

APTS 改性 SBA-15 负载 Ni-B 非晶态合金催化剂的制备及加氢脱硫性能

湛伟庆^{1*}, 黄勇², 石秋杰²

(1. 南昌大学 材料科学与工程学院, 江西 南昌 330031; 2. 南昌大学 应用化学研究所, 江西 南昌 330031)

摘要: 采用共价接枝法制备 APTS 改性介孔分子筛 SBA-15, 将氨基官能团接枝到 SBA-15 表面. 并采用化学还原法制备了 Ni-B/SBA-15-APTS 非晶态合金催化剂, 以噻吩加氢脱硫为探针反应, 研究了其催化加氢脱硫性能. 结果表明, 240 °C 时, APTS 改性 SBA-15 所负载的 Ni-B 催化剂噻吩转化率达到 50.8%, 较未改性 SBA-15 所负载的催化剂噻吩转化率有显著地提高. 由于氨基与 Ni²⁺ 的配合作用, 有助于 Ni 在催化剂中的分散, 因而更容易被还原. ICP 结果表明, 在相同的制备条件下, 相比未改性的 SBA-15, APTS 改性 SBA-15 使其催化剂中 Ni 的负载量增加, 并且非晶态合金组成中 Ni 的含量也增大, B 的含量降低, 有利于提高催化剂的活性.

关键词: SBA-15; Ni-B 合金; 非晶态催化剂; 加氢脱硫; APTS

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

介孔分子筛 SBA-15 由于具有较大的孔径、比表面积及较强的水热稳定性, 因此在催化领域有着广泛的应用. 此外, 由于 SBA-15 表面含有大量的硅羟基, 利用具有化学反应活性的硅羟基, 对 SBA-15 进行改性, 将有机官能团引入 SBA-15 表面及孔道内部, 可赋予 SBA-15 更多的性能, 如提供金属离子的活性吸附位^[1].

3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTS) 是一种应用非常广泛的硅烷偶联剂, 可用来改性介孔分子筛 SBA-15. 将氨基官能团引入到 SBA-15 孔道表面, 从而提高 SBA-15 孔道表面反应活性. 以克服 SBA-15 由于孔道表面缺乏有机官能基团造成的化学活性不高的缺点, 赋予其更好的性能. APTS 改性后的 SBA-15 通过表面的活性氨基可以与多种无机、有机分子发生反应, 在催化、分析等领域都具有非常广泛的应用^[2,3].

将有配合能力的有机官能团-NH₂ 引入介孔分子筛后, 通过氨基官能团对金属离子的配合作用^[4], 有利于活性物种在催化剂上的分散. 我们采用 APTS 对 SBA-15 进行改性, 从而将-NH₂ 引入 SBA-15, 并以其为载体制备了 Ni-B 非晶态合金催

化剂.

1 实验部分

1.1 载体的制备

根据文献报道的方法^[1], 合成介孔分子筛 SBA-15. 在 40 °C 恒温条件下, 取 3.2 g 的三嵌段 P123 模板剂 (PEO-PPO-PEO, 分子量为 5 800, 西格玛试剂有限公司) 溶于 24 g 的去离子水和 96 g 盐酸溶液中, 搅拌 0.5 h 完全溶解. 再取 6.8 g 的正硅酸乙酯 (分析纯, 国药集团上海化学试剂有限公司) 然后缓慢滴入, 随后连续搅拌 24 h 后, 转移入聚丙烯瓶中, 100 °C 下晶化 48 h, 冷却后抽滤, 用去离子水洗涤, 最后在 550 °C 下焙烧 6 h 以去除模板剂, 即可制得介孔分子筛 SBA-15.

