

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520081151702

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

硅、铝气凝胶的制备以及其作为催化剂载体
在 POM 反应中的应用

Preparation of Silica and Alumina Aerogel and Its
Application in the POM reaction as catalyst support

黄 铭 湘

指导教师姓名: 韩 国 彬 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 8 月

论文答辩时间: 2011 年 8 月

学位授予日期:

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 8 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人提交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

声明人：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	i
第一章 前言	1
1.1 气凝胶	1
1.1.1 气凝胶的制备.....	2
1.1.2 气凝胶的性质.....	4
1.1.3 气凝胶在催化中的应用.....	6
1.2 甲烷部分氧化制合成气	7
1.2.1 甲烷重整制合成气概述.....	7
1.2.2 甲烷部分氧化反应催化剂.....	9
1.2.3 甲烷部分氧化反应载体.....	10
1.3 本论文的目的和意义	10
第二章 理论部分	12
2.1 溶胶凝胶过程	12
2.1.1 硅基前躯体的溶胶凝胶过程.....	13
2.1.2 铝基前躯体的溶胶凝胶过程.....	15
2.1.3 凝胶骨架的调控、溶剂交换和表面改性.....	17
2.2 甲烷部分氧化反应机理及热力学分析	19
2.2.1 甲烷部分氧化机理.....	19
2.2.2 甲烷部分氧化反应的热力学分析.....	20
2.3 实验目的	21
第三章 实验部分	22
3.1 主要试剂	22
3.2 主要仪器	23
3.3 实验方法	23
3.3.1 气凝胶的制备.....	23
3.3.2 气凝胶催化剂的制备.....	23
3.3.3 催化剂性能评价.....	24
3.3.4 N ₂ 物理吸脱附实验.....	25

3.3.5 FT-IR 谱图测定.....	27
3.3.6 XRD 测定.....	27
3.3.7 扫描电子显微镜测定.....	28
第四章 不同方法制备的硅气凝胶的性能比较及催化活性.....	29
4.1 N ₂ 物理吸附-脱附实验.....	29
4.2 FT-IR 测定.....	30
4.3 SEM 表征.....	31
4.4 XRD 测定结果.....	32
4.5 催化剂的 POM 催化活性评价.....	32
4.6 反应后的催化剂表征.....	33
4.7 小结.....	34
第五章 不同方法制备的铝气凝胶的性能比较及催化活性.....	36
5.1 N ₂ 物理吸附-脱附实验.....	36
5.2 FT-IR 测定.....	37
5.3 SEM 表征.....	38
5.4 XRD 测定结果.....	39
5.5 催化剂的 POM 催化活性评价.....	39
5.6 反应后的催化剂表征.....	40
5.7 小结.....	41
第六章 二氧化硅气凝胶纳米球的制备以及性能表征.....	43
6.1 纳米硅气凝胶的制备.....	43
6.2 pH 值的影响.....	44
6.3 水解老化时间的影响.....	45
6.4 水解老化温度的影响.....	46
6.5 N ₂ 物理吸附-脱附实验.....	47
6.6 FT-IR 测定.....	48
6.7 纳米球负载 Ni 在 POM 中的催化活性.....	49
6.8 XRD 测定结果.....	50
6.9 反应后的孔径分布.....	50

6.10 小结.....	52
第七章 不同气凝胶载体的比较.....	53
7.1 比表面积以及孔径分布的比较.....	54
7.2 FT-IR 图谱的比较.....	54
7.3 催化活性的比较.....	54
7.4 反应前后催化剂的比较.....	55
7.5 小结.....	56
第八章 总结.....	57
参考文献.....	58
攻读硕士期间发表论文.....	66
致谢.....	67

