

不同负载方法制备镍金属有序介孔氧化铝 催化剂的结构及性能

李翠平¹ 赵瑞红^{1,2} 郭 奋^{1*} 陈建峰¹

(1. 北京化工大学纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘 要: 采用原位合成技术制备出负载镍金属介孔氧化铝催化剂,同时采用过量浸渍法在已合成的有序介孔氧化铝和普通氧化铝上负载镍金属。采用 BET、TEM、XRD、XPS、TPR、ICP-OES 多种测试技术对 3 种催化剂结构特征、镍金属与载体的相互作用进行了表征,同时采用甲烷化反应验证 3 种催化剂的催化性能。实验结果表明,两种方法制备的负载镍金属介孔氧化铝催化剂相对于普通氧化铝结构稳定、孔径分布窄。原位合成的负载镍金属催化剂负载量大,镍金属与载体的相互作用力强。但金属的价态为难还原的偏铝酸镍,对甲烷化反应催化性能不高。过量浸渍法制备有序介孔氧化铝催化剂孔结构稳定,镍分散性好,价态以易还原的氧化镍为主,其催化性能要高于普通氧化铝,表明合成的有序介孔氧化铝在催化领域将具有重要的应用价值。

关键词: 有序介孔氧化铝; 原位负载; 镍; 催化性能

中图分类号: TQ032.41

氧化铝是一种多孔性、高分散度的固体物料,具有良好的吸附性、表面酸性及热稳定性。可作为吸附剂、催化剂及载体应用于许多化工过程中。有序介孔氧化铝是一种比表面大、孔径在 2 ~ 50 nm 之间、孔径分布窄并且孔道大小、形状具用一定有序性的新型纳米结构材料。随着石油化工和材料科学的飞速发展,尤其是在介孔分子筛 MCM-41 研究成果的推动下,有序介孔氧化铝的制备技术已开始为人们所重视^[1-4],具有有序介孔结构的氧化铝比传统的氧化铝具有多种优良的物理化学性质,其比表面大、结构严整、孔径大、表面具有酸性中心的突出特点在重油大分子的催化裂化、多相催化、石化过程中的吸附分离以及固载酶转化等方面具有重要的应用价值,研究这种负载金属有序介孔氧化铝催化剂的结构和催化性能具有重要的意义。

将有序介孔氧化铝作为载体负载不同金属,研究其催化性能,国内外已取得了一定的研究成果^[5-6]。文献[7-8]将介孔氧化铝应用于加氢脱硫反

应,采用长链的羧酸作为模板剂,经阳离子合成路线制备介孔氧化铝分子筛。用传统的浸渍法改性,将氧化铝进行热分散。与低廉的钼催化剂不同,由于介孔氧化铝具有非常大的比表面,从而在介孔氧化铝上能负载大约 30 % 的氧化铝,与仅含有 15 % 氧化铝的传统催化剂相比具有很高的转化率。李奚等^[9]采用烷氧基金属作为铝源、钛源, TritonX-100 作模板,室温下合成具有 MSU-2 结构的含钛介孔氧化铝分子筛,比表面 376 m²/g,孔径 3 nm,引入钛后,孔容和表面积均有增加,钛在介孔氧化铝分子筛的分散较好。文献[10]通过 Vaudry 工艺来制备出孔径 3 nm 的介孔氧化铝,并在合适的反应条件下将氧化铼(Re₂O₇)负载在介孔氧化铝上,使 7-十六碳烯分解为 7-十四碳烯和 9-十八碳烯的平衡浓度很容易达到,与普通 γ -氧化铝相比对烯烃两端和内部分解具有良好的活性和选择性。

