

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201308201

www.whxb.pku.edu.cn

SiO₂气凝胶负载的Ni催化剂在甲烷部分氧化制合成气反应中的催化性能及稳定性

李琪 侯玉慧 董玲玉 黄铭湘 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: 以常压有机溶剂置换(A)和溶剂置换-表面改性(B)方式制备的两种SiO₂气凝胶(SiO₂-A(或B)型气凝胶, 记为SiO₂-A(or B)G)为载体, 采用常规浸渍法和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加浸渍法合成不同SiO₂气凝胶负载的Ni/SiO₂催化剂, 并考察其催化的甲烷部分氧化(POM)制合成气的反应性能. 结果表明, 各催化剂的初始反应性能相近, 但Ni/SiO₂-BG的POM稳定性明显较Ni/SiO₂-AG的差, 而PVP添加制备的催化剂稳定性则获明显改善, Ni/SiO₂-AG-PVP、Ni/SiO₂-BG-PVP上POM稳定性相近. 结合X射线衍射(XRD)、程序升温还原反应(H₂-TPR)、高分辨透射电镜(TEM)和Brunauer-Emmett-Teller (BET)等表征结果的分析发现: (1) SiO₂-AG表面上存在一定量的羟基, 可促进亲水性金属物种与其的相互作用, 而SiO₂-BG表面上基本为有机基团, 与亲水性金属物种几乎无作用; (2) PVP的存在可使金属物种进入亲/疏水载体孔道深处, 抑制焙烧中载体骨架的收缩和金属颗粒的生长, 进而促进金属-载体的相互作用. 这二者均能有效地提高催化剂的POM反应稳定性.

关键词: SiO₂; 气凝胶; 甲烷部分氧化; 羟基; PVP; 稳定性

中图分类号: O643

Catalytic Behaviors and Stability of Aerogel Silica-Supported Ni Catalysts for the Partial Oxidation of Methane into Synthesis Gas

LI Qi HOU Yu-Hui DONG Ling-Yu HUANG Ming-Xiang
WENG Wei-Zheng XIA Wen-Sheng* WAN Hui-Lin*

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

Abstract: Two types of aerogel silica, denoted as SiO₂-A(or B)G are synthesized with either solvent substitution (A) or solvent substitution-surface modification (B) under atmospheric conditions. Aerogel silica-supported Ni catalysts are then prepared via impregnated (IM) and polyvinylpyrrolidone (PVP)-added IM methods, and their performances for the partial oxidation of methane (POM) are investigated. The similar initial catalytic performances (activity and selectivity) are observed over the different Ni/SiO₂ catalysts. With respect to POM stability, Ni/SiO₂-BG is significantly worse than Ni/SiO₂-AG, while catalysts with PVP addition (during preparation) exhibit a significant improvement. In this case, Ni/SiO₂-BG-PVP is comparable to Ni/SiO₂-AG-PVP. We characterize the catalysts with X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed hydrogen reduction (H₂-TPR), transmission electron microscopy (TEM), and Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis. We find that there are hydroxyls on the SiO₂-AG surface that favor their interaction with hydrophilic metal species, while on the SiO₂-BG surface there are organic groups that do not interact with hydrophilic metal species. In addition, with

Received: June 7, 2013; Revised: August 20, 2013; Published on Web: August 20, 2013.

*Corresponding authors. XIA Wen-Sheng, Email: wsxia@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-3658107. WAN Hui-Lin, Email: hlwan@xmu.edu.cn.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2010CB732303), National Natural Science Foundation of China (21033006, 21373169), and Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in Universities, China (IRT1036).

国家重点基础研究发展计划(973) (2010CB732303), 国家自然科学基金(21033006, 21373169)及长江学者和创新团队发展计划(IRT1036)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

the help of PVP, metal species can access the deep pores of hydrophilic/hydrophobic silica gels. Then, the contraction of the silica framework and the growth of metal particles are inhibited during calcinations, enhancing interactions between Ni and the silica gels. These (benefits from surface hydroxyls and PVP) result in significant improvements in the catalysts with respect to POM stability.

Key Words: SiO₂; Aerogel; POM; Hydroxyl; PVP; Stability

1 引言

近年来,随着煤和石油资源的日益枯竭以及其燃烧过程带来的巨大环境压力,储量相对丰富的天然气的开发和转化利用受到了人们越来越多的关注.其中甲烷部分氧化(POM)制合成气反应是实现天然气(主要成分是甲烷)有效利用的重要途径之一. POM具有接触时间短、转化率和选择性高的特点,且反应温和放热,反应中无需额外补充能量,故耗能较低、投资较少.所产生的H₂和CO的化学计量比为2,有利于费托合成和甲醇合成等二次转化反应的进行.¹⁻³

POM反应常用的催化剂为Ni基催化剂,其价格较为低廉,而催化性能与贵金属Rh相近,⁴⁻⁷故被认为是目前最具工业应用前景的催化剂之一.⁸⁻¹³ Ni基催化剂载体通常为Al₂O₃、La₂O₃、CeO₂、MgO^{9,14,15}等金属氧化物,其中,Al₂O₃高温下易发生不可逆相变,使催化剂结构发生变化;La₂O₃、MgO等比表面却相对较小.结构稳定的常见载体SiO₂具耐酸、耐碱、耐高温,比表面积大的显著优点,但其与Ni间的相互作用很弱,负载的Ni在POM反应条件下极易发生团聚、烧结、积碳而失活,故其使用受到了很大限制.为了克服SiO₂负载Ni催化剂在POM反应中存在的稳定性问题,最近,国内外研究者采用了SiO₂包裹Ni^{11,13}和掺杂另一金属组元^{16,17}等抑制Ni颗粒团聚的方法来改善该催化剂的反应稳定性.我们最近的工作¹⁸指出,溶胶-凝胶法制备单分散SiO₂球负载的Ni催化剂可以表现出良好的POM催化性能及反应稳定性,而浸渍法制备商用SiO₂负载的Ni催化剂的反应稳定性则较差.对二者的表征研究进行比较后,发现后者的表现主要为Ni在商用SiO₂上的分散性不高所致.针对Ni分散性的提高,本工作拟以比表面较大的SiO₂凝胶为基础,采用浸渍法制备负载型Ni基催化剂,继而考察其POM反应性能,并结合表征,对负载型Ni催化剂上活性组分的分散性、反应稳定性等问题给予探索.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

试剂:商用SiO₂,购自青岛海洋化工厂;硝酸镍、正硅酸乙酯、草酸、氨水、无水乙醇、六甲基二硅胺烷、正己烷和聚乙烯吡咯烷酮(PVP),购自国药集团化学试剂有限公司.均为分析纯.

