

# BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体的制备、表征及其 Ni 基催化剂催化 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 重整反应性能

胡全红, 黎先财\*, 杨爱军, 杨春燕

南昌大学化学系, 江西南昌 330031

HU Quanhong, LI Xiancai\*, YANG Aijun, YANG Chunyan

Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China

- 摘要
- 参考文献
- 相关文章

Download: PDF (886KB) HTML (1KB) Export: BibTeX or EndNote (RIS) Supporting Info

**摘要** 以十六烷基三甲基溴化胺为结构导向剂, 采用溶胶-凝胶法制备了 BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体, 采用 X 射线衍射、红外光谱、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、透射电子显微镜和 H<sub>2</sub> 程序升温还原等技术对复合载体进行了表征, 并以 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 重整制合成气为探针反应, 考察了不同 Ni/BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的性能。结果表明, BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体具有多孔结构特性和较高的比表面积, BaTiO<sub>3</sub> 和 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以晶粒状态分布在复合载体的内外表面, 晶粒尺寸在 20~50 nm 的范围, 复合载体孔径为 10~20 nm。复合载体上 BaTiO<sub>3</sub> 和 BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的引入, 适度削弱了 Ni/BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Ni 物种与 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间的强相互作用, 抑止了 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的生成; 当载体中 Ba(Ti) 含量为 17.33% 时, 其负载的 Ni 催化剂上 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 重整制合成气反应的活性和稳定性最高。

**关键词:** 钛酸钡 铝酸钡 γ-氧化铝 复合载体 镍基催化剂 甲烷 重整 二氧化碳

**Abstract:** Nickel-based catalyst supported on BaTiO<sub>3</sub> possesses higher initial activity for carbon dioxide reforming of methane. However, the specific surface area of the BaTiO<sub>3</sub> support is too small, and this restricts its application as a catalyst support. A BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support was prepared by the sol-gel method using hexadecyltrimethylammonium bromide as the structure template. The BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, transmission electron microscopy, and H<sub>2</sub> temperature-programmed reduction. The catalytic performance of the Ni/BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was investigated by CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. The results showed that the BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support owns a porous texture and high specific surface area, the BaTiO<sub>3</sub> and BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases, whose crystalline size is in the range of 20 - 50 nm, exist on the inside and outside surface of the composite support in the form of crystalline particles. The size of micropores of the composite support is 10 - 20 nm, The presence of both BaTiO<sub>3</sub> and BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phases on the surface of the composite support weakens the strong interaction between the nickel species and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the Ni/BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, and the possibility of the formation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel is decreased. The Ni/BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with 17.33% Ba content shows the highest activity and excellent stability for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub> to synthesis gas.

**Keywords:** barium titanate, barium aluminate, γ-alumina, composite support, nickel-based catalyst, methane, reforming, carbon dioxide

收稿日期: 2011-10-11; 出版日期: 2012-01-04

引用本文:

胡全红, 黎先财, 杨爱军等. BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体的制备、表征及其 Ni 基催化剂催化 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 重整反应性能[J] 催化学报, 2012, V33(3): 563-569

HU Quan-Hong, LI Xian-Cai, YANG Ai-Jun etc. Preparation and Characterization of BaTiO<sub>3</sub>-BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Support and Catalytic Performance of Its Nickel-Based Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane[J] Chinese Journal of Catalysis, 2012, V33(3): 563-569

链接本文:

http://www.chxb.cn/CN/10.3724/SP.J.1088.2012.10505 或 http://www.chxb.cn/CN/Y2012/V33/I3/563

- [1] Tsang S C, Claridge J B, Green M L H. Catal Today, 1995, 23: 3 
- [2] Bradford M C J, Vannice M A. Appl Catal A, 1996, 142: 73 
- [3] Rostrup-Nielsen J R, Hansen J H B. J Catal, 1993, 144: 38 
- [4] 李艳, 叶青, 魏俊梅, 徐柏庆. 催化学报 (Li Y, Ye Q, Wei J M, Xu B Q. Chin J Catal), 2004, 25: 326
- [5] Al-Fatesh A S A, Fakeeha A H, Abasaheed A E. 催化学报 (Chin J Catal), 2011, 32: 1604
- [6] Hirose T, Ozawa Y, Nagai M. 催化学报 (Chin J Catal), 2011, 32: 771
- [7] Li X C, Wu M, Lai Zh H, He F. Appl Catal A, 2005, 290: 81 

