

镧助剂对模拟生物沼气重整制备合成气中 Ni/SBA-15 催化剂结构和性能的影响

郎 宝¹ 李秀金² 季生福^{1,*} FABIEN Habimana¹ 李成岳¹

¹北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

²北京化工大学化学工程学院环境工程系, 北京 100029)

摘要: 以介孔分子筛 SBA-15 为载体, 采用浸渍法制备了镍质量分数(w)为 12.5%, 并且分别添加质量分数(w)为 2.5% 的镧、铈、镁、钙、锶等助剂的系列 Ni 基催化剂. 以 CH₄/CO₂ 体积比为 2:1 的模拟生物沼气和适量氧气作为原料气, 在常压固定床反应器上评价了催化剂对模拟生物沼气重整制备合成气的反应性能. 采用 X 射线粉末衍射(XRD)、N₂ 吸附/脱附、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)及 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)等对催化剂的结构进行了表征. 催化活性评价显示, 添加镧助剂的 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂比添加铈、镁、钙、锶等助剂的催化剂具有更高的催化活性, 并且具有很好的稳定性. 因此, 文中着重研究了镧助剂对催化剂结构和模拟生物沼气重整制备合成气的反应性能的影响. 结果表明, 镧能明显提高 Ni/SBA-15 催化剂的表面镍含量, 同时还具有很好的抗积炭作用, 在 850 °C 的温度下反应 820 h 没有发现积炭生成, 这些可能是提高催化剂性能和稳定性的重要因素.

关键词: 镍; 镧助剂; SBA-15; 生物沼气; 重整; 合成气

中图分类号: O643.36

Effect of La Promoter on the Structure and Performance of Ni/SBA-15 Catalyst in the Reforming of Simulated Biogas to Syngas

LANG Bao¹ LI Xiu-Jin² JI Sheng-Fu^{1,*} FABIEN Habimana¹ LI Cheng-Yue¹

¹State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology,

Beijing 100029, P. R. China; ²Department of Environmental Engineering, College of Chemical Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract: A series of 12.5%Ni/SBA-15 catalysts, in which 2.5% (mass fraction, w) lanthanum, cerium, magnesium, calcium or strontium was added as a promoter, were prepared by an impregnation method using SBA-15 support. Catalytic performances of the catalysts for the simulated biogas, which consisted of CH₄/CO₂ with a volume ratio of 2:1, and an appropriate amount of oxygen as a gas feedstock in reforming to syngas, were investigated in a continuous flow reactor under atmospheric pressure. The structures of the catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂-adsorption/desorption, transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and H₂ temperature programmed reduction (H₂-TPR) techniques. Results of the activity evaluation indicated that the 2.5% La/12.5%Ni/SBA-15 sample had the highest catalytic activity and stability among the catalysts. Therefore, in this study emphasis was placed on the influence of the La promoter on the structure and performance of the Ni/SBA-15 catalyst in reforming of the simulated biogas to syngas. It was found that lanthanum could significantly increase the surface nickel content in Ni/SBA-15 catalysts and could improve the resistance to carbon deposition. At 850 °C, after

Received: March 17, 2009; Revised: April 21, 2009; Published on Web: June 1, 2009.

*Corresponding author. Email: jjsf@mail.buct.edu.cn; Tel: +86-10-64419619.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2005CB221405) and National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2006AA10Z425).

国家重点基础研究发展计划(973)(2005CB221405)和国家高技术研究发展计划(863)(2006AA10Z425)资助

reacting for 820 h, no carbon was observed on the catalyst, which might be an important factor for the improvement of catalytic activity and stability.

Key Words: Nickel; La promoter; SBA-15; Biogas; Reforming; Synthesis gas

农作物秸秆等生物质经厌氧发酵可以产生 CH_4 和 CO_2 体积比约 2:1 的生物沼气(也称为生物质发酵气)^[1], 以这样的生物沼气和适量氧气作为原料气, 将其催化重整, 既可以从生物质制取合成气, 也可以减少 CO_2 的排放, 这对于农作物秸秆等生物质能源开发利用和 CO_2 减排都具有重要的意义, 同时也可以适当地改变催化重整制备合成气依靠天然气来源的局面. 由于生物沼气经过净化提纯后主要是体积比约为 2:1 的 CH_4 和 CO_2 混合气体, 要实现甲烷的完全转化, 需要向该混合气体中添加适量的氧化剂(如 H_2O 或 O_2). 其中添加适量的水先前已做了相关的工作, 并取得了不错的效果^[2]. 而添加氧气具有很多优点: 它把甲烷部分氧化放热反应和甲烷干重整吸热反应有机结合起来, 节省能耗, 降低催化剂床层的温度从而实现了能量的耦合; 还可以改变氧气的进料量, 调节合成气 CO/H_2 的摩尔比, 对后续工艺有更强的适应性等^[3-5]. 因此在本研究中选择了用 CH_4/CO_2 体积比为 2:1 的模拟生物沼气和适量氧气作为重整原料气来制备合成气, 而且有关这方面的文献报道很少^[6], 所以对生物沼气重整反应进行深入研究是有必要的.