2.1.1 SiO₂气凝胶的制备

制备方法:酸碱两步水解,¹⁹常压下溶剂置换.步骤为,(1)正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇、草酸、水,按摩尔比1.00:8.00:6.23×10⁻⁵:3.75混合,搅拌15 min,室温下密封水解12 h;(2)缓慢加入H₂O与NH₄OH摩尔比为2.25×10⁻²的氨水,凝胶出现、成形;(3)50 °C下浸泡于乙醇中老化1 h,置于正己烷中进行溶剂置换24 h(多次更换溶剂),将凝胶分为A、B两部分;(4)A部分50 °C下烘干,得SiO₂凝胶SiO₂-AG(常压有机溶剂置换);(5)B部分置于含表面改性剂六甲基二硅胺烷的正己烷溶液中24 h,以正己烷多次洗涤,50 °C烘干,得SiO₂凝胶SiO₂-BG(溶剂置换-表面改性).

2.1.2 Ni/SiO₂催化剂的制备

(1)常规浸渍法.步骤为,硝酸镍置于无水乙醇中溶解,加入一定量的SiO₂-AG(SiO₂-BG),室温下等体积浸渍12 h,50 °C下烘箱干燥10 h,置于马弗炉中以1 °C·min⁻¹速率升温至700 °C焙烧2 h,过筛,备用.催化剂标记为Ni/SiO₂-AG(Ni/SiO₂-BG).Ni负载量为9%(质量分数).

(2)聚乙烯吡咯烷酮(PVP)添加浸渍法.步骤为,硝酸镍置于无水乙醇中溶解,按Ni与PVP摩尔比1:1加入PVP,超声0.5 h后,加入一定量的SiO₂-AG(BG),室温下等体积浸渍12 h,50 °C下烘箱干燥10 h,置于马弗炉中以1 °C·min⁻¹速率升温至700 °C焙烧2 h,过筛,备用.催化剂标记为Ni/SiO₂-AG-PVP(Ni/SiO₂-BG-PVP).Ni负载量为9%(质量分数).

参比用的商用SiO₂负载Ni催化剂制备,采用常规浸渍法,记为Ni/SiO₂-COM.

2.2 催化剂的表征

(1)X射线衍射(XRD):采用PANalytical公司X'pert PRO X射线衍射仪(Cu K_α射线(λ=0.15406 nm)),

X'celerator 超能列阵检测器, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 2 θ 扫描范围为 10°–90°, 测定样品的体相组成和结构.

(2) 红外光谱(IR): 采用热电公司 Nicolet Avatar 330 傅里叶变换红外光谱仪对样品表面结构进行分析.

(3) 程序升温还原(H₂-TPR): 反应气为 5% H₂/Ar 混合气, 实验温度范围为 100–900 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 以上海海欣 GC-950 气相色谱仪在线分析检测 H₂ 的消耗量.

(4) 透射电镜(TEM): 采用 Phillips FEI Tecnai 30 透射电镜表征样品颗粒大小和形貌(电子显微镜加速电压为 300 kV, 分辨率为 0.1 nm).

(5) 布鲁诺尔-埃米特-特勒(BET): 在 Micromeritics Tristar 3020 物理吸附仪上进行, 300 °C 下对样品抽真空处理 3 h, 以 N₂ 为吸附质, 液氮温度下吸附, 测定样品比表面、孔径和孔容. 对凝胶载体, 300 °C 下的样品预处理, 可能会使其发生少许收缩.

(6) 表面羟基密度测定方法:²⁰ 取一定量的样品, 经 110 °C 干燥, 除去物理吸附水后, 准确称重; 随后在 950 °C 下焙烧 2 h, 并再次称重, 该样品与 110 °C 下烘干样品的重量差即为失水量. 由样品的重量 $W(\text{sample})$ (g)、失水量 $W(\text{H}_2\text{O})$ (g)、比表面积 A (m²·g⁻¹) 及阿伏伽德罗常数 N_A , 可推算出样品的表面羟基密度 N_{OH} (nm⁻²) 为,

$$N_{\text{OH}} = \frac{2 \times W(\text{H}_2\text{O}) / 18 \times N_A}{W(\text{sample}) \times A \times 10^{18}} \approx \frac{2 \times 10^5 \times W(\text{H}_2\text{O})}{3 \times W(\text{sample}) \times A}$$

2.3 催化剂性能评价

POM 反应性能评价是在自制固定床连续流动微反应装置上进行的. 评价条件: 甲烷和氧混合气(摩尔比为 2)为反应气; 空速(GHSV)=6.0×10⁴ mL·g⁻¹·h⁻¹;

催化剂(40–60 mesh, 用量 30 mg)置于内径为 4 mm 的石英反应管内; 反应前, 700 °C 下以 H₂ 预还原催化剂样品 1 h.

经冷阱除水后的反应产物由 TDX-02 型碳分子筛色谱柱分离和上海海欣公司 GC-950 气相色谱仪热导检测器(TCD)在线检测分析. 甲烷转化率(X_{CH_4})、CO 选择性(S_{CO})和 H₂ 选择性(S_{H_2})计算公式如下:

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

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

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

$$S_{\text{H}_2} = \frac{n(\text{H}_2)}{2(n(\text{CH}_4, \text{in}) - n(\text{CH}_4, \text{out}))} \times 100\%$$

其中, $n(\text{CH}_4, \text{in})$ 和 $n(\text{CH}_4, \text{out})$ 分别代表初始 CH₄ 的物质的量和未反应甲烷的物质的量; $n(\text{CO})$ 、 $n(\text{CO}_2)$ 、 $n(\text{H}_2)$ 分别代表反应产生的 CO、CO₂ 和 H₂ 的物质的量.

3 结果与讨论

3.1 催化剂理化性质

3.1.1 BET 表征

表 1 为不同 SiO₂ 凝胶及其负载的 Ni 催化剂的比表面积和孔结构的数据. 从表中可以看出, 制备的不同 SiO₂ 凝胶均具较大的比表面积 (SiO₂-AG: 724.8 m²·g⁻¹; SiO₂-BG: 780.5 m²·g⁻¹), 远高于商用 SiO₂ (388.4 m²·g⁻¹), 表明该凝胶可归属为气凝胶范畴, 但经负载、高温焙烧后, 比表面积、孔径和孔容均有不同程度的减小. 如 Ni/SiO₂-COM、Ni/SiO₂-AG 和 Ni/SiO₂-BG 的比表面积分别为 342.0、361.6 和 614.3 m²·g⁻¹, 其中采用溶剂置换-表面改性的气凝胶 SiO₂-BG 负载的 Ni 催化剂样品比表面减小程度较

表 1 样品的比表面积(A_{BET})、孔性质(volume, aperture)、表面羟基密度(N_{OH})和 POM 反应前后 Ni 的粒径($D_{\text{AV,XRD}}$, $D_{\text{AV,TEM}}$)
Table 1 Specific surface areas (A_{BET}) and pore properties (volume, aperture) of samples and the surface hydroxyl density (N_{OH}), and the size of Ni particles ($D_{\text{AV,XRD}}$, $D_{\text{AV,TEM}}$) before and after POM reaction

