

BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 复合载体的制备、表征及其 Ni 基催化剂催化 CH₄/CO₂ 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

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 BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 复合载体, 采用 X 射线衍射、红外光谱、N₂ 吸附-脱附、透射电子显微镜和 H₂ 程序升温还原等技术对复合载体进行了表征, 并以 CH₄/CO₂ 重整制合成气为探针反应, 考察了不同 Ni/BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 催化剂的性能. 结果表明, BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 复合载体具有多孔织构特性和较高的比表面积, BaTiO₃ 和 BaAl₂O₄ 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 BaTiO₃ 和 BaAl₂O₄ 的引入, 适度削弱了 Ni/BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 催化剂中 Ni 物种与 γ -Al₂O₃ 间的强相互作用, 抑止了 NiAl₂O₄ 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 CH₄/CO₂ 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

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-10-11 接受日期: 2011-11-16.

*通讯联系人. 电话/传真: (0791)83969251; 电子信箱: xcli@ncu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (21063010).

Preparation and Characterization of BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ Composite Support and Catalytic Performance of Its Nickel-Based Catalyst for CO₂ Reforming of Methane

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

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

Abstract: Nickel-based catalyst supported on BaTiO₃ possesses higher initial activity for carbon dioxide reforming of methane. However, the specific surface area of the BaTiO₃ support is too small, and this restricts its application as a catalyst support. A BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ composite support was prepared by the sol-gel method using hexadecyltrimethylammonium bromide as the structure template. The BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ composite was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, N₂ adsorption-desorption, transmission electron microscopy, and H₂ temperature-programmed reduction. The catalytic performance of the Ni/BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ catalyst was investigated by CO₂ reforming of CH₄. The results showed that the BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ composite support owns a porous texture and high specific surface area, the BaTiO₃ and BaAl₂O₄ 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 BaTiO₃ and BaAl₂O₄ phases on the surface of the composite support weakens the strong interaction between the nickel species and γ -Al₂O₃ of the Ni/BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ catalyst, and the possibility of the formation of NiAl₂O₄ spinel is decreased. The Ni/BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ catalyst with 17.33% Ba content shows the highest activity and excellent stability for CH₄ reforming with CO₂ to synthesis gas.

Key words: barium titanate; barium aluminate; γ -alumina; composite support; nickel-based catalyst; methane; reforming; carbon dioxide

Received 11 October 2011. Accepted 16 November 2011.

*Corresponding author: Tel/Fax: +86-791-83969251; E-mail: xcli@ncu.edu.cn

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21063010).

近年来, CH_4/CO_2 重整制合成气反应广受关注; 它可利用自然界丰富廉价的 CO_2 和 CH_4 资源而得到合适 H_2/CO 比的合成气, 用于费-托合成液体燃料, 对缓解因 CH_4 和 CO_2 气体带来的地球温室效应以及解决人类面临的能源短缺和环境污染问题有重要的现实意义. 目前, 该领域研究集中在提高 Ni 基催化剂的活性及抗积炭能力, 以期获得稳定高效、长使用寿命的 Ni 基催化剂^[1–6]. BaTiO_3 负载的 Ni 基催化剂在 CH_4/CO_2 重整反应中具有较高的初活性^[7,8], BaTiO_3 钙钛矿结构中存在的移动氧和碱土金属有利于催化剂抗积炭, 可提高稳定性^[9]. 然而, BaTiO_3 的比表面积仅有 $8\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$, 不适用于工业催化剂载体^[8]. 本课题组^[10,11]曾先将钛酸四丁酯和醋酸钡的无水乙醇溶液配成钡钛溶胶, 再与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体混合, 借助热分散将 BaTiO_3 负载到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 制备的 $\text{BaTiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体的比表面积在 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 左右, 其负载的 Ni 基催化剂上 CH_4/CO_2 重整反应制合成气反应的活性和稳定性均有提高.

