



[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201805054

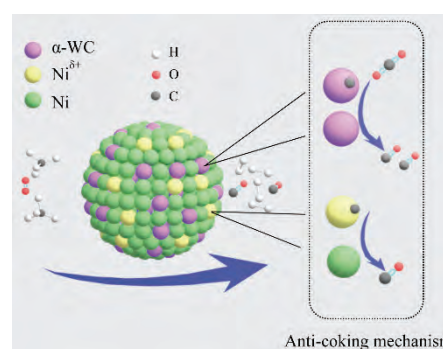
www.whxb.pku.edu.cn

Stability of Ni/SiO₂ in Partial Oxidation of Methane: Effects of W Modification

LIAN Mengshui, WANG Yali, ZHAO Mingquan, LI Qianqian, WENG Weizheng, XIA Wensheng*, WAN Huilin*

Fujian Province Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid State Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: With the discovery and large-scale exploitation of natural gas resources such as shale gas and combustible ice, which are mainly composed of methane, their effective utilization has become a national strategic interest. Partial oxidation of methane (POM) to synthesis gas is one of the important methods for the utilization of natural gas and shale gas resources. The commonly used Ni/SiO₂ catalyst for POM easily deactivates due to carbon deposition on the surface. To solve this problem, a urea precipitation method was employed in this work to prepare Ni-based catalysts modified with different amounts of tungsten (at W/Ni molar ratios of 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, and 0.10), and the catalyst stability in POM as well as the role of W were investigated. From characterizations such as X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), temperature-programmed reduction (H₂-TPR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), we obtained the following results. The amount of W added to the Ni-based catalysts has a significant influence on their catalytic performances in POM and their physicochemical properties. The particle size of Ni in the catalysts decreases with W addition, and the Ni particle distribution on the support surfaces becomes more uniformed; however, the catalytic activity for POM is not significantly influenced. However, W-modified Ni-based catalysts show an increasing improvement in their stability in POM with increasing W/Ni molar ratio, with an optimum at the W/Ni molar ratio of 0.07; at the W/Ni molar ratio of 0.10, they exhibit a rapid deactivation in POM in a short time. Although interactions between Ni and SiO₂ in the as-prepared catalysts are weak, the presence of adequate tungsten (W/Ni molar ratio of 0.05 and above) in the Ni-based catalysts can reduce the Ni particle size to some extent, and lead to the formation of strong interactions between Ni and W, which leads to an improvement in the dispersion of Ni on the support surface and imparts resistance for Ni particle growth in the POM reaction. The increased interaction between Ni and W changes the chemical state or oxygen affinity of Ni particles on the catalyst surfaces, and some of the partially oxidized Ni species (Ni^{δ+}) on the catalyst surfaces coexist with reduced Ni species (Ni⁰) during POM. Using an adequate amount of W-modified Ni catalysts results in almost no carbon deposition on the surfaces during POM, but using only a moderate amount results in good catalytic behavior and stability in POM. This finding suggests that the presence of W can not only enhance the anti-coking ability of the Ni-based catalysts and sustain their good stability in POM if the W content is low (*i.e.*, W/Ni molar ratio of 0.07 and below), but also lead to the deactivation of W-modified catalysts in POM if the W content is high (*i.e.*, W/Ni molar ratio of 0.10 and above), due to high oxygen affinity or the presence of more Ni species in oxidized form. In addition, α-WC (tungsten carbide) was identified using XRD to be formed on the surface of the moderate-amount W-modified Ni catalysts after POM, and it could inhibit or eliminate carbon deposition on the Ni-based catalyst surfaces. The catalytic performance evaluation of the catalysts in POM under a long time period confirmed that α-WC is stable.

**Key Words:** Partial oxidation of methane; Stability; Ni based catalyst; Modification of tungsten

Received: May 20, 2018; Revised: June 12, 2018; Accepted: June 20, 2018; Published online: July 11, 2018.

*Corresponding authors. Email: wsxia@xmu.edu.cn; Tel.: +86-592-3658107 (X.W.). Email: hlwan@xmu.edu.cn (X.W.).

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21373169), and PCSIRT (IRT1036).

国家自然科学基金(21373169)及教育部创新团队(IRT1036)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Ni/SiO₂ 在甲烷部分氧化反应中的稳定性: W 修饰的影响

连孟水, 王雅莉, 赵明全, 李倩倩, 翁维正, 夏文生*, 万惠霖*

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建省理论计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要: 甲烷部分氧化制合成气反应(POM)是天然气、页岩气资源利用的重要途径之一, 常用的Ni/SiO₂催化剂在反应中易发生表面积炭而失活。为了解决这一问题, 我们采用尿素沉淀法制备W修饰的Ni基催化剂, 并考察其在POM反应中的稳定性和W的作用。结果表明, 催化剂中适量W的存在可显著改善其POM反应稳定性。其原因为Ni-W作用修饰了Ni的化学态或其亲氧能力, 从而改善了其表面抗积炭能力。此外, 反应中催化剂表面形成的 α -WC具有一定的抑制表面积炭形成的能力, 且该 α -WC具有良好的稳定性。

关键词: 甲烷部分氧化; 稳定性; Ni基催化剂; 钨修饰
中图分类号: O643

1 引言

甲烷部分氧化(POM)制合成气反应是天然气、页岩气能源优化利用的重要途径之一, 其产物 H₂ 及 CO 的化学计量比为 2, 适宜于甲醇、汽油等下游化学品的合成, 且反应微放热, 相对甲烷水蒸气重整和二氧化碳干重整反应有明显的优势¹⁻³。POM 反应常用的镍基催化剂的性能虽与贵金属相近, 价格相对低廉^{4,5}, 但存在易积炭、烧结而失活的问题, 特别是二氧化硅负载镍催化剂。为此, 人们进行了许多研究以解决催化剂的稳定性问题⁶⁻¹⁷。比如, 采用溶胶-凝胶法、微乳法制备高稳定性的二氧化硅包裹纳米镍催化剂^{8,9}; 通过调变载体理化性质, 加强载体-金属 Ni 间的相互作用、增大载体 SiO₂ 的比表面, 改善 Ni 在载体上的分散性, 进而减小 Ni 的粒径, 增强催化剂的抗积炭和耐烧结合能^{10,11}。除此之外, 引入第二金属组分修饰活性组分也是改善催化剂在 POM 反应中的稳定性的常用手法。已有文献报道, 引入 Au 形成二元合金或引入 Mg 形成固溶体均可使 Ni 隔离而减小其团聚几率, 进而改善催化剂的抗积炭性和耐烧结合能^{12,13}; 而引入稀土原子, 除隔离或抑制 Ni 的团聚外, 还可提供一定的消表面积炭的功效^{14,15}。至于过渡金属原子作为第二组分的引入, Shi 等¹⁶发现氨水辅助浸渍法制备的 Ni₁₇W₃/SiO₂ 催化剂在甲烷干重整反应中呈现的抗积炭行为可能与反应中催化剂表面形成的 WC 物相有关, 然而, Green 等¹⁷的工作表明 Mo₂C 和 WC 催化剂存在易氧化失活的问题。为了进一步弄清催化剂中 W 的作用及其在 POM 反应中的状态, 我们选择二氧化硅载体(与负载金属间的作用较弱), 采用尿素沉淀法制备不同 W 含量的 NiW_x/SiO₂ 催化剂, 着重考察 W