对于生物沼气重整来说, 镍基催化剂是除贵金属催化剂外具有优异催化性能的催化体系之一^[7-10], 而且由于金属 Ni 价格低廉、储量丰富, Ni 基催化剂最有希望实现工业化应用. 但是, Ni 基催化剂在高温下连续运行, 活性组分 Ni 容易烧结团聚而导致催化剂失活, 如果将活性组分 Ni 组装在介孔分子筛的孔中, 分子筛的孔壁就有可能阻止 Ni 的团聚, 从而提高催化剂的寿命^[11]. 介孔分子筛 SBA-15 具有高度有序的二维六角结构, 比表面大, 均一的孔道直径分布, 壁厚且水热稳定性很高等优点^[12], 所以 SBA-15 在催化等领域有广泛的应用前景^[13-16]. 而且碱土金属氧化物和稀土金属氧化物由于可作为结构型助剂和电子型助剂广泛地应用于氧化反应的催化体系中. Lucrecio 等^[17] 研究镧助剂对甲烷部分氧化(POM)减少催化剂积炭性能影响时发现镧助剂的添加有利于 O_2 在活性组分上的吸附和快速分解, 从而减少了积炭的形成和提高了 CO 的选择性. 傅利勇

等^[18]发现, 在耦合反应中添加碱性助剂, 使得催化剂 Ni/CaO- Al_2O_3 中镍晶粒细化, 减小了发生积炭的活性基团, 从而提高了催化剂的抗积炭性能. 纪红兵等^[19,20]系统地考察了添加稀土金属和碱土金属的 Ni/ Al_2O_3 催化剂对于耦合甲烷部分氧化与二氧化碳重整反应的影响, 结果表明加入适量助剂不仅提高了催化剂活性, 而且提高了催化剂的稳定性.

本研究将活性组分镍组装在介孔分子筛 SBA-15 的孔中, 并在此基础上添加了不同助剂, 以期对生物沼气重整的新型催化剂开发和研究提供有价值的参考. 通过浸渍法制备了添加相同含量的不同碱土金属(镁、钙、锶)和稀土金属(镧、铈)助剂 Ni/SBA-15 催化剂, 用体积比为 2:1 的 CH_4/CO_2 混合气模拟生物沼气和适量的氧气作为原料气, 在常压固定床反应器上考察了助剂对生物沼气重整 Ni/SBA-15 催化剂催化活性的影响. 以添加镧助剂的 Ni/SBA-15 为催化活性的催化剂, 进一步对该催化剂进行高温稳定性考察, 对反应前后的 2.5% La/12.5% Ni/SBA-15 催化剂进行了结构表征, 以探讨镧助剂的添加对 Ni/SBA-15 催化剂结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

介孔分子筛 SBA-15 参照文献[21]中的方法合成. 在 40 °C 的水浴条件下, 将三嵌段表面活性剂 P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, AR, Aldrich)溶于适量去离子水, 再向其中加入一定量的 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl(AR)、正硅酸乙酯(TEOS, AR), 保持剧烈搅拌 22 h, 将混合液转移到 Teflon 瓶中, 在 100 °C 的条件下晶化 24 h, 然后过滤、洗涤、干燥, 最后在 550 °C 下焙烧 6 h 除去模板剂, 即得到 SBA-15 介孔分子筛粉末.

将一定比例的金属(镧、铈、镁、钙和锶)硝酸溶液和一定量的硝酸镍溶液搅拌均匀后共同浸渍在 SBA-15 介孔分子筛载体, 经干燥后在 550 °C、空气气氛下焙烧 5 h. 催化剂镍担载量为 12.5%(质量分数, 下同), 金属助剂镧、铈、镁、钙和锶的添加量均为 2.5%. 焙烧后的催化剂经压片成型后, 破碎、过筛, 取粒径为 40-60 目的催化剂进行实验.

1.2 催化剂的活性评价

生物沼气重整制备合成气反应在常压微型固定床反应器中进行. 石英管内径为 6 mm, 反应原料气组成是 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{O}_2)=2:1:0.57$, 催化剂的装填量 0.2 g. 反应前, 催化剂在 750 °C 下用氢气还原 3 h, 然后进行反应. 在反应温度下稳定 30 min 后, 产物经冷阱冷凝后再经硅胶除水, 用北京东西电子技术研究所 GC-4000(A) 型气相色谱仪在线分析, TDX-01 填充柱, Ar 作载气, 热导池检测器(TCD). 反应结束后, 催化剂在高纯 N_2 保护下降至室温, 然后进行表征. 反应转化率和选择性定义^[22]如下:

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

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}}{F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100\%$$

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

$$S_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}, \text{out}}}{(F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}}) + (F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}})} \times 100\%$$

式中 X, S, F 分别表示反应物转化率、选择性和物料体积流量($F_i = F_{\text{total}} \cdot C_i$). 其中 F_{total} 为产物的总体积流量, C_i 为产物组分 i 的体积分数.

