 nm 的晶面间距可以归属于 Ni(111) 和 TiO<sub>2</sub>(101) 特征晶面。

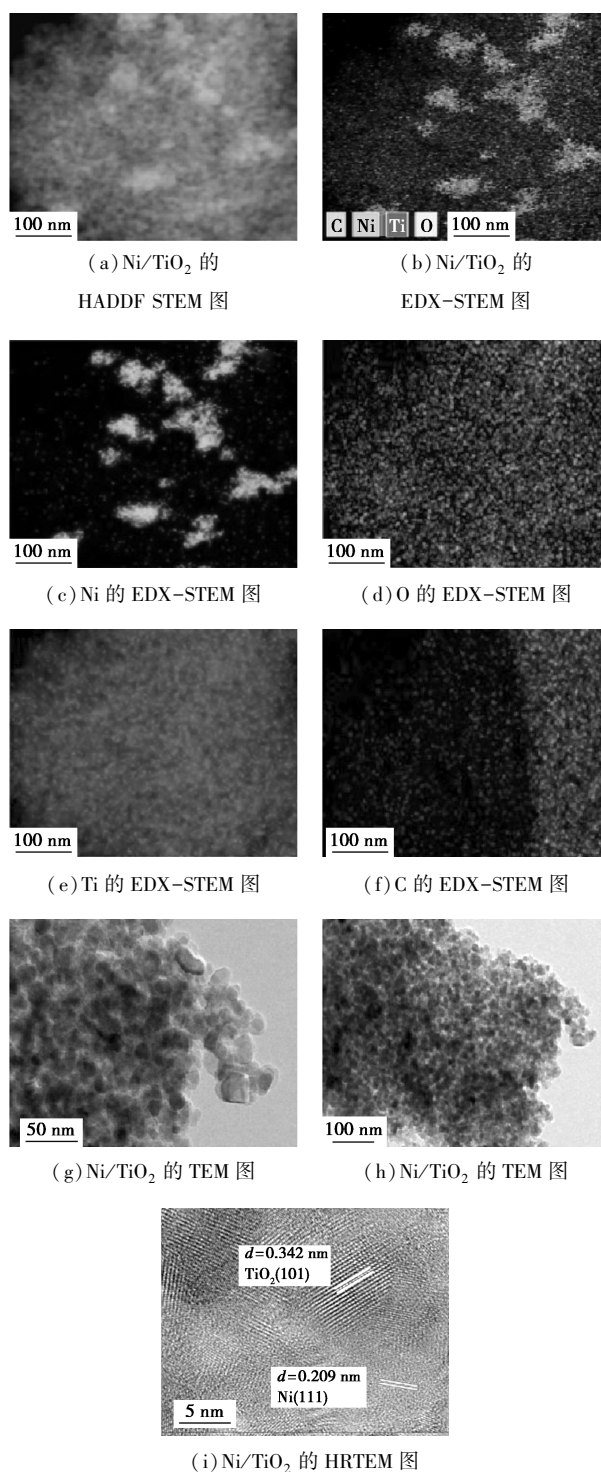


图 16 Ni/TiO<sub>2</sub> 的 TEM 图和元素映射图

## 4 结论

采用浸渍法成功制备了一系列负载型镍基催化剂, 用于间氯硝基苯的催化加氢, 以间氯苯胺的收率、选择性为指标, 考察了载体对催化剂性能的影响, 并采用 XRD、BET、XPS、TEM、FI-TR 等对催化剂进行表征分析, 结论如下:

(1) 在高压釜式反应器中使用 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 催化剂催化间氯硝基苯加氢制备间氯苯胺, 间氯硝基苯转化率为 100%, 间氯苯胺选择性为 99.05%。催化剂表征结果表明, TiO<sub>2</sub> 的引入增强了 Ni 与 TiO<sub>2</sub>@OAC 载体的相互作用, 有利于金属 Ni 的分散。