本文采用表面活性剂组装法^[12,13], 以钡钛铝溶胶加入十六烷基三甲基溴化胺 (CTABr) 为结构导向剂先获得复合载体的前驱体, 在碱性条件下, CTABr 阳离子表面活性剂 (S^+) 和钛酸四丁酯等前体化合物水解产生的钡钛铝物种 (Γ), 通过“ $\text{S}^+\Gamma$ ”静电作用使钡钛铝物种在模板 (S^+) 上堆砌、缩合, 期望合成 BaTiO_3 负载于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的多孔、比表面积较大的 $\text{BaTiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 相对地扩大 BaTiO_3 的比表面积; 同时还系统考察了复合载体的宏观结构及其负载的 Ni 基催化剂上 CH_4/CO_2 重整反应的活性和稳定性. 有关这方面的工作尚未见报道.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{BaTiO}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体. 室温下将一定体积的钛酸四丁酯溶于无水乙醇中, 不断搅拌得到一透明溶液 A; 取适量醋酸钡用蒸馏水溶解, 以冰醋酸调节溶液的 pH 值为 4~5, 得到透明溶液 B. 随后在 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 及强烈搅拌下将 A 与 B 两溶液混合, 得到均匀透明的钡钛溶胶 (钡/钛摩尔比为 1). 另取一定质量的硝酸铝, 用蒸馏水配成 15% 的溶液, 慢慢加入 2 mol/L 的氨水形成白色沉淀. 将沉淀抽滤充分洗涤后重新以 30% 的硝

酸胶溶, 调节 pH 值为 3 左右, 得到透明铝溶胶, 再与前者透明钡钛溶胶混合; 强烈搅拌下, 以 CTABr 的氨水溶液缓慢调节 pH 值为 7~8, 在 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴槽中逐渐凝胶化, 于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h, 即得到 $\text{BaTiO}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 记为 Ba-Ti-Al-O-x . 其中 x 为 $\text{BaTiO}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体中钡 (钛) 的摩尔百分数. 将以上所得钡/钛摩尔比为 1 的钡钛溶胶在 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴槽中凝胶后, 干燥 12 h, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h, 制得 $\text{BaTiO}_3\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体取自商业产品 (上海国药), 研磨为粉体备用.

取一定量的 BaTiO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{BaTiO}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体, 用硝酸镍溶液等体积浸渍过夜, 于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1.5 h, 即制得 Ni/ BaTiO_3 , Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Ni/ $\text{BaTiO}_3\text{-BaAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 其中 Ni 含量均为 5%.

1.2 催化剂的表征

载体的 X 射线衍射 (XRD) 分析在德国 Bruker-AXS 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进行. Cu K_α 辐射射线源, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速率 $1^\circ/\text{min}$, 步宽 0.03° , 扫描范围 $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$. 比表面积及孔径测试在美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪上进行. 分别用 BET 公式和 BJH 方法计算样品的比表面积和孔径分布; 孔体积按 $p/p_0 \leq 0.95$ 时的 N_2 吸附量计算. 采用日本电子株式会社 JEOL JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜 (TEM) 观测样品的形貌, 加速电压 200 kV. 载体的红外光谱 (IR) 分析在 Nicolet-380 型红外光谱仪上进行. 样品与 KBr 混合研磨后压片, 扫描范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$.

程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$) 在美国 Micromeritics 公司 Chemisorb 2750 型仪器上进行. 催化剂 (150 mg) 用 He ($50\text{ ml}/\text{min}$) 吹扫后, 切换成 5% $\text{H}_2\text{-95\% Ar}$ 混合气 ($50\text{ ml}/\text{min}$), 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行程序升温, 尾气经冷阱除水后用 TCD 检测耗氢量.

采用燃烧法测定催化剂的积炭.