1.3 催化剂的表征

催化剂的体相组成用 X-射线粉末衍射(XRD)方法测定. 日本 Rigaku D/Max 2500VB2+/PC 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA. 样品的比表面积和孔径分布在美国 Sorptomatic 1990 (Thermo Corp.) 上测得, 样品在 300 °C 下脱气 4 h, 孔径分布统计采用 BJH 模式. H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)测试在美国 Thermo Electron Corporation TPD/R/O 1100 Series Catalytic An-alyzer 仪器上进行, 样品

先用 10% O_2/Ne 进行预处理, 由 40 °C 升温到 300 °C 并保持 60 min, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 然后冷却到室温, 再以 5.24% H_2/N_2 (体积比) 混合气体做为还原气, 进行样品的氧化还原性能分析, 温度范围是 40–1000 °C, 气体流速为 20 mL · min⁻¹, 升温速率为 20 °C · min⁻¹. 检测器为热导池检测器. XPS 测试在英国 ESCALAB250 (Thermo Electron Co.) 上进行, $\text{Al K}\alpha$ 为激发源, 通过能为 50 eV, 结合能值以 C 1s 的 285.0 eV 为校正值. 催化剂形貌采用日本 100kV JEOL JEM-100CXII 透射电镜(TEM)测试.

2 结果与讨论

2.1 助剂对催化剂活性的影响

图 1 给出了在 12.5% Ni/SBA-15 的基础上添加稀土金属(La、Ce) 或碱土金属(Mg、Ca、Sr) 助剂对生物沼气重整 Ni/SBA-15 催化剂活性影响的评价结果.

由图 1(a) 可知, 对甲烷转化率而言, 在 Ni/SBA-15 基础上添加助剂 La、Mg、Ce 明显提高了催化剂活性, 而添加 Sr、Ca 助剂的催化剂活性相对降低. 助剂对催化剂活性的影响在低温(700–800 °C) 时比较显著, 在高温 850 °C 时改性前后催化剂的甲烷转化率基本上相等, 这可能是由于热力学的限制. 没有添加 La 助剂的 12.5% Ni/SBA-15 催化剂在 700 °C 时, 其甲烷的转化率仅为 71.2%, 而同样温度下添加 La 助剂的 12.5% Ni/SBA-15 催化剂的甲烷转化率则在 76.5%. 并且对于每个 Ni/SBA-15 催化剂而言, 其甲烷转化率均随着温度的升高而增大, 在 850 °C 时 2.5% La/12.5% Ni/SBA-15 催化剂的甲烷转化率已经达到 97.7%.

从图 1(b) 可以看出, 在 850 °C 高温下助剂对二氧化碳转化率影响来说, 添加助剂均提高了催化剂

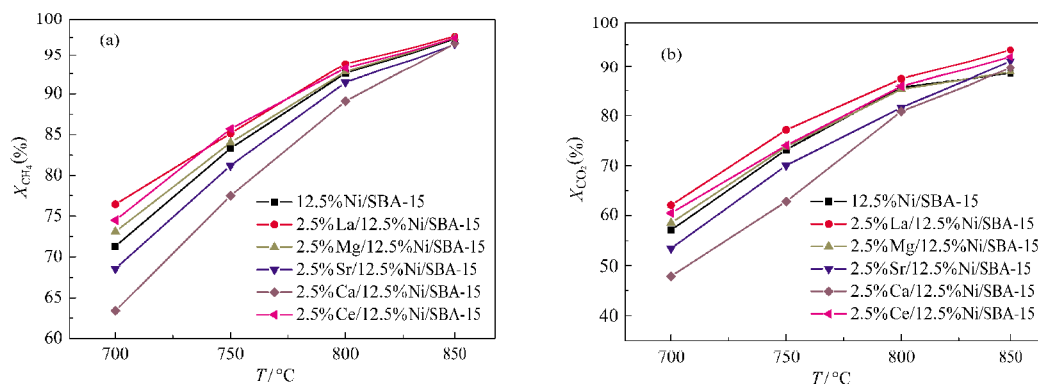


图 1 M/12.5%(w)Ni/SBA-15 催化剂的催化活性

Fig.1 Catalytic activities of M/12.5%(w)Ni/SBA-15 catalysts

X: conversion; reaction condition: gas hourly space velocity (GHSV)=24642 mL · g⁻¹ · h⁻¹, $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{O}_2)=2:1:0.57$

的催化活性. 在 850 °C 时 12.5%Ni/SBA-15 催化剂对生物沼气重整 CO₂ 的转化率为 88.5%, 同样温度下 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂的 CO₂ 转化率最高, 为 93.8%. 但在低温(700–800 °C)时 Sr、Ca 助剂的添加反而降低了催化剂的催化活性. 通过上述活性评价结果表明, 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂对生物沼气重整制合成气反应具有最高的催化活性, 所以我们在以后的研究中着重考察了 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂的稳定性. 同时, 实验发现原料气体组成为 V(CH₄):V(CO₂):V(O₂)=2:1:0.57 时催化剂的综合效果最好, 所有评价实验都在这一原料气体组成条件下进行.