(2) 考察载体对催化剂的性能影响, 制备了 Ni/TiO<sub>2</sub>, 并与 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 对比。结果表明, 以自制 TiO<sub>2</sub> 为载体所制备催化剂, 相同反应条件下, 间氯硝基苯转化率和间氯苯胺选择性分别为 100% 和 98.69%, 效果显著优于 Ni/TiO<sub>2</sub>-m, 与 Ni/TiO<sub>2</sub>@OAC 性能相当。采用溶胶-凝胶法制备的载体 TiO<sub>2</sub> 可以提高催化剂的比表面积和孔径, 从而显著提高硝基芳烃的加氢活性; Ni/TiO<sub>2</sub> 具有更多的含氧官能团, 其中羟基含量是 Ni/TiO<sub>2</sub>-m 的两倍以上, 有利于金属 Ni 更好地分散在载体上。

### 参考文献

- [1] Forment D, Ferretti F, Scharnagl F K, *et al.* Reduction of nitro compounds using 3D-non-noble metal catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(4): 2611-2680.
- [2] Supriya P, Srinivas B T V, Chowdeswari K, *et al.* Biomimetic synthesis of gum acacia mediated Pd-ZnO and Pd-TiO<sub>2</sub>-promising nanocatalysts for selective hydrogenation of nitroarenes[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 204: 27-36.
- [3] Yue S N, Wang X G, Li S T, *et al.* Highly selective hydrogenation of halogenated nitroarenes over Ru/CN nanocomposites by in situ pyrolysis[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(27): 11861-11869.
- [4] Huang L, Lv Y, Liu S, *et al.* Non-noble metal Ni nanoparticles supported on highly dispersed TiO<sub>2</sub>-modified activated carbon as an efficient and recyclable catalyst for the hydrogenation of halogenated aromatic nitro compounds under mild conditions[J]. *In Eng Chem Res*, 2020, (59): 1422-1435.
- [5] Fatnassi A, Cammarano C, Oliviero E, *et al.* Carbon-aerogel-supported noble-metal nanoparticles as hydrogenation catalysts[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2022, (5): 14227-14234.
- [6] Leng F, Gerbe I C R, Lecante P, *et al.* Controlled and chemoselective hydrogenation of nitrobenzene over Ru@C60 catalysts[J]. *ACS Catal*, 2016, (6): 6018-6024.
- [7] Rai R K, Mahata A, Mukhopadhyay S, *et al.* Room-temperature chemoselective reduction of nitro groups using non-noble metal nanocatalysts in water[J]. *Inorg Chem*, 2014, (53): 2904-2909.
- [8] Fountoulaki S, Daikopoulou V, Gkizis P L, *et al.* Mechanistic studies of the reduction of nitroarenes by NaBH<sub>4</sub> or hydrosilanes catalyzed by supported gold nanoparticles[J]. *ACS Catal*, 2014, (4): 3504-3511.
- [9] Huang H, Tan M, Wang X, *et al.* Synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina-supported co-based catalysts and their catalytic performance for chemoselective reduction of nitroarenes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, (10): 5413-5428.
- [10] Yu R N, Hong L, Ma W, *et al.* Fe/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@N-doped porous carbon: A high-performance catalyst for selective hydrogenation of nitro compounds[J]. *ChemCatChem*, 2019, (11): 724-728.
- [11] Campos C H, Jofré M, Torres C C, *et al.* Chemoselective hydrogenation of *o*-, *p*- and *m*-chloronitrobenzene at ambient temperature on Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Appl Catal A Gen*, 2014, 482: 127-136.
- [12] Li F, Liang J, Zhu W, *et al.* In-situ liquid hydrogenation of *m*-chloronitrobenzene over Fe-modified Pt/carbon nanotubes catalysts[J]. *Catalysts*, 2018, 8: 62.
- [13] Li F, Zhu W, Liang J, *et al.* Carbon nanotube-supported amorphous Co-B for hydrogenation of *m*-chloronitrobenzene[J]. *Journal of Chemical Research*, 2018, 42(3): 170-174.
- [14] 胡拖平, 陈宏博, 李海泓. 氯代芳香硝基化合物催化加氢研究[J]. *化学工程师*, 2000, (5): 12-14.
- [15] Yao N, Chen J X, Zhang J X, *et al.* Influence of support calcination temperature on properties of Ni/TiO<sub>2</sub> for catalytic hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene to *o*-chloroaniline[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9: 1510-1516.
- [16] Ho S W, Chu C Y, Chen S G. Effect of thermal treatment on the nickel state and CO hydrogenation activity of titania-supported nickel catalysis[J]. *Journal of Catalysis* 1198, 178(1): 34-48.
- [17] 杨秋芸, 裴燕, 乔明华, 等. Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂制备条件对巴豆醛选择加氢影响[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(9): 1853-1860.
- [18] Ünner O, Bayrak, Y. The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2018, 268: 225-234.
- [19] Mahardiani L, Shrotri A, Kobayashi H, *et al.* A structure and activity of activated carbon functionalized with maleic anhydride by diels-alder reaction[J]. *Catalysis Today*, 2020, 357: 409-415.
- [20] Xue S M, Xu Z L, Tang Y J, *et al.* Polypiperazine-amide nanofiltration membrane modified by different function-alized multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 19135-19144.
- [21] Avilés F, Cauch-Rodríguez J V. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization[J]. *Carbon*, 2009, 47: 2970-2975.
- [22] Kang S Z, Yin D E, Li X, *et al.* A facile preparation of multiwalled carbon nanotubes modified with hydroxyl groups and their high dispersibility in ethanol[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384: 363-367.
- [23] Machado B F, Gomes H T, Serp P, *et al.* Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications[J]. *Catalysis Today*, 2010, 149: 358-364.
- [24] Dan L, Wang H, Yang X, *et al.* Room-temperature transient hydrogen uptake of MgH<sub>2</sub> induced by Nb-doped TiO<sub>2</sub> solid-solution catalysts[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(25): 30372-30382.
- [25] Lv Y, Cui H, Liu P, *et al.* Functionalized multi-walled carbon nanotubes supported Ni-based catalysts for adiponitrile selective hydrogenation to 6-aminohexanenitrile and 1,6-hexanediamine: Switching selectivity with [Bmim]OH[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 372: 330-351.
- [26] Li C, Zhao A, Xia W, *et al.* Quantitative studies on the oxygen and nitrogen functionalization of carbon nanotubes performed in the gas phase[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 20930-20936.