1.3 催化剂的评价

CH_4/CO_2 重整反应在固定床反应器上进行, 催化剂 (60~80 目) 装填量 150 mg. 反应前催化剂于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 用氢气还原 1 h. 反应条件为: 常压, $700\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 混合反应气空速为 $12000\text{ ml}/(\text{h}\cdot\text{g})$

(CH₄/CO₂ 摩尔比为 1); 反应尾气通过六通阀进入 GC102M 型色谱仪在线分析, Ar 作载气, 碳分子筛色谱柱, TCD 检测器。

2 结果与讨论

2.1 复合载体的结构及表面特征

图 1 为各载体的 XRD 谱. 可以看出, γ -Al₂O₃ 样品在 $2\theta = 46.5^\circ$ 和 66.0° 处出现其特征峰. 各复合载体 BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 中均出现 BaTiO₃ ($2\theta = 31.4^\circ, 38.8^\circ$ 及 45.2°), BaAl₂O₄ ($2\theta = 19.59^\circ, 28.2^\circ$ 及 34.2°) 和 γ -Al₂O₃ 特征峰, 且随着复合载体中 Ba(Ti) 含量从 8.17% 逐渐增加到 37.93%, 复合载体中 γ -Al₂O₃ 的特征峰明显减弱, 而 BaAl₂O₄ 和 BaTiO₃ 的特征峰大致呈增强的趋势. 其中 BaAl₂O₄ 特征峰强度增加比较明显, 说明制备条件下 BaAl₂O₄ 比 BaTiO₃ 更容易在复合载体中形成; 而且 BaAl₂O₄ 和 BaTiO₃ 特征峰的半高峰宽逐渐降低 (借助 Jade 5 XRD 数据处理程序分析), 说明两者晶体粒度较大, 分别在 20~30 和 40~50 nm. 可见, 在本文条件下制备的 BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 复合载体中 BaAl₂O₄ 和 BaTiO₃ 可能是以不连续晶粒的方式分散在 γ -Al₂O₃ 载体表面上, 没有完全因热分散而覆盖 γ -Al₂O₃ 载体。

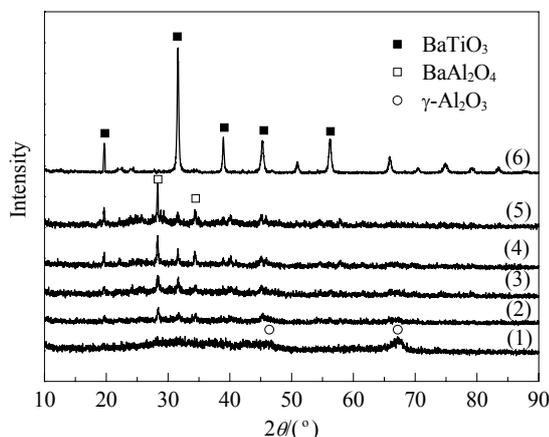


图 1 不同载体的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of different supports. (1) γ -Al₂O₃; (2) Ba-Ti-Al-O-8.17%; (3) Ba-Ti-Al-O-12.98%; (4) Ba-Ti-Al-O-17.33%; (5) Ba-Ti-Al-O-37.93%; (6) BaTiO₃. The x after Ba-Ti-Al-O means BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ composite supports with a Ba (Ti) content of x (molar fraction).

图 2 是复合载体 Ba-Ti-Al-O-17.33% 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线 (其它样品与此相似). 可以看出, 样品在分压段出现滞后环. 这是由于在 N₂ 吸附-脱

附过程中 ($p/p_0 \geq 0.4$) 载体的介孔产生毛细管凝聚现象所致. 由此可知, 各复合载体具有多孔的织构特性, 其比表面积较大, 孔径较小.

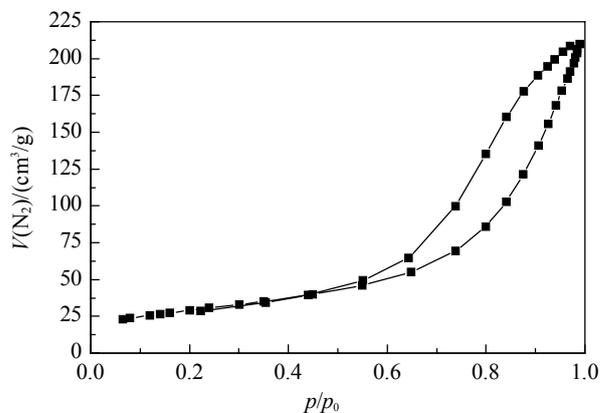


图 2 Ba-Ti-Al-O-17.33% 载体的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms of Ba-Ti-Al-O-17.33% sample.

