

文章编号: 0253-2409(2015)11-1359-07

## 载体类型对 Ni 基催化剂甲烷干重整反应性能的影响

张荣俊\*, 夏国富, 李明丰, 吴玉, 聂红, 李大东

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要:** 以不同载体负载 NiO 制备了甲烷干重整催化剂并对所制备的催化剂采用等温氮气吸附、XRD、H<sub>2</sub>-TPR、H<sub>2</sub> 化学吸附等进行了表征。结果表明,载体性质对 NiO 的存在状态影响较大。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 以及 ZrO<sub>2</sub> 与 NiO 的相互作用较弱,催化剂易于被还原活化,而正是由于其与 NiO 的弱相互作用,导致活性金属在反应过程中易迁移聚集而失活。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 均与 NiO 有强相互作用,易分别生成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石和 NiO-MgO 固溶体,导致其难以被还原活化。经 MgO 改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体不仅具有较大的比表面积,而且与 NiO 的相互作用强度适中,这有利于 NiO 的分散和稳定,以其为载体制备的催化剂在较高空速下表现出优异的催化反应活性和稳定性,催化剂连续稳定运行 100 h 不失活。

**关键词:** 甲烷; 二氧化碳; 干重整; 合成气; 载体效应

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Effect of support on catalytic performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming

ZHANG Rong-jun\*, XIA Guo-fu, LI Ming-feng, WU Yu, NIE Hong, LI Da-dong

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Ni-based catalysts with different supports were prepared for methane dry reforming. The obtained catalysts were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, H<sub>2</sub>-chemisorption, and so on. It was revealed that the support had significant influence on the state of NiO species. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> had weak interaction with NiO, facilitating the reduction of the corresponding catalysts. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO have strong interaction with NiO, making them very difficult to be reduced. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by MgO has both proper texture properties and interaction strength between metal and support, which were in favor of the dispersion and stabilization of NiO species. Superior catalytic performance was observed over this catalyst under very high gas hourly space velocity. Stable catalytic performance was achieved during a long term run of more than 100 h.

**Key words:** methane; carbon dioxide; dry reforming; syngas; support effect

甲烷干重整反应将自然界中两种最廉价的含碳化合物 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化成具有较高附加值的化工原料合成气,与蒸汽重整制备合成气工艺相比,产物中 H<sub>2</sub>/CO 体积比较低,更适合进一步加工利用<sup>[1-3]</sup>。同时,甲烷干重整也是综合利用 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 这两种温室气体的有效途径。若该反应过程实现工业化应用,必将产生巨大的经济效益、社会效益和环境效益<sup>[4]</sup>。

早在 1928 年, Fischer 和 Tropsch<sup>[5]</sup> 就提出了 CO<sub>2</sub> 重整甲烷反应制合成气的概念并对该反应进行了研究,但在当时并没有引起研究者足够的重视。直到 1991 年, Ashcroft 等<sup>[6]</sup> 在 Nature 上发表了关于 CO<sub>2</sub> 重整甲烷反应催化剂的研究论文,才引起了科研人员对该反应的关注。

贵金属催化剂,如 Pt、Ru、Rh 等在甲烷干重整反应中表现出活性高、抗积炭性能好等特点,但由于其价格昂贵、资源有限,使其无法大规模工业应用<sup>[7,8]</sup>。Ni 基催化剂具有和贵金属催化剂相当的催化活性且价格低廉,工业应用潜力巨大。然而, Ni 基催化剂在高温反应过程中易烧结和积炭,导致催化剂快速失活,阻碍了其工业应用的步伐。因此,开发具有较高活性和抗积炭性能的甲烷干重整催化剂是该领域研究的关键,其中,适宜载体的选择是努力的一个重要方向。

研究采用不同载体负载 NiO 制备了甲烷干重整催化剂,考察了载体类型对催化剂活性金属的存在状态以及金属与载体之间相互作用的影响,同时考察了以不同载体制备的催化剂对甲烷干重整反应

Received: 2015-04-13; Revised: 2015-09-20.