Sample	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Aperture/nm	$D_{\text{AV,XRD}}/\text{nm}$			$D_{\text{AV,TEM}}/\text{nm}$		$N_{\text{OH}}/\text{nm}^{-2}$
				fresh	reduced	used	reduced	used	
SiO ₂ -COM	388.4	0.85	6.8						5.4
SiO ₂ -AG	724.8	0.44	3.2						1600
SiO ₂ -BG	780.5	1.23	5.2						60
Ni/SiO ₂ -COM	342.0	0.74	6.6	25.9	29.9	44.9	28.1	37.7	–
Ni/SiO ₂ -AG	361.6	0.25	3.0	22.9	21.7	34.8	23.9	27.8	–
Ni/SiO ₂ -BG	614.3	0.67	4.2	11.3	11.2	15.8	14.4	16.9	–
Ni/SiO ₂ -AG-PVP	369.2	0.39	4.0	2.8	2.2	6.2	4.0	4.6	–
Ni/SiO ₂ -BG-PVP	621.1	0.82	5.0	6.6	5.7	9.8	12.5	13.1	–

COM: commercial; AG: A-typed aerogel; BG: B-typed aerogel; PVP: polyvinylpyrrolidone

小; 而比较 PVP 添加前后制备的催化剂样品, 可以发现, 添加 PVP 后制备的催化剂样品的比表面积、孔径和孔容均有一定程度的增大。

图 1 所示为不同 SiO_2 气凝胶载体及其负载 Ni 催化剂的孔径分布图。 SiO_2 -AG 的孔径分布集中, 为 3–5 nm, 而 SiO_2 -BG 的孔径分布宽广, 为 3–40 nm; Ni 负载后, 催化剂的孔结构参数变化趋势与载体大体相同, 但孔容变小, 孔径分布变窄; PVP 添加后的催化剂孔径和孔容相对添加前明显较大。

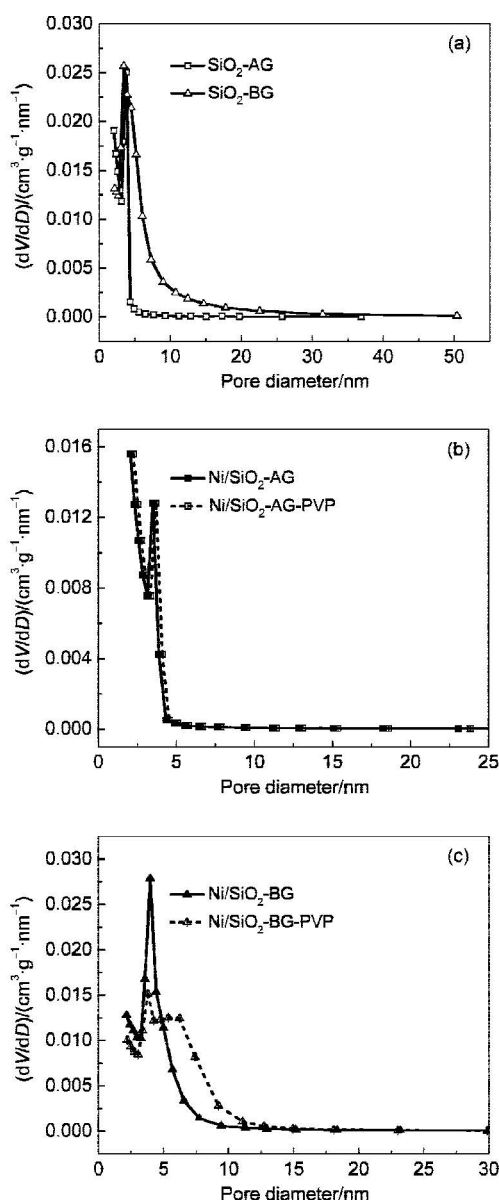


图 1 两种 SiO_2 气凝胶及其负载 9% Ni/SiO_2 催化剂的孔径分布

Fig.1 Pore size distribution of two kinds of SiO_2 aerogels and their supported 9% Ni/SiO_2 catalysts

(a) SiO_2 aerogels; (b, c) SiO_2 aerogel supported catalysts with or without PVP

因此, 负载、焙烧过程中 SiO_2 气凝胶载体骨架会发生收缩, 且载体部分孔道会被金属 Ni 堵塞, 而 PVP 的添加则能有效抑制样品焙烧过程中载体骨架的收缩。

3.1.2 XRD 结果

图 2 所示为常规浸渍法和 PVP 添加浸渍法制备的不同 Ni/SiO_2 催化剂的 XRD 谱图。可以看出, 除 22.4° 归属于 SiO_2 的特征峰外,²¹ 其余位于 37° 、 43° 和 63° 处的峰均归属于 NiO。¹³ 对常规浸渍法制备的 Ni/SiO_2 催化剂, NiO 特征峰强度顺序为: $\text{Ni/SiO}_2\text{-COM} > \text{Ni/SiO}_2\text{-AG} > \text{Ni/SiO}_2\text{-BG}$ 。由半峰宽值, 按 Scherrer 计算公式, NiO 平均粒径分别为 25.9、22.9 和 11.3 nm, 表明不同 SiO_2 气凝胶负载的 NiO 的粒径大小相差明显, SiO_2 -AG 上负载的 NiO 粒径较 SiO_2 -BG 上的要大; 对 PVP 添加浸渍法制备的催化剂, NiO 特征衍射峰强度顺序为: $\text{Ni/SiO}_2\text{-AG-PVP} < \text{Ni/SiO}_2\text{-BG-PVP}$, NiO 粒径分别为 2.8 和 6.6 nm, 与无 PVP 添加时趋势相反, 表明 PVP 的添加可显著降低载体表面 NiO 的平均粒径, 且 $\text{Ni/SiO}_2\text{-AG-PVP}$ 上 NiO 粒径减小幅度远大于 $\text{Ni/SiO}_2\text{-BG-PVP}$ 。

因此, 我们认为载体表面结构对其负载的 NiO 粒径大小具较大影响, 而 PVP 的添加则可以有效抑制 NiO 的粒径, 缩小因载体结构不同而引起的 NiO 粒径大小的差距。

3.1.3 TEM 表征结果

图 3 为不同 SiO_2 负载的 9% Ni/SiO_2 催化剂的 TEM 照片及 Ni 粒径分布图。由图可以看出, 气凝胶 SiO_2 -AG 负载催化剂 $\text{Ni/SiO}_2\text{-AG}$ 和 $\text{Ni/SiO}_2\text{-AG-PVP}$ 上金属 Ni 的粒径大小差距较大, 二者的平均值分别为 23.9 和 4.0 nm, 且粒子的分散性与粒径分布(图 3 (a, d))也有较大差异。 $\text{Ni/SiO}_2\text{-AG}$ 上金属 Ni 颗粒大小不均, 粒径分布较宽, 范围从 5 到 75 nm 不等, 而