表 1 为不同载体的织构性质. 可以看出, 纯 γ -Al₂O₃ 载体的比表面积较大 (281 m²/g), 随着钡 (钛) 含量的增加, 复合载体的比表面积、孔体积和平均孔径都显著减小. 这可能是由于 BaTiO₃ 和 BaAl₂O₄ 的引入堵塞了 γ -Al₂O₃ 载体的部分孔道所致. 由于钙钛矿型 BaTiO₃ 载体的比表面积仅有 10 m²/g, 再结合 XRD 结果, 可以进一步表明 BaAl₂O₄ 和 BaTiO₃ 以不连续晶粒的方式分散在多孔性 γ -Al₂O₃ 载体的内外表面上.

表 1 不同载体的织构性质

Table 1 Textural properties of different supports

Support	Ba (Ti) content (%)	$A_{BET}/$ (m ² /g)	Mean pore size (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃	0	281	14.8	1.10
Ba-Ti-Al-O-8.17%	8.17	170	22.7	0.57
Ba-Ti-Al-O-12.98%	12.98	156	20.2	0.55
Ba-Ti-Al-O-17.33%	17.33	149	19.8	0.50
Ba-Ti-Al-O-37.93%	37.93	84	11.7	0.33
BaTiO ₃	100	10	0.9	0.03

图 3 是不同载体的 IR 谱. 可以看出, 各载体均在 3430 和 1641 cm⁻¹ 处存在吸收峰, 分别对应与结构水或游离水有关的 O-H 伸缩振动和游离水 H-O-H 的弯曲振动^[14]. 另外, 各样品还在 500~1000 cm⁻¹ 范围内吸收峰出现位移, 表明 BaTiO₃ 和 BaAl₂O₄ 的引入对 γ -Al₂O₃ 载体表面明显的修饰作

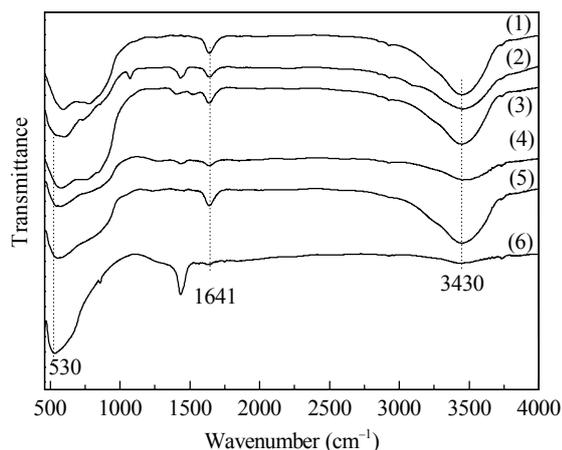


图 3 不同载体的 IR 谱

Fig. 3. IR spectra of different supports. (1) γ - Al_2O_3 ; (2) Ba-Ti-Al-O-8.17%; (3) Ba-Ti-Al-O-12.98%; (4) Ba-Ti-Al-O-17.33%; (5) Ba-Ti-Al-O-37.93%; (6) BaTiO_3 .