上述研究大都采用有机醇铝水解制备介孔氧化铝,所使用的原材料价格比较昂贵。同时由于铝的独特性质,使金属与载体之间的相互作用比较复杂,尤其是对合成的有序介孔氧化铝,其结构的稳定性对其催化性能影响较大。本文在已进行的研究基础上,采用原位和过量浸渍两种负载方法制备镍金属有序介孔氧化铝催化剂,研究不同的负载方法对催化剂结构、金属与载体的相互作用的影响,同时采用

收稿日期: 2007-02-01

基金项目: 国家自然科学基金(20676010)

第一作者: 女, 1981 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: guof@mail.buct.edu.cn

甲烷化反应验证其催化性能,并将其与普通氧化铝进行对比,探讨其在催化领域潜在的应用价值。

1 实验部分

1.1 原位合成法制备负载镍金属介孔氧化铝催化剂

原位合成法是指在制备催化剂载体的过程中,将活性成分添加进去,使得在合成介孔结构的同时活性成分负载在载体上。具体制备方法为:取 200 mL 0.6 mol/L 硝酸铝溶液加入到 500 mL 三口烧瓶中,加入一定量的模板剂聚乙二醇 1540,在高速搅拌下加入 150 mL 沉淀剂碳酸铵,70 进行反应;当开始产生胶体后,将硝酸镍溶液(镍含量 7%)与剩余的碳酸铵溶液一起加入,达到反应终点 pH 值时,将得到的无机先驱体溶胶在 70 下老化 6 h,经过抽滤、干燥后,进行程序升温煅烧,得到的样品记为 MA1。

1.2 过量浸渍法制备负载镍金属介孔氧化铝催化剂

有序介孔氧化铝载体制备采用已有的合成方法制备^[11],称取 5.0 g 制备的有序介孔氧化铝载体,加入 160 mL 配制 0.5 mol/L 硝酸镍溶液中,采用超声波分散 30 min,然后在冰水浴下抽真空 40 min,40 下搅拌 12 h 后,经过滤、干燥后在 450 下煅烧 5 h 得到的样品记为 MA2。

按同样的方法使镍金属负载在普通氧化铝上,得到的样品记为 MA3。

1.3 催化剂的表征

制备的催化剂比表面积和孔结构用 N_2 吸附法在美国 Quantachrom 公司 Nova 2000 型氮物理吸附仪上测定,比表面积采用 BET 法计算,孔容和孔分布采用 BJH 方程计算。催化剂的孔结构、镍粒子大小及分布用 Jeol 4000 型透射电镜观察。在日本理学公司(Rigaku)的 X 射线粉末衍射仪(D/max2500 VB2+/PC)上采用小角度 XRD 验证验证催化剂孔结构的有序性,铝和镍的晶相采用大角度 XRD 检测。采用美国 Quantachrom 公司 ChemBET3000 化学吸附仪对催化剂进行 TPR 检测,以 10 /min 速度有室温升到 800 ,催化剂用量为 0.03 g,氢气和氮气混合流量为 28 mL/min。采用美国 PerkinElmer 公司 Optima 5300DV 电感耦合等离子体发射光谱仪对催化剂中镍和铝含量进行检测。采用 X 射线光电子能谱仪(ThermoVG, ESCALAB250)对催化剂表面的镍含量及结合能进行测定。

1.4 催化性能测试

采用不锈钢管式反应器利用一氧化碳加氢甲烷化反应验证制备的 3 种催化剂的性能。采用原料气为某化肥厂甲醇合成工段塔前气,合成气各组分质量分数为: H_2 67%, CH_4 8%, N_2 19.2%, CO 4.4%, CO 21.4%,反应产物组成通过东西电子公司的 GC-4000A 型气相色谱仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 所制备催化剂的孔结构分析

图 1、2 分别是 1.1、1.2 节制备的 MA1、MA2、MA3 的氮吸附-脱附等温线和孔径分布曲线,其中 MA1 和 MA2 的吸附-脱附等温线为 IV 型,在 $p/p_0 = 0.3 \sim 0.9$ 的范围内,有一个典型的 H1 滞后环,表明这两种具有有序的介孔孔道。而 MA1 和 MA2 孔径分布比较窄,尤其是 MA2,其结构规整,结构比较稳定。而 MA3 吸附-脱附等温线则为 型,孔分布宽,结构散。

