

介孔Ni- β -Mo₂C/SBA-16催化剂在CH₄/CO₂重整制合成气反应中的催化性能

瑙莫汗^a, 付晓娟^b, 雷艳秋^a, 苏海全^{a,b,*}

^a内蒙古大学生命科学学院, 内蒙古呼和浩特 010021

^b内蒙古大学化学化工学院自治区煤炭化学重点实验室, 内蒙古呼和浩特 010021

摘要: 采用等体积浸渍将双金属活性组分负载到介孔分子筛SBA-16上, 通过热分解制备了负载型催化剂Ni- β -Mo₂C/SBA-16。N₂吸附-脱附、X射线粉末衍射和透射电镜等结果表明, 引入活性组分后, 样品依然保持原有的有序介孔结构, 活性组分高度分散于载体上, 没有团聚。在CH₄/CO₂重整制合成气反应中, Ni- β -Mo₂C/SBA-16催化剂具有较高的CH₄和CO₂转化率, 以及CO和H₂选择性, 有明显的抗积炭作用。

关键词: 甲烷; 二氧化碳; 重整; 碳化钼; 镍; 介孔分子筛SBA-16; 合成气; 抗积炭

收稿日期: 2012-10-30. 接受日期: 2012-11-23. 出版日期: 2013-02-20.

*通讯联系人. 电话/传真: (0471)4992981; 电子信箱: haiquansu@yahoo.com

基金来源: 国家自然科学基金 (21061008); 内蒙古自然科学基金 (2010ZD01).

Catalytic performance of mesoporous material supported bimetallic carbide Ni- β -Mo₂C/SBA-16 catalyst for CH₄/CO₂ reforming to syngas

Naomohan^a, FU Xiaojuan^b, LEI Yanqiu^a, SU Haiquan^{a,b,*}

^aCollege of Life Science, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, Inner Mongolia, China

^bInner Mongolia Key Laboratory of Coal Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, Inner Mongolia, China

Abstract: Mesoporous molecular sieve SBA-16 supported bimetallic carbide catalyst Ni- β -Mo₂C/SBA-16 was prepared using the impregnation and thermal decomposition method. N₂ adsorption-desorption isotherms, powder X-ray diffraction, and transmission electron microscopy measurements show that the active components were uniformly dispersed on the support, and the catalyst still remained ordered mesoporous structure of SBA-16. Catalytic performance measurements show that the catalyst exhibited higher conversion rate of CH₄, CO₂, and selectivity of CO, H₂, and remarkable anti-coke effect.

Key words: methane; carbon dioxide; reforming; molybdenum carbide; nickel; mesoporous molecular sieve SBA-16; syngas; anti-coke

Received 30 October 2012. Accepted 23 November 2012. Published 20 February 2013.

* Corresponding author. Tel./Fax: +86-471-4992981; E-mail: haiquansu@yahoo.com

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21061008) and the Inner Mongolia Natural Science Foundation (2010ZD01).

1. 前言

合成气主要组分为CO和H₂, 它可用于合成氨以及小分子碳氢化合物、醇、酸等化学品和液体燃料, 在化学工业中具有极为重要的地位。常规合成气主要来自于煤和天然气, 但随着化石资源的日益枯竭和环境

污染的日趋严重, 寻找绿色、清洁的合成气生产工艺已迫在眉睫。作为生物质能的沼气主要成分为CH₄和CO₂, 是由作物秸秆、畜禽粪便和农产品加工副产物等农业废弃物发酵而得。我国是世界上最大的农业生产国, 每年要产生大量的农业废弃物。到“十一五”末, 我国沼气年产量已达130多亿m³; 预计到2020年, 沼气年

利用量将达440亿 m^3 。有效利用丰富的沼气资源,将其催化重整($\text{CH}_4+\text{CO}_2\rightarrow 2\text{CO}+2\text{H}_2$)制取合成气,生产多种高附加值的化工产品,既可以废物利用,也可以减少温室气体 CO_2 和 CH_4 的排放^[1,2]。这对于农作物秸秆等生物质能源的开发利用和温室气体的减排都具有重要意义,同时也可以适当地改变合成气依靠化石资源的局面,带来环境与经济的双重效益。