用. 纯 BaTiO_3 载体在 530 cm^{-1} 处出现特征吸收峰, 对应于 Ti-O 键伸缩振动^[15]. 四配位和六配位 Al-O 键振动红外吸收峰分别在 $880, 620$ 和 780 cm^{-1} 处^[16]; MgAl_2O_4 为 O^{2-} 离子立方密堆积 (c.c.p) 排列的尖晶石结构, Mg^{2+} 和 Al^{3+} 离子分别处在四面体和八面体的空隙中^[17]. 正离子以四面体和八面体与氧配位, 由于 BaAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 同为尖晶石结构, 因此可认为 BaAl_2O_4 中 Al-O 键属于四配位和六配位. 同样, γ - Al_2O_3 为 α - Al_2O_3 六方最紧密堆砌 (h.c.p) 体的变体, 系有缺陷的尖晶石结构^[18], 其 Al-O 键亦属于四配位和六配位的. 因此, 纯 γ - Al_2O_3 在 $620\sim 880\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应于表面 Al-O 键振动. 随着 BaTiO_3 和 BaAl_2O_4 的引入, 复合载体的吸收峰红移, 且峰宽逐渐变窄, 接近纯 BaTiO_3 的峰形, 这是因为存在于复合载体表面的 Ti-O 和 Al-O 原子悬键伸缩

振动叠加所致, 而载体体相原子是不能产生这种作用的^[19]. 据此我们认为, 多孔的复合载体表面同时存在具有 Ti-O 和 Al-O 键的物相; 再结合 XRD 结果可以认为, 复合载体的内外表面同时存在 BaAl_2O_4 , BaTiO_3 和 γ - Al_2O_3 三种主要物相, 其相对含量随复合载体中钡 (钛) 的负载量 (x) 而变化.

2.2 载体的形貌

图 4 是不同载体的 TEM 照片. 由图可以看出, γ - Al_2O_3 为针状结晶体. 这是活性 Al_2O_3 的形貌特征^[20,21]; 而 Ba-Ti-Al-O-17.33% 样品的针状结晶体因被颗粒状黑色物质覆盖而相对减少. 根据 TEM 的质厚衬度成象原理, 我们推测这些颗粒状黑色物质可能是 BaTiO_3 和 BaAl_2O_4 的晶体, 空白处应为复合载体的微孔.

还可以看出, 复合载体的孔径为 $10\sim 20\text{ nm}$, BaTiO_3 或 BaAl_2O_4 晶粒尺寸为 $20\sim 50\text{ nm}$. 与上文结果较为一致. 综上所述, BaTiO_3 或 BaAl_2O_4 的晶粒以不连续的方式存在于较大比表面积的 Ba-Ti-O₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 复合载体的内外表面.

2.3 Ni/BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 催化剂上 CH₄/CO₂ 重整反应性能

CH_4/CO_2 重整反应生成的非活性炭是催化剂失活和稳定性差的主要原因. 它主要来源于 CO 歧化和 CH_4 裂解. 其中前者为放热反应, 因而低温有利^[2]. 研究表明, 在 $650\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 内, 温度越低, 催化剂越容易积炭, 稳定性越差^[22]. 因此, 本文在相对较低的 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 对 4 种不同复合载体样品负载的 Ni 基催化剂的活性和稳定性进行评价, 并与 Ni/ BaTiO_3 和 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂进行比较, 结果示于图 5.

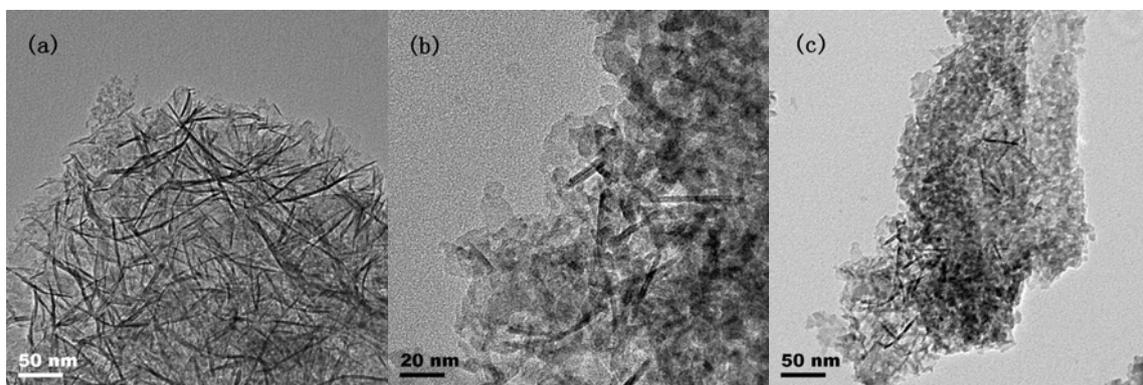


图 4 不同载体的 TEM 照片

Fig. 4. TEM images of γ - Al_2O_3 (a) and Ba-Ti-Al-O-17.33% (b, c).