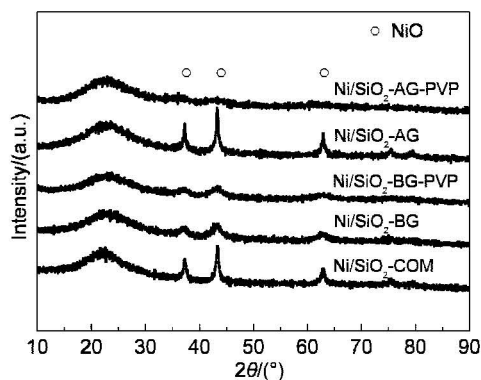


图 2 9% Ni/SiO_2 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the 9% Ni/SiO_2 catalysts

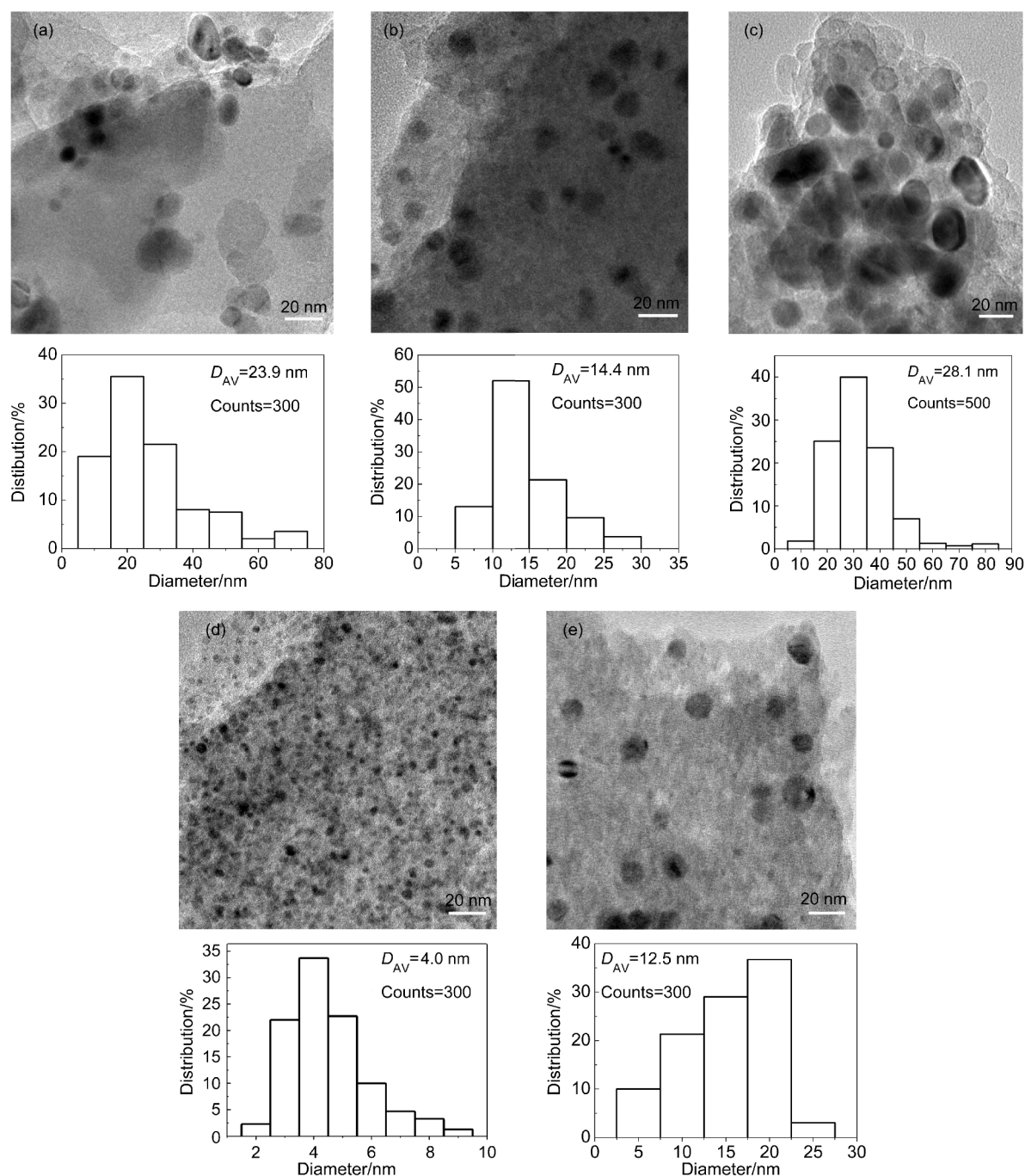


图3 9% Ni/SiO₂催化剂的TEM照片和Ni粒径分布

Fig.3 TEM images of the 9% Ni/SiO₂ catalysts and the distributions of Ni particle size

(a) Ni/SiO₂-AG, (b) Ni/SiO₂-BG, (c) Ni/SiO₂-COM, (d) Ni/SiO₂-AG-PVP, (e) Ni/SiO₂-BG-PVP

其中大部分粒子粒径集中在5–35 nm范围内, 已超出载体SiO₂-AG的孔径分布范围(3–5 nm), 大量金属Ni颗粒可能不能落位于孔道的内部, 这应与焙烧中载体孔道收缩和比表面减小程度较大, Ni颗粒不能有效分散而增大有关; Ni/SiO₂-AG-PVP上, Ni颗粒大小较为均匀, 其大小(4.0 nm)与XRD结果(2.2 nm)相近, 且粒径分布较窄(2–6 nm), 基本落入载体

孔径分布范围之内, 分散度明显有所提高, 说明PVP在焙烧中具有促进Ni颗粒分散、抑制其生长的作用。

气凝胶SiO₂-BG负载催化剂Ni/SiO₂-BG和Ni/SiO₂-BG-PVP上金属Ni粒径平均值(分别为14.4和12.5 nm)大小相近(图3(b, e)), 其粒径分布主要集中在10–23 nm, 未超出载体SiO₂-BG的孔径分布范围

(3–40 nm), 说明因载体孔道收缩和比表面积减小程度较小, Ni 颗粒能较好地分散于载体表面而不会引起其生长速度过快. Ni/SiO₂-BG-PVP 上 Ni 颗粒间的距离大于 Ni/SiO₂-BG(图 3(b, e)), 表明 PVP 添加后虽载体表面上 Ni 粒径平均值变化不大, 但分散性明显有所提高. 同时, 粒径分布统计也显示添加 PVP 后尺度较小的 Ni 颗粒比例有所增加, 粒径范围在 1–10 nm 的粒子所占比例由 13.3% 增加至 33.0%. 因此, 结合 XRD 结果可以推断出, 载体表面结构对催化剂中 Ni 粒径的大小及分布影响甚大, PVP 的添加可以显著抑制催化剂制备中 Ni 颗粒的生长, 改善 Ni 颗粒在载体表面的分布均匀性和分散性.