## Service

- ▶ 把本文推荐给朋友
- ▶ 加入我的书架
- ▶ 加入引用管理器
- ▶ Email Alert
- ▶ RSS

## 作者相关文章

- ▶ 胡全红
- ▶ 黎先财
- ▶ 杨爱军
- ▶ 杨春燕

- [8] 黎先财, 罗来涛, 刘康强. 无机材料学报 (Li X C, Luo L T, Liu K Q. J Inorg Mater), 2003, 18: 686
- [9] Hayakawa T, Suzuki S, Nakamura J, Uchijima T, Hamakawa S, Suzuki K, Shishido T, Takehira K. Appl Catal A, 1999, 183: 273 
- [10] 黎先财, 李水根, 杨沂凤, 曹小华. 现代化工 (Li X C, Li Sh G, Yang Y F, Cao X H. Modern Chem Ind), 2007, 27(8): 30
- [11] 胡全红, 黎先财, 杨爱军. 天然气化工 (Hu Q H, Li X C, Yang A J. Nat Gas Chem Ind), 2009, 34(3): 1
- [12] 蔡卫权, 余小锋. 化学进展 (Cai W Q, Yu X F. Progr Chem), 2007, 19: 1322
- [13] 刘超, 成国祥. 离子交换与吸附 (Liu Ch, Cheng G X. Ion Exch Ads), 2003, 19: 374
- [14] 陶洪亮, 余桂郁, 杨南如. 硅酸盐通报 (Tao H L, Yu G Y, Yang N R. Bull Chin Ceram Soc), 1994, (1): 26
- [15] 金雪琴. [硕士学位论文]. 上海: 上海师范大学 (Jin X Q. [MS Dissertation]. Shanghai: Shanghai Norm Univ), 2008. 20
- [16] 王志明, 王昊. 玻璃纤维 (Wang Zh M, Wang H. Fiber Glass), 2000, (1): 6
- [17] 韦斯特. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文译. 上海: 复旦大学出版社 (West A R. Solid State Chem-istry and Its Applications. Su M Z, Xie G Y, Shen B W transl. Shanghai: Fudan Univ Press), 1989. 426
- [18] 黄仲涛, 耿建铭. 工业催化. 北京: 化学工业出版社 (Huang Zh T, Geng J M. Industry Catalysis. Beijing: Chem Ind Press), 2006. 38
- [19] 张长拴, 李志勋, 张乐, 杨吉端, 白玉白, 李铁津. 化学研究与应用 (Zhang Ch Sh, Li Zh X, Zhang L, Yang J T, Bai Y B, Li T J. Chem Res Appl), 2000, 12: 380
- [20] 程昌瑞, 朱华青, 高志贤, 杜明仙, 翟效珍. 石油炼制与化工 (Cheng Ch R, Zhu H Q, Gao Zh X, Du M X, Zhai X Zh. Petrol Process Petrochem), 1999, 30(4): 39
- [21] 周竹发, 吴铭敏, 冯杰. 材料科学与工程学报 (Zhou Zh F, Wu M M, Feng J. J Mater Sci Eng), 2008, 26(3): 335
- [22] 许峥, 张臻, 张继炎. 催化学报 (Xu Zh, Zhang L, Zhang J Y. Chin J Catal), 2001, 22: 18
- [23] Luna A E C, Iriarte M E. Appl Catal A, 2008, 343: 10 
- [24] Soloviev S O, Kapran A Yu, Orlyk S N, Gubareni E V. J Nat Gas Chem, 2011, 20: 184 
- [25] Lercher J A, Bitter J H, Hally W, Niessen W, Seshan K. Stud Surf Sci Catal, 1996, 101: 463 
- [26] Bradford M C J, Vannice M A. Catal Rev-Sci Eng, 1999, 41: 1 
- [27] Huang J, Ma R X, Huang T, Zhang A R, Huang W. J Nat Gas Chem, 2011, 20: 465 
- [28] 纪敏, 周美娟, 毕颖丽, 甄开吉, 吴越. 分子催化 (Ji M, Zhou M J, Bi Y L, Zhen K J, Wu Y. J Mol Catal (China)), 1997, 11(1): 6