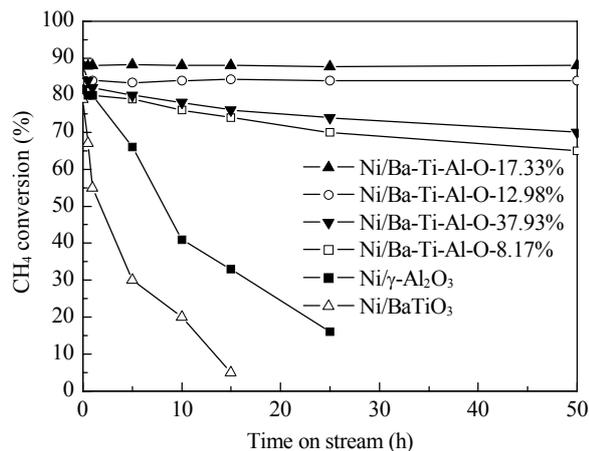


图 5 700 °C 下不同催化剂催化 CH₄/CO₂ 重整反应活性与稳定性

Fig. 5. Catalytic activity and stability of different catalysts for CO₂ reforming of CH₄ under 700 °C.

由图可见, 在 700 °C 连续反应 50 h, Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33%, Ni/Ba-Ti-Al-O-12.98%, Ni/Ba-Ti-Al-O-37.93% 和 Ni/Ba-Ti-Al-O-8.17% 催化剂的稳定性均好于 Ni/BaTiO₃ 和 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂, 后二者在 10 h 内基本失活. 其中, Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% 催化剂的活性最高, CH₄ 转化率接近 90%.

图 6 为不同催化剂的 H₂-TPR 谱. 由图可见, Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂在 824 °C 有一较宽的还原峰, 归属为 NiAl₂O₄ 尖晶石的还原^[23]. 这表明 Ni 物种和 γ-Al₂O₃ 载体存在强相互作用, 使得 Ni 物种难以被还原. Ni/BaTiO₃ 催化剂分别在 537 和 649 °C 出现还原峰. 这说明在 Ni/BaTiO₃ 催化剂中 Ni 物种与 BaTiO₃ 载体间相互作用较弱, 因而 Ni 物种更容易被还原. Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% 催化剂上两个还原峰分别出现在 608 和 787 °C. 结合上文可以认为, Ba-Ti-Al-O-17.33% 复合载体内外表面存在的 Ba-

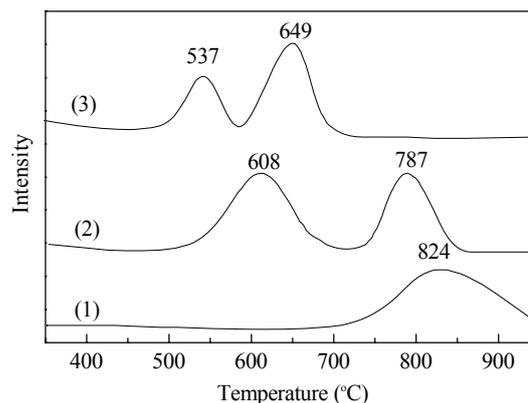


图 6 不同催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 6. H₂-TPR profiles of Ni/γ-Al₂O₃ (1), Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% (2), and Ni/BaTiO₃ (3) catalysts

TiO₃ 和 BaAl₂O₄ 适度削弱了 Ni 物种与 γ-Al₂O₃ 载体间相互作用. 研究表明, 在碱金属氧化物改性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂中, 形成热力学上稳定的碱金属铝酸盐以及 Ni-O 键强度增强而导致催化活性降低^[24]. 而对于 Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% 催化剂来说, BaTiO₃ 和 BaAl₂O₄ 的存在调变 (削弱) 了 Ni 物种与 γ-Al₂O₃ 载体间相互作用, 这可能是其活性更高的原因.