\* Corresponding author. Tel: 010-82368083, E-mail: zhangrj.ripp@sinopec.com.

The project was supported by China Petroleum & Chemical Corporation (113128)

中国石油化工股份有限公司合同项目(113128)资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>).

性能的影响,筛选出性能适宜的甲烷干重整催化剂用载体,为实现甲烷干重整反应的工业应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

实验选用的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  载体均为北京化工厂提供的分析纯样品,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及以  $\text{MgO}$  改性的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体(命名为 MA)由石油化工科学研究院研制。各载体使用前均在  $750\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧处理 3 h, 然后采用孔饱和浸渍法负载活性金属 Ni, 即将一定量的硝酸镍水溶液浸渍于上述载体上, 静置处理一定时间后干燥、焙烧, 焙烧温度  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 即得到甲烷干重整催化剂。以金属元素计, 活性金属的负载量为 8% (质量分数)。

### 1.2 催化剂的表征

样品的织构性质, 如比表面积、孔体积和平均孔径等的测量采用  $\text{N}_2$  物理吸附法, 所用仪器为 Micromeritics ASAP-2010C 型吸附仪; 催化剂晶相结构的测定采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行; 催化剂的还原性质以及催化剂中金属的分散性质分别采用两台 Micromeritics 公司的 2950 型化学吸附仪进行测定。其中, 金属分散度的测定是先将催化剂在  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气中升温至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  还原 2 h, 然后降温至  $40\text{ }^\circ\text{C}$  进行  $\text{H}_2$  化学吸附。最后, 由化学吸附  $\text{H}_2$  的量并根据如下公式计算金属分散度:

$$D(\%) = \frac{V_{\text{ad}}}{W_s} \times \frac{FW_{\text{Ni}} \times 2}{F_{\text{Ni}} \times V_m} \times 100 \quad (1)$$

式中,  $V_{\text{ad}}$  是指标准状态下  $\text{H}_2$  的单层吸附量;  $FW_{\text{Ni}}$  是金属 Ni 的摩尔质量,  $58.7\text{ g/mol}$ ;  $W_s$  是样品质量,  $\text{g}$ ;  $F_{\text{Ni}}$  是催化剂中金属的负载量,  $\%$ ;  $V_m$  是指标准状态下的摩尔气体体积,  $22.4\text{ L/mol}$ 。

催化剂上的积炭量采用硫-碳分析仪 (HORIBA, EMIA-320V) 进行定量分析, 然后再根据

反应时间计算催化剂的积炭速率。

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂的反应性能评价在内径  $8\text{ mm}$  的固定床石英反应器中进行, 将  $0.1\text{ g}$  催化剂 ( $40\sim 60$  目) 装填于反应管中部, 反应前催化剂先在还原气 ( $\text{N}_2/\text{H}_2$  (体积比) =  $1:1$ ) 中以  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $700\text{ }^\circ\text{C}$  还原 1 h, 然后继续升温至  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , 切换为原料气 ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  (体积比) =  $1:1$ ) 进行反应, 反应压力为常压, 反应空速  $60\,000\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 。反应尾气经冷凝分离出水后由安捷伦 GC-140 色谱在线取样分析, 采用外标法进行定量并根据如下公式计算转化率和选择性:

$\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率的计算:

$$x\% = \left( \frac{M_{\text{in}} - M_{\text{out}}}{M_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  选择性的计算:

$$s_{\text{CO}} = \frac{M_{\text{CO}, \text{out}}}{M_{\text{product}} - M_{\text{CH}_4, \text{out}} - M_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$s_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2, \text{out}}}{2 \times (M_{\text{product}} - M_{\text{CH}_4, \text{out}})} \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $M_{\text{in}}$  为反应前  $\text{CH}_4$  或  $\text{CO}_2$  的物质的量,  $M_{\text{out}}$  为反应后  $\text{CH}_4$  或  $\text{CO}_2$  的物质的量,  $M_{\text{product}}$  为产物的总物质的量,  $s$  为产物选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体的织构性质