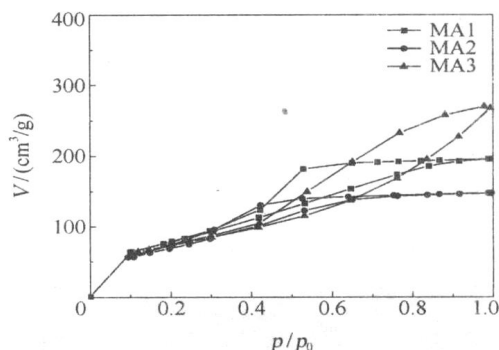


图 1 不同催化剂的氮吸附-脱附等温线

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms of different catalysts

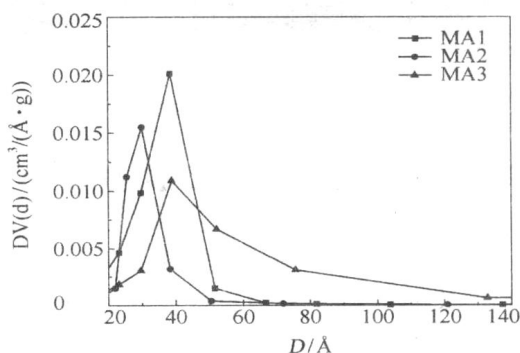


图 2 不同催化剂的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore size distribution of different catalysts

表 1 所示为制备的 MA1、MA2 和 MA3 的比表

面积、孔容和平均孔径,当镍金属负载于有序介孔氧化铝后相对于普通氧化铝比表面积、孔容和平均孔径都较大。

表 1 不同催化剂的结构性能

Table 1 Structural properties of different catalyst

催化剂	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	孔径/nm
MA1	290	0.23	4.2
MA2	265	0.39	6.2
MA3	249	0.21	3.4

2.2 负载镍金属介孔氧化铝催化剂的镍含量和价态分析

3 种催化剂中镍含量采用 ICP-OES 进行测定,其结果如表 2 所示,由表 2 可以看出,原位负载方法制备有序介孔氧化铝催化剂的镍含量最高,基本上能将硝酸镍溶液中的大部分镍负载到介孔氧化铝中。而 MA2 和 MA3 的含量要比 MA1 少很多,这是由于二者的比表面积小的原因。

表 2 不同催化剂的 ICP-OES 分析结果

Table 2 ICP-OES analysis results for different catalyst

样品名称	$w(\text{Ni})/\%$	$w(\text{Al})/\%$
MA1	5.39	41.15
MA2	1.26	44.46
MA3	2.60	41.14

为了探讨镍与不同氧化铝载体的相互作用,采用 XPS 测试技术对 3 种不同催化剂进行了表面分析。其结果如表 3 所示,纯的氧化镍和偏铝酸镍对应的结合能为 855 eV 和 857 eV^[12],由表 3 可以看出,MA1 结合能 858.5 eV 比较大,接近偏铝酸镍的结合能 857 eV,因此 MA1 中镍主要以偏铝酸镍形式存在。而 MA2 结合能 855.2 eV 接近氧化镍的结合能 855 eV,因此 MA2 中镍主要以氧化镍形式存在。MA3 结合能 856.4 eV 介于氧化镍和偏铝酸镍的结合能之间,因此 MA3 中镍是以氧化镍和偏铝酸镍的混合形式存在。