- S-scheme heterojunction with core-shell structure for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J].*Chemical Engineering Journal*,2024, 485:149855–149867.
- [12] Shen R C, Xie J, Zhang H D, *et al.* Enhanced solar fuel H<sub>2</sub> generation over g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet photocatalysts by the synergetic effect of noble metal-free Co<sub>2</sub>P cocatalyst and the environmental phosphorylation strategy[J].*ACS Sustainable Chemistry & Engineering*,2018, 6:816–826.
- [13] Li Y B, Jin Z L, Zhao T S. Performance of ZIF-67-derived fold polyhedrons for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J].*Chemical Engineering Journal*,2020,382:123051–123068.
- [14] Li N, Ding Y X, Wu J J, *et al.* Efficient, Full spectrum-driven H<sub>2</sub> evolution Z-scheme Co<sub>2</sub>P/CdS photocatalysts with Co—S bonds[J].*ACS Applied Materials & Interfaces*,2019,11:22297–22306.
- [15] Sun Q Q, Yu Z B, Jiang R H, *et al.* CoP QDs with carbon skeleton as co-catalysts modified CdS nanorods for photocatalytic hydrogen production[J].*Nanoscale*,2020,37:19203–19212.
- [16] Liu Y X, Wang M, Li D, *et al.* Engineering self-doped surface defects of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets for enhanced photocatalytic efficiency[J].*Applied Surface Science*,2021,540:148330–148337.
- [17] Fan J S, Shi L, Ge H N, *et al.* Regulating the oxygen vacancy on Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanocage enables highly selective CO<sub>2</sub> photoreduction to CH<sub>4</sub> [J].*Advanced Functional Materials*,2025, 35:2412078.
- [18] Yin K, Chao Y G, Lv F, *et al.* One nanometer PtIr nanowires as high-efficiency bifunctional catalysts for electrosynthesis of ethanol into high value-added multicarbon compound coupled with hydrogen production [J].*Journal of the American Chemical Society*, 2021,143(29):10822–10827.
- [19] Zhao Y F, Zhang H, Chen J, *et al.* Interfacial electronic engineering of heterostructured Co<sub>2</sub>P-MoNiP/NF nano-sea-urchin catalysts for efficient and stable hydrogen evolution via water/seawater splitting [J].*Chemical Engineering Journal*,2023,477:147092–147101.
- [20] Tang K L, Wang Z Q, Zou W X, *et al.* Advantageous role of Ir<sup>0</sup> supported on TiO<sub>2</sub> nanosheets in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CH<sub>4</sub>: Fast electron transfer and rich surface hydroxyl groups[J].*ACS Applied Materials Interfaces*,2021,13(5):6219–6228.
- [21] Li Z R, Wang P, Ren C Z, *et al.* Modulating the selectivity of CO<sub>2</sub> photoreduction by regulating the location of PtCu in a UiO-66@ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> Core-Shell nanoreactor[J].*ACS Catalysis*,2025,15:828–840.
- [22] Xu Z H, Yue W H, Li C C, *et al.* Rational synthesis of Au-CdS composite photocatalysts for broad-spectrum photocatalytic hydrogen evolution[J].*ACS Nano*,2023,17:11655–11664.
- [23] Zou Y P, Shen Y D, Gao P P, *et al.* Enhanced selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction to CO on AuPd decorated Bi<sub>2</sub>O<sub>2.33</sub> nanosheets [J].*Journal of Environmental Chemical Engineering*,2024,12:112742–112754.