2.2 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂的稳定性能

图 2 给出了 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂在 850 °C 高温条件下对生物沼气重整反应的稳定性评价结果. 从图中可以看出, 该催化剂具有优异的高温稳定性, 能够在 850 °C 的高温下稳定反应 820 h, 并没有出现失活现象. 820 h 以后 CH₄ 和 CO₂ 的转化率变化较小, 仍然保持了 95% 和 90% 的较高转化率. H₂ 选择性保持在 95% 左右, 其 H₂ 和 CO 的摩尔比约为 1.28 基本没有变化. 可见 2.5%La/12.5%Ni/

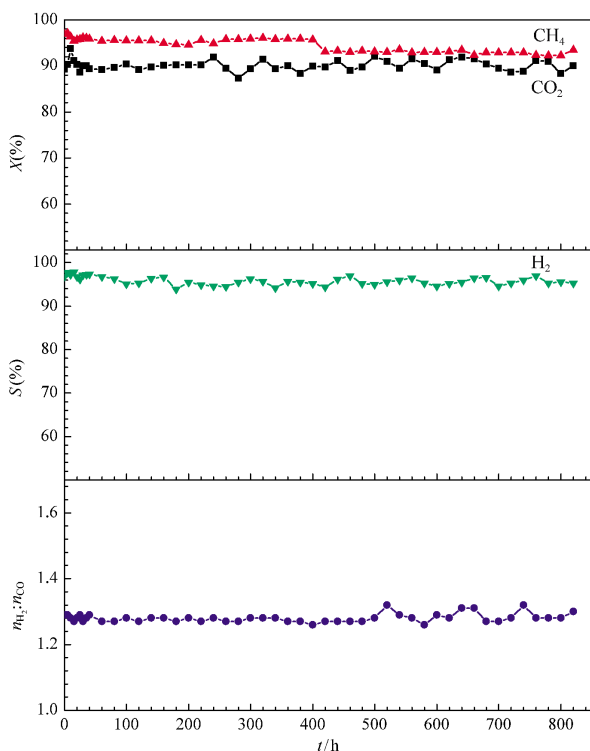


图 2 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂的稳定性
Fig.2 Stability of 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 catalyst

S: selectivity; reaction condition: $T=850\text{ }^{\circ}\text{C}$,
GHSV=24642 mL \cdot g⁻¹ \cdot h⁻¹, V(CH₄):V(CO₂):V(O₂)=2:1:0.57

SBA-15 催化剂对生物沼气重整反应具有非常优异的高温稳定性. 一方面这可能是由于活性组分镍插入 SBA-15 孔道中, SBA-15 较厚的孔壁阻碍了催化剂的高温团聚和烧结现象^[10]; 另一方面也可能是因为稀土金属镧的掺杂, 改善载体表面的碱度, 增加载体对 CO₂ 的吸附能力, 增强了 C 的气化反应, 减少了催化剂的积炭量, 从而使该催化剂表现出非常优异的高温稳定性^[23].

2.3 催化剂的 XRD

图 3 给出了不同助剂催化剂的 XRD 谱图. 从图 3 低角 XRD 谱图可以看出, 不同状态的催化剂都出现了(100)特征衍射峰. 可见, 新鲜及反应后的催化剂都具有与 SBA-15 类似的二维六角有序介孔结构. 但是反应后, 其(100)特征衍射峰急剧减小, 而且向 2 θ 高角度的方向发生偏移, 这说明反应后催化剂的孔径可能发生了比较明显收缩现象. 还可以看出, 当引入活性组分 Ni 和助剂 La 后, 催化剂的(100)特征衍射峰强度有所减弱, 而且均向 2 θ 高角度发生了位移, 这可能是镍或镧插入 SBA-15 孔道后, 分散的 Ni 或 La 占据了载体的部分孔道, 从而降低了 SBA-15 孔道的有序度, 致使衍射峰强度减小.