由等温  $\text{N}_2$  吸附法测量得到的载体的织构性质见表 1。由表 1 可知,  $\text{SiO}_2$  载体的比表面积最大, 达到了  $239\text{ m}^2/\text{g}$ 。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的比表面积次之, 而经  $\text{MgO}$  改性得到的 MA 载体其比表面积比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的比表面积略小。  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$  载体的比表面积均较小, 这也与文献上报道的相应载体的比表面积大小接近<sup>[9-11]</sup>。负载 NiO 后催化剂的织构性质并未有太大变化, 相应催化剂的比表面积见表 1 括号内。

表 1 载体的织构性质

Table 1 Textural properties of supports

Support	BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore size $d/\text{nm}$
$\text{SiO}_2$	239 (235 <sup>*</sup> )	0.76	12.8
$\text{TiO}_2$	9 (7 <sup>*</sup> )	0.030	13.8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	167 (161 <sup>*</sup> )	0.60	14.3
MA	145 (142 <sup>*</sup> )	0.58	15.9
$\text{ZrO}_2$	25 (21 <sup>*</sup> )	0.10	15.2
$\text{MgO}$	29 (23 <sup>*</sup> )	0.093	12.6

\* : the specific surface area of catalyst after loading of NiO

## 2.2 催化剂中金属的分散性质

由  $H_2$  化学吸附法测得的催化剂中金属的分散性质见表 2。由表 2 可知,  $NiO/SiO_2$  催化剂中金属的分散度最高, 这可能是因为  $SiO_2$  载体的比表面积最大而有利于 Ni 金属分散的缘故。虽然  $Al_2O_3$  载体也具有较大的比表面积, 但其金属分散度却比较低, 这可能是由于  $NiO$  与  $Al_2O_3$  载体发生强相互作用, 生成了  $NiAl_2O_4$  尖晶石而难以被还原, 导致金属的分散度较低。以经  $MgO$  改性得到的 MA 为载体制备的  $NiO/MA$  催化剂中金属的分散度相对较高, 这可能是由于  $MgO$  覆盖在  $Al_2O_3$  载体表面, 减弱了  $NiO$  与  $Al_2O_3$  的相互作用, 促使更多金属组分可以被还原出来。  $NiO/TiO_2$ 、 $NiO/ZrO_2$  和  $NiO/MgO$  催

化剂的金属分散度均较低, 这是因为相应载体的比表面积太小, 不利于 Ni 物种的分散负载。

此外, 根据  $H_2$  化学吸附量计算得到的活性金属比表面积以及活性金属颗粒粒径数据见表 2。活性金属比表面积与相应催化剂中金属的分散度呈正比例关系, 金属分散度越高, 活性金属的比表面积就越大。而颗粒粒径恰与此相反, 金属分散度越高, 金属的颗粒粒径就越小。由表 2 可知,  $NiO/SiO_2$  和  $NiO/MA$  催化剂的活性金属比表面积最大, 相应的活性金属的颗粒粒径也最小。结合 Keiichi 等<sup>[12]</sup> 和 Xu 等<sup>[13]</sup> 的研究结果可以推断, 这将有利于提高催化剂的活性和抗积炭性能。

表 2 催化剂中金属的分散性质  
Table 2 Metal dispersion in catalyst

Catalyst	Metal dispersion /%	Specific surface area of metal		Particle size <i>d</i> /nm	Carbon deposition /( $mg_C \cdot (g_{cat} \cdot h)^{-1}$ )
		$A/(m^2 \cdot g_{cat}^{-1})$	$A/(m^2 \cdot g_{Ni}^{-1})$		
$NiO/SiO_2$	10.3	5.5	68.4	9.9	3.0
$NiO/TiO_2$	2.0	1.1	13.5	49.9	24.7
$NiO/Al_2O_3$	3.1	1.7	20.6	32.7	16.3
$NiO/MA$	7.6	4.0	50.6	13.3	1.7
$NiO/ZrO_2$	4.4	2.4	29.5	22.9	21.0
$NiO/MgO$	3.0	1.6	20.4	33.0	4.2