根据文献报道的改性方法^[5], 为了回流充分, 介孔分子筛 SBA-15 干燥及回流温度略作优化. 取适量 APTS (3-氨丙基三乙氧基硅烷) 和 100 °C 真空干燥后的介孔分子筛 SBA-15, 以甲苯为溶剂, 130 °C 回流 24 h. 抽滤, 洗涤后, 再经过 100 °C 真空干燥, 得到 APTS 改性 SBA-15, 文中记作 SBA-15-APTS.

收稿日期: 2011-12-19; 修回日期: 2012-03-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20863006; 21166019) 及江西省教育厅 (No. GJJ09078) 资助项目.

作者简介: 湛伟庆, 男, 生于 1964 年, 副教授, 研究方向为高分子材料.

* 通讯联系人, TEL: 0791-88304075; E-mail: sqjie@ncu.edu.cn.

1.2 催化剂的制备

采用化学还原法并结合浸渍法制备 Ni-B 非晶态合金催化剂, 首先取定量 SBA-15 (或 APTS 改性 SBA-15) 用 0.5 mol/L 硝酸镍溶液浸渍, 催化剂中 Ni 的理论负载量均为 20%. 载体浸渍于硝酸镍溶液中先超声分散 0.5 h, 再浸渍 24 h, 然后置于红外灯下干燥. 然后在 0 ℃ 冰水浴中化学还原, 通入 N₂ 气保护, 搅拌下缓慢滴加 2 mol · L⁻¹ 的 KBH₄ 溶液 (用 NH₃ · H₂O 调 pH ≈ 12, 以抑制 BH₄⁻ 水解), Ni/B 的摩尔比为 1:2^[6], 至基本无气泡放出时停止反应. 过滤, 用去离子水反复洗涤至 pH = 7, 再用无水乙醇洗涤若干次, 真空干燥后, 即得到 SBA-15 (或 APTS 改性 SBA-15) 负载的 Ni-B 非晶态合金催化剂.

1.3 催化剂表征

采用德国 BRUKER 光谱仪器公司的 TENSOR 27 型红外光谱仪对样品进行分析, 扫描次数为 32 次, 分辨率为 8 cm⁻¹. TG 和 DSC 分析是在 TG/DTA PYRIS DIAMOND (美国 PE 公司制造) 上进行. 采用 optima5300DV 电感耦合等离子发射光谱仪 (美国 PE 公司) 分析负载量及合金组成, 样品含量用质量百分含量表示, 合金组成为原子比. 用日本公司生产的 JEM-2010 型号透射电镜 TEM (参数: 加速电压: 200 kV; 点分辨率 0.23 nm, 线分辨率 0.14 nm; 最高放大倍数 150 万倍.) 研究了催化剂样品粒子的大小和形貌.

采用浙江泛泰仪器有限公司的 FineSorb3010 型化学吸附仪上进行 TPR 测试, 称取定量的催化剂置于石英管中, 先用高纯 He 吹扫至基线走平, 切换为 95% Ar-5% H₂ (体积分数) 的混合气程序升温还原, 升温速率为 10 ℃/min, 气体流速为 50 mL/min.

H₂-TPD 在实验室自制的热导检测装置上进行. 称取定量的催化剂于 U 形不锈钢管反应器中, 在 H₂ 中 240 ℃ 还原 1 h, 降到室温后用氮气吹扫至基线走平, 再按程序升温到 800 ℃ 脱附, 升温速率为 10 ℃/min, 气体流速为 30 mL/min, 记录催化剂的 H₂-TPD 谱图. NH₃-TPD 在同样装置上进行, 称取定量的催化剂于 U 形不锈钢管反应器中, 先在 H₂ 中 240 ℃ 还原 1 h, 降到室温后吸附氨气至色谱峰面积不变即达到吸附平衡, 换 N₂ 作为载气, 气体流速为 30 mL/min, 再进行程序升温脱附, 升温速率为 10 ℃/min, 记录催化剂的 NH₃-TPD 谱图.