从图 3 高角 XRD 谱图可以看出, 新鲜催化剂中的镍是以 NiO 的形态存在, 而反应后的催化剂中镍绝大部分以 Ni 和少部分以 NiO 的形态存在, 这可能是由于反应过程中 CO₂ 和 O₂ 的作用使得部分被还原的 Ni 被氧化成了 NiO, 但是催化剂的反应活性没有降低, 这说明催化剂表面仍然有大量的金属镍存在^[24]. 从 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 反应前后催化剂的 XRD 谱图中, 都没有发现 La₂O₃ 的衍射峰, 这说明在 SBA-15 表面上, 镧颗粒处于高度分散状

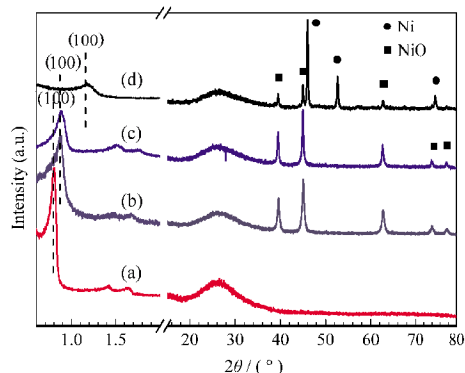


图 3 不同样品的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of different samples

(a) SBA-15; (b) 12.5%Ni/SBA-15; (c) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (fresh);
(d) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (after reaction at 850 °C for 820 h)

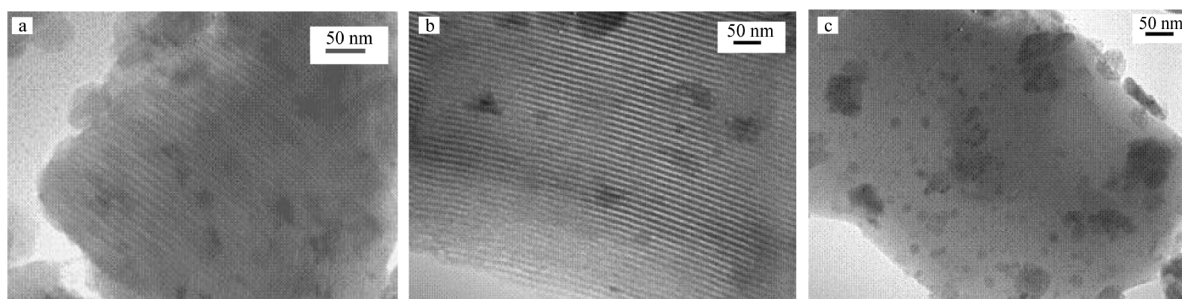


图4 不同催化剂的 TEM 谱图

Fig.4 TEM images of different catalysts

(a) 12.5%Ni/SBA-15; (b) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (fresh); (c) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (after reaction at 850°C for 820 h)

态. 还可以看出, 添加镧助剂反应后的催化剂的高角 XRD 谱图中没有出现积炭峰, 这表明 La 助剂的加入能有效地抑制积炭的生成, 这可能是提高催化剂稳定性的重要因素.

2.4 催化剂的 TEM 表征

图 4 给出了反应前后不同催化剂形貌的 TEM 表征结果. 从图 4 中可以看出, 对 12.5%Ni/SBA-15 和 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 新鲜催化剂, 分子筛结构依然清晰可见, 并且可以看出添加镧助剂的新鲜催化剂分散得更均匀一些. 从图中可以看出, 反应后分子筛孔道急剧发生收缩和催化剂颗粒清晰可见,

但是部分分子筛结构依然存在, 这也与前面的低角 XRD 表征结果是一致的. 我们发现虽然反应后催化剂的介孔孔道结构发生收缩现象, 但是其催化剂还保持很高的活性, 可见孔道收缩并不是影响催化剂性能的主要因素.

2.5 催化剂的氮气吸附-脱附等温线

图 5 为不同样品 N_2 的吸附/脱附等温线和孔径分布图. 表 1 给出了介孔分子筛 SBA-15 和反应前后的不同催化剂的孔结构参数. 对于 SBA-15 分子筛, 图中可以反映出其典型的介孔特征吸脱附线, 相同的现象在反应前后的催化剂都能体现出来, 这说明这些催化剂还基本保持着 SBA-15 分子筛的介孔结构, 但是反应后的催化剂吸脱附等温线的滞后环现象不明显, 也说明反应后介孔结构发生了部分变化, 这与前面的 XRD 和 TEM 的表征结果一致. SBA-15 的孔径为 7.7 nm, BET 比表面积为 $630.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.92 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (见表 1). 与 SBA-15 相比, 新鲜 12.5% Ni/SBA-15 催化剂的吸附量明显降低, BET 比表面积变为 $473.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时脱附线显示催化剂有两个孔径大小, 孔径分布图表明大部分为 6.6 nm 的孔.