的添加对 Ni/SiO₂ 催化剂中 Ni 的修饰及其在 POM 反应中的稳定性的影响, 并结合 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、X 射线光电子谱(XPS)等手段探究其可能的影响机制。

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

试剂: 商品 SiO₂ (筛取 40-60 目), 购自青岛海洋化工厂; 六水硝酸镍、偏钨酸铵 [(NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O]、尿素, 购自国药集团化学试剂有限公司, 均为分析纯。

采用尿素沉淀法制备 9NiW_x/SiO₂ 催化剂¹⁸: 称取 1 mmol 六水硝酸镍和相应摩尔量的偏钨酸铵, 加入 10 mL 去离子水, 待完全溶解后, 加入相应量尿素(Ur) [(Ni + W)/Ur = 1/3, 摩尔比], 常温下搅拌 15 min, 然后转移至聚四氟乙烯反应釜中, 120 °C 恒温反应 3 h; 反应结束后冷却至室温, 离心, 以蒸馏水将沉淀洗至中性, 并分散至 5 mL 去离子水中, 超声 10 min, 加入商品 SiO₂, 室温下等体积浸渍 12 h; 将样品在 60 °C 烘箱中干燥 10 h 后, 于马弗炉中以 1 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 700 °C 焙烧 2 h; 压片、过筛(40-60 目), 备用。催化剂标记为 9NiW_x/SiO₂(Ni 的质量百分含量为 9%, x 代表 W/Ni 摩尔比)。

9Ni/SiO₂ 采用直接等体积浸渍法制备。

2.2 催化剂的表征

(1) X-射线粉末衍射(XRD): 采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'pert PRO X 射线衍射仪测定催化剂的体相组成和结构(Cu K α 射线(λ = 0.15406 nm), X'Celerator 超能阵列检测器, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 2 θ 扫描范围 10°-90°,

连续扫描步长 $0.0167 (^{\circ})\cdot\text{step}^{-1}$, 每步时间 10 s)。

(2) 低温 N_2 吸脱附 (BET): 采用美国 Micromeritics 公司生产的 TristarII 3000 型物理吸附仪测定催化剂的比表面及孔结构。实验前, 先将样品于 120°C 抽真空、净化 1 h, 然后升温至 300°C 抽真空处理 2 h, 以 N_2 为吸附质, 液氮温度下测定样品的吸脱附等温曲线, 并计算催化剂比表面 (BET 法)、孔径和孔容 (BJH 法)。

(3) 透射电镜 (TEM): 采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai 30 型高分辨透射电子显微镜测定样品颗粒大小及形貌 (加速电压 300 kV , 分辨率 0.1 nm)。测试样品充分分散于乙醇后用喷有碳膜的铜网捞取, 自然晾干后进行表征。

(4) 程序升温还原反应 (H_2 -TPR): 采用上海海欣色谱公司生产的 GC-950 型气相色谱仪对 H_2 的消耗量进行在线分析。具体步骤为, 将 50 mg 样品置于石英反应管, 先在 $5\%\text{O}_2/\text{Ar}$ 混合气下以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 400°C 进行预氧化处理 30 min, 然后降至室温, 切入 $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合气, 以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 900°C , 采用热导检测器 (TCD) 检测 H_2 消耗量。

(5) X 射线光电子能谱 (XPS): 采用美国 Physical electronics 公司生产的 PHI Quantum 2000 Scanning ESCA microprob 型能谱仪分析催化剂表面各元素的组成 (Al-K_{α} 为 X 射线辐射源; 束斑直径 $100\ \mu\text{m}$; 步长 0.125 eV , 扫描次数 80 次; 以 $\text{C } 1s$ 结合能 284.6 eV 为内标校正其它元素的结合能)。反应前样品, 先在 700°C 氢气流中还原 1 h (空速 $6.0 \times 10^4\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), 后用惰性气体 He 进行保护后送检, 测试前进行预还原处理; 反应 10 h 后样品, 直接采用惰性气体 He 进行保护后送检。所得谱图采用 XPS Peak 软件进行拟合分析。

(6) 元素分析 (EL): 采用德国 ELEMENTAR 公司生产的 VARIO EL III 元素分析仪对催化剂表面积炭情况进行定量分析 (将反应一定时间后的催化剂样品充分研磨后称取 $3\text{--}5\text{ mg}$ 均匀包裹于锡舟中, 在 CHN 模式, 通氧量为 90 s 下, 采用动态燃烧法测定碳含量)。

2.3 催化剂性能评价

POM 反应性能评价在自制固定床连续流动微型反应装置上进行, 采用内径为 4 mm 石英管作为固定床反应器, 以 K 型热电偶进行控温 (热电偶置于管外, 末端位于催化剂床层高度的 $1/2$ 处)。评价条件: 以甲烷和氧混合气 ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, 摩尔比) 为反应气; 空速 (GHSV) 为 $6.0 \times 10^4\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ (30 mg 催化剂, 气体流速 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)。反应前将催

化剂样品在 H_2 气流 ($30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 中以 $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 700°C 预还原 1 h, 再用惰性气体 Ar 吹扫 10 min , 同温切入反应混合气, 待反应稳定 10 min 后取样分析, 之后每隔 1 h 取样分析一次。反应结束后氩气吹扫 10 min , 待温度降至室温后取出反应管, 收集反应后催化剂样品, 备用。