Contents

Abstract..... III

Chapter 1 Introduction..... 1

1.1 Aerogel..... 1

 1.1.1 Preparation of aerogel..... 2

 1.1.2 Properties of aerogel..... 4

 1.1.3 Application of aerogel in catalysis..... 6

1.2 Partial Oxidation of Methane to syngas..... 7

 1.2.1 Introduction of POM..... 7

 1.2.2 Catalyst of POM..... 9

 1.2.2 Carrier of POM..... 10

1.3 The Significance of this Article..... 10

Chapter 2 Theory..... 12

2.1 Sol-Gel process..... 12

 2.1.1 sol-gel process of silica..... 13

 2.1.2 sol-gel process of alumina..... 15

 2.1.3 solvent exchange and surface modification of gel..... 17

2.2 Mechaniam and Thermomechanical Analysis of POM..... 19

 2.2.1 Mechanism of POM 19

 2.2.2 Thermomechanical analysis of POM..... 20

2.5 Experiment Purpose..... 21

Chapter 3 Experiment..... 22

3.1 Materials..... 22

3.2 Instruments..... 23

3.3 Methods of Experiment..... 23

 3.3.1 Preparation of aerogel..... 23

 3.3.2 Preparation of aerogel catalyst..... 23

 3.3.3 Performance evaluation of catalyst..... 24

 3.3.4 N₂ physical Absorbtion and Desorption experiment..... 24

 3.3.5 FT-IR spectrum..... 27

 3.3.6 XRD determination..... 27

 3.3.7 SEM determination..... 27

Chapter 4 Properties and Performance of silica aerogel deprived

from Supercritical Drying an Ambient pressure Drying.....	29
4.1 N ₂ physical Absorbtion and Desorption experiment.....	29
4.2 FT-IR spectrum.....	30
4.3 SEM characterization of aerogel.....	31
4.4 XRD patterns of aerogel.....	32
4.5 POM performance of the catalyst.....	32
4.6 Characterization of the catalyst afer POM reaction.....	33
4.7 Conclusions.....	34
Chapter 5 Properties and Performance of alumina aerogel deprived	
from Supercritical Drying an Ambient pressure Drying.....	36
5.1 N ₂ physical Absorbtion and Desorption experiment.....	36
5.2 FT-IR spectrum.....	37
5.3 SEM characterization of aerogel.....	38
5.4 XRD patterns of aerogel.....	39
5.5 POM performance of the catalyst.....	39
5.6 Characterization of the catalyst afer POM reaction.....	40
5.7 Conclusions.....	41
Chapter 6 Preparation and Characterization of silica aerogel	
nanosphere.....	43
6.1 Preparation of silica aerogel nanosphere.....	43
6.2 Influence of pH value.....	44
6.3 Influence of time for hydrolysis and aging.....	45
6.4 Influence of temperiture for hydrolysis and aging.....	46
6.5 N ₂ physical Absorbtion and Desorption experiment.....	47
6.6 FT-IR spectrum.....	48
6.7 POM performance of nanosphere impregnant with Ni.....	49
6.8 XRD patterns of nanosphere.....	50
6.9 Pore structure of catalyst after POM reaction.....	51
6.10 conclunions.....	52
Chapter 7 Comparation of different kinds of materials.....	53
7.1 Comparation of BET specific surface area and pore ditrubution	53
7.2 Comparation of FT-IR spectrum.....	53
7.3 Comparation of the POM performance.....	53

7.4 Comparison of the phase and structure of the catalyst before and after POM reaction.....	55
7.5 conclusions.....	56
Chapter 8 Conclusions.....	57
References	58
Acknowledgements	67

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

气凝胶是一种由无机盐或金属醇盐出发，经溶胶-凝胶过程和超临界干燥等步骤得到的具有疏松、多孔的金属或金属、非金属氧化物，拥有高通透性的圆筒形多分枝纳米多孔三维网络结构的纳米材料，密度可低至 $0.003\sim 0.500\text{ g/cm}^3$ ；孔隙率高达 $80\sim 99.8\%$ ；比表面高达 $500\sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ ，具有易掺杂特性和良好的化学稳定性，是一种理想的催化载体。

甲烷部分氧化(POM)制合成气的反应条件温和， $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})\approx 2$ 可以直接作为费托合成的原料合成多种化合物，而且甲烷部分氧化反应在高空速的条件下也能得到较高的转化率和良好的选择性，因此具有很高的研究价值以及广阔的应用前景。而镍基催化剂由于其低廉的成本和良好的催化性能也成为研究的热点。

本文分别使用超临界干燥(SCD)和常压干燥(APD)的方法制备了二氧化硅气凝胶和氧化铝气凝胶，使用等体积浸渍法制备了负载镍的气凝胶催化剂，并比较不同的气凝胶载体负载镍催化剂在 POM 反应中的反应活性。通过 N_2 低温物理吸附脱附实验、红外光谱(FT-IR)、X 射线衍射实验(XRD)和扫描电子显微镜等表征方法对气凝胶，以及气凝胶催化剂进行表征。论文的研究主要分为三个部分：