添加镧助剂的新鲜催化剂与 12.5%Ni/SBA-15 相比, 吸附量也有所下降, 孔容下降到 $0.53 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,

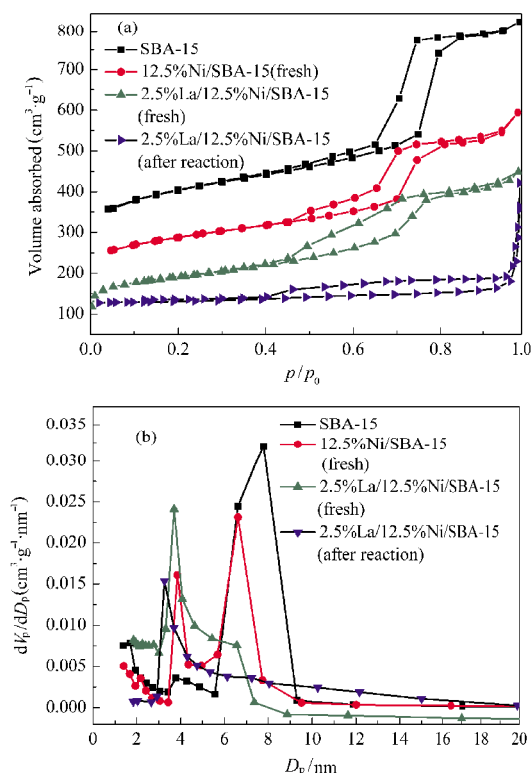


图 5 不同样品的 N_2 吸/脱附曲线(a)与孔径分布(b)
Fig.5 N_2 adsorption/desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of different samples

表 1 SBA-15 介孔分子筛和反应前后不同催化剂的孔结构特征

Table 1 Characteristics of the mesoporous SBA-15 sieve and the different catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D_p/nm
SBA-15	630.9	0.92	7.7
12.5%Ni/SBA-15 (fresh)	473.8	0.68	3.9, 6.6
2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (fresh)	373.6	0.53	3.8
2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (after reaction for 820 h)	108.3	0.18	3.2

S_{BET} : BET surface area; V_p : total pore volume; D_p : pore diameter

表 2 催化剂表面不同元素的结合能(E_b)和原子百分含量(x)
Table 2 Electronic binding energies (E_b) and contents of elements (x) on the surface of catalysts

Sample	Ni $2p_{3/2}$		La $3d_{5/2}$		O $1s$		Si $2p_{3/2}$	
	E_b /eV	x (%)	E_b /eV	x (%)	E_b /eV	x (%)	E_b /eV	x (%)
12.5%Ni/SBA-15 (fresh)	855.7	1.06	—	—	532.9	67.76	103.7	31.17
2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (fresh)	855.3	1.40	836.3	0.16	533.1	68.42	103.8	30.03
2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (after reaction for 820 h)	855.1	1.77	835.5	0.25	533.0	61.16	103.7	36.41

BET 比表面积下降了差不多 $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 变为 $373.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径分布图孔由 12.5%Ni/SBA-15 的两个变为一个, 孔径大小为 3.8 nm, 可见镧的添加对新鲜催化剂与 12.5%Ni/SBA-15 的孔结构分布影响比较大. 与新鲜改性后的催化剂相比, 在 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 820 h 后的 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 催化剂的吸附量和 BET 比表面积都有大幅度的降低, 孔从 3.8 nm 下降到 3.2 nm, 并且孔的数量也有一定程度的减少, 这可能是由于长时间在高温下反应所致.

2.6 催化剂的 XPS 表征

为进一步弄清 La 助剂的添加对镍基催化剂表面的影响及反应前后催化剂表面的变化, 对改性前后的催化剂进行了 XPS 测试. 其表征结果如表 2 和图 6 所示. 从元素 XPS 谱图及表中所给的数据, 可

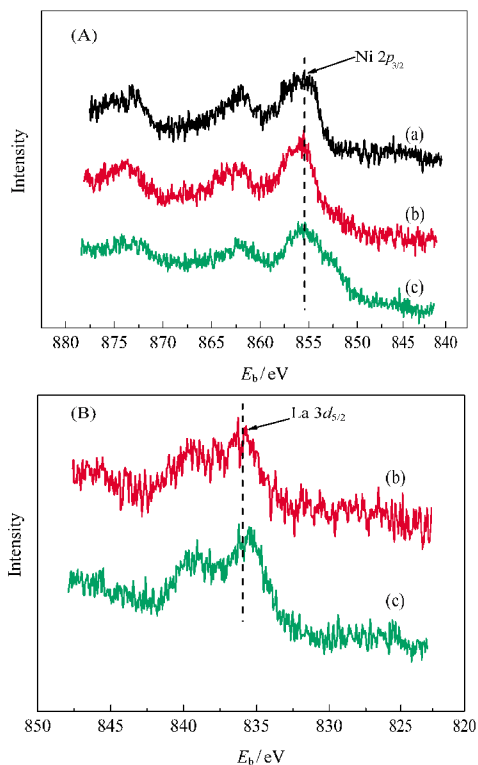


图 6 镍物种(A)和镧物种(B)的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of Ni (A) and La (B)