反应的原料气和尾气 (H_2 、 O_2 、 CO 、 CH_4 和 CO_2 等组分) 经冷阱除水后, 采用 TDX-02 碳分子筛柱进行分离, 再由配有热导检测器 (TCD) 的上海海欣 GC-950 型气相色谱仪进行在线分析。甲烷转化率 (X_{CH_4})、CO 选择性 (S_{CO}) 和 H_2 选择性 (S_{H_2}) 计算公式如下:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{n(\text{CH}_{4,\text{in}}) - n(\text{CH}_{4,\text{out}})}{n(\text{CH}_{4,\text{in}})} \times 100\%$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)} \times 100\%$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{n(\text{H}_2)}{2(n(\text{CH}_{4,\text{in}}) - n(\text{CH}_{4,\text{out}}))} \times 100\%$$

其中, $n(\text{CH}_{4,\text{in}})$ 和 $n(\text{CH}_{4,\text{out}})$ 分别代表初始 CH_4 的物质的量和未反应的甲烷的物质的量; $n(\text{CO})$ 、 $n(\text{H}_2)$ 分别代表反应产生的 CO 和 H_2 的物质的量。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的理化性质

图 1 为还原前后 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 样品的 XRD 谱。由图 1A 的新鲜 (还原前) 样品 XRD 谱可见, 位于 22° 处衍射峰归属于 SiO_2 的特征峰¹⁹, 位于 37° 、 43° 和 63° 处的峰则归属于 NiO 的 (111)、(200)、(220) 面特征衍射峰。随着第二组分 W 的引入, 出现归属于 NiWO_4 的特征衍射峰, W 含量增加时, 该峰也随之增强, 而 NiO 衍射峰则逐渐减弱并变宽, 呈此消彼长之势; 当 W/Ni 比为 1 时, 则仅见尖锐的 NiWO_4 和微弱的 WO_3 衍射峰, 未见 NiO 特征峰。图 1B 所示为样品还原后的 XRD 谱。从中可以看出, 当 W 含量足够高时 ($\text{W/Ni} > 0.05$), 有明显的归属于 Ni_{17}W_3 合金¹⁶ 及 W 的特征衍射峰出现, Ni 的特征峰几近消失, 而 $\text{W/Ni} = 1$ 时 Ni 衍射峰已未见出现, 说明组分中 Ni 已全部与 W 形成二元合金物相。

根据 Scherrer 公式, 我们对样品还原前后 Ni/NiO 粒径进行了计算。如表 1 所示新鲜样品中, 未修饰的 $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 NiO 粒径最大, 约 27 nm , W 引入后, 催化剂上 NiO 的粒径随 W 含量增加而呈逐步减小趋势, 当 W/Ni 摩尔比增至 0.07 以上时, NiO 粒径已几无变化, 达到最小, 约 9 nm ; 还原后样品上 Ni 粒径变化趋势与还原前相同, 但

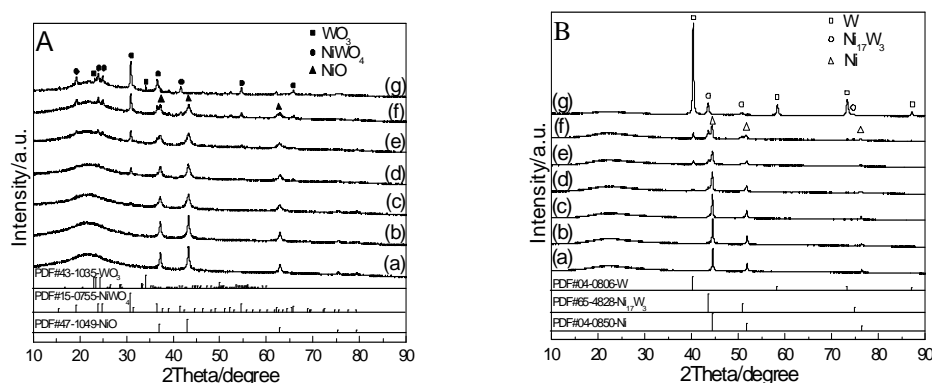


图 1 新鲜(A)及还原后(B)样品 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the fresh and reduced $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ samples.

(a) $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$; (b) $9\text{NiW}_{0.01}/\text{SiO}_2$; (c) $9\text{NiW}_{0.03}/\text{SiO}_2$; (d) $9\text{NiW}_{0.05}/\text{SiO}_2$; (e) $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$; (f) $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$; (g) $9\text{NiW}/\text{SiO}_2$.

表 1 不同样品的比表面(A_{BET})、孔结构及反应前后 Ni/NiO 的粒径

Table 1 Specific surface areas (A_{BET}), pore properties and the Ni/NiO particle size of samples before and after POM reaction.

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Aperture/nm	D_{XRD}/nm			D_{TEM}/nm	
				Fresh	Reduced	Used (10 h; 50 h)	Reduced	Used (10 h; 50 h)
SiO_2	371.3	0.80	8.6	—	—	—	—	—
$9\text{Ni}/\text{SiO}_2$	327.6	0.67	7.8	26.9	39.7	56.5; —	38.0	55.7; —
$9\text{NiW}_{0.01}/\text{SiO}_2$	311.3	0.65	7.7	24.7	36.6	46.6; —	36.7	42.2; —
$9\text{NiW}_{0.03}/\text{SiO}_2$	304.4	0.66	7.7	17.3	32.7	38.8; —	32.2	36.3; —
$9\text{NiW}_{0.05}/\text{SiO}_2$	296.0	0.61	7.2	11.0	30.9	35.1; —	28.1	33.6; —
$9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$	285.9	0.57	6.9	9.3	18.7	19.9; 21.3	18.6	20.0; 21.0
$9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$	276.2	0.58	7.0	9.9	22.1	22.7 ^a ; —	19.1	20.6 ^a ; —

^a As the $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$ catalyst quickly deactivated in POM, the data taken from the used in POM for 3 h.