第一部分是分别使用超临界干燥和溶剂交换表面改性后常压干燥的方法制备二氧化硅气凝胶，对其性质以及负载 $4\% \text{ wtNi}$ 催化甲烷部分氧化制合成气反应的催化活性进行比较。使用超临界干燥和常压干燥制备的二氧化硅气凝胶比表面分别达到 $1016\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $846\text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 14.5 nm 、 11.5 nm 处。SCD 法制备的硅气凝胶的孔径分布范围和较大孔的数量均较 APD 法制备的要宽和多。气凝胶的孔结构以及镍的分散性对气凝胶催化剂的催化活性有重要的关系，这可能是由于大孔径有利于催化剂的分散。反应时气凝胶孔洞收缩导致镍颗粒距离缩短烧结，镍颗粒分散越好越不容易烧结。而且孔径越大越有利于传质、气体与催化剂的活性位点接触较为充分。因而使用超临界干燥制备的二氧化硅气凝胶具有较好的稳定性。

第二部分是分别使用超临界干燥和溶剂交换表面改性后常压干燥的方法制备了氧化铝气凝胶，对其性质以及负载 $4\% \text{ wtNi}$ 催化甲烷部分氧化制合成气反应

的催化活性进行比较。使用超临界干燥和常压干燥制备的氧化铝气凝胶比表面分别达到 $648 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $382 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径主要分布在 15.9 nm 、 1.7 nm 处。使用常压干燥时凝胶表面的-OH基团虽然受到-Si(CH₃)₃基团的保护但是由于 Al-O-Al 键的强度不如 Si-O-Si，使骨架在干燥时受到更严重的破坏。同样氧化铝气凝胶的孔径越大，镍在其中的分散度越好，进而影响了镍物种在催化剂中的存在形式。高分散的 Ni 有利于形成高分散的镍铝尖晶石，从而使催化剂的稳定性和活性得到提升。因而氧化铝气凝胶作为载体制得的催化剂相比二氧化硅气凝胶有着更优越的催化活性。

第三部分是二氧化硅气凝胶纳米球的制备以及其与块状二氧化硅气凝胶性质以及催化性能的比较。制备气凝胶纳米球的最适 pH 值为 12，在 pH=12 的条件下水解老化 1.5 h 即可得到二氧化硅气凝胶纳米球。气凝胶纳米球的形貌可通过水解老化的温度进行调控，纳米球的粒径随着温度的升高而增大，而且由球形颗粒向棒状颗粒变化。制得的气凝胶纳米球的比表面积在 $627\text{-}1162 \text{ m}^2/\text{g}$ 之间，孔径的大小随着水解老化温度的降低有增大的趋势，在室温条件下制得的纳米球平均孔径为 3.08 nm 。气凝胶纳米球作为载体浸渍负载 4% wtNi 催化剂催化甲烷部分氧化反应时，由于 Ni 与载体的相互作用力较强，而且在反应过程中大孔洞未受到破坏而使催化活性较块状二氧化硅气凝胶得到大幅的提升，并且活性与块状氧化铝气凝胶作为载体的气凝胶相近。

关键词：硅气凝胶；铝气凝胶；POM

Abstract

Aerogel, which is derived from inorganic salt or metal alkoxide through sol-gel process and supercritical drying, is some kinds of metal or metallic, nonmetal oxide material possessed highly porous three dimensional network structures. It has a low density of $0.003\sim 0.500\text{g/cm}^3$, high porosity of $80\sim 99.8\%$, Its specific surface area can reach up to $500\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$, and It is very stable and can easily doped with other materials. So it is a great material as a catalyst.

Partial oxidation of methane (POM) to syngas is way to convert methane into syngas in a mild reaction conditions compared with other traditional methods. And the $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$ of its product is nearly 2. It's just a proper ratio for the Fischer-Tropsch synthesis, and can be converted into other useful compounds. So POM has a high research value and broad application prospect. The study of Ni-based catalysts is also a hot topic because of the low price and high performance of nickel.

In this article, silica aerogel and alumina aerogel are prepared by supercritical drying (SCD) and ambient pressure drying (APD). The aerogels are also impregnated with nickel as catalyst carriers with nickel nitrate and the performance of the catalyst in the partial oxidation of methane (POM) reaction is also studied. Then the BET surface area and the pore structure is determined by the N_2 physical adsorption-desorption, the surface functional group is studied by FT-IR spectrum and the phase composition and microstructure of the aerogels were observed by XRD and SEM. There are three sections in this article:

Firstly, the silica aerogels are prepared by supercritical drying (SCD) and ambient pressure drying (APD) after solvent exchanging with hexane and surface modification with Hexamethyldisilane. The aerogels, acting as catalyst carrier and impregnated with nickel using nickel nitrate. Then the properties and the performance of the catalysts in the partial oxidation of methane (POM) reaction are studied. The result shows that the specific surface area of silica aerogels derived from SCD and APD is up to $1016\text{m}^2/\text{g}$ and $846\text{m}^2/\text{g}$, and the pore size is mainly distributed at 14.5nm and 11.5nm respectively. And the range of the distribution of the pores in the aerogel prepared by SCD is wider than that prepared by APD. And the aerogels derived by SCD also have more big pores. The performance of the catalyst is largely determined by the pore structure. Larger the pore is, more highly dispersed and

harder the Ni is sintered. Besides, the big pore is benefit for the mass and thermal transfer, so the gas can contact with the active site better. And the aerogel deprived from SCD is more stable in the POM reaction.