(a) 12.5%Ni/SBA-15 (fresh); (b) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (fresh); (c) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (after reaction at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ for 820 h)

以看出新鲜的 12.5%Ni/SBA-15 和反应前后添加镧助剂的催化剂表面 Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能成依次递减的趋势. 与新鲜的 12.5%Ni/SBA-15 相比, 添加了镧助剂的新鲜催化剂 Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能降低了约 0.4 eV, 这表明镧助剂能使催化剂表面镍电子密度增大. 反应后的 Ni $2p_{3/2}$ 的电子结合能进一步降低, 这可能是由于 Ni^{2+} 被还原成 Ni^0 及镧元素被部分还原, 表 2 中 O 元素比例在反应后下降及镧元素结合能降低就能证实这一点. 从表中我们还可以看出, 催化剂表面镍元素含量增加, 由未加助剂 La 时的 1.06% 增加到改性后的 1.40%, 这说明镧助剂的添加大大增加了催化剂表面镍晶粒的数目.

2.7 催化剂的 H_2 -TPR 表征

图 7 为不同催化剂的 H_2 -TPR 表征结果. 从 TPR 谱图中可以看出, 两种新鲜催化剂均有两个明显的还原峰, 结合 XRD 的分析结果, 低温还原峰 ($464, 452 \text{ }^\circ\text{C}$) 归属于载体作用较弱的 NiO 的还原峰, 高温还原峰 ($676, 665 \text{ }^\circ\text{C}$) 归属于载体作用较强的 NiO 的还原峰. 但是还原峰的峰形和峰面积却存在着较大的差异. 与未改性的催化剂相比, La 助剂添加使催化剂在低还原温度下耗氢峰面积显著增大, 高温还原峰基本消失. 这表明, La 助剂添加削弱了 NiO 与载体 SBA-15 的相互作用, 使催化剂中易于被还

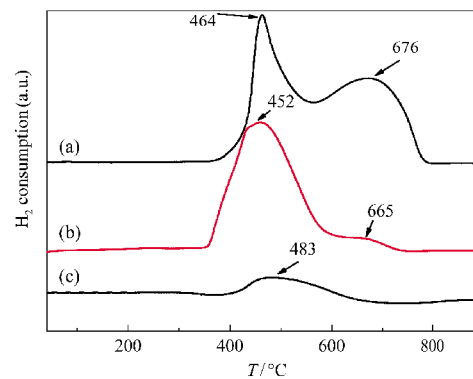


图 7 不同催化剂的 TPR 谱图

Fig.7 TPR patterns of different catalysts

(a) 12.5%Ni/SBA-15; (b) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (fresh); (c) 2.5%La/12.5%Ni/SBA-15 (after reaction at $850 \text{ }^\circ\text{C}$ for 820 h)

原的镍物种的数目明显提高. 陈吉祥等^[25]在研究 La 助剂添加对 CH₄-CO₂ 重整 Ni/MgO 催化剂结构和性能的影响时, 也发现助剂镧能使镍物种可还原能力有所增强. 同时改性后的催化剂还原能力大幅度提高, 意味着催化剂在较低的还原温度下就可以完全还原, 从而有效地降低了反应能耗. 从图中还可以看出反应后的催化剂只在低温下出现一个还原峰(483 °C), 与新鲜催化剂相比, 还原峰面积明显减小, 这说明反应后催化剂镍物种主要是单质镍的形式存在, 所以基本上不消耗 H₂ 的量, 这与前面高角 XRD 结果相一致.

3 结 论

制备了添加镧等不同金属助剂的 Ni/SBA-15 催化剂, 考察了添加助剂(La、Ce、Mg、Ca、Sr)对生物沼气重整制备合成气催化剂反应性能的影响, 发现添加 La、Ce、Mg 助剂提高了催化剂活性, 而添加 Ca、Sr 助剂反而降低了催化活性. 其中, 2.5% La/12.5% Ni/SBA-15 催化剂显示出最高的催化活性, 在 850 °C 度下催化剂的 CH₄ 和 CO₂ 转化率分别高达 97.7% 和 93.8%, 并且该催化剂在 850 °C 高温下连续反应 820 h 后没有发现失活现象, 表现出非常好的高温稳定性. 对经镧助剂改性的反应后催化剂结构表征显示没有积炭的生成, 催化剂具有非常好的抗积炭性能; 镧的添加使催化剂表面出现镍的富集现象, 催化剂表面活性组分 Ni 的含量由未改性的 1.06% 提高到了 1.40%; 同时也削弱了 Ni 与 SBA-15 的相互作用, 大大降低了催化剂的还原温度, 使催化剂具有较好的可还原性. 这些都对生物沼气重整制备合成气有促进作用.