## 2.3 催化剂的结构性质

图 1 为以不同载体负载 NiO 制备的催化剂的 XRD 谱图。图 1(a) 为  $NiO/SiO_2$  催化剂的 XRD 谱图, 由于  $SiO_2$  为无定形结构, 载体本身只在  $22^\circ$  处有一个弥散的衍射峰, 而位于  $37.3^\circ$ 、 $43.3^\circ$  和  $62.8^\circ$  处的衍射峰则分别对应于  $NiO(111)$ 、 $(200)$  和  $(220)$  晶面的特征衍射峰。虽然  $SiO_2$  载体具有较大的比表面积, 但其与 NiO 的相互作用较弱, 因此, 催化剂在焙烧过程中 NiO 易迁移聚集, 导致其 XRD 衍射谱图中出现了明显的 NiO 的特征衍射峰。

图 1(b) 为  $NiO/TiO_2$  催化剂的 XRD 谱图。由于载体在使用前经过高温焙烧处理,  $TiO_2$  全部转变成锐钛矿结构, 其中, 在  $43.3^\circ$  处可以看到 NiO  $(200)$  晶面的特征衍射峰, 但相比于  $NiO/SiO_2$  催化剂中 NiO 的特征衍射峰, 其强度相对较弱。

图 1(c) 和图 1(d) 分别为以  $Al_2O_3$  和 MA 为载体制备的催化剂的 XRD 谱图。在这两个谱图中只出现了  $Al_2O_3$  的特征衍射峰而未见 NiO 的特征衍射峰, 这可能是由于 NiO 高度分散在载体表面的缘故, 而大部分文献报道也认为 NiO 可以高度分散在大比表面积  $Al_2O_3$  载体表面<sup>[14]</sup>。此外, 高温下 NiO

易于和  $Al_2O_3$  发生强相互作用生成  $NiAl_2O_4$  尖晶石<sup>[15,16]</sup>, 而  $NiAl_2O_4$  尖晶石的特征衍射峰与  $Al_2O_3$  的特征衍射峰位置基本相同<sup>[15]</sup>, 很难从 XRD 谱图中将两者区别开来, 这也可能是未发现 NiO 特征衍射峰的原因之一。

为了证实有  $NiAl_2O_4$  尖晶石的生成, 采用紫外-可见漫反射光谱对  $NiO/Al_2O_3$  和  $NiO/MA$  催化剂进行了表征, 具体见图 2, 这是因为紫外-可见漫反射光谱是一种检测  $NiAl_2O_4$  尖晶石的常用且有效的方法<sup>[17]</sup>。由图 2 可知, 在 583 和 624 nm 处均出现了明显的吸收谱带, 这是  $NiAl_2O_4$  尖晶石的特征吸收谱带<sup>[17]</sup>, 说明在这两个催化剂中均有一定量  $NiAl_2O_4$  尖晶石的生成。但相比于  $NiO/Al_2O_3$  催化剂,  $NiO/MA$  催化剂的吸收谱带强度明显减弱, 说明  $NiO/MA$  催化剂中  $NiAl_2O_4$  尖晶石的生成量比  $NiO/Al_2O_3$  催化剂的少, 同时也说明了  $Al_2O_3$  载体经  $MgO$  改性后, 表面缺陷位的数量有所减少, 从而减少了  $NiAl_2O_4$  尖晶石的生成量。

图 1(e) 为  $NiO/ZrO_2$  催化剂的 XRD 谱图。由图 1(e) 可知,  $ZrO_2$  载体本身主要以四方相  $ZrO_2$  形

态存在<sup>[18]</sup>,同时在 37.3°、43.3°和 62.8°处出现了 NiO 的特征衍射峰且峰强度较强,这是由于 ZrO<sub>2</sub> 载体比表面积较小的缘故。