图 7 是不同催化剂使用不同时间后的 TEM 照片. 可以发现, 反应 25 min 后的 Ni/BaTiO₃ 催化剂中 Ni 颗粒分布比较集中, 分散度较低, 颗粒尺寸主要集中在 30~40 nm, 同时也存在 10 nm 以下的小尺寸颗粒; 至 57 min 后, Ni 颗粒明显变大 (粒径达到 50 nm 以上), 丝状炭明显增多, 可见该催化剂稳定性较低. 相比之下, Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% 催化剂的分散度较好, Ni 颗粒尺寸明显较小 (10~30 nm), 反应 300 min 后, 丝状炭有所增加, 但 Ni 颗粒尺寸变化不大, 因而稳定性更高.

由图 5 可见, Ni/BaTiO₃ 催化剂的稳定性较差,

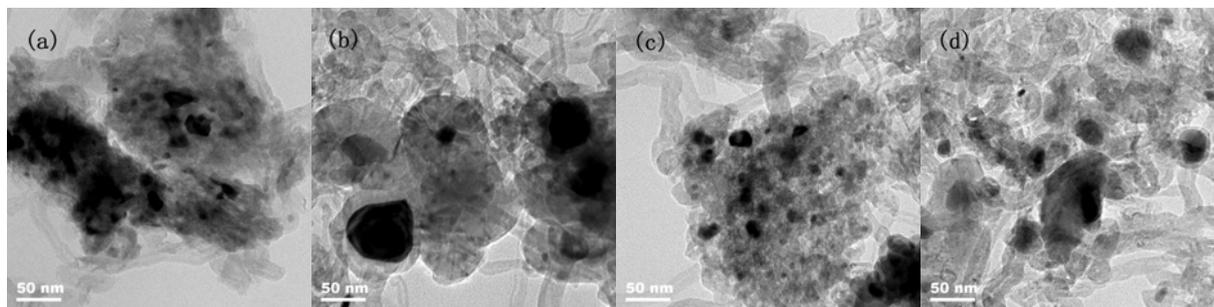


图 7 不同催化剂使用不同时间后的 TEM 照片

Fig. 7. TEM images of different catalysts used different time. (a) Ni/BaTiO₃ (after 25 min); (b) Ni/BaTiO₃ (after 57 min); (c) Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% (after 25 min); (d) Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% (after 300 min).

这主要有两方面的原因。首先,由 H₂-TPR 及 TEM 结果可知, Ni 物种因与 BaTiO₃ 载体间相互作用较弱而分散较差,在高温反应过程中它易在 BaTiO₃ 载体上烧结、团聚并使 Ni 晶粒长大,导致分散度进一步降低。其次,由于炭丝的形成速率正比于 Ni 晶粒粒径, Ni 晶粒尺寸低于临界值 2 nm 的催化剂将有效抑制 CH₄/CO₂ 重整反应中的积炭^[25]。催化剂表面形成炭所必需的活性物种颗粒尺寸比 CH₄/CO₂ 重整主反应的更大,硫钝化消除大的颗粒集团将有利于提高催化剂的抗积炭性能^[26]。因此,由于催化剂 Ni 分散度降低和镍活性组分高温烧结、团聚而不断长大,最终导致催化剂严重积炭而失活。