3.1.4 H₂-TPR 结果

图 4 为不同 SiO₂ 负载的 Ni/SiO₂ 催化剂的程序升温还原(H₂-TPR)谱图. 由图可见, 各催化剂样品在 700 °C 以上几乎还原完全. 其中, 位于 300–400 °C 和 400–500 °C 附近的还原峰, 分别归属于游离 NiO 和与载体 SiO₂ 存在一定相互作用的 NiO 还原峰.¹¹ 对 Ni/SiO₂-COM (Ni/SiO₂-AG, Ni/SiO₂-BG), 两还原峰位分别为 410 °C (370, 350 °C) 和 560 °C (470, 600 °C). 第一还原峰峰温高低顺序为 Ni/SiO₂-COM > Ni/SiO₂-AG ~ Ni/SiO₂-BG, 这是因为 Ni/SiO₂-COM 上游离的 NiO 粒径较其他两催化剂大, NiO 间相互作用较强, 使第一还原峰温度略高于其他两催化剂; 第二还原峰峰温高低顺序为: Ni/SiO₂-BG > Ni/SiO₂-COM > Ni/SiO₂-AG, 说明 Ni/SiO₂-BG 上部分 NiO 与载体的相互作用较其他两催化剂更强. 但不同催化剂上还原峰面积大小存在明显差异, Ni/SiO₂-BG 和 Ni/SiO₂-COM 上第一还原峰面积远大于第二还原峰, 表明这两种催化剂上大部分 NiO 归属于游离 NiO, 与载体接触但无相互作用; Ni/SiO₂-AG 则相反, 与载体存在相互作用的第二还原峰面积较大, 即 Ni/SiO₂-AG

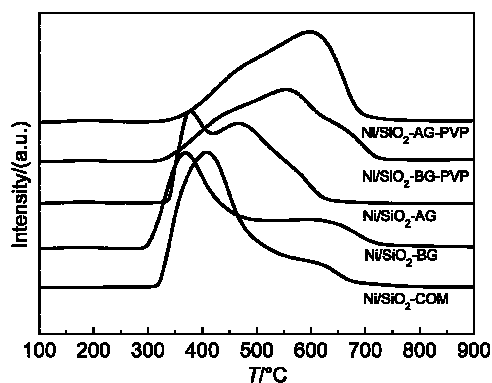


图 4 9% Ni/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Fig.4 H₂-TPR profile of the 9% Ni/SiO₂ catalysts

上与载体有作用的 NiO 量较大. 因此, 气凝胶 SiO₂ 载体表面结构的不同也会对金属与载体间的相互作用构成明显的影响.

然而, PVP 添加浸渍法制备的 Ni/SiO₂-AG-PVP (Ni/SiO₂-BG-PVP) 上, 仅出现位于 600 °C (575 °C) 左右的单峰, 位于 300–400 °C 间的还原峰则消失, 即气凝胶载体 SiO₂-AG 和 SiO₂-BG 负载催化剂中的金属基本为与载体间存在相互作用的 Ni, 二载体上 Ni 的还原能力的差别基本消失. 其峰温或峰面积, 与未添加 PVP 之催化剂相比, 呈现明显的升高或增大趋势, 说明催化剂制备中 PVP 的添加有助于增强金属 Ni 与载体间的作用, 从而提高催化剂表面 NiO 的抗还原能力.

3.2 不同 Ni/SiO₂ 催化剂上 POM 反应催化性能及稳定性

图 5 所示为 700 °C 下不同 9% Ni/SiO₂ 催化剂上 POM 反应的催化性能随反应时间的变化. 由图可见, Ni/SiO₂-AG、Ni/SiO₂-BG、Ni/SiO₂-COM 上起始甲烷转化率分别为 79.7%、79.8%、79.6%, CO(H₂) 起始选择性分别为 87.8% (80.3%)、87.5% (79.5%)、88.0% (79.6%), 即 POM 反应初始性能差别不大, 且接近热力学平衡值,²² 但不同催化剂的 POM 反应稳定性存在较大差异. 常规浸渍法制备的 Ni/SiO₂-AG 和 PVP 添加浸渍法制备的 Ni/SiO₂-AG-PVP 和 Ni/SiO₂-BG-PVP 催化剂在连续反应 10 h 内均呈相对较为稳定的 POM 反应性能; 而 Ni/SiO₂-BG 和 Ni/SiO₂-COM 反应 10 h 后, 甲烷转化率分别降至 ~70% 和 ~55%, CO (H₂) 选择性分别降至 ~80% (~75%) 和 ~60% (~62%), 且 Ni/SiO₂-COM 上 POM 反应催化性能震荡下降明显.

如前所述, 各不同载体比表面大小顺序为 SiO₂-BG > SiO₂-AG > SiO₂-COM, 其所负载的 Ni 粒径大小顺序为, Ni/SiO₂-BG < Ni/SiO₂-AG < Ni/SiO₂-COM, 表明载体比表面积的增大有利于其负载的 Ni 粒径减小, 但 Ni 粒径大小与上述 POM 反应稳定性并未呈顺变关系. 而 H₂-TPR 结果(图 4)表明, 归属于与载体存在作用的 NiO, 温度为 400 °C 以上的峰面积大小顺序为 Ni/SiO₂-COM < Ni/SiO₂-BG < Ni/SiO₂-AG, 与其对应的 POM 反应稳定性顺序恰好一致, 说明金属-载体间作用的加强有利于其 POM 反应的稳定性提高. 文献中也存相似的观点, 即高反应稳定性的负载型 Ni 催化剂的制备取决于金属 Ni 与载体间的较强相互作用.²³