- [29] 钱岭, 阎子峰, 袁安. 燃料化学学报 (Qian L, Yan Z F, Yuan A. J Fuel Chem Technol), 2001, 29(suppl): 90
- [1] 刘文芳, 侯本象, 侯延慧, 赵之平. 中空纤维膜固定化甲酸脱氢酶催化  $\text{CO}_2$  合成甲酸[J]. 催化学报, 2012,33(4): 730-735
- [2] 黄健, 马人熊, 高志华, 沈朝峰, 黄伟.  $\text{CeO}_2/\text{Ni}/\text{Mo}/\text{SBA}-15$  甲烷二氧化碳重整催化剂的表征和催化性能[J]. 催化学报, 2012,33(4): 637-644
- [3] 曹婷, 孙立婷, 石玉, 华丽, 张然, 郭立, 朱闻闻, 侯震山. 无机氧化物载体对催化  $\text{CO}_2$  与环氧化物合成环状碳酸酯的促进作用[J]. 催化学报, 2012,33(3): 416-424
- [4] 王伟鹏, 杨华, 县涛, 魏智强, 马金元, 李瑞山, 冯旺军.  $\text{BaTiO}_3$  纳米颗粒的聚丙烯酰胺凝胶法合成及光催化降解甲基红性能[J]. 催化学报, 2012,33(2): 354-359
- [5] 庞满健, 陈亚中, 代瑞旗, 崔鹏. 柠檬酸络合法制备的  $\text{Co}/\text{CeO}_2$  催化剂上中温乙醇水蒸气重整性能[J]. 催化学报, 2012,33(2): 281-289
- [6] 刘彤, 于琴琴, 王卉, 蒋晓原, 郑小明. 等离子体与催化剂协同催化  $\text{CH}_4$  选择性还原脱硝反应[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1502-1507
- [7] 王丹君, 陶芙蓉, 赵华华, 宋焕玲, 丑凌军.  $\text{CO}_2$  辅助老化制备的  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上  $\text{CO}_2$  加氢制甲醇[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1452-1456
- [8] 侯玉慧, 常刚, 翁维正, 夏文生, 万惠霖. 非水溶剂溶胶-凝胶法制备的纳米卤氧化铜在甲烷氧化偶联反应中的应用[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1531-1536
- [9] 王月娟, 郭美娜, 鲁继青, 罗孟飞, 介孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载  $\text{PdO}$  催化甲烷燃烧反应性能[J]. 催化学报, 2011,32(9): 1496-1501
- [10] 代小平\*, 余长春.  $\text{LaMO}_3$  纳米复合钙钛矿氧载体化学循环重整甲烷合成气[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1411-1417
- [11] 孙果宋 1,2, 黄青则 3, 李会泉 4,a, 柳海涛 4,b, 张钊 4, 王兴瑞 4, 王秋萍 3, 王金淑 1. 不同载体负载的 Cr 基催化剂催化  $\text{CO}_2$  氧化异丁烷脱氢制异丁烯[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1424-1429
- [12] 李霞, 杨霞珍, 唐浩东, 刘化章\*. 载体对合成气制甲烷镍基催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1400-1404
- [13] 张佳瑾, 李建伟\*, 朱吉钦, 王越, 陈标华. 助剂对  $\text{Cu}-\text{Mn}$  复合氧化物整体式催化剂催化低浓度甲烷燃烧反应性能的影响[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1380-1386
- [14] 杨文, 储伟, 江成发\*, 文婕, 孙文晶.  $\text{CeO}_2$  助  $\text{Ni}/\text{MgO}$  催化剂用于化学气相沉积法制备多壁碳纳米管[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1323-1328
- [15] 龙华丽 1, 胡诗婧 1, 徐艳 1, 覃攀 1, 尚书勇 1,2, 印永祥 1,\*, 戴晓雁 1. 光辐照驱动  $\text{CH}_4-\text{CO}_2$  重整中  $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  催化活性吸收体的活性[J]. 催化学报, 2011,32(8): 1393-1399