- [24] Qiu J H, Dai D L, Zhang L, *et al.* Photocatalytic conversion of sodium lignosulfonate into vanillin using mesoporous TiO<sub>2</sub> derived from MIL-125 [J].*Microporous and Mesoporous Materials*,2021,319:111043–111050.
- [25] Rawool S A, Pai M R, Banerjee A M, *et al.* PN heterojunctions in NiO:TiO<sub>2</sub> composites with type-II band alignment assisting sunlight driven photocatalytic H<sub>2</sub> generation [J].*Applied Catalysis B: Environmental*,2018,221:443–458. ■
- .....
- (上接第 162 页)
- [27] Chen J, Yao N, Wang R, *et al.* Hydrogenation of chloronitrobenzene to chloroaniline over Ni/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol-gel method [J].*Chemical Engineering Journal*,2009,148:164–172.
- [28] Wang Z, Huang X, Jia Y, *et al.* Localized surface plasmon resonance-induced bidirectional electron transfer of formic acid adsorption for boosting photocatalytic hydrogen production on Ni/TiO<sub>2</sub> [J].*Chemical Engineering Journal*,2024,482:148942.
- [29] Feng L, Rui M, Song H, *et al.* Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared from water-in-oil microemulsion and used in catalytic hydrogenation [J].*Progress in Reaction Kinetics & Mechanism*,2015,40(2):190–200.
- [30] Liu Y. Development of high efficiency nickel-based catalyst and its catalytic performance for hydrogenation of nitroaromatic hydrocarbons [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2021.
- [31] Zhang L, Zhou M, Wang A, *et al.* Selective hydrogenation over supported metal catalysts: From nanoparticles to single atoms [J].*Chemical Reviews*,2020,120(2):683–733.
- [32] Zhang S, Xia Z, Ni T, *et al.* Strong electronic metal-support interaction of Pt/CeO<sub>2</sub> enables efficient and selective hydrogenation of quinolines at room temperature [J].*Journal of Catalysis*,2018,359:101–111.
- [33] Xu M, He S, Chen H, *et al.* TiO<sub>2-x</sub>-modified Ni nanocatalyst with tunable metal-support interaction for water-gas shift reaction [J].*ACS Catalysis*,2017,7:7600–7609.
- [34] Song H, Wang J, Wang Z, *et al.* Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni<sub>2</sub>P/Ti-MCM-41 catalyst [J].*Journal of Catalysis*,2014,311(1):257–265.
- [35] Long J, Yoo Q, Xia J, *et al.* Modulating electronic density of active metal site via MXene intercalated by alkali ions for superior hydrogen production [J].*Applied Catalysis B: Environment and Energy*,2025,363:124823.
- [36] Etacheri V, Seery M K, Hinder S J, *et al.* Oxygen rich titania: A dopant free, high temperature stable, and visible-light active anatase photocatalyst [J].*Advanced Functional Materials*,2011,21:3744–3752.
- [37] Byrne C, Moran L, Hermsilla D, *et al.* Effect of Cu doping on the anatase-to-rutile phase transition in TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Theory and experiments [J].*Applied Catalysis B: Environment and Energy B*,2019,246:266–276.
- [38] Ling X, Wei Y, Zou L, *et al.* The effect of different order of purification treatments on the purity of multiwalled carbon nanotubes [J].*Applied Surface Science*,2013,276:159–166. ■