References

- Pang, Y. Z.; Li, X. J. *Transactions of the CSAE*, **2006**, **22**(Suppl 1): 53 [庞云芝, 李秀金. 农业工程学报, **2006**, **22**(Suppl 1): 53]
- Huang, B. Y.; Li, X. J.; Ji, S. F.; Lang, B.; Habimana, F.; Li, C. Y. *J. Nat. Gas Chem.*, **2008**, **17**(3): 225
- Ji, H. B.; Xie, J. F.; Chen, Q. L.; Lin, W. M. *Natural Gas Chemical Industry*, **2005**, **30**(6):41 [纪红兵, 谢俊锋, 陈清林, 林维明. 天然气化工, **2005**, **30**(6): 41]
- Guo, J. Z.; Hou, Z. Y.; Gao, J.; Zheng, X. M. *Fuel*, **2008**, **87**(7): 1348
- Choudhary, V. R.; Mondal, K. C.; Choudhary, T. V. *Fuel*, **2006**, **85**(17-18): 2484
- Araki, S.; Hino, N.; Mori, T.; Hikazudani, S. *Catalysis Communications*, **2009**, **10**(9): 1300
- Jiang, H. T.; Li, H. Q.; Zhang, Y. *Journal of Chinese Molecular Catalysis*, **2007**, **21**(2): 122 [姜洪涛, 李会泉, 张 懿. 分子催化, **2007**, **21**(2): 122]
- Wang, Y. H.; Xu, B. Q. *Chin. J. Catal.*, **2005**, **26**(4): 277 [王玉和, 徐柏庆. 催化学报, **2005**, **26**(4): 277]
- Jing, Q. S.; Zheng, X. M. *Energy*, **2006**, **31**: 2184
- Xu, J. K.; Ren, K. W.; Wang, X. L.; Zhou, W.; Pan, X. M.; Ma, J. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(9): 1568 [徐军科, 任克威, 王晓蕾, 周 伟, 潘相敏, 马建新. 物理化学学报, **2008**, **24**(9): 1568]
- Zhang, M. L.; Ji, S. F.; Hu, L. H.; Yin, F. X.; Li, C. Y.; Liu, H. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**(9): 777 [张美丽, 季生福, 胡林华, 银凤翔, 李成岳, 刘 辉. 催化学报, **2006**, **27**(9): 777]
- Zhao, D. Y.; Sun, J. Y.; Li, Q. Z.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 275
- Wan, H. J.; Li, X. J.; Ji, S. F.; Huang, B. Y.; Wang, K.; Li, C. Y. *J. Nat. Gas Chem.*, **2007**, **16**(2): 139
- Tu, C. H.; Wang, A. Q.; Zheng, M. Y. Wang, X. D.; Zhang, T. *Applied Catalysis A-General*, **2006**, **297**: 40
- Dong-Jin, K.; Joon, W. K.; Suk-Jin, C.; Misook, K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2008**, **14**: 308
- Huang, X. F.; Ji, S. F.; Wu, P. Y.; Liu, Q. Q.; Liu, H.; Zhu, J. Q.; Li, C. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(10): 1773 [黄晓凡, 季生福, 吴平易, 刘倩倩, 刘 辉, 朱吉钦, 李成岳. 物理化学学报, **2008**, **24**(10): 1773]
- Lucredio, A. F.; Jerkiewicz, G.; Assaf, E. M. *Applied Catalysis A-General*, **2007**, **333**: 90
- Fu, L. Y.; Lü, S. J.; Xie, W. G.; Qiu, F. L. *Journal of Chinese Molecular Catalysis*, **2000**, **14**(3): 179 [傅利勇, 吕绍洁, 谢卫国, 邱发礼. 分子催化, **2000**, **14**(3): 179]
- Ji, H. B.; Song, Y. B.; Lin, W. M. *Natural Gas Chemical Industry*, **1996**, **21**(6): 9 [纪红兵, 宋一兵, 林维明. 天然气化工, **1996**, **21**(6): 9]
- Ji, H. B.; Huang, L.; Xie, J. F.; Chen, Q. L. *Natural Gas Chemical Industry*, **2006**, **31**(1): 5 [纪红兵, 黄 莉, 谢俊锋, 陈清林. 天然气化工, **2006**, **31**(1): 5]
- Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Stucky, G. D. *Science*, **1998**, **279**(5350): 548
- Jing, Q. S.; Lou, H.; Fei, J. H.; Hou, Z. Y.; Zheng, X. M. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2004**, **29**(12): 1245
- Bouarab, R.; Cherifi, O.; Auroux, A. *Thermochim. Acta*, **2005**, **434** (1-2): 69
- Hou, Z. Y.; Gao, J.; Guo, J. Z.; Liang, D.; Lou, H.; Zheng, X. M. *Journal of Catalysis*, **2007**, **250** (2): 331
- Chen, J. X.; Qiu, Y. J.; Zhang, J. Y.; Su, W. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(1): 76 [陈吉祥, 邱业君, 张继炎, 苏万华. 物理化学学报, **2004**, **20**(1): 76]