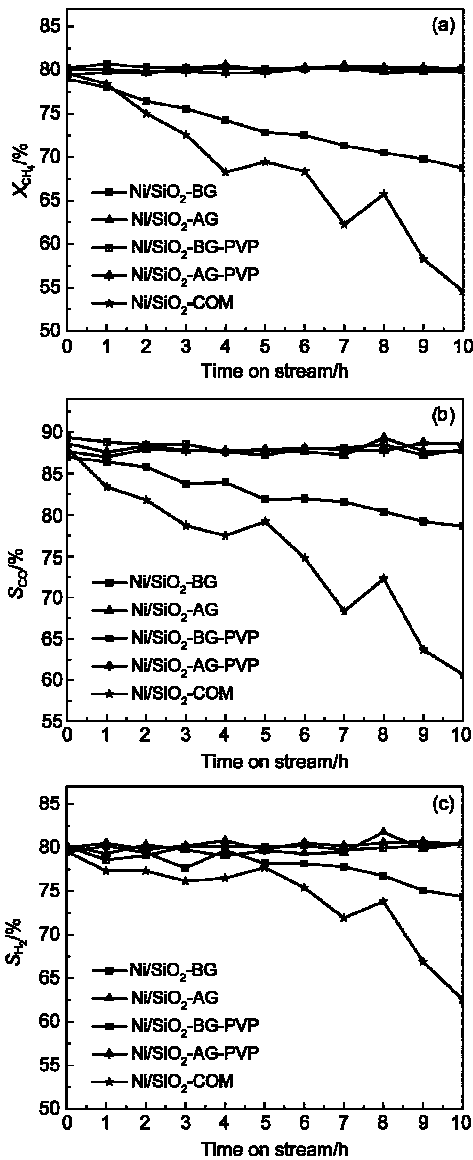


图5 9% Ni/SiO₂催化剂上的POM反应性能
Fig.5 Performances of the 9% Ni/SiO₂ catalysts for POM reaction

按文献报道,²⁴ 载体表面羟基的存在对其负载的金属粒径及金属-载体相互作用强弱有较大影响. 为此, 我们对载体 SiO₂-AG、SiO₂-BG 进行了的 FT-IR 测定(图 6), 以便理解金属 Ni-载体 SiO₂ 间的相互作用情况. 如图 6 所示, 波数位于~3445 和~1630 cm⁻¹ 处的宽吸收带可归属于吸附水的 H-OH 的不对称伸缩和弯曲振动,^{25,26} 峰强顺序为 SiO₂-AG>> SiO₂-BG; ~960 cm⁻¹ 处出现 Si-OH 振动吸收峰,^{27,28} SiO₂-BG 上几乎未见振动峰; ~1085 和~796 cm⁻¹ 处出现 Si-O-Si 反对称和对称伸缩振动吸收峰,^{26,27} 及~1257 和~840 cm⁻¹ 处出现 Si-C 振动吸收峰,^{26,29} 两样品的差别不大. 因此, 六甲基二硅胺烷的表面

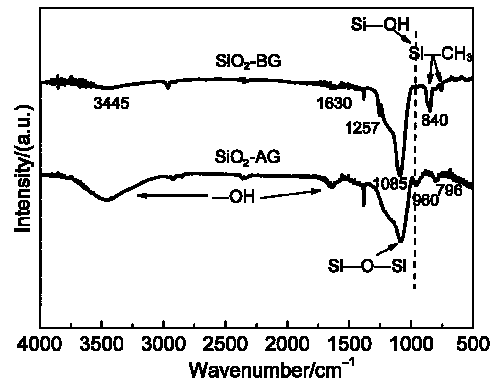


图6 不同SiO₂气凝胶的FT-IR谱图

Fig.6 FT-IR profiles of the different SiO₂ aerogels

改性剂的采用, 使 SiO₂-AG 表面 Si-OH 为疏水基团所取代, 形成 Si-O-Si(CH₃)₃, 表面亲水性羟基量显著减少, 进而形成疏水性气凝胶 SiO₂-BG. 由表 1 知, 所测的 SiO₂-AG 和 SiO₂-BG 表面羟基密度分别约为 1600 和 60 nm⁻². 由于前驱体硝酸镍为亲水性物质, 故其与载体 SiO₂-AG 上表面羟基存在较强的作用, 而与疏水性载体 SiO₂-BG 的作用则很弱. 尽管载体 SiO₂-BG 具有很大的比表面积值, 负载的 Ni 颗粒较小, 但 Ni 与载体 SiO₂-BG 的作用并未因 Ni 粒径减

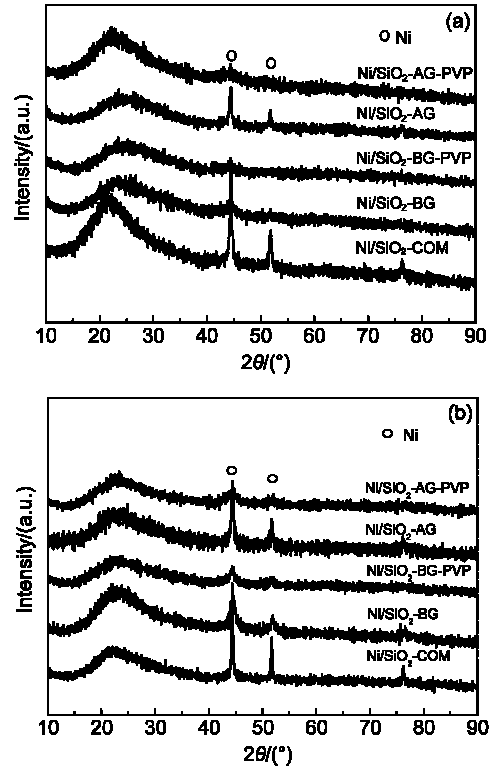


图7 9% Ni/SiO₂催化剂在POM反应10 h前(a)后(b)的XRD谱图

Fig.7 XRD patterns of the 9% Ni/SiO₂ catalysts before (a) and after (b) POM reaction for 10 h

小而增大(见图3、4),从而使其POM反应稳定性表现较差.

然而,添加PVP后,制备的气凝胶 SiO_2 -AG和 SiO_2 -BG负载的Ni催化剂均呈良好的POM反应稳定性.从BET实验结果看,添加PVP可使负载Ni催化剂样品的比表面积和孔径、孔容有些许增大,而XRD、TEM结果则表明Ni粒径呈一定程度的减小

趋势(虽减小幅度上Ni/ SiO_2 -BG-PVP远低于Ni/ SiO_2 -AG-PVP),且在载体上的分布均匀性、分散性有所提高,特别是 H_2 -TPR结果表明(见图4),Ni/ SiO_2 -AG-PVP和Ni/ SiO_2 -BG-PVP上仅出现位于 400°C 以上的NiO还原峰,未出现 400°C 以下的归属于游离NiO的还原峰,即载体表面上均为与载体间存相互作用的Ni物种.金属-载体间的作用,因