对 CH_4/CO_2 重整而言,贵金属催化剂Pt, Ru, Rh等具有良好的活性及稳定性,但由于其来源有限,价格昂贵而难以实现工业化^[3,4];而过渡金属Ni的成本低廉、催化活性高,但积炭问题严重^[5]。研究表明^[6–8],价格低廉,且与Pt族贵金属有相似性能的碳化钼在 CH_4 重整反应中不仅具有很好的催化性能,也有一定的抗硫中毒性能,并且在反应过程中不产生积炭。Masatoshi课题组^[9,10]发现未负载的碳化钼在700 °C, 101.3 kPa压力下具有较高的 H_2 选择性;程金民等^[11]研究了不同碳化温度下制备的碳化钼对催化活性的影响,认为在较高的碳化终温下,催化剂表面具有适量的自由碳时催化活性好。目前,研究主要集中在非负载型碳化钼催化剂,对负载型催化剂的研究甚少。因此,为了考察负载型双金属催化剂对 CH_4 和 CO_2 重整反应的影响,本文将具有高活性的Ni和具有抗积炭性能的 $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 相结合,负载到具有三维均匀孔道、高水热稳定性和高比表面积SBA-16介孔分子筛^[12]上,通过 N_2 吸附-脱附、X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、热重(TGA)等测试对催化剂进行表征,同时与 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的Ni- $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ 催化剂进行比较,考察Ni- $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂上 CH_4/CO_2 重整反应的性能。

2. 实验部分

2.1. 催化剂的制备

参照文献[13]制备介孔分子筛SBA-16。在35 °C下将0.8 g三嵌段共聚物P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) (AR, Aldrich公司)和1.3 g F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, AR, Sigma公司)的混合模板剂溶解在含22 ml浓盐酸的溶液中,加入13 ml正硅酸乙酯(TEOS) (AR, 国药集团化学试剂有限公司),连续搅拌1 h;将上述溶液转移至带聚四氟乙烯衬底的不锈钢釜中,于35 °C静置24 h, 100 °C静置24 h,冷却后过滤并洗涤,于80 °C烘干, 550 °C焙烧6 h去除模板剂,即得SBA-16载体。

采用等体积浸渍法制备催化剂。将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市化学试剂四厂),

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市大茂化学试剂厂)和六次甲基四胺(HMTA, AR, 国药集团化学试剂有限公司)溶解于15%的氨水中制成溶液,再分别加入载体SBA-16, SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,室温晾干,于80 °C真空干燥3 h,放入管式加热炉,在Ar气氛中以7 °C/min从室温升至700 °C,保持2 h后冷却至室温,通入含1% O_2 -99% N_2 混合气体,钝化2 h后取出备用。催化剂中 Mo_2C 负载量为9%, Ni/Mo摩尔比为1/8。

2.2. 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔径分布在美国Micromeritics公司的ASAP 2020型物理吸附仪上测定,用BET公式计算样品的比表面积,用BJH公式计算样品的孔径分布。XRD测试在德国布鲁克D8 ADVANCE型X射线衍射仪上进行,Cu靶, K_α 射线,管电压40 kV,管电流40 mA。采用Tecnai G2 F20 S-TWIN型高分辨TEM观察样品形貌,电压200 kV。TGA分析使用德国耐驰STA 409PC DSC/TGA/DTA型综合热分析仪,在空气气氛中以10 °C/min由室温升至1000 °C。

2.3. 催化剂的评价

催化剂的评价在天津先权公司的WFSM-3060型催化剂评价装置上进行,采用内径8.7 mm的不锈钢管反应器^[14]。催化剂用量500 mg,粒径40–60目。反应前,在650 °C下用10% H_2 -90% Ar混合气还原1 h。反应在常压下进行,反应气是体积比为1:1的 CH_4 和 CO_2 混合气,反应温度750 °C,其对应的气体空速为4000 ml/(g·h)。反应产物用SP 6890型色谱仪进行在线分析,色谱柱为TDX-01型填充柱。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂的孔结构特征