图 1(f)为 NiO/MgO 催化剂的 XRD 谱图。由图 1(f)可知,三个主要衍射峰相对于 NiO 的三个特征衍射峰均向低角度偏移,这可能是由于生成了 NiO-MgO 固溶体的缘故。Keiichi 等<sup>[12]</sup>报道,当以 MgO 负载 NiO 时,若经高温焙烧处理,由于 MgO 与 NiO 同属面心立方晶格,两者原子半径相近,因此,容易形成 NiO-MgO 固溶体。而通过与 Xu 等<sup>[10]</sup>报道的结果进行对比发现,这是一种结构为 Ni<sub>0.16</sub>Mg<sub>0.84</sub>O 的固溶体。

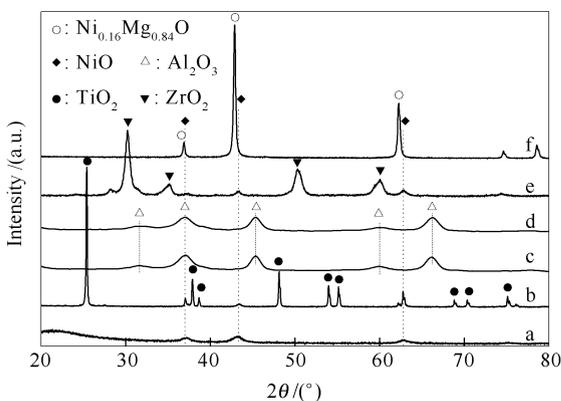


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of catalysts

a: NiO/SiO<sub>2</sub>; b: NiO/TiO<sub>2</sub>; c: NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
d: NiO/MA; e: NiO/ZrO<sub>2</sub>; f: NiO/MgO

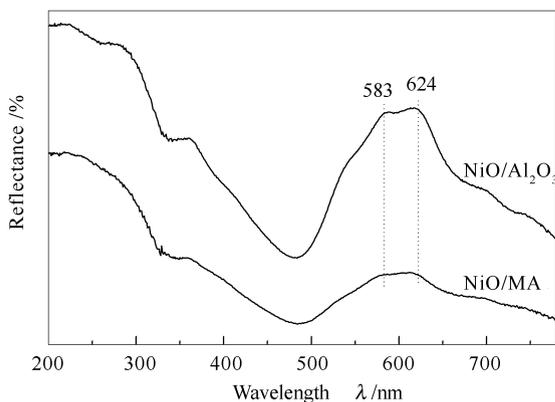


图 2 催化剂的 UV-vis 漫反射光谱图

Figure 2 UV-vis diffuse reflectance spectroscopies of catalysts

## 2.4 催化剂的还原性质

程序升温还原技术(H<sub>2</sub>-TPR)是研究金属与载体之间相互作用强弱的常用手段。图 3 为以不同载体负载 NiO 制备的催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图。从图 3 中 NiO 还原峰的出峰位置可以看出,载体类型对

NiO 的还原温度有重要影响,究其原因是因为不同载体与 NiO 相互作用强弱不同所致。SiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 与 NiO 的相互作用较弱,两者的还原温度均较低,还原峰温主要位于 300 ~ 500 °C 且还原峰基本上都可以划分为两个峰,这与体相 NiO 的还原行为类似<sup>[19]</sup>。但对于不同的载体类型,这两个催化剂中低温峰和高温峰的相对面积差别较大。NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂的低温还原峰面积比其高温还原峰面积大,而 NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的低温还原峰面积相较其高温还原峰面积要小。