1.4 催化剂的活性评价

以噻吩加氢脱硫为探针反应, 催化剂活性评价在固定床微型反应器上进行, 催化剂活性以噻吩转化率表示. 反应器为内径 Φ3 mm 的不锈钢管, 催化剂用量为 0.1 g. 反应前催化剂在 H₂ 中升温至 240 ℃ 反应温度, H₂ 流速为 30 mL/min. 在 240 ℃ 恒温还原 1 h 后, 采用微量进样器脉冲进样反应, 每次进样 1 μL. 反应产物采用 7890T 气相色谱仪 (上海天美科学仪器有限公司生产) 进行在线检测, 色谱条件为: 载气为 H₂, 流速为 30 mL/min; 色谱柱为 Φ3 mm 不锈钢管, 柱长为 4 m, 固定液为 PEG-20M, 201 红色担体, 热导 (TCD) 检测器; 柱温 120 ℃, 汽化室温度 140 ℃, 桥流 120 mA.

2 结果与讨论

2.1 APTS 改性 SBA-15 及其性能表征

APTS 改性介孔分子筛等常见的方法是液相修饰法和气相沉积法. 其中液相修饰法最常用的则是有机溶剂修饰法. 其反应原理是在不同条件下, 介孔分子筛等材料表面的硅羟基与 APTS 发生反应生成共价键, 从而将氨丙基官能团接枝到介孔分子筛表面^[7].

反应机理如图 1 所示:

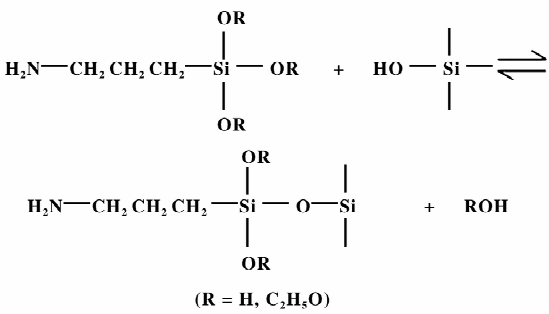


图 1 APTS 与硅羟基反应式
Fig. 1 Reaction formula of APTS and Si-OH

2.1.1 红外光谱分析 分别对未改性及 APTS 改性后 SBA-15 的样品进行了红外光谱分析. 如图 2 所示, 与未改性 SBA-15 相比, APTS 改性后的 SBA-15 的红外光谱中在 2 930 cm⁻¹ 附近出现特征峰, 归属于 C-H 键的伸缩振动; 1 570 cm⁻¹ 附近出现的特征峰, 归属于 N-H 键的弯曲振动^[8]. 此外, APTS 改性后的 SBA-15 的红外光谱中都保留了 SBA-15 的特征峰, 表明采用 APTS 改性, 在不破坏 SBA-15 的骨架的情况下, 将氨基官能团引入了介孔分子筛.

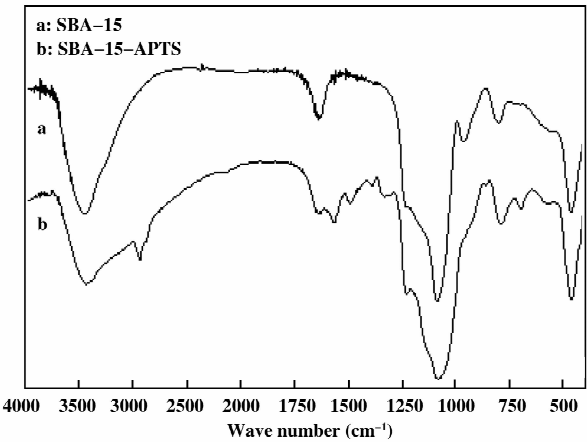


图 2 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 的红外谱图
Fig.2 IR spectra of SBA-15 and APTS-SBA-15