表1为各载体及其催化剂的织构性质。由表可见,活性组分的负载使得相应样品比表面积和孔容有所下降,而孔径略有增加。这是由于活性组分堵塞了载体的部分孔道所致。

图1为各催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。由图可见,Ni- $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 和Ni- $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品的 N_2 吸附-脱附等温线与IV型比较接近,并带有H1型迟滞环,表明样品具有两端开口的孔径分布均匀的圆筒状介孔结构;而Ni- $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂与SBA-16载体一样,具有H2型迟滞环的IV型 N_2 -吸附-脱附等温线,为三维笼状的孔道结构,且分子筛孔口尺寸比“笼”的小^[15]。还可以看出,Ni- $\beta\text{-Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$

性组分 β - Mo_2C 和Ni之间的相互作用较强,形成了MoNi相.在Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中出现NiO的衍射峰($2\theta = 41.9^\circ$)^[21],说明载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与Ni物种之间的相互作用较弱,生成NiO相^[22,23].而Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 催化剂中存在MoNi相和NiO相,说明在该催化剂中活性组分之间存在相互作用,同时载体与活性组分之间有弱的相互作用.

图2(c)为反应后各催化剂的XRD谱.由图可知,反应后催化剂均在 $2\theta = 25.9^\circ, 36.9^\circ, 53.3^\circ, 60.4^\circ$ 处出现 MoO_2 的特征衍射峰(JCPDS 65-1273).其中Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 催化剂还在 $2\theta = 26.6^\circ$ 处产生了无定形C的衍射峰,说明这两种催化剂在反应过程中产生了积炭.这与TGA结果一致: Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 催化剂的积炭量分别为2%和0.5%,而在Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂上几乎没有积炭.另外, Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂不仅没有C衍射峰,而且依然存在 β - Mo_2C 特征衍射峰,说明该催化剂在反应中不产生积炭,有明显的抗积炭性能.

表2 催化剂的颗粒大小和分散度

Table 2 Particle size and dispersion degree of the catalysts

Catalyst	Particle size (β - Mo_2C) (nm)	Dispersion degree (%)
Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15.4	6.2
Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$	19.3	4.9
Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$	21.7	4.4

3.3. TEM结果

图3是各催化剂的TEM照片.由图可见, Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂与载体SBA-16有类似的高度有序的介孔结构,并且活性组分的引入没有破坏载体的有序结构,与上文结果一致.另外,各催化剂活性组分颗粒粒径均在5 nm左右,在载体上分散较均匀.图3(e)为反应后Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂TEM照片.可知反应后催化剂的活性组分颗粒相互团聚,粒径都在10 nm左右,说明反应过程中活性颗粒存在烧结和团聚现象,从而降低了催化剂的介孔有序度,与XRD结果一致.

3.4. 催化性能评价

图4为不同载体负载的Ni- β - Mo_2C 催化剂上 CH_4/CO_2 重整反应的 CH_4 和 CO_2 转化率、以及 CO 和 H_2 选择性随时间的变化曲线.可以看出,随着反应时间的延长, Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 和Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CH_4 转化率均变化不大,都在25%左右;而Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂上 CH_4 转化率由最初反应时的22%逐渐增加到反应14 h时的87%,随后降低到20%.对于 CO_2 转化率, Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 和Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂随着反应时间的增加由最初的30%缓慢减少到21%;而Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 催化剂在反应14 h时达到最高值89%后,逐渐减少到27%.对于 CO 和 H_2 选择性, Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ 反应14 h时分别达到最高,为39%和34%;而Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ 和Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