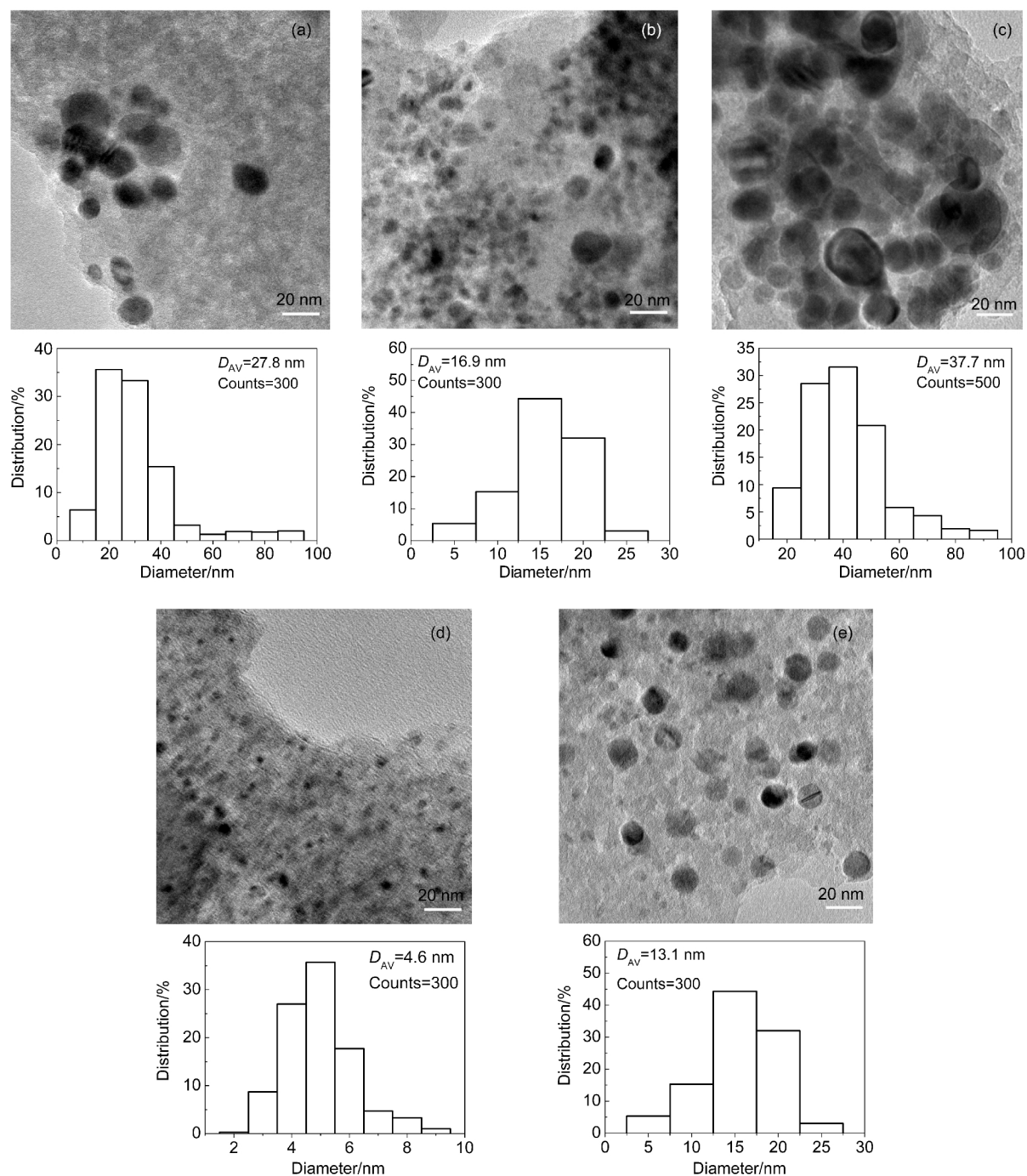


图8 POM反应10 h后9% Ni/ SiO_2 催化剂TEM图和Ni粒径分布

Fig.8 TEM images of the 9% Ni/ SiO_2 catalysts and Ni particle size distributions after POM reaction for 10 h

(a) Ni/ SiO_2 -AG, (b) Ni/ SiO_2 -BG, (c) Ni/ SiO_2 -COM, (d) Ni/ SiO_2 -AG-PVP, (e) Ni/ SiO_2 -BG-PVP

PVP的添加而有所加强.这是因为PVP兼具亲水、疏水基团,一方面因疏水性可以抑制Ni颗粒在焙烧中的生长,另一方面可使亲水性的硝酸镍物种通过PVP进入疏水性载体SiO₂-AG中孔道较深的位置(PVP使样品孔径、孔容增大),Ni物种受到载体孔道隔离而获一定程度的保护,从而使焙烧中Ni颗粒不易发生团聚,导致其尺度必然减小,进而促进粒径减小的Ni与孔道中SiO₂间的作用(小尺度Ni趋于稳定性驱使),使Ni在载体上的分布均匀性和分散性得到较好的改善.

图7、8分别为不同9%Ni/SiO₂催化剂反应10 h前后的XRD谱图、TEM照片.与新鲜催化剂相比,反应后催化剂上金属Ni的衍射峰强度都有不同程度的加强,说明反应过程中Ni粒子有不同程度的团聚.其中POM稳定性较差的Ni/SiO₂-BG和Ni/SiO₂-COM催化剂上金属Ni的衍射峰强度增强幅度相对较大,说明反应后这两种催化剂上金属Ni聚结程度较高.TEM照片也显示,这两种催化剂(图8(b, c))上金属Ni的团聚程度较高,平均粒径分别由初始的14.4和28.1 nm增加至16.9和37.7 nm(表1),即Ni/SiO₂-COM上Ni团聚程度远大于Ni/SiO₂-BG,这应与SiO₂-BG的比表面较大,分布在其上的Ni粒径较小有关.然而,POM稳定性较高的Ni/SiO₂-AG-PVP和Ni/SiO₂-BG-PVP催化剂,连续反应10 h后,金属Ni的粒径未发生明显变化,也未出现明显迁移团聚现象(图8(d, e)),二者粒径平均值分别由初始的4.0和12.5 nm略增至4.6和13.1 nm(表1),说明反应过程中小粒径的金属Ni在载体表面可以稳定存在.这主要归因于添加PVP后其与载体间的相互作用有所加强(图4).由此进一步说明了提高金属Ni在载体表面上的分散性,增强金属Ni-载体相互作用,对提高POM反应稳定性的重要性.

因此,反应过程中活性组分Ni的团聚是造成POM稳定性下降的主要原因.Ni的团聚程度与载体的比表面积、Ni的粒径、Ni-载体间的相互作用有明显的关系.催化剂制备中,PVP的添加有助于抑制Ni颗粒的生长,增强Ni-载体间的相互作用,改善Ni的分布和分散性,从而降低了Ni的团聚程度,提高了催化剂在POM反应中的稳定性.

Ni/SiO₂-AG样品也具较好的POM反应稳定性.虽在其制备和焙烧中,载体孔道收缩,比表面积减小(与Ni/SiO₂-COM相当),使Ni颗粒平均粒径较Ni/SiO₂-BG的大,但因SiO₂-AG上尚有相当的表面羟

基存在,Ni与载体间可以构成较强的相互作用,故反应10 h后,Ni的TEM粒径仅由初始的23.9 nm变化至27.8 nm(表1),Ni团聚程度明显低于Ni/SiO₂-COM,但略高于Ni/SiO₂-BG.因此,表面羟基的存在也是导致金属Ni与载体间相互作用加强,在POM反应中具良好稳定性的关键.