表 3 不同催化剂的 XPS 分析结果

Table 3 XPS analysis results for different catalyst

催化剂	$w(\text{Ni})/\%$	结合能/eV
MA1	1.4	858.5
MA2	1.9	855.2
MA3	2.33	856.4

2.3 负载镍金属介孔氧化铝的 TEM 分析

图 3(a)、(b)、(c) 分别是 MA1、MA2 和 MA3 的 TEM 图像,制备的 3 种催化剂均未观察到氧化镍粒子的存在。其中 MA1 和 MA2 孔道均呈现蠕虫状,且大小、形状具有一定的有序性。表明这两种负载镍有序介孔氧化铝催化剂其孔结构稳定性强。而 MA3 的孔结构比较乱,不存在有序的孔道。

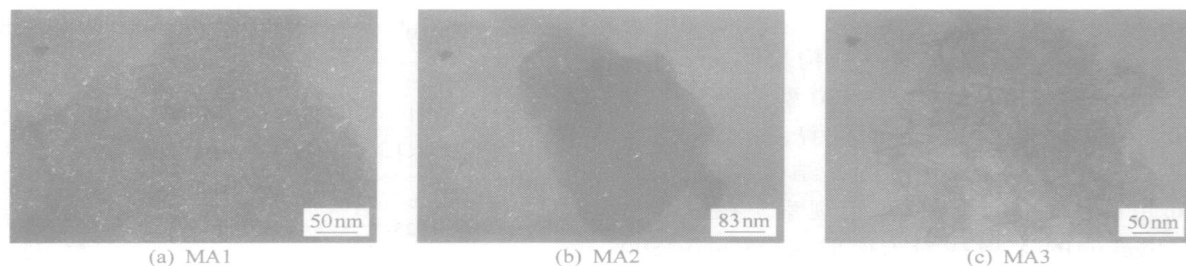


图 3 不同催化剂的 TEM 图像

Fig. 3 TEM micrographs of different catalysts

2.4 介孔镍-氧化铝催化剂的 XRD 分析

图 4 是 MA1、MA2 和 MA3 的大角度 XRD 谱图,很显然在 3 种催化剂中没有氧化镍晶相的衍射峰被检测到,这是由于采用过量浸渍法制备催化剂,氧化镍的晶粒比较小,并且在载体中的分散度好,因此在 XRD 检测中观测不到氧化镍衍射峰。还需要其他检测方法来验证氧化镍的存在。但是三者均出现了强的偏铝酸镍的衍射峰($2\theta = 43.7^\circ, 63.3^\circ$)。

其中 MA2 的衍射峰比 MA1 的要宽和低,表明镍的分散性要好。

在 MA1、MA2 和 MA3 的小角度 XRD 图中。MA1 在 1° 之间有一个很强的衍射峰,表明原位合成的催化剂其孔道有序性好。而 MA2 的衍射峰虽然有但不太明显。而 MA3 则未出现强的衍射峰,合成的催化剂孔道无序,这是由于原位合成法只是改变了孔壁物质的组成,并未影响到介孔结构的形成,

因此能很好的保证孔道的有序性。而过量浸渍法由于在孔道内堵塞镍,破坏了原有的一维有序孔道,使孔结构变得不规整,孔道的有序性变差。

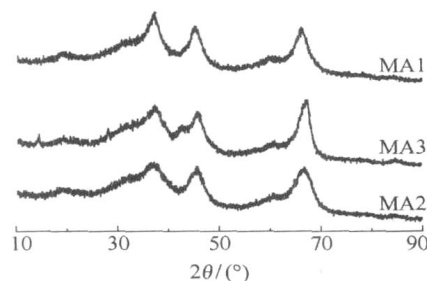


图4 MA1、MA2 和 MA3 的大角度 XRD 谱图

Fig. 4 Wide angle XRD patterns of MA1, MA2 and MA3

2.5 介孔镍-氧化铝催化剂的 TPR 分析

通过程序升温还原 (TPR) 表征 3 种催化剂的还原性能,进一步研究介孔氧化铝载体与镍的相互作用,其结果如图 5 所示。由图 5 可以看出对于 MA1 在 850 出现了一个强的还原峰,此为偏铝酸镍的峰。而在 MA3 的还原曲线中在 450 和 700 出现了两个还原峰,分别为氧化镍和偏铝酸镍。在过量浸渍法负载中普通氧化铝的结构不稳定,铝离子不断的溶解,从而导致了偏铝酸镍的产生。在 MA2 的还原曲线中则有很强氧化镍的还原峰存在,偏铝酸镍的还原峰很弱,由此可见,在 MA2 中镍的存在状态主要以易还原的载体氧化镍为主。