其粒径较还原前要大($\sim 40\text{--}19\text{ nm}$ vs $\sim 27\text{--}9\text{ nm}$), 说明还原样品上 Ni, 因高温还原处理, 相对还原前出现了团聚现象。

TEM 照片(图 2)也显示了与 XRD 结果相同的粒径变化规律。W 修饰前样品上 Ni 的粒径较大($\sim 38\text{ nm}$)且分布不均匀(图 2a, a'), 而 W 修饰后样品上 Ni 粒径随 W 含量增加则逐渐减小且分布变得均匀, 当 W/Ni 摩尔比增至 0.07 以上时, Ni 粒径达到最小, $\sim 19\text{ nm}$ 。

由此可知, W 的引入不仅可以改变样品的物相(合金与否), 还可有效促进 Ni 的粒径减小, 提高其在载体上的分散性。

然而, 表 1 中列出的样品比表面并不随 W 含量增加或 Ni/NiO 粒径减小而增大, 反而有所降低。载体 SiO_2 比表面、孔容和孔径分别为 $371.3\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $0.80\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 8.6 nm ; 而负载金属 Ni 或 NiW_x 并焙烧后, 样品的比表面、孔参数均明显减小, 如样品 $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$ ($9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$) 的比表面、孔容和孔径分别为 327.6 (276.2) $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 0.67 (0.58)

$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, 7.8 (7.0) nm 。这说明负载的金属 Ni、W 占据并堵塞了载体的部分孔道。

3.2 $\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 的催化性能

图 3 所示为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂上 POM 反应性能。由图可见, $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$ 及 $9\text{NiW}_{0.01}/\text{SiO}_2$ 上 POM 反应初始活性相近(粒径减小没有提升活性), CH_4 初始转化率为 82%, CO 和 H_2 选择性则分别为 88% 和 80%; 随着 W 含量的进一步增加(Ni 粒径减小), 催化剂的 POM 反应初始活性有所降低, 如 $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$ 和 $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$ 上 CH_4 转化率分别降为 78% 和 66%, H_2 和 CO 选择性也出现了明显下降。表明, 高含量 W 的存在, 虽使 Ni 的粒径减小, 但对镍基催化剂上 POM 反应的进行有明显的抑制作用。

另一方面, 随着反应的进行, 各催化剂的 POM 反应稳定性存在明显的差异。反应 10 h 后, $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 CH_4 转化率下降 18%, CO(H_2) 选择性下降 15% (5%), 而随着 W/Ni 摩尔比从 0.01, 0.03, 0.05, 增至 0.07 时(Ni 粒径逐渐减小), 催化剂上

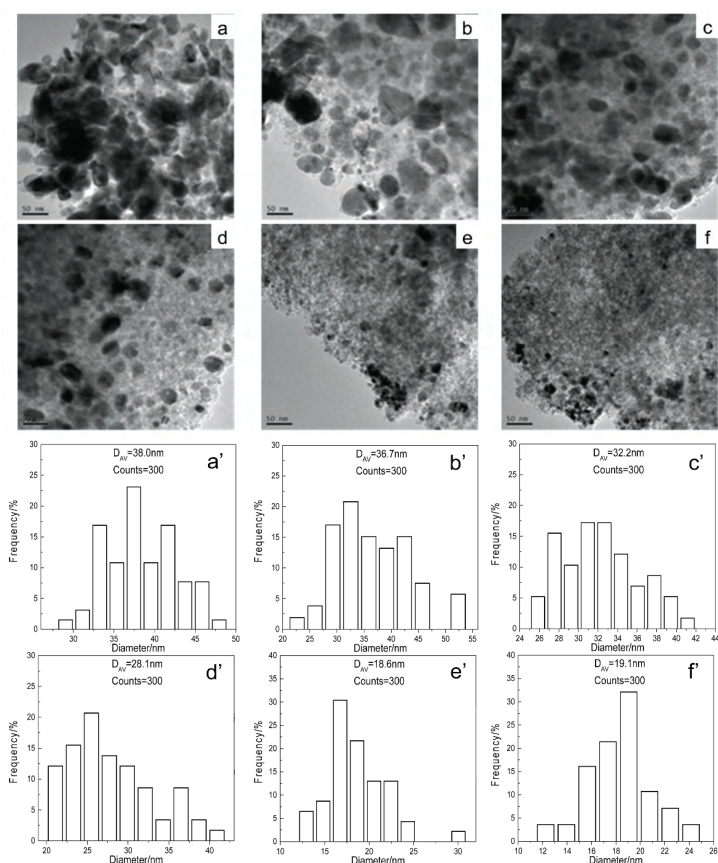


图 2 还原样品 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 的 TEM 照片及粒径大小分布

Fig. 2 TEM images and particle sizes distribution of the reduced $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ samples.

(a, a') $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$; (b, b') $9\text{NiW}_{0.01}/\text{SiO}_2$; (c, c') $9\text{NiW}_{0.03}/\text{SiO}_2$; (d, d') $9\text{NiW}_{0.05}/\text{SiO}_2$; (e, e') $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$; (f, f') $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$.

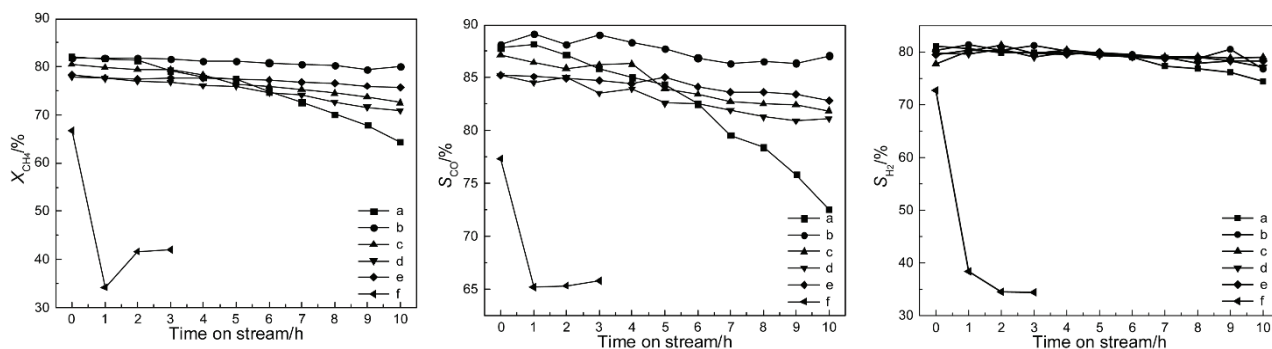


图 3 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂上 POM 反应性能随时间的变化

Fig. 3 Catalytic performances of $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ for POM as a function of time on stream.

(a) $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$; (b) $9\text{NiW}_{0.01}/\text{SiO}_2$; (c) $9\text{NiW}_{0.03}/\text{SiO}_2$; (d) $9\text{NiW}_{0.05}/\text{SiO}_2$; (e) $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$; (f) $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$.