Secondly, the alumina aerogels are also prepared by supercritical drying (SCD) and ambient pressure drying (APD) after solvent exchanging with hexane and surface modification with Trimethylmethoxysilane. The aerogels, acting as catalyst carrier and are impregnated with nickel using nickel nitrate. Then the properties and the performance of the catalysts in the partial oxidation of methane (POM) reaction is studied. The result shows that the specific surface area of silica aerogels deprived from SCD and APD is up to $648\text{m}^2/\text{g}$ and $382\text{m}^2/\text{g}$, and the pore size is mainly distributed at 15.9nm and 1.7nm respectively. Though the $-\text{OH}$ is well protected by $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, the Al-O-Al is not as strong as the Si, and the pore is badly destroyed by the surface tension. Highly dispersed nickel aluminates tend to formed in the larger pores causing better POM reaction performance and stability. So the performance of the alumina aerogel catalyst is better than silica aerogel catalyst.

At last, silica aerogel nanosphere is prepared using APD method, and the properties and the performance of POM reaction of the nanosphere are studied with the monolith silica aerogel as comparison. The impact of pH value, temperature and time for the hydrolysis and aging on the properties of the nanosphere is researched. The BET specific surface area of the nanosphere is range from $627\text{-}1162\text{m}^2/\text{g}$, and higher the hydrolysis temperature, larger size and smaller pore size the nanosphere has, and more likely to form a rod like nanosphere. The average pore size of the nanosphere prepared in room temperature is about 3.08nm . The performance of the POM reaction of the nanosphere impregnated with 4%wt Ni is largely improved, because of the more stable pore structure and stronger interaction between the Ni and nanosphere. And the performance is almost the same as the alumina aerogel catalyst.

Keywords: silica aerogel; alumina aerogel; POM

第一章 前言

1.1 气凝胶

气凝胶^[1-5](aerogel)是一种由无机盐或金属醇盐出发,经溶胶-凝胶(sol-gel)过程和超临界干燥等步骤得到的具有疏松、多孔的金属或金属、非金属氧化物,气凝胶拥有高通透性的圆筒形多分枝纳米多孔三维网络结构,密度可低至 $0.003\sim 0.500\text{ g/cm}^3$;孔洞率高达 $80\sim 99.8\%$;比表面高达 $500\sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ 。气凝胶的组分多变、易掺杂,一切可以制成凝胶的材料均可制备成气凝胶,其独特的纳米结构使其在性质上较宏观材料有明显提高^[6-7]。通过将不同的材料制备成具有气凝胶的特殊骨架结构材料或者将一种组分高度分散在另一组分的气凝胶骨架中以得到极大的比表面积,就可以得到相应性能更加优越的材料,因此气凝胶受到了各个领域的研究人员的重视。

气凝胶是于1931年由Samuel Stephens Kistler^[8]发明的。他以硅酸钠作为硅源,通过其水解制成 SiO_2 湿凝胶,并利用超临界干燥技术(Supercritical Drying, SCD)在超临界条件下,抽取掉凝胶孔中的液态分散相,将 SiO_2 湿凝胶的骨架完整的保存下来,得到了硅气凝胶。而后Kistler成功制备出了多种其他成分的气凝胶,并预言气凝胶将在催化、隔热、玻璃及陶瓷领域得到应用。

1968年,Nicolaoan^[9]等人利用正硅酸四甲酯(tetramethyorthosilicate, TMOS)作为硅源,制备了氧化硅气凝胶,避免了凝胶的洗涤过程,缩短了其制备周期,并对气凝胶进行了表征,使得气凝胶材料的制备与应用得到了发展。1977年Moutel^[10]更为详尽地讨论了制备气凝胶的影响因素,并对200多个样品进行了热稳定性的研究。1983年Blanchard^[11]等首次制备了二元复合氧化物气凝胶。1985年Tewari^[12]采用 CO_2 作为超临界介质降低了操作温度、提高了超临界干燥的安全性,使得超临界干燥技术得以向实用化阶段迈进。1995年smith^[13]等人使用三甲基氯硅烷(TMCS)对氧化硅湿凝胶进行改性实现了硅气凝胶的常压干燥,使气凝胶的工业化成为可能。