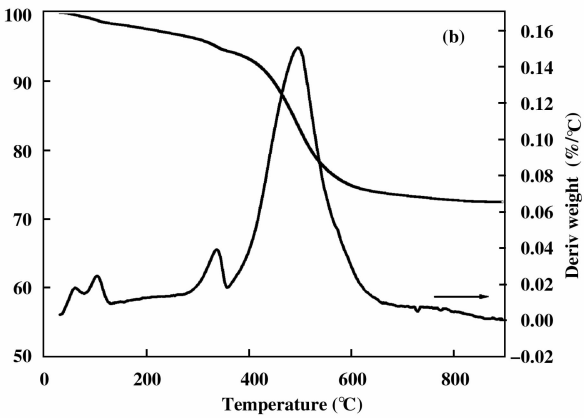
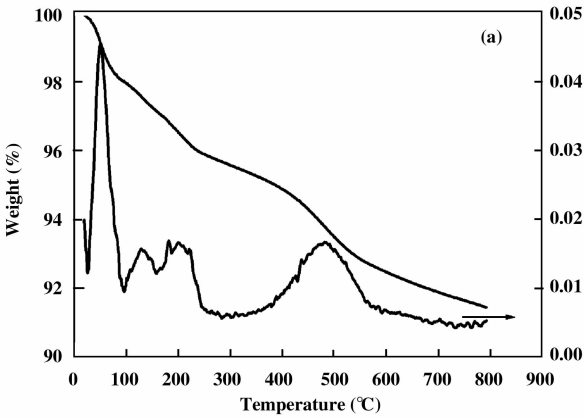


图 3 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 的热重分析
Fig.3 TG curves of SBA-15 and SBA-15-APTS
(a) SBA-15; (b) SBA-15-APTS

表 1 APTS 改性对 Ni-B/SBA-15 催化活性的影响
Table 1 Effect of APTS modification on catalytic activity
of Ni-B/SBA-15

Catalysts	Conversion of thiophene (%)
Ni-B/SBA-15	29.7
Ni-B/SBA-15-APTS	50.8

2.3 APTS 改性对 Ni-B/SBA-15 非晶态合金的影响

APTS 改性 SBA-15 为载体的催化剂的 ICP 分析结果见表 2。由表 2 可以看出，在同样的制备条件下，相比未改性的 SBA-15，APTS 改性 SBA-15 使其在催化剂中 Ni 的负载量增加，从而非晶态合金组成中 Ni 的含量也增大，B 的含量降低，有利于提高催化剂的活性。说明在介孔分子筛 SBA-15 表面引

2.1.2 热重分析 对未改性及 APTS 改性后的 SBA-15 进行了热重分析，如图 3 所示，与(a)未改性 SBA-15 相比，(b) SBA-15-APTS 谱图中有大部分的介于 400 ~ 600 ℃ 之间样品的失重，为 APTS 受热分解所致，这也说明了氨基接枝到了 SBA-15 的表面。

2.2 APTS 改性对 Ni-B/SBA-15 催化活性的影响

催化剂活性评价结果如表 1 所示，未改性 SBA-15 负载的 Ni-B 非晶态合金催化剂应用于加氢脱硫反应时，噻吩的转化率为 29.7%。APTS 改性 SBA-15 为载体的催化剂活性有显著提高，噻吩的转化率为 50.8%。说明采用 APTS 改性将氨基官能团引入介孔分子筛 SBA-15 后，也有利于提高 Ni-B 非晶态合金催化剂的催化加氢脱硫的性能。

入氨基官能团后，有利于催化剂活性组分的负载。主要是因为氨基中可提供孤对电子，与催化剂前躯体 Ni²⁺ 的空轨道容易形成配合物，因而使催化剂中 Ni 的负载量增加。

表 2 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 负载的 Ni-B 催化剂
非晶态合金的组成

Catalysts	Element content (%)		Composition of the alloys
	Ni	B	
Ni-B/SBA-15	6.04	0.55	Ni ₆₇ B ₃₃
Ni-B/SBA-15-APTS	7.74	0.18	Ni ₈₉ B ₁₁