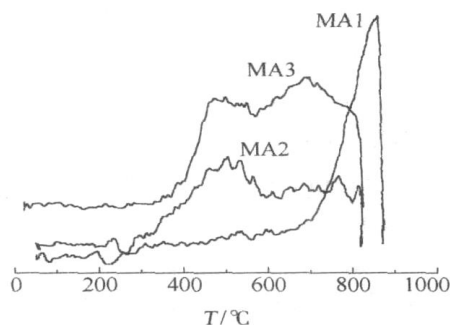


图5 MA1、MA2 和 MA3 的 TPR 谱图

Fig. 5 TPR traces of MA1, MA2 and MA3

2.6 CO 甲烷化反应催化性能分析

图 6 为 3 种不同催化剂在 CO 甲烷化反应中的催化性能,由图 6 可以看出,采用过量浸渍法制备的负载镍有序介孔氧化铝催化剂的催化活性最好,虽然 ICP 分析表明其所含镍含量要低于原位法制备的负载镍有序介孔氧化铝催化剂,但由于镍是以易还原的氧化镍态存在,并且其分散度高,因此催化活性高。而原位负载法制备的负载镍有序介孔氧化铝

催化剂虽然镍含量高,但大部分均在介孔孔道骨架中,因此不易还原。而负载在普通氧化铝上的镍由于载体结构不稳定,形成了难还原的偏铝酸镍,因而影响了其催化活性。

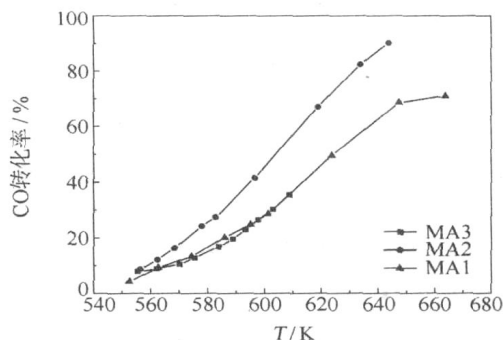


图6 MA1、MA2 和 MA3 的反应活性比较

Fig. 6 Catalytic activity of MA1, MA2 and MA3

3 结论

不同的负载方法对制备镍金属有序介孔氧化铝催化剂的结构特征、金属与载体的相互作用及催化性能具有重要的影响。两种方法制备的催化剂均具有有序且稳定的介孔结构,其中原位负载镍有序介孔氧化铝催化剂镍含量高,但大部分镍进入了介孔骨架,以偏铝酸镍的形式存在,因此在 CO 甲烷化反应中催化活性低。采用过量浸渍法以有序介孔氧化铝载体制备的催化剂,相对于普通氧化铝载体,虽然镍含量低,但由于其有序稳定的结构使镍以氧化镍形式存在并且分散度高,在 CO 甲烷化反应中催化性能更好。因此合成的有序介孔氧化铝在催化领域中将具有重要的应用价值。

参考文献:

- [1] DENG W, BODART P, PRUSKI M, et al. Characterization of mesoporous alumina molecular sieves synthesized by nonionic templating [J]. Micropor Mesopor Mater, 2002, 52(3): 169 - 177.
- [2] LIU Xinhua, WEI Yen, JIN Danliang, et al. Synthesis of mesoporous aluminum oxide with aluminum alkoxide and tartaric acid [J]. Mater Lett, 2000, 42(3): 143 - 149.
- [3] VALANGE S, GUTH J L, KOLENDA F, et al. Synthesis strategies leading to surfactant-assisted aluminas with controlled mesoporosity in aqueous media [J]. Micropor Mesopor Mater, 2000, 35 - 36: 597 - 607.
- [4] YAO Nan, XIONG Guoxing, ZHANG Yuhong, et al.