近年来,人们对气凝胶的研究主要集中在以下三个方面:影响气凝胶的合成条件(如溶剂、催化剂种类、前驱体种类、干燥条件);气凝胶的物理化学性

质（力学性能、疏水性、吸附、热力学等）；新型气凝胶的制备以及新的应用。

1.1.1 气凝胶的制备

气凝胶的制备一般包括三个步骤：首先是前躯体的水解制备溶胶，然后经过溶胶-凝胶过程得到湿凝胶，最后将得到的湿凝胶进行干燥最终得到气凝胶。传统上气凝胶指的是使用超临界干燥的方法，将凝胶的骨架完整的保存下来的干燥产品。但是现在也有其他干燥方法被应用到气凝胶的制备中，比如冷冻干燥和常压干燥。对于气凝胶的定义也没那么严格，一般要求具有高的孔隙率（比如>90%）或者高的比表面，但这些定义本身也都比较模糊，没有一个明确的规定。

(1) 超临界干燥^[14-16]

超临界干燥是最基础的制备气凝胶的干燥技术，在湿凝胶的普通干燥过程中，由于溶剂表面张力的作用，使得湿凝胶的空洞中受到巨大的毛细管压力，从而使凝胶的大部分孔洞遭到破坏。但是使用超临界干燥的方法，溶剂处于超临界状态，溶剂的表面张力为零，气液的弧形界面消失，在干燥时溶剂的蒸发不会使凝胶骨架受到破坏从而使凝胶的骨架完整保存下来。常见溶剂的临界条件如表 1.1 所示：

表 1.1 常见溶剂的临界条件

Solvent	Tc/°C	Pc/MP
H ₂ O	374.1	22.04
CO ₂	31.0	7.37
CH ₃ COCH ₃	235.0	4.66
CH ₃ OH	239.4	8.09
CH ₃ CH ₂ OH	243.0	6.3

如表 1.1 所示，超临界干燥时温度压力都要达到干燥介质的临界条件，因而使用有机溶剂作为干燥介质时，操作温度一般都比较高，称为高温超临界干燥。使用高温超临界干燥时由于多数溶剂有毒易燃，操作安全性低，而且不利于一些热稳定性较差的气凝胶的制备。而要达到以二氧化碳作为超临界干燥的介质相较于其他溶剂可以大大的降低操作温度，在室温下就可进行操作。所以通常将使用临界二氧化碳作为干燥介质的方法称为低温超临界干燥。并且二氧化碳是非可燃性气体，对人体也无害，从而使超临界干燥的安全性大大提高。二氧化碳作为介

质的操作图见图 1.1。样品置于超临界干燥釜中，将湿凝胶中的溶剂（如乙醇）用液态 CO_2 置换后进行加热加压至 CO_2 的临界状态后让处于超临界状态的 CO_2 慢慢溢出，釜中的压力也慢慢降下来。

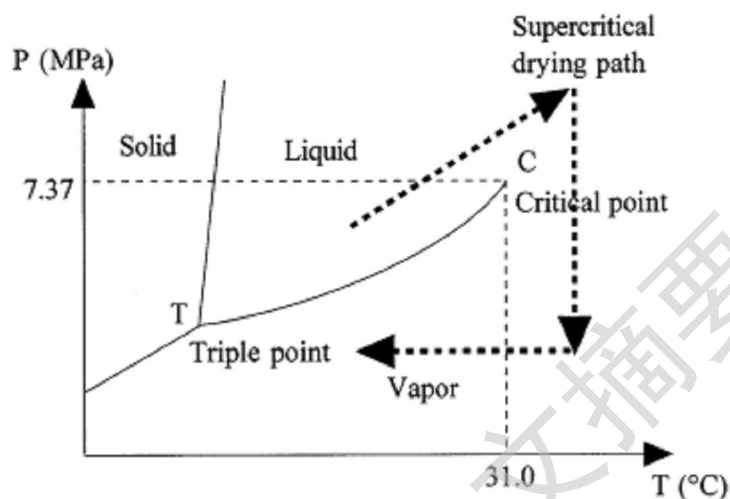


图 1.1 CO_2 超临界干燥操作图

(2) 冷冻干燥^[17-19]