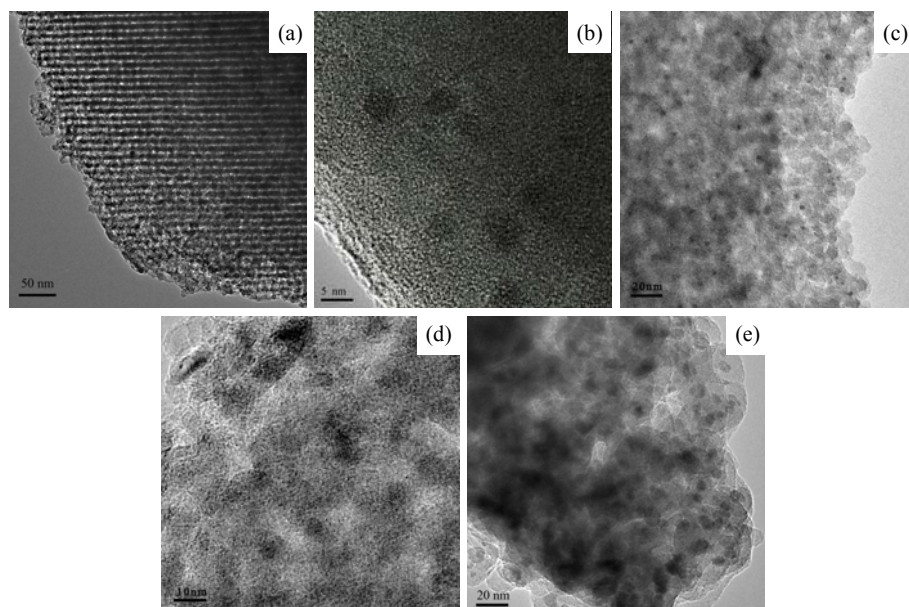


图3 不同催化剂的TEM照片

Fig. 3. TEM images of catalysts Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ (a,b), Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ (c), Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d), and Ni- β - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SBA-16}$ after reaction (e).

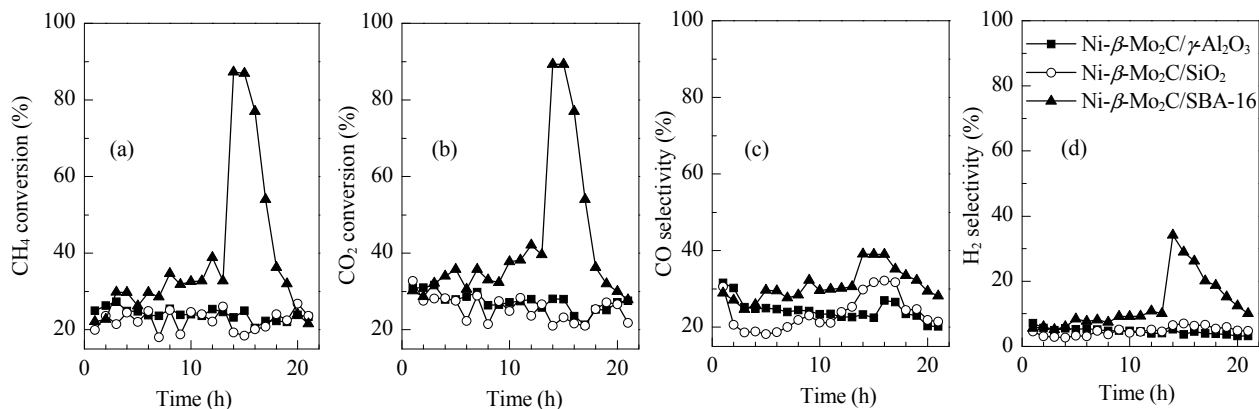


图4 催化剂上CH₄转化率、CO₂转化率、CO选择性和H₂选择性随进料时间的变化

Fig. 4. Changes of CH₄ conversion (a), CO₂ conversion (b), CO selectivity (c), and H₂ selectivity (d) with time on stream over the catalysts.