表 2 是不同催化剂在 CH₄/CO₂ 重整反应中的积炭量。可以看出, Ni/BaTiO₃ 催化剂反应不到 1 h 积炭量就达 219 mg/g。这与 BaTiO₃ 比表面积小及 Ni 分散度低有关。Ba-Ti-Al-O-17.33% 载体具有较大的比表面积以及适当的介孔结构,它与 Ni 物种间相互作用比 BaTiO₃ 载体的更强,从而导致催化剂 Ni 分散度提高,延缓了 Ni 物种的烧结^[27,28];较小的 Ni 晶粒尺寸更适合于主反应,而不利于积炭副反应,从而提高了催化剂的抗积炭性能。另外, BaTiO₃ 载体钙钛矿结构中存在的移动氧和碱土金属,也有利于负载 Ni 催化剂的活性和抗积炭性能的提高^[9]。因此, Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% 催化剂在 CH₄/CO₂ 重整反应中表现出最高的活性和最低的积炭量。另一方面, BaTiO₃ 含量过高会减小复合载体的比表面积和平均孔径,可能使催化剂的 Ni 分散度下降,从而削弱催化剂的抗积炭和稳定性能。

表 2 不同催化剂在 CH₄/CO₂ 重整反应中的积炭量

Table 2 Coke deposited on different catalysts in CO₂ reforming of methane

Catalyst	Reaction time (min)	Coke (mg/g)
Ni/BaTiO ₃	57	219
Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33%	300	68
Ni/Al ₂ O ₃	300	190

Reaction conditions: CH₄ 30 ml/min, CO₂ 30 ml/min, GHSV = 1.2 × 10⁴ ml/(h·g), *t* = 700 °C, *p* = 101325 Pa, catalyst 150 mg.

我们前期的研究认为, Ni/BaTiO₃ 催化剂在 700 °C 较低的反应温度下稳定性差是由于 n 型半导体负载的 Ni/BaTiO₃ 催化剂供电子强度过高而使 CO 发生歧化反应所致^[11]。根据 Lewis 固体酸碱的定义,

供电子强度过高意味着固体 (BaTiO₃) 的碱性偏强,而 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂稳定性差的原因却是由于载体表面偏酸性,不利于 CO₂ 吸附消炭,致使 CH₄ 裂解积炭^[29]。因此, Ba-Ti-Al-O-17.33% 复合载体内外表面 BaTiO₃ 的引入不仅调变了 Ni 物种和复合载体的相互作用,而且降低了 γ-Al₂O₃ 载体的表面酸性,有利于 CO₂ 在催化剂表面的吸附消炭,从而提高了 Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% 催化剂的稳定性。同时,复合载体表面 BaAl₂O₄ 的引入,也降低了 Ni 物种直接和 γ-Al₂O₃ 反应的几率,减少了 NiAl₂O₄ 尖晶石的生成,有利于 Ni/Ba-Ti-Al-O-17.33% 催化剂的还原活化,从而提高了催化剂的活性。另外, Ba-Ti-Al-O-17.33% 载体固有的结构水或游离水含量相对最少。这可能使其负载的 Ni 催化剂在高温 H₂ 还原时降低了活性 Ni 物种的再氧化 (与水蒸气反应) 程度,从而有利于提高催化剂活性。

3 结论

以 CTABr 为结构导向剂,利用溶胶-凝胶法制备的 BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 复合载体具有多孔结构, BaTiO₃ 和 BaAl₂O₄ 以晶粒状态分布在复合载体的内外表面,晶粒尺寸为 20~50 nm,复合载体的孔径为 10~20 nm。BaTiO₃ 载体比表面积小, Ni/BaTiO₃ 催化剂中 Ni 物种与 BaTiO₃ 间相互作用较弱, Ni 分散度较低,容易引发催化剂的严重积炭而失活。Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂中的 Ni 物种与 γ-Al₂O₃ 间相互作用强, γ-Al₂O₃ 载体表面偏酸性,因此它在 CH₄/CO₂ 重整反应中的稳定性较差。BaTiO₃-BaAl₂O₄-Al₂O₃ 复合载体具有较大的比表面积, BaTiO₃ 和 BaAl₂O₄ 的引入适度削弱了 Ni 物种与 γ-Al₂O₃ 间的强相互作用,抑制了 NiAl₂O₄ 尖晶石的生成,有利于提高 Ni 分散度,从而提高催化剂的活性和稳定性。

参 考 文 献

- 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
- 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. *Morden 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 Chemistry 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