甲烷转化率分别下降 1.7%，8.0%，7.0%，3.0%， $\text{CO}(\text{H}_2)$ 选择性分别下降 1.1% (3.6%)，5.3% (+1.3%，增加)，4.1% (2.6%)，2.4% (1.2%)，即性能变化不大；当 W/Ni 摩尔比进一步增至 0.10 时，催化剂在反应 1 h 后即基本失活。说明适量 W 的引入对镍基催化剂的 POM 反应稳定性有明显的改善作用，也揭示了对催化剂的 POM 反应稳定性的影响，除文献报道²⁰⁻²²的 Ni 粒径外，尚存其它

一些因素。

3.3 $\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂构-效关系

3.3.1 反应后催化剂上 Ni 粒径

图 4 所示为催化剂在 POM 反应 10 h 后的 XRD 谱。由图可见，W 含量较低的镍基催化剂上 Ni 特征峰形变得更尖锐(较反应前)，即 Ni 粒径变大。图 5 所示为 POM 反应 10 h 后催化剂的 TEM 照片。该照片进一步表明，催化剂上 Ni 粒径反应

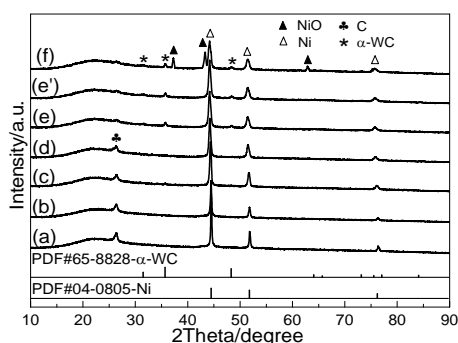


图 4 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂反应 10 h 后的 XRD 谱

Fig. 4 The XRD patterns of the $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ catalysts after POM reaction for 10 h.

- (a) $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$; (b) $9\text{NiW}_{0.01}/\text{SiO}_2$; (c) $9\text{NiW}_{0.03}/\text{SiO}_2$; (d) $9\text{NiW}_{0.05}/\text{SiO}_2$;
 (e) $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$; (e') $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$ (after POM for 50h);
 (f) $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$ (after POM for 3 h).

后有所增大, 但增大幅度随 W 含量增加而逐渐减小。W/Ni 摩尔比从 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 增至 0.10 时, 反应前后 Ni 粒径差值分别为 17.7, 5.5,

4.1, 5.5, 1.4, 1.5 nm (见表 1 所列 TEM 粒径), 说明 W 的引入对反应中催化剂上 Ni 的团聚有显著的抑制作用, 特别是 $W/\text{Ni} = 0.07, 0.10$ 时, Ni 粒径反应前后几乎没有变化。由于反应前后 Ni 粒径几无变化的 $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$ 催化剂上 POM 反应性能和稳定性远低于 $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$ (图 3), 且二者 Ni 粒径均较小, 因此, 除 Ni 粒径外, 尚存其它因素对催化剂的 POM 稳定性构成影响。

3.3.2 Ni-W 间作用

图 6 所示为 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂的 H_2 -TPR 结果, 从中可以看出催化剂的可还原性和组元间的相互作用情况。W/Ni = 0 时, 仅 $\sim 420^\circ\text{C}$ 峰出现, NiO 与载体间几无作用²², 故归属于自由 NiO 的还原(在 POM 反应条件下, Ni 易发生迁移团聚而使其粒径变大); W/Ni = 1 时, 仅 $\sim 695^\circ\text{C}$ 峰出现, 当归属于 NiWO_4 和 WO_3 的还原²³; W/Ni = 0.01–0.10 时, 出现 $\sim 420^\circ\text{C}$ 和 $\sim 600^\circ\text{C}$ 两处还原峰, 前者归属于自由 NiO, 后者则归属于 Ni-W 间有较

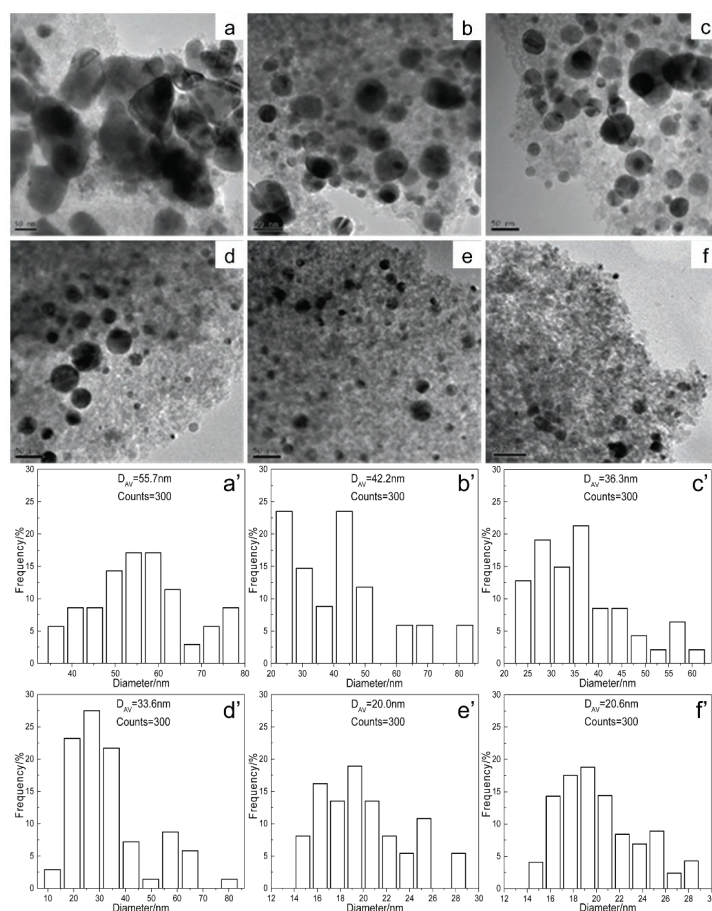
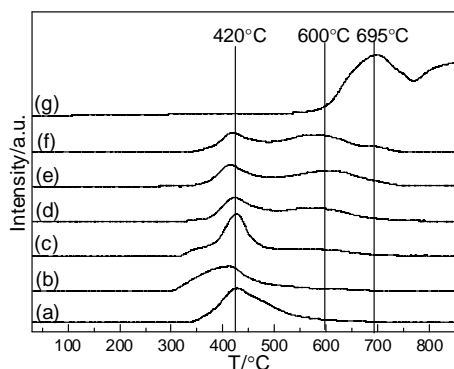


图 5 $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂反应 10 h 后的 TEM 照片及粒径大小分布

Fig. 5 TEM image and particle sizes distribution of the $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ catalysts after POM reaction for 10 h.

- (a, a') $9\text{Ni}/\text{SiO}_2$; (b, b') $9\text{NiW}_{0.01}/\text{SiO}_2$; (c, c') $9\text{NiW}_{0.03}/\text{SiO}_2$; (d, d') $9\text{NiW}_{0.05}/\text{SiO}_2$; (e, e') $9\text{NiW}_{0.07}/\text{SiO}_2$; (f, f') $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$.