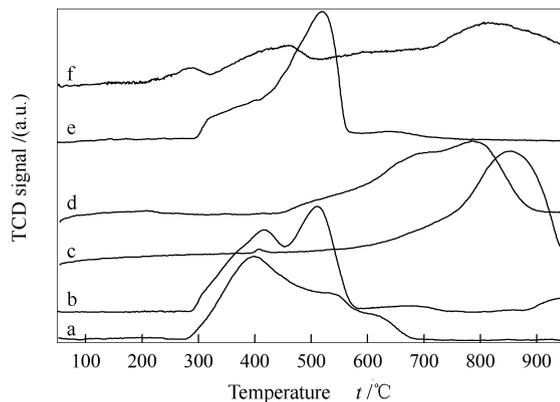


图 3 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Figure 3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of catalysts

a: NiO/SiO<sub>2</sub>; b: NiO/TiO<sub>2</sub>; c: NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
d: NiO/MA; e: NiO/ZrO<sub>2</sub>; f: NiO/MgO

当以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体时,由于 NiO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相互作用较强,只有当温度高于 600 °C 以上时才开始还原,最高还原峰温位于 850 °C 且直到还原结束(950 °C)时还未被完全还原。这也与文献上报道的结果相似<sup>[15]</sup>,主要是因为 NiO 易于和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生强相互作用生成难以还原的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石有关。

相对于 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,NiO/MA 催化剂的还原温度明显降低,说明经 MgO 改性后 NiO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用减弱了。大量文献报道<sup>[15,20]</sup>认为,这是由于 Mg<sup>2+</sup>更易于和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生固相反应生成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石,饱和了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面部分配位不饱和的 Al<sup>3+</sup>,减少了 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的生成量,因此,导致其还原温度显著降低。

ZrO<sub>2</sub> 与 NiO 的相互作用也较弱,因此,其还原峰温也较低且还原峰的形状与 NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂相似,只是其低温还原峰面积要明显小于其高温还原峰面积,说明 NiO 与 ZrO<sub>2</sub> 之间的相互作用要强于 NiO 与 TiO<sub>2</sub> 之间的相互作用。

NiO/MgO 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图最为复杂,从 200 °C 开始还原一直到程序结束还未被彻底还原。

位于 250 ~ 550 °C 的低温峰可以归属为负载于 MgO 载体表面呈游离状态的 NiO 的还原, 而高温还原峰则应归属为与 MgO 有强相互作用的 NiO-MgO 固溶体的还原<sup>[12]</sup>。文献上也普遍认为这是由于 NiO 和 MgO 形成了 NiO-MgO 固溶体, 从而导致 NiO 难以被还原活化。Keiichi 等<sup>[12]</sup>对 NiO-MgO 催化剂体系研究的较为系统, 从他们的实验结果可以看出, 正是由于 NiO-MgO 固溶体的生成, 因而可以很好地起到分隔和稳定 Ni 金属的作用。因此, 该催化剂在反应过程中表现出较高的稳定性, 但同时也导致了该催化剂需经较高温度才能被还原活化。

## 2.5 催化剂的反应性能

以不同载体负载 NiO 制备的甲烷干重整催化剂的催化反应结果见图 4。由图 4 可知, 载体性质对催化剂的反应性能影响较大。不同载体的性质对于活性金属的分散、金属与载体之间相互作用的强弱以及对催化反应性能都有很大影响。NiO/SiO<sub>2</sub> 催化剂的初始反应活性较高, 但稳定性稍差。在 100 h 的稳定性评价过程中, 催化反应活性逐渐降低, 这可能是因为金属与载体之间的相互作用较弱, 在高温反应过程中, 活性金属在载体表面不断迁移聚集而导致其活性逐渐降低<sup>[21]</sup>。