2.4 APTS 改性对 Ni-B/SBA-15 吸附性能的影响

同样，为了研究催化剂的表面吸附性能，采用

H₂-TPD 技术对 APTS 改性 SBA-15 为载体制备的催化剂进行了表征。

如图 4 中曲线 b 所示, APTS 改性 SBA-15 为载体的催化剂在 200 ~ 500 °C 出现很大面积的脱附峰, 说明氢吸附量相比未改性 SBA-15 负载的催化剂有很大提高。同时, APTS 改性后, 催化剂弱吸附中心消失, 中等强度吸氢中心的强度明显减弱, 脱氢量明显增加, 这对加氢脱硫反应是有利的。

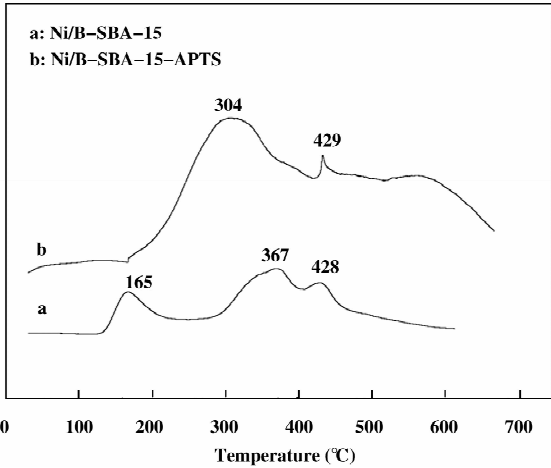


图 4 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 负载的 Ni-B 催化剂 H₂-TPD 谱图
Fig. 4 H₂-TPD profiles of catalysts with SBA-15 and SBA-15-APTS

2.5 APTS 对 Ni-B/SBA-15 还原性能的影响

图 5 中曲线 b 为 APTS 改性 SBA-15 为载体的催化剂的还原曲线, 与曲线 a 未改性 SBA-15 为载体制备的催化剂 Ni-B/SBA-15 的还原曲线相比较, APTS 改性 SBA-15 为载体的催化剂还原曲线分别在低温 201 和 290 °C 处出现了两个新的还原峰, 且耗氢峰面积明显变大。说明 APTS 改性后, 其催化剂活性物种所处的化学环境的改变, 以致催化剂表面氧化态镍物种存在的形式发生了一定的变化, 表面部分镍物种变得更容易被还原; 同时在同样的还原条件下被还原的镍增多。其主要原因是在有机溶剂中 APTS 改性 SBA-15 等硅材料时, APTS 分子与材料表面硅羟基反应生成较规则的单分子层^[9], 也就是说氨基在 SBA-15 表面呈单分子层分布。由于氨基与 Ni²⁺ 的配合作用, 则有助于 Ni 在催化剂中呈单分子层分布, 因此更容易被还原。这与实验所测催化剂活性相一致, APTS 改性使得 Ni-B/SBA-15 催化剂加氢脱硫活性显著增强。

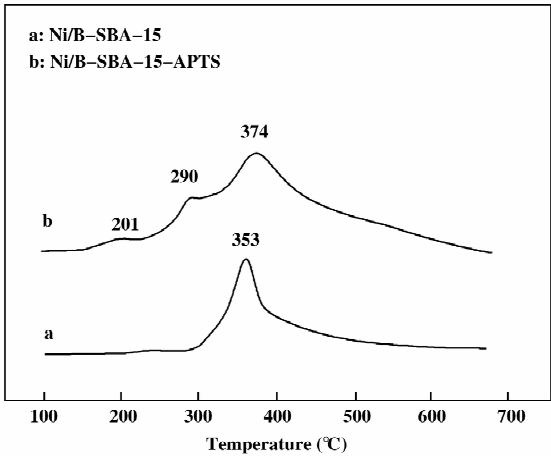


图 5 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 负载的 Ni-B 催化剂 TPR 谱图
Fig. 5 TPR profiles of catalysts with SBA-15 and SBA-15-APTS