γ -Al₂O₃ 催化剂均随时间的增加而逐渐减少, CO 选择性均由反应初的31%左右降到了20%, H₂选择性均在10%左右. 由此可见, Ni- β -Mo₂C/SBA-16 催化剂上CH₄和CO₂的转化率, 以及CO和H₂的选择性均最高, 且在反应14 h时达最高值. 因此, 对Ni- β -Mo₂C/SBA-16 催化剂而言, 存在较长的诱导期, 说明在反应过程中SBA-16载体的三维笼状结构有利于CH₄和CO₂的扩散和解离. 对于CH₄/CO₂重整而言, 存在的主要问题就是催化剂因烧结、积炭以及水的侵蚀等原因导致失活. 结合上文可推测, Ni- β -Mo₂C/SBA-16催化活性的迅速降低与高反应活性时易导致活性组分出现烧结和团聚以及部分介孔结构在水的侵蚀下遭到破坏有关. Ni- β -Mo₂C/SiO₂和Ni- β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃催化剂具有较好稳定性, 与它们有介孔结构和较高比表面积, 有利于活性组分的分散, 从而延缓活性组分颗粒烧结有关^[24,25]; 而这两种催化剂活性较低则与它们在反应中易产生积炭而导致失活有关^[26]. Ni- β -Mo₂C/SBA-16 催化剂上CO的选择性要高于H₂的选择性. 这是由于在重整反应条件下还存在水汽变换逆反应(CO+H₂O \leftrightarrow H₂+CO₂)所致^[27].

在碳化钼催化CH₄/CO₂重整反应中, 该碳化-氧化反应循环可认为^[28]: 在催化剂上CO₂解离生成O, 它与碳化钼表面的C进行反应从而形成空位; 而这个空位可以由CH₄解离生成的碳所填补以重整生成碳化钼, 或由氧填补而生成MoO₂. 反应后Ni- β -Mo₂C/SBA-16 催化剂的XRD结果表明, 催化剂中不仅有MoO₂, 也有 β -Mo₂C, 说明反应中CO₂解离生成O与 β -Mo₂C形成MoO₂, 而生成的MoO₂被CH₄解离的C所碳化形成 β -Mo₂C, 从而建立碳化-氧化循环, 促进催化反应继续进行. 该现象的出现首先与SBA-16载体的三维笼状结

构有关, 它可以促进CH₄和CO₂的扩散和解离; 其次, Ni- β -Mo₂C/SBA-16催化剂中的Ni与 β -Mo₂C之间存在协同作用, 促进反应的进行^[29]. 而在Ni- β -Mo₂C/SiO₂和Ni- β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃催化剂中因CH₄解离速度较快, 形成的表面C覆盖了活性位点, 阻碍活性组分与反应物接触, 导致催化剂失活.

4. 结论

以具有三维笼状立体结构的介孔分子筛SBA-16为载体, 制备了Ni- β -Mo₂C/SBA-16双金属负载型催化剂. 结果表明, 引入活性组分的催化剂依然保持了SBA-16的有序介孔结构, 同时活性组分在载体上具有较高的分散度, 没有团聚. 与Ni- β -Mo₂C/SiO₂及Ni- β -Mo₂C/ γ -Al₂O₃催化剂相比, Ni- β -Mo₂C/SBA-16催化剂在CH₄/CO₂重整制合成气反应中具有明显的抗积炭作用, 且CH₄和CO₂的转化率, 以及CO和H₂的选择性均更高, 说明SBA-16载体的三维笼状结构有利于CH₄和CO₂的扩散和解离.

参 考 文 献

- 1 Chen Y L, Gao J X, Li Y H. *China Environ Sci* (陈雅琳, 高吉喜, 李咏红. 中国环境科学), 2010, 30: 1425
- 2 Zhao J N, Zhang G L, Yang D L. *J Agro-Environ Sci* (赵建宁, 张贵龙, 杨殿林. 农业环境科学学报), 2011, 30: 812
- 3 Yamaguchi A, Iglesia E. *J Catal*, 2010, 274: 52
- 4 Ma C H, Li H Y, Lin G D, Zhang H B. *Appl Catal B*, 2010, 100: 245
- 5 Huang J, Ma R X, Gao Zh H, Shen Ch F, Huang W. *Chin J Catal* (黄健, 马人熊, 高志华, 沈朝峰, 黄伟. 催化学报), 2012, 33: 637
- 6 Claridge J B, York A P E, Brungs A J, Marquez-Alvarez C, Sloan J, Tsang S C, Green M L H. *J Catal*, 1998, 180: 85
- 7 Pritchard M L, McCauley R L, Gallaher B N, Thomson W J.