此外,我们还注意到,当金属-载体作用较强,以及金属Ni粒径较小时,POM反应性能(转化率、选择性)随时间而变化的震荡幅度呈较小的态势(见图5).

4 结 论

通过亲疏水性不同的气凝胶SiO₂及商用SiO₂载体负载Ni催化剂的POM性能评价和表征研究,我们发现比表面较大的气凝胶载体可以使其负载的Ni粒径呈现明显的降低趋势,并进而降低Ni颗粒在反应中的团聚程度,而Ni颗粒在载体上的团聚与POM反应的稳定性降低有明显的关联.当载体比表面足够大时,影响其负载的Ni颗粒团聚程度及其POM反应稳定性的主要因素应为金属-载体间相互作用的强弱.载体表面羟基的存在有利于增强前驱体硝酸镍与载体间的相互作用,增强Ni-载体间的相互作用;制备中加入聚合物PVP于浸渍液,可以阻止载体孔道在焙烧中的收缩,可以使Ni物种进入亲/疏水性载体孔道中较深处,抑制Ni颗粒在焙烧中的生长,进而增强Ni-载体间的相互作用,使Ni颗粒在载体上的分布均匀性和分散性得到显著的改善,从而提高其在POM反应中的稳定性.

References

- (1) Zhang, Y. W.; Liu, J.; Ding, W. Z.; Lu, X. G. *Fuel* **2011**, *90*, 324. doi: 10.1016/j.fuel.2010.08.027
- (2) Mudu, F.; Arstad, B.; Bakken, E.; Fjellvåg, H.; Olsbye, U. *Journal of Catalysis* **2010**, *275*, 25. doi: 10.1016/j.jcat.2010.07.004
- (3) Christian, E. B.; Lødeng, R.; Holmen, A. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *346*, 1. doi: 10.1016/j.apcata.2008.05.018
- (4) Nematollahi, B.; Rezaei, M.; Khajenoori, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2969. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.12.007
- (5) Yang, S. W.; Kondo, J. N.; Hayashi, K.; Hirano, M.; Domen, K.; Hosono, H. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *277*, 239. doi: 10.1016/j.apcata.2004.09.030
- (6) Weng, W. Z.; Pei, X. Q.; Li, J. M.; Luo, C. R.; Liu, Y.; Lin, H. Q.; Huang, C. J.; Wan, H. L. *Catalysis Today* **2006**, *117*, 53. doi:

- 10.1016/j.cattod.2006.05.011
- (7) Li, J. M.; Huang, F. Y.; Weng, W. Z.; Pei, X. Q.; Luo, C. R.; Lin, H. Q.; Huang, C. J.; Wan, H. L. *Catalysis Today* **2008**, *131*, 179. doi: 10.1016/j.cattod.2007.10.040
- (8) He, S. F.; Wu, H. M.; Yu, W. J.; Mo, L. Y.; Lou, H.; Zheng, X. M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 839. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.072
- (9) Özdemir, H.; Faruk Öksüzömer, M. A.; Ali Gürkaynak, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12147. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.091
- (10) Jing, Q.; Lou, H.; Fei, J.; Hou, Z.; Zheng, X. *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 1245. doi: 10.1016/j.ijhydene.2004.01.012
- (11) Takenaka, S.; Umabayashi, H.; Tanabe, E.; Matsune, H.; Kishida, M. *Journal of Catalysis* **2007**, *245*, 392. doi: 10.1016/j.jcat.2006.11.005
- (12) He, S. F.; Wu, H. M.; Yu, W. J.; Mo, L. Y.; Lou, H.; Zheng, X. M. *Catalysis Today* **2009**, *148*, 130. doi: 10.1016/j.cattod.2009.03.009
- (13) Li, L.; He, S. C.; Song, Y. Y.; Zhao, J.; Ji, W. J.; Au, C. T. *Journal of Catalysis* **2012**, *288*, 54. doi: 10.1016/j.jcat.2012.01.004
- (14) Choudhary, V. R.; Mamman, A. S. *Applied Energy* **2000**, *66*, 161. doi: 10.1016/S0306-2619(99)00039-2
- (15) Requies, J.; Cabrero, M. A.; Barrio, V. L.; Güemez, M. B.; Cambra, J. F.; Arias, P. L.; Pérez-Alonso, F. J.; Ojeda, M.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *289*, 214. doi: 10.1016/j.apcata.2005.05.002
- (16) Li, B. T.; Xu, X. J.; Zhang, S. Y. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 890.
- (17) Chen, L.; Zhu, Q. S.; Wu, R. F. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 2128. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.11.042
- (18) Xia, W. S.; Hou, Y. H.; Chang, G.; Weng, W. Z.; Han, G. B.; Wan, H. L. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 8343. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.02.141
- (19) Guan, L. X.; Zhang, L. W.; Qu, Y. X. *Fine Chemical* **2010**, *27*, 738. [关鲁雄, 张利伟, 区叶秀. 精细化工 **2010**, *27*, 738.]
- (20) Zhu, H. F. *Supports of Catalyst*; Chemical Industry Press: Beijing, 1980; p 473. [朱洪法. 催化剂载体. 北京: 化学工业出版社, 1980: 473.]
- (21) Jiang, J. T.; Wei, X. J.; Xu, C. Y.; Zhou, Z. X.; Zhen, L. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, *334*, 111. doi: 10.1016/j.jmmm.2012.12.036
- (22) Dissanayake, D.; Rosynek, M. P.; Lunsford, J. H. *Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 3644. doi: 10.1021/j100117a002
- (23) Song, Y. Q.; Liu, H. M.; Liu, S. Q.; He, D. H. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1925. doi: 10.1021/ef800954a
- (24) Li, B.; Weng, W. Z.; Zhang, Q.; Wang, Z. W.; Wan, H. L. *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1277. doi: 10.1002/cctc.v3.8
- (25) Lin, J. B.; Chen, H. J.; Yao, L. C. *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 5978. doi: 10.1016/j.apsusc.2010.03.105
- (26) Hegde, N. D.; Hirashima, H.; Venkateswara Rao, A. *Journal of Porous Materials* **2007**, *14*, 165. doi: 10.1007/s10934-006-9021-2
- (27) Ermakova, M. A.; Ermakov, D. Y. *Catalysis Today* **2002**, *77*, 225. doi: 10.1016/S0920-5861(02)00248-1
- (28) Gao, C. G.; Zhao, Y. X.; Liu, D. S. *Catalysis Letters* **2007**, *118*, 50. doi: 10.1007/s10562-007-9135-4
- (29) Rao, A. V.; Kulkarni, M. M.; Pajonk, G. M.; Amalnerkar, D. P.; Seth, T. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2003**, *27*, 103. doi: 10.1023/A:1023765030983