** As the $9\text{NiW}_{0.10}/\text{SiO}_2$ catalyst quickly deactivated in POM, the data taken from the used in POM for 3 h.

图 6 9NiW_x/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图Fig 6 H₂-TPR profiles of the 9NiW_x/SiO₂ catalysts.

(a) 9Ni/SiO₂; (b) 9NiW_{0.01}/SiO₂; (c) 9NiW_{0.03}/SiO₂; (d) 9NiW_{0.05}/SiO₂;
(e) 9NiW_{0.07}/SiO₂; (f) 9NiW_{0.10}/SiO₂; (g) 9NiW/SiO₂.

强作用的 NiO 还原(这与表 1 中数据指出的还原后 Ni 粒径有所增大意含 Ni-SiO₂ 间缺乏较强相互作用的认识不相违背),且随着 W/Ni 的增大,~420 °C 还原峰面积逐渐减小,~600 °C 还原峰面积逐渐增加, Ni 迁移团聚会受 W 隔离和 Ni-W 间作用影响而得以抑制。

当 W 含量足够高(W/Ni > 0.05)时,位于~600 °C 处的还原峰存在明显的拖尾现象,还原峰向上外延至 700 °C 以上,意味着 700 °C 反应条件下,催化剂表面上存在少量的未还原完全的 Ni。

3.3.3 Ni 化学态

从反映催化剂上 Ni 化学态情况的 XPS 谱(图 7)看,位于 852.4–853.0 eV 和 855.6–856.2 eV 处峰,分别对应于 Ni⁰ 和 Ni²⁺,而对应 859.8–861.1 eV 的则为 Ni 2p 谱卫星峰¹⁶。我们发现, W 的引入使 9NiW_{0.07}/SiO₂, 9NiW_{0.10}/SiO₂ 上 Ni⁰ 和 Ni²⁺ 的结合能位置发生了明显的偏移,分别由 9Ni/SiO₂ 上的 852.4 eV 和 855.6 eV 上移至 9NiW_{0.07}/SiO₂ 的 852.7 eV 和 855.8 eV 及 9NiW_{0.10}/SiO₂ 的 853.0 eV 和 856.2 eV (见表 2),表明 Ni、W 间存在相互作用。已有文献指出¹⁶, W 的电负性和第一电离能(2.36, 775 kJ·mol⁻¹)大于 Ni (1.91, 737 kJ·mol⁻¹), W、Ni 共存时 Ni 电子云会向 W 偏移;且近表面层的 Ni

表 2 催化剂上 Ni 2p_{3/2} 电子结合能及表面 Ni 物种组成分析Table 2 The binding energy in Ni 2p_{3/2} for the catalysts and an analysis on their surface Ni species.

Catalysts	Binding energy/eV		[Ni ²⁺]/[Ni ⁰]
	Ni ⁰	Ni ²⁺	
9Ni/SiO ₂	852.4	855.6	0.25
9NiW _{0.07} /SiO ₂	852.7	855.8	0.39
9NiW _{0.10} /SiO ₂	853.0	856.2	0.59
9Ni/SiO ₂ used	852.4	855.7	0.30
9NiW _{0.07} /SiO ₂ used	852.6	855.7	0.65
9NiW _{0.10} /SiO ₂ used	852.7	855.8	3.01

原子组成分析结果表明, 9NiW_{0.07}/SiO₂, 9NiW_{0.10}/SiO₂ 上 Ni 的氧化态/还原态比值([Ni²⁺]/[Ni⁰])分别为 0.39, 0.59, 均大于 9Ni/SiO₂ ([Ni²⁺]/[Ni⁰] = 0.25) (表 2), 因此, W 的添加会使催化剂表面上氧化态 Ni 的浓度增大。这与前述的 H₂-TPR 结果相符, 即 W 的存在会导致催化剂表面上少部分 Ni 原子还原难度增大, POM 反应条件下尚存部分未还原完全的表面 Ni 物种。

这些未还原完全的表面 Ni 物种将有利于表面积炭的消除。我们采用元素分析(EL)技术对反应后催化剂表面积炭情况进行了分析。如表 3 所示, W/Ni 从 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 增至 0.10 时, 9NiW_x/SiO₂ 催化剂表面积炭量逐步降低(13.1%, 8.2%, 7.2%, 5.2%, 0, 0), 特别是 W/Ni = 0.05 和 0.07 催化剂, 在 POM 反应 10 h, 甚至 20 h 后, 没有检测到表面积炭。这一事实得到反应后催化剂的 XRD 测量结果(图 4)的进一步佐证, 即, 位于 26° 处归属于石墨炭的衍射峰²⁴, 随催化剂中引入的 W 含量增加, 呈现出强度递减之势, W/Ni = 0.07 时, 反应后催化剂 XRD 谱已未见石墨炭特征峰出现。

然而, Dogu 等²⁵指出 W 添加量过高不利于催化剂反应性能的提升。我们的工作表明, W/Ni 进一步增至 0.10 时, 虽有 Ni₁₇W₃ 合金相形成(图 1B), 9NiW_{0.10}/SiO₂ 和 9NiW_{0.07}/SiO₂ 上 Ni 的粒径(表 1)、Ni-W 作用(图 6)差别不大, 但 9NiW_{0.10}/SiO₂

表 3 POM 反应(10 h, 20 h)后催化剂表面积炭分析

Table 3 Carbon deposition on the catalysts through POM for 10 h, 20 h.

Catalyst	Carbon content/%	Catalyst	Carbon content/%
9Ni/SiO ₂	13.1	9NiW _{0.07} /SiO ₂	0.0
9NiW _{0.01} /SiO ₂	8.2	9NiW _{0.07} /SiO ₂ *	0.0
9NiW _{0.03} /SiO ₂	7.2	9NiW _{0.10} /SiO ₂	0.0
9NiW _{0.05} /SiO ₂	5.2		

* represents the carbon deposition measurement after POM for 20 h.