- Preparation of noble uniform mesoporous alumina catalysts by the sol-gel method[J]. *Catal Today*, 2001, 68(1-3): 97-109.
- [5] KIM P, KIM Y G, KIM H, et al. Synthesis and characterization of mesoporous alumina for use as a catalyst support in the hydrodechlorination of 1, 2-dichloropropane: Effect of preparation condition of mesoporous alumina[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2004, 219(1): 87-90.
- [6] 秦亮生, 银董红, 刘建福, 等. 介孔 Al_2O_3 负载纳米 Au 催化剂用于低温催化氧化 CO[J]. *南京师范大学学报:工程技术版*, 2002, 2(4): 5-10.
- [7] CEJKA J, KOOYMAN P J, VESELA L, et al. High-temperature transformations of organised mesoporous alumina[J]. *Physica Chemistry Chemistry Physics*, 2002, 4(19): 4823-4829.
- [8] KALUZA L, ZDRAZIL M, ZILKOVA N, et al. High activity of highly loaded MoS_2 hydrodesulfurization catalysts supported on organised mesoporous alumina [J]. *Catalysis Communications*, 2002, (3): 151-157.
- [9] 李奚, 杨春. 含 Ti 介孔氧化铝分子筛的合成与表征[J]. *南京师范大学学报:工程技术*, 2002, 2(4): 5-10.
- [10] ONANKA M, OIKAWA T. Olefin metathesis over mesoporous alumina-supported rhenium oxide catalyst [J]. *Chemistry letters*, 2002, 8: 850-851.
- [11] ZHAO Ruihong, GUO Fen, HU Yongqi, et al. Self-assembly synthesis of organized mesoporous alumina by precipitation method in aqueous solution [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 93(1-3): 212-216.
- [12] LEE K M, LEE W Y. Partial oxidation of methane to syngas over calcined Ni-Mg/Al layered double hydroxides[J]. *Catal Lett*, 2002, 83: 65-70.

Structure and properties of nickel-containing catalysts supported on organized mesoporous alumina prepared by different supporting methods

LI CuiPing¹ ZHAO RuiHong^{1,2} GUO Fen¹ CHEN JianFeng¹

(1. Key Laboratory for Nanomaterials, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2 Department of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: A nickel catalyst supported on mesoporous alumina ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$) has been prepared by an in situ synthesis method. For comparison purposes, nickel has also been supported on mesoporous alumina and ordinary alumina by the impregnation method. The structural properties and nature of the interaction between nickel and the carriers have been investigated by BET, TEM, XRD, XPS, TPR, and ICP-OES. The activities of the different catalysts have been compared using methanation of carbon monoxide as the probe reaction. The results show that catalysts based on nickel supported on mesoporous alumina synthesized by either method have a more stable structure and narrower pore size distribution compared with those involving nickel supported on ordinary alumina. Although the nickel-containing catalyst synthesized by the in situ method exhibited much higher nickel loadings than those produced by the impregnation method, the nickel was in the form of nickel aluminate which is not readily reduced and results in a low activity for the methanation of carbon monoxide. The nickel-containing catalyst supported on mesoporous alumina synthesized by the impregnation method has a stable structure and high degree of dispersion of nickel. Furthermore, the nickel was in the form of nickel oxide which is easily reduced. The synthetic method involves simple technology and low cost and the new catalyst has potential importance in catalysis.

Key words: organized mesoporous alumina; *in-situ* synthesis; nickel; catalysis