2.6 APTS 对 Ni-B/SBA-15 催化剂热稳定性的影响

由图 6 可以看出, Ni-B/SBA-15 和 Ni-B/SBA-15-APTS 催化剂的两条 DSC 曲线形状较为相似, 都在 100 °C 以下出现一个吸热峰, 可能为吸附水或乙醇的脱附; 在 300 ~ 400 °C 之间出现的两个弱放热峰, 则对应于非晶态合金的晶化。与 (a) 相比, (b) 的两个放热峰均向高温方向移动, 说明 APTS 改性 SBA-15 提高了其负载的 Ni-B 非晶态合金催化剂的稳定性。这可能是由于 APTS 改性 SBA-15, 氨基的引入有助于 Ni 在催化剂中呈单分子层分布, 从而

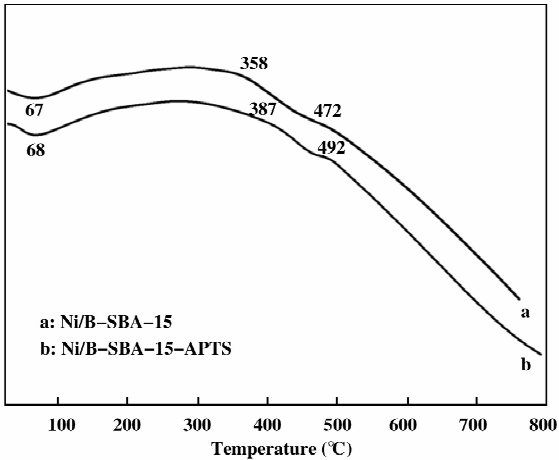


图 6 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 负载的 Ni-B 催化剂的 DSC 谱图
Fig. 6 DSC curves of the catalysts with SBA-15 and SBA-15-APTS

使 Ni-B 与载体存在更强的相互作用, 原子不易聚集, 有阻碍结晶的作用.

2.7 APTS 改性的 Ni-B/SBA-15 催化剂的形貌表征

如图 7 可以看出, 相对 (a) 未改性 SBA-15 而言, (b) APTS 改性 SBA-15 的载体上负载的 Ni-B 非晶态合金粒子尺寸也要小很多, 且 Ni-B 非晶态合金粒子分布更加均匀. 说明 SBA-15 引入氨丙基官

能团后, 也有助于 Ni-B 合金粒子的分散. 推测原因是 Ni^{2+} 为活性较强的过渡态金属离子, 因此容易与给电子能力强 -NH_2 形成稳定的配体. 也就是说接枝在 SBA-15 表面及孔道内壁的 -NH_2 对 Ni^{2+} 的吸附能力比较强, 有利于其在载体上的均匀分散. 继而使得催化剂中被还原后的镍物种数量较多, 与 ICP 结果一致.