冷冻干燥一般指的是将要干燥的样品进行冷冻之后，将固态的溶剂通过升华除去，由于通过这种方法气体升华时不存在普通干燥时的表面张力，从而使湿凝胶的骨架得以较完整的保存下来。但是通常使用冷冻干燥得到的样品我们通常称之为冻凝胶（cryogel）。冻凝胶的比表面积一般较气凝胶稍小，因为在冷冻干燥的时候凝胶骨架虽然不会被溶剂蒸发产生的表面张力所破坏，但是在冷冻过程中由于溶剂晶核的产生和生长会从一定程度上破坏凝胶的骨架，所以冷冻干燥得到的产品一般具有较大的孔洞结构。为了避免这种破坏作用一般可以通过瞬间冷冻或者使用膨胀系数小，升华压力大的溶剂。

(3) 常压干燥^[11,20,21]

由于超临界干燥和冷冻干燥都需要复杂的设备来实现，生产难度大、成本高，不利于气凝胶的工业化生产。通过对湿凝胶的孔洞结构进行调节、增强凝胶的骨架强度；对湿凝胶表面的基团进行改性或者钝化；使用表面张力小的溶剂等方法，减少溶剂的表面张力对凝胶骨架的作用，在常压干燥中尽量减少溶剂的表面张力对凝胶骨架的破坏，从而得到骨架保存较为完整的气凝胶产品，实现气凝胶的常压干燥，这样就能大大降低制备气凝胶的成本，使气凝胶的工业生产以及广泛应用成为可能。

1.1.2 气凝胶的性质

由于气凝胶具有独特的孔洞结构，因而具有极低的密度，极高的孔隙率，极高的比表面积等独特的宏观性质。而且这些独特的结构在不同成分的气凝胶中都能产生相应的性质，使其在很多方面都显示出独特的性质。

(1) 气凝胶的孔结构

根据国际纯粹应用化学协会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 的定义小于 2 nm 的孔洞成为微孔，孔径在 2~50 nm 间的孔洞成为介孔或者中孔，而孔径大于 50 nm 的孔洞成为大孔。通过对制备条件的控制，气凝胶的孔径在 1~100 nm 间可调。但是相对于微孔与大孔，气凝胶的孔洞大多分布在介孔区^[2]。

气凝胶的孔洞间是相互连通的，气体或液体可以从一个孔流向另一个孔，在整个材料中扩散。因此气凝胶可以成为气相催化剂、微过滤膜、吸附剂和化学气相渗滤很有效的材料。图 1.2 分别为二氧化硅气凝胶和氧化铝气凝胶的骨架结构的示意图，可见二氧化硅气凝胶骨架由粒径为 3-4 nm 的球形粒子堆积而成的，它们彼此连接形成链状。而氧化铝气凝胶容易形成八配位的寡聚体，进而形成层状颗粒堆积而成的骨架结构。

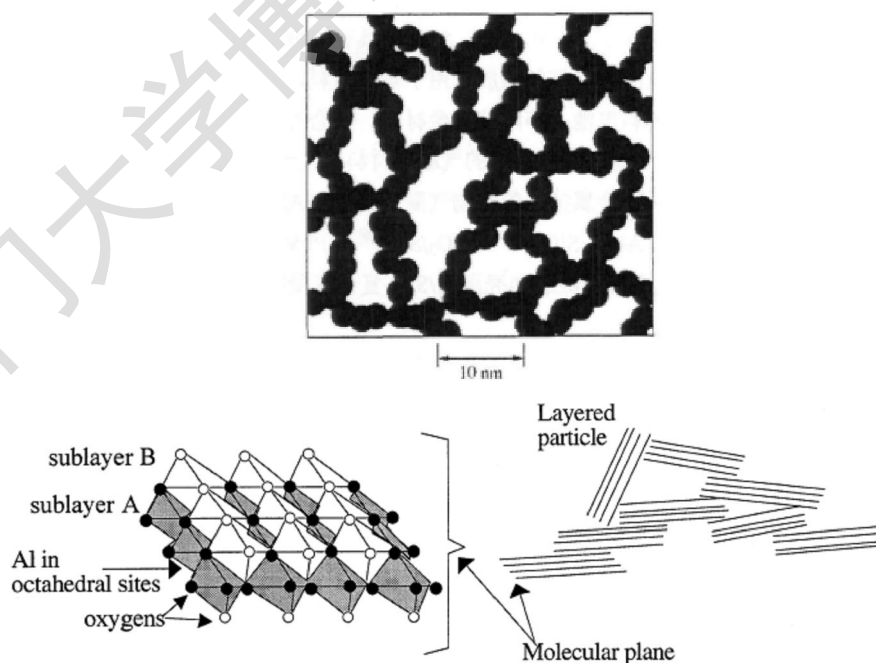


图 1.2 二氧化硅 (上图) 和氧化铝 (下图) 气凝胶的骨架结构示意图^[22,23]