- Appl Catal A*, 2004, 275: 213
- 8 Lamont D C, Thomson W J. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 3553
 - 9 Katsuhiko O, Masatoshi N, Shinzo O. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 9124
 - 10 Taro H, Yasushi O, Masatoshi N. *Chin J Catal*, 2011, 32: 771
 - 11 Cheng J M, Huang W, Zuo Zh J. *Chem J Chin Univ* (程金民, 黄伟, 左志军. 高等学校化学学报), 2010, 31: 130
 - 12 Sun H, Tang Q H, Du Y, Liu X B, Chen Y, Yang Y H. *J Colloid Interf Sci*, 2009, 333: 317
 - 13 Lee J S, Joo S H, Ryoo R. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 1156
 - 14 Zeng Sh H, Zhang L, Zhang X H, Pan H, Zhuang M, Su H Q. *J Chem Soc Rare Earth* (曾尚红, 张蕾, 张晓红, 潘慧, 庄明, 苏海全. 中国稀土学报), 2011, 29: 422
 - 15 Lü E J, Zhang H K, Yang Y N, Ren J. *J Mol Catal (China)* (吕恩静, 张怀科, 杨永宁, 任杰. 分子催化), 2012, 26: 333
 - 16 Zhao M, Wang H R, Chen Sh H, Yao Y L, Gong M Ch, Chen Y Q. *Chin J Catal* (赵明, 王海蓉, 陈山虎, 姚艳玲, 龚茂初, 陈耀强. 催化学报), 2010, 31: 429
 - 17 Zhang R B, Liang L, Zeng X R, Shang J Y, Wang T, Cai J X. *Acta Phys-Chim Sin* (张荣斌, 梁蕾, 曾宪荣, 商金艳, 汪涛, 蔡建信. 物理化学学报), 2012, 28: 1951
 - 18 Liang C H, Ma W P, Feng Z C, Li C. *Carbon*, 2003, 41: 1833
 - 19 Zhao L H, Fang K G, Jiang D, Li D B, Sun Y H. *Catal Today*, 2010, 158: 490
 - 20 Stux A M, Laberty-Robert C, Swider-Lyons K E. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 2741
 - 21 Yao S D, Gu L J, Sun C Y, Li J, Shen W J. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 713
 - 22 Ahmed S A A, Anis H F, Ahmed E A. *Chin J Catal*, 2011, 32: 1604
 - 23 Huang T, Huang W, Huang J, Ji P. *Fuel Process Technol*, 2011, 92: 1868
 - 24 Huang J, Ma R X, Huang T, Zhang A R, Huang W. *J Nat Gas Chem*, 2011, 20: 465
 - 25 Hadian N, Rezaei M, Mosayebi Z, Meshkani F. *J Nat Gas Chem*, 2012, 21: 200
 - 26 Hou Z Y, Gao J, Guo J Z, Liang D, Lou H, Zheng X M. *J Catal*, 2007, 250: 331
 - 27 Liu P, Rodriguze J A. *J Phys Chem B*, 2006, **110**: 19418
 - 28 Naito S, Tsuji M, Sakamoto Y, Miyao T. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, 143: 415
 - 29 Shi C, Zhang A J, Li X S, Zhang S H, Zhu A M, Ma Y F, Au C. *Appl Catal A*, 2012, 431-432: 164

Graphical Abstract

Chin. J. Catal., 2013, 34: 379–384 doi: 10.3724/SP.J.1088.2013.20857

Catalytic performance of mesoporous material supported bimetallic carbide Ni- β -Mo₂C/SBA-16 catalyst for CH₄/CO₂ reforming to syngas

Naomohan, FU Xiaojuan, LEI Yanqiu, SU Haiquan*
Inner Mongolia University

The catalyst Ni- β -Mo₂C/SBA-16 in methane/carbon dioxide reforming reaction, which establishes carbonization-oxidation circulation, exhibited high catalytic activity and remarkable anti-coke effect.