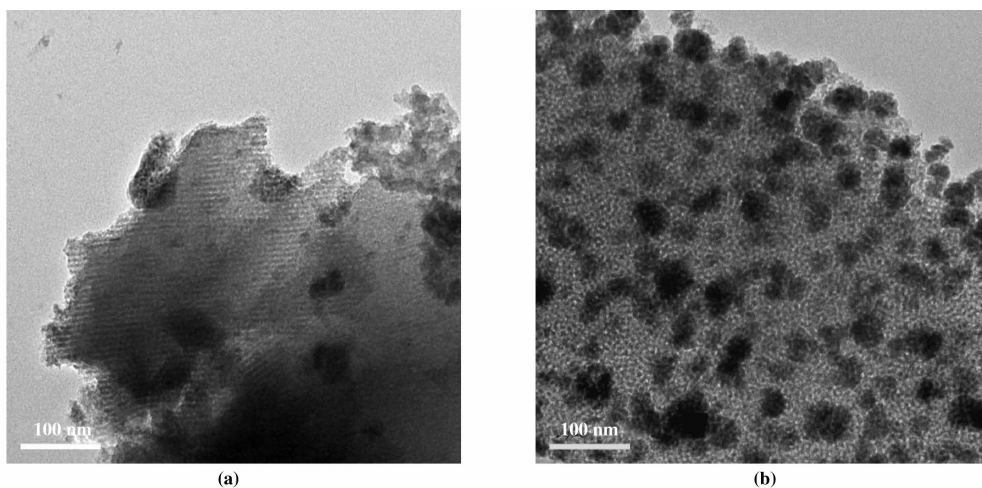


图 7 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 负载的 Ni-B 催化剂 TEM 图

Fig. 7 TEM photos of catalysts with SBA-15 and SBA-15-APTS

(a) Ni-B/SBA-15 (b) Ni-B/SBA-15-APTS

2.8 APTS 改性对 Ni-B/SBA-15 催化剂寿命的影响

采用与催化剂活性评价相同的条件, 进行了催化剂寿命测试, 如图 8 所示. 首次脉冲进样 $1 \mu\text{L}$, 然后每次进样 $0.5 \mu\text{L}$, 直到催化剂失活. 相对 (a)

Ni-B/SBA-15 而言, (b) Ni-B/SBA-15-APTS 非晶态合金催化剂的寿命曲线更长, 到催化剂失活时, 脉冲进样噻吩的量更多, 说明 APTS 改性能延长 Ni-B/SBA-15 催化剂寿命. 可能的原因是由于 APTS 改性 SBA-15, 氨基官能团的引入, 使催化剂中 Ni 的负载量增加. 由 ICP 表征结果也可知, 非晶态合金组成中 B 的含量降低, Ni 的含量增大. 催化剂中活性中心增多, 有利于延长催化剂寿命.

3 结 论

采用共价接枝法制备 APTS 改性 SBA-15, 将氨丙基官能团接枝到 SBA-15 表面, 其负载的催化剂噻吩转化率为 50.8%, 相比 Ni-B/SBA-15 催化剂噻吩的转化率 29.7% 有显著提高. 在相同的制备条件下, 相比未改性的 SBA-15, APTS 改性 SBA-15 使其在催化剂中 Ni 的负载量增加, B 的含量降低, 有利于提高催化剂的活性, 还有利于延长催化剂寿命. 其主要原因是在 APTS 改性 SBA-15 时, APTS 分子与材料表面硅羟基反应生成较规则的单分子层, 由

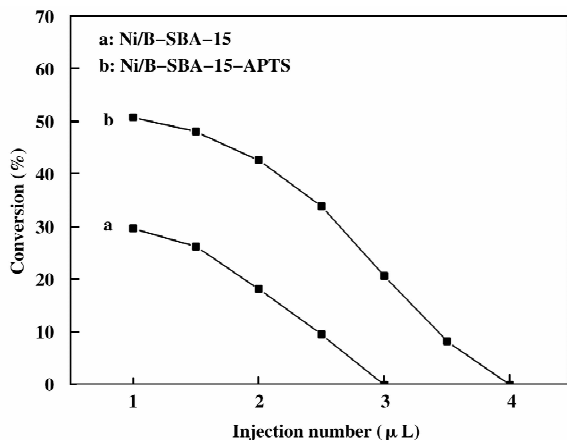


图 8 SBA-15 及 APTS 改性 SBA-15 负载的 Ni-B 催化剂寿命曲线

Fig. 8 Catalyst life profiles of catalysts with SBA-15 and SBA-15-APTS

于氨基与 Ni^{2+} 的配合作用, 则有助于 Ni 在催化剂中呈单分子层分布, 因此更容易被还原.