(2) 气凝胶的机械弹性特性

气凝胶的杨氏模量 Y 与其宏观密度 ρ 之间的关系可用标度定律来描述^[24]:

$$Y \propto \rho^\beta \quad \beta=3.2\sim 3.8$$

其中标度参量 β 与制备条件密切相关。

杨氏弹性模量可视为衡量材料产生弹性形变难易程度的指标,其值越大,材料发生一定弹性形变的应力也越大,即材料刚度越大,在一定应力作用下,发生弹性形变越小。

气凝胶的杨氏模量为 $N \cdot m^{-2}$ 数量级,与相应非孔性玻璃态材料相比, SiO_2 气凝胶的强度很低,脆性更大,杨氏模量比相应非孔性玻璃态材料低 4 个数量级。因此提高气凝胶的机械性能也是重要的研究课题之一,不同温度下二氧化硅的杨氏模量如表 1.2 所示:

表 1.2 不同温度下二氧化硅气凝胶的杨氏模量^[25]

Temperature/ $^{\circ}C$	25	200	400	600	800
Youngs modulus / $10^6 N \cdot m^{-2}$	7.4	4.4	6.2	4.6	3.34

(3) 气凝胶热学特性^[26-28]

气凝胶的热传导由气态传导、固态传导和热辐射传导组成。由于气凝胶具有纳米多孔结构,因此常压下气态热导率 λ_g 很小,对于抽真空的气凝胶,热传导由固态传导和热辐射传导决定。同玻璃态材料相比,气凝胶由于密度低限制了稀疏骨架中链的局部激发的传播,使得固态热导率 K_s 仅为非多孔玻璃态材料热导率的 1/500 左右。一般认为,密度在 $70\sim 30 kg \cdot m^{-3}$ 的 SiO_2 气凝胶的固态热导率 $\lambda_s \propto \rho^\alpha$, 其中 $\alpha = 1.5$ 。而热辐射热导率 $\lambda_r \propto T^3/E$, 其中 T 为绝对温度, E 为湮灭系数,与密度 ρ 有关。气凝胶的热辐射为发生在 $3\sim 5 \mu m$ 区域内的红外热辐射,其 λ_r 随着温度升高而迅速增加,它使气凝胶的总热导率增大。如果在 SiO_2 气凝胶材料掺入遮光剂(如碳黑、 TiO_2 等),则由红外热辐射引起的热传导作用将大大减小。

二氧化硅和氧化铝气凝胶在不同温度下的导热系数如图 1.3 所示:二氧化硅气凝胶的导热系数在 $200^{\circ}C$ 是为 $0.015 W/m \cdot K$, 而氧化铝气凝胶的导热系数为 $0.024 W/m \cdot K$, 而在 $200^{\circ}C\sim 800^{\circ}C$ 时氧化铝气凝胶的导热系数都高于二氧化硅气凝胶,而当温度达到 $1000^{\circ}C$ 时二氧化硅气凝胶的导热系数与氧化铝气凝胶一致,

这是二氧化硅气凝胶骨架烧结，密度变大导致的。

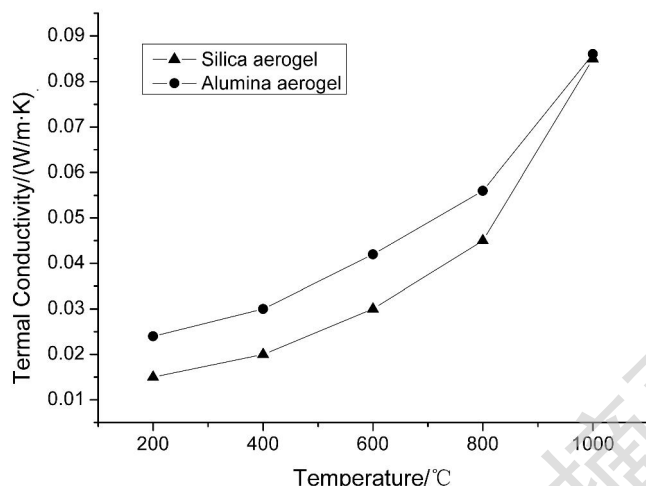


图 1.3 二氧化硅与氧化铝气凝胶在不同温度下的导热系数

从图 1.3 中还可以看到，气凝胶的热稳定性对于气凝胶在高温条件下的性质有重大的影响。对于二氧化硅气凝胶而言，当温度达到 800~1000 °C 时骨架开始烧结破坏，直到 1000°C 时气凝胶的骨架受到极大的破坏。而对于氧化铝气凝胶，随着温度的上升，氧化铝骨架会经历一系列的相变，如图 1.4 所示：