催化剂在 POM 反应中却发生快速失活(图 3)。究其原因应是, 较高含量 W 导致氧化态 Ni 物种的数量增加或表面亲氧能力增强, 而使催化剂活性组分 Ni 发生氧化失活所致, 而与催化剂表面积炭无关。如表 3 所示, 9NiW_{0.10}/SiO₂ 催化剂在反应 10 h 后未检测出明显积炭, 而反应前后的 XPS 数据(图 7 和表 2)则说明了 9NiW_{0.10}/SiO₂ 上的氧化态 Ni 浓度明显高于 9Ni/SiO₂ 和 9NiW_{0.07}/SiO₂, 特别是其反应前后相差甚大([Ni²⁺]/[Ni⁰])反应前后分别为 0.59, 3.01)。此外, 反应后的 XRD 数据(图 4f)也显示出 9NiW_{0.10}/SiO₂ 上出现了较为显著的 NiO 衍射峰, 揭示了该催化剂在反应过程中易与氧结合导致催化剂失活。Galvita 等²⁶的工作给出了类似的观点。他们发现, Fe-Ni/MgAl₂O₄ 催化剂应用于甲烷干重整反应时, 高温条件下形成的 NiFe 合金, 随反应的进行, 部分 Fe 会被氧化为 FeO_x, 继而促进催化剂表面积炭的消除, 但随 Fe/Ni 摩尔比的增加, 催化剂表面亲氧能力过强, Ni 极易被氧化成 NiO, 使催化剂失活。

因此, 适度亲氧能力的活性组分或适量的部分氧化态 Ni^{δ+}和还原态 Ni⁰的共存, 可使催化剂维

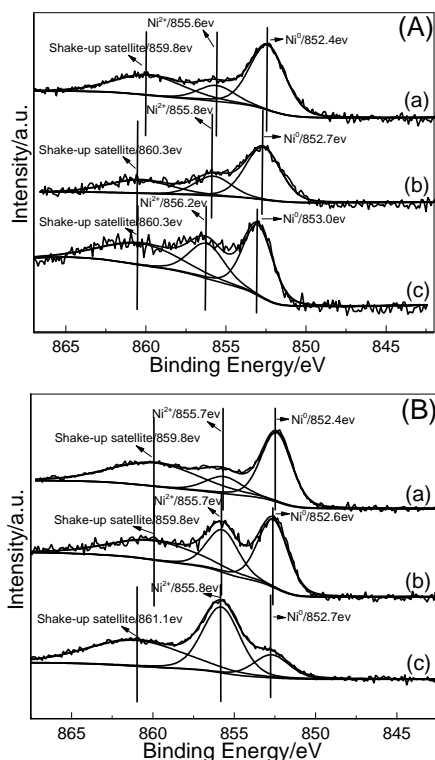


图 7 还原后(A)及反应后(B)的 9NiW_x/SiO₂ 催化剂的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS profiles of the reduced (A) and used (B) 9NiW_x/SiO₂ catalysts.

(a) 9Ni/SiO₂; (b) 9NiW_{0.07}/SiO₂; (c) 9NiW_{0.10}/SiO₂.

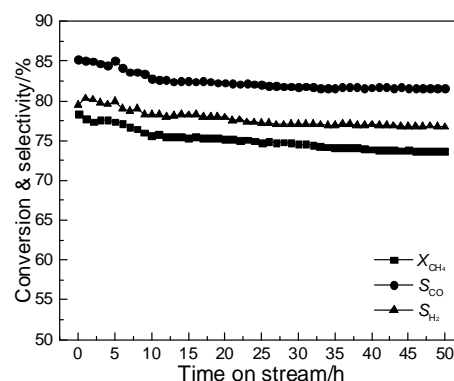


图 8 9NiW_{0.07}/SiO₂ 催化剂上 POM 反应性能随时间(50 h)的变化

Fig. 8 Catalytic performances of 9NiW_{0.07}/SiO₂ for POM as a function of time (50 h) on stream.

持较良好的催化性能, 并具有一定的消积炭作用, 从而有较良好的稳定性。本课题组早先^{14,27,28}报道的理论计算和实验研究结果与此认识相符。

3.3.4 α -WC 的作用

当 W/Ni = 0.07 时, 通过 XRD 检测反应后催化剂, 发现 31.6°、35.7°、48.4°处出现新的可归属于 α -WC 物相衍射峰(图 4)¹⁶, 说明该催化剂在 POM 反应过程中发生了 W 的碳化, 形成 α -WC。如前所述, 该催化剂反应后没有检测到实质的表面积炭, 故表面抗积炭或消积炭性应可能与 α -WC 物相形成有关。已有文献报道²⁹, WO₃-NiO 复合氧化物的还原及碳化过程涉及 CO、C 的参与, 主要的反应历程为, NiWO₄ → Ni + WO₃ → Ni + WO₂ → Ni₁₇W₃ → Ni + α -WC; 而一些文献则报道 α -WC 能提高催化剂的抗积炭能力^{16,17}, 其机制在于 α -WC 参与 CO₂ 的活化, C + CO₂ → 2CO, 可实现表面积炭消除。我们对 9NiW_{0.07}/SiO₂ 催化剂进行额外 10h 的 POM 反应考察, 发现反应后催化剂表面没有检测到任何积炭(表 3)。 α -WC 的产生对积炭的抑制或消除有明显的助益作用。

较长时间(50 h)的催化剂稳定性考察结果表明(图 8), 催化性能, 除前 10 h 内略有下降外, 后续的 40 h 内几无变化, 呈现出良好的反应稳定性。反应后催化剂 XRD 结果表明, 归属于 α -WC 的特征峰没有明显的变化(图 4), 说明催化剂中 α -WC 物相没有因 POM 进行而发生改变。

4 结论

通过考察尿素沉淀法制备的商用二氧化硅负载镍钨催化剂的 POM 反应性能及其理化性质随 W 含量的变化, 我们发现金属-载体间的相互作用

虽然很弱,但催化剂的稳定性因适量 W 的存在而得以显著改善。其原因主要为 Ni-W 间存在明显的电子相互作用。适量 W 的存在会使催化剂表面呈现少量部分氧化态 Ni^{II} 和还原态 Ni^0 共存的情况或催化剂亲氧能力适中的情形,这一情形有利于催化剂表面抗积炭或消积炭能力的增强。此外,我们发现催化剂在反应后形成的 α -WC 物相能稳定存在,且具有一定的抗积炭或消积炭能力。