参考文献:

- [1] Mihaela Mureseanu, Aurora Reiss, Ioan Stefanescu, *et al.* Modified SBA-15 for heavy metal ions remediation [J]. *Chemosphere*. 2008, **73**(9): 1 499 – 1 504
- [2] Yu Shanchi, Hong Pinglin, Chung Yuanmou. CO oxidation over gold nanocatalyst confined in mesoporous silica [J]. *Applied Catalysis A: General*. 2005, **284** (1-2): 199 – 206
- [3] Li Fengyi (李凤仪), Zhang Rongbin (张荣斌), Shi Qiujie (石秋杰), *et al.* Effect of rare earth on supported amorphous NiB/ Al_2O_3 catalyst (稀土在负载型非晶态 Ni-B/ Al_2O_3 合金上作用研究) [J]. *Chinese Rare Earths* (稀土). 2000, **21**(4): 38 – 42
- [4] Zhong Zhenxing (钟振兴), Wei Qi (韦奇), Wang Fei (王飞), *et al.* Synthesis of aminopropyl-functionalized periodic mesoporous organosilica by post-grafting method (后接枝法合成氨基修饰的周期性介孔氧化硅材料) [J]. *Journal of Inorganic Materials* (无机材料学报). 2008, **23**(2): 408 – 412
- [5] Prakash A M, Unnikrishnan S. Synthesis of SAPO-34:

high silicon incorporation in the presence of morpholine as template [J]. *J. Chem. soc. Faraday Trans.* 1994, **90** (15): 2 291 – 2 296

- [6] Shi Qiujie (石秋杰), Lei Jingxin (雷经新), Li Xiaoyu (李小玉). Effects of the composite support and Its preparation methods on properties of Ni-B amorphous alloy catalyst (复合载体及制备方法对非晶态 Ni-B 合金催化剂性能的影响) [J]. *Journal of Molecular Catalysis* (China) (分子催化). 2007, **21**(5): 433 – 437
- [7] Qi Yunshi (戚蕴石). Design of Solid Catalyst (固体催化剂设计) [M]. Shanghai (上海), *East China University of Science and Technology Press* (华东理工大学出版社), 1994: 46
- [8] Fu Xin (付新), Li Junping (李军平), Zhao Ning (赵宁), *et al.* CO_2 adsorption on mesoporous molecular sieves modified by aminosilane (氨基修饰的介孔分子筛对 CO_2 的吸附性能) [J]. *Petrochemical Technology* (石油化工). 2008, **37**(10): 1 021 – 1 025
- [9] Wang Gang (王刚), Yang Feng (颜峰), Teng Zhaogang (滕兆刚), *et al.* The surface modification of silica with APTS (二氧化硅表面的 APTS 修饰) [J]. *Progress in Chemistry* (化学进展). 2006, **18**(2-3): 239 – 245

Preparation and Hydrodesulfurization Performance of Ni-B Amorphous Alloy Catalyst Supported by APTS Modified SBA-15

CHEN Wei-qing^{1*}, HUANG Yong², SHI Qiu-jie²

- (1. College of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;
2. Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: SBA-15 was modified by APTS with covalent grafting method, and then Ni-B amorphous alloy catalysts were prepared by using APTS modified SBA-15 and unmodified SBA-15 as supports. The catalytic activities of both catalysts were characterized, and thiophene hydrodesulfurization was selected as probe reaction. The results show that thiophene conversation of Ni-B/SBA-15-APTS is 50.8%, which is higher than the one of Ni-B/SBA-15. The complexation between NH_2 and Ni^{2+} would be benefit for dispersion of Ni-B alloy particles and reduction of Ni^{2+} . According to ICP results, Ni-B/SBA-15-APTS show bigger quantity of Ni in support and higher content of Ni in Ni-B amorphous alloy than Ni-B/SBA-15, resulting in the higher activity.

Key word: SBA-15; Ni-B alloy; amorphous catalyst; hydrodesulfurization; APTS