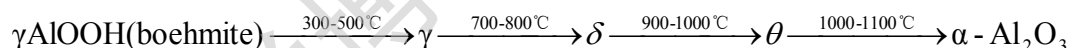


图 1.4 氧化铝的相变温度

当温度超过 1000 °C 时氧化铝气凝胶会相变为六方密堆积的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，从而使骨架坍塌。

1.1.3 气凝胶在催化中的应用

气凝胶具有高比表面、高孔隙率、开放的孔洞且孔径可调。Kistler 早在上世纪 30 年代就指出气凝胶因其高的孔隙率和比表面积以及开放的骨架结构在催化剂和催化剂载体方面具有潜在的应用价值。使用气凝胶作为催化剂的载体或者将催化剂制备成气凝胶时，其催化活性较于普通的载体或者催化剂都有较大的提高^[29]。以下主要是对近年来气凝胶作为催化剂在甲烷的重整反应中的应用进行总结。

Jin-Hong Kim^[30]等人使用超临界干燥的方法制备了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 气凝胶，并通过

调整 Ni 的负载量达到了调控 Ni 颗粒的大小, 并考察了 Ni 颗粒的大小对二氧化碳甲烷重整反应中积碳的影响。结果表明, 反应的催化活性随着 Ni 负载量的增加而增加。Ni 的烧结以及积碳是造成催化剂失活的原因。

Zheng Xu^[31]等人使用溶胶凝胶方法和超临界干燥的方法制备了 NiO-La₂O₃-Al₂O₃ 气凝胶, 并考察了该催化剂在二氧化碳甲烷重整反应中的催化活性, 结果表明, 催化剂在保持非常高的催化活性的同时具有很小的积碳作用。气凝胶催化剂相对于普通的催化剂更容易在较低温度条件下形成镍铝尖晶石, 而且吸附二氧化碳的能力更强。

Zhi gang Hao^[32-36]等人使用溶胶凝胶法制得 Ni/Al₂O₃ 气凝胶催化剂, 并在石英微型流化床反应器中测定了其二氧化碳甲烷重整反应的催化活性, 结果表明在流化床反应器中相对于固定床反应器具有传热传质较好, 活性高, 不易积碳的优点。同时他们还在流化床反应器上使用轴向的磁场, 改善了催化剂的流化以及气固界面的接触效率, 从而提高了催化剂的催化活性, 结果表明反应气体与固体催化剂的效率影响着催化剂上的积碳, 高的接触效率较不容易积碳。同时使用 Co-Ni 双金属进行负载制得的催化剂其催化活性也有一定的提高。而 Co 与 Ni 的比例对催化剂的活性也有较大影响, 合金催化剂较纯钴、纯镍的催化剂活性好、不易积碳, 而且与载体的作用力较强。金属比例为 1:1 时可获得最好的催化活性。

Jeong Gil Seo^[37-40]等人制备了 Ni/Al₂O₃ 干凝胶, 并比较了使用浸渍法制备的商业氧化铝催化剂在水蒸气甲烷重整反应中的催化活性, 实验结果表明, 催化剂表面的羟基以及镍铝尖晶石有利于 Ni 在催化剂中的分布, 因此所制得的催化剂较商业催化剂有较好的活性以及稳定性。同时不同的 Ni 负载量的催化剂催化活性不同, 当 Ni 的负载量达到 30% 时催化活性最好。他们还制备了 Ni/Al₂O₃ 气凝胶催化剂, 考察了 Ni 与 Al 的原子比对催化活性的影响, 结果表面 Ni 原子占 35% 时 Ni 在催化剂中的平均粒径最小、催化剂具有最高比表面积, 孔洞最大因而具有最好的催化活性。在 Ni-Al₂O₃ 催化剂中添加不同金属时, Ni-La-Al₂O₃ 催化剂具有最好的活性: Ni 的分散性好, 而且 La 的加入改善了催化反应的传热与传质。

1.2 甲烷重整制合成气

1.2.1 甲烷重整制合成气概述

甲烷 (methane) 是天然气的主要成分, 将甲烷有效地升级转化为其他产品长久以来一直是科学界的挑战。虽然地球上甲烷的储量很大, 但是主要都分布在

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库