References

- (1) Chai, R. J.; Zhang, Z. Q.; Chen, P. J.; Zhao, G. F.; Liu, Y.; Lu, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *253*, 123. doi: 10.1016/j.micromeso.2017.07.005
- (2) Luo, Z.; Kriz, D. A.; Miao, R.; Kuo, C. H.; Zhong, W.; Guild, C.; He, J. K.; Willis, B.; Dang, Y. L.; Suib, S. L.; et al. *Appl. Catal. A* **2018**, *554*, 54. doi: 10.1016/j.apcata.2018.01.020
- (3) Wang, F.; Li, W. Z.; Lin, J. D.; Chen, Z. Q.; Wang, Y. *Appl. Catal. B* **2018**, *231*, 292. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.03.018
- (4) Guo, S. S.; Wang, J. W.; Ding, C. M.; Duan, Q. L.; Ma, Q.; Zhang, K.; Liu, P. *Int. J. Hydrog. Energy* **2018**, *43*, 6603. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.035
- (5) Yang, M. H.; Wu, H. H.; Wu, H. Y.; Huang, C. J.; Weng, W. Z.; Chen, M. S.; Wan, H. L. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 81237. doi: 10.1039/c6ra15358e
- (6) Kim, D.; Park, G. A.; Lim, J.; Ha, K. S. *Chem. Eng. J.* **2017**, *316*, 1011. doi: 10.1016/j.cej.2017.02.014
- (7) Rodemerck, U.; Schneider, M.; Linke, D. *Catal. Commun.* **2017**, *102*, 98. doi: 10.1016/j.catcom.2017.08.031
- (8) Li, L.; He, S. C.; Song, Y. Y.; Zhao, J.; Ji, W. J.; Au, C. T. *J. Catal.* **2012**, *288*, 54. doi: 10.1016/j.jcat.2012.01.004
- (9) Wang, F. G.; Han, B. L.; Zhang, L. J.; Xu, L. L.; Yu, H.; Shi, W. D. *Appl. Catal. B* **2018**, *235*, 26. doi: 10.1016/j.apcatb.2018.04.069
- (10) Ashok, J.; Bian, Z.; Wang, Z.; Kawi, S. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 1730. doi: 10.1039/c7cy02475d
- (11) Li, Q.; Hou, Y. H.; Dong, L. Y.; Huang, M. X.; Weng, W. Z.; Xia, W. S.; Wan, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2013**, *29*, 2245. [李琪, 侯玉慧, 董玲玉, 黄铭湘, 翁维正, 夏文生, 万惠霖. 物理化学学报, **2013**, *29*, 2245.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201308201
- (12) Wu, H. J.; Pantaleo, G.; La Parola, V.; Venezia, A. M.; Collard, X.; Aprile, C.; Liotta, L. F. *Appl. Catal. B* **2014**, *156-157*, 350. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.03.018
- (13) Zhu, J. Q.; Peng, X. X.; Yao, L.; Tong, D. M.; Hu, C. W. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 529. doi: 10.1039/c1cy00333j
- (14) Wang, Y. L.; Li, Q.; Weng, W. Z.; Xia, W. S.; Wan, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2016**, *32*, 2776. [王雅莉, 李琪, 翁维正, 夏文生, 万惠霖. 物理化学学报, **2016**, *32*, 2776.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201608302
- (15) Zhao, X. Y.; Li, H. R.; Zhang, J. P.; Shi, L. Y.; Zhang, D. S. *Int. J. Hydrog. Energy* **2016**, *41*, 2447. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.111
- (16) Zhang, S. H.; Shi, C.; Chen, B. B.; Zhang, Y. L.; Qiu, J. S. *Catal. Commun.* **2015**, *69*, 123. doi: 10.1016/j.catcom.2015.06.003
- (17) Claridge, J. B.; York, A. P. E.; Brungs, A. J.; Marquez-Alvarez, C.; Sloan, J.; Tsang, S. C.; Green, M. L. H. *J. Catal.* **1998**, *180*, 85. doi: 10.1006/jcat.1998.2260
- (18) Li, J. F.; Xiao, B.; Yan, R.; Yi, R. J. *Chem. Eng.* **2007**, *35*, 53. [李建芬, 肖波, 晏蓉, 易仁金. 化学工程 **2007**, *35*, 53.]
- (19) Jiang, J. T.; Wei, X. J.; Xu, C. Y.; Zhou, Z. X.; Zhen, L. J. *Magn. Magn. Mater.* **2013**, *334*, 111. doi: 10.1016/j.jmmm.2012.12.036
- (20) Ding, C. M.; Wang, J. W.; Ai, G. G.; Liu, S. B.; Liu, P.; Zhang, K.; Han, Y. L.; Ma, X. S. *Fuel* **2016**, *175*, 1. doi: 10.1016/j.fuel.2016.02.024
- (21) He, S. F.; Zheng, X. M.; Mo, L. Y.; Yu, W. J.; Wang, H.; Luo, Y. M. *MRS Bull.* **2014**, *49*, 108. doi: 10.1016/j.materresbull.2013.08.051
- (22) Xia, W. S.; Hou, Y. H.; Chang, G.; Weng, W. Z.; Han, G. B.; Wan, H. L. *Int. J. Hydrog. Energy* **2012**, *37*, 8343. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.141
- (23) Solsona, B.; López Nieto, J. M.; Concepción, P.; Dejoz, A.; Ivars, F.; Vázquez, M. I. *J. Catal.* **2011**, *280*, 28. doi: 10.1016/j.jcat.2011.02.010
- (24) Venugopal, A.; Naveen Kumar, S.; Ashok, J.; Hari Prasad, D.; Durga Kumari, V.; Prasad, K. B. S.; Subrahmanyam, M. *Int. J. Hydrog. Energy* **2007**, *32*, 1782. doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.01.007
- (25) Arbag, H.; Yasyerli, S.; Yasyerli, N.; Dogu, T.; Dogu, G. *Top. Catal.* **2013**, *56*, 1695. doi: 10.1007/s11244-013-0105-3
- (26) Theofanidis, S. A.; Galvita, V. V.; Poelman, H.; Marin, G. B. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3028. doi: 10.1021/acscatal.5b00357
- (27) Xia, W. S.; Chang, G.; Hou, Y. H.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1567. [夏文生, 常刚, 侯玉慧, 翁维正, 万惠霖. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1567.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110627
- (28) Xia, W. S.; Chen, R. F.; Wang, Y. L.; Li, Q.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Xiamen Univ. J. Nat. Sci. Ed.* **2015**, *54*, 17. [夏文生, 陈蓉芳, 王雅莉, 李琪, 翁维正, 万惠霖. 厦门大学学报(自然科学版), **2015**, *54*, 17.] doi: 10.6043/j.issn.0438-0479.2015.05.17
- (29) Mohammadzadeh Valendar, H.; Yu, D. W.; Barati, M.; Rezaie, H. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *128*, 553. doi: 10.1007/s10973-016-5883-y