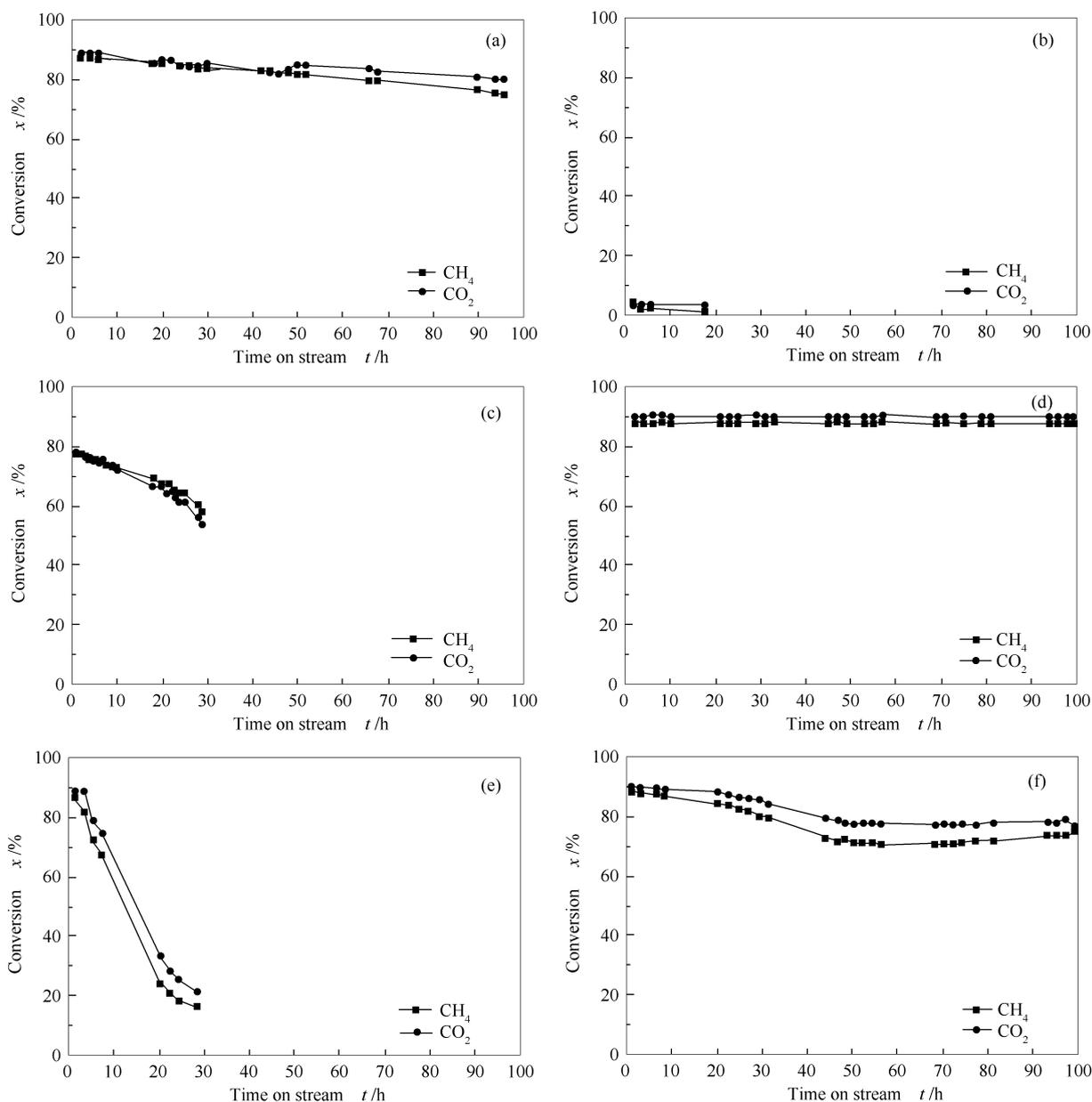


图 4 催化剂的反应性能

Figure 4 Catalytic performances of catalysts

(a): NiO/SiO<sub>2</sub>; (b): NiO/TiO<sub>2</sub>; (c): NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (d): NiO/MA; (e): NiO/ZrO<sub>2</sub>; f: NiO/MgO

NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的反应性能最差,其初活性最低且在反应不到 20 h 后,活性已降低至 5% 以下。由前面的表征结果可知,由于 TiO<sub>2</sub> 载体的比表面积较小且与 NiO 的相互作用较弱,催化剂中金属 Ni 的晶粒粒径较大且在反应过程中还会不断聚集长大,因而导致该催化剂的活性和稳定性都较差。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体虽然具有较大的比表面积,但是其与 NiO 的相互作用较强,易生成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石而难以被还原活化,因此,NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性较低。同时,根据文献报道可知,由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体表面显酸性,这有利于甲烷在其表面深度裂解积炭,因此,导致催化剂失活较快<sup>[22]</sup>。

经 MgO 改性的 MA 载体由于 Mg<sup>2+</sup> 离子与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面配位不饱和的 Al<sup>3+</sup> 先行结合,从而降低了金属与载体之间相互作用的强度。因此,NiO/MA 催化剂不仅具有较高的金属分散度,而且还原温度也较低。这些都为 NiO/MA 催化剂在甲烷干重整反应中表现出优异的催化反应性能奠定了基础。从图 4 中可以看出,NiO/MA 催化剂在 750 °C、60 000 mL/(g<sub>cat</sub>·h) 的高空速下其活性基本达到了该反应条件下的平衡转化率且在 100 h 连续运行过程中催化活性始终保持稳定,说明该催化剂具有较高的催化反应活性和抗积炭性能。

ZrO<sub>2</sub> 也是甲烷干重整领域常用的催化剂载体,并且近年来报道的具有较高活性和抗积炭性能的甲烷干重整催化剂多是以 ZrO<sub>2</sub> 为载体制备的<sup>[13]</sup>。这是由于 ZrO<sub>2</sub> 与 NiO 相互作用较弱,易于活性组分的还原和活化。但是在研究所采用的苛刻条件下,NiO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的稳定性却比较差。结合上述表征分析可知,由于 NiO 与 ZrO<sub>2</sub> 的相互作用较弱,NiO 易于被还原活化,因而其初活性较高。但也正是因为 NiO 与 ZrO<sub>2</sub> 相互作用较弱,活性金属在高温反应过程中易发生迁移和聚集,导致金属晶粒粒径不断长大,从而导致其活性急剧降低。

MgO 也是常用的制备甲烷干重整催化剂用载体。由于 MgO 表面显碱性,有利于酸性气体 CO<sub>2</sub> 的吸附,导致催化剂表面 CO<sub>2</sub> 分子富集,这有利于

抑制催化剂的积炭。从图 4 还可以看出,NiO/MgO 催化剂反应前期表现出缓慢失活现象,运行 50 h 后,其活性基本稳定。结合 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果可以认为,在 MgO 载体表面存在两种 NiO 物种,一种是游离的 NiO 物种,其还原温度较低,因此,催化剂表现出较高的初始活性,但是其在高温反应过程中易迁移烧结,因此,催化剂初始失活速率较快;另一种是与 MgO 有强相互作用的 NiO 物种,两者通过生成 NiO-MgO 固溶体使 NiO 在整个催化剂中呈高度分散状态,因而形成了较小的晶粒粒径。同时,由于 MgO 的空间阻隔作用,可以有效防止 Ni 金属在高温反应过程中的迁移聚集<sup>[12]</sup>。此外,由于 NiO-MgO 固溶体的生成,经高温活化后,催化剂表面的 Ni-Ni 键得到了加强,不利于表面炭物种扩散进入 Ni 晶格,从而抑制了积炭的生成<sup>[23]</sup>。因此,在经历初始活性下降后 NiO/MgO 催化剂的活性基本保持稳定。

为了考察催化剂的积炭性质,对反应后的催化剂上的积炭量进行了测定,相应数据见表 2。由表 2 可知,NiO/MA 催化剂上的积炭速率最低,只有 1.7 mg<sub>C</sub>/(g<sub>cat</sub>·h),其次是 NiO/SiO<sub>2</sub> 和 NiO/MgO 催化剂,相对较低的积炭速率是它们在反应过程中保持较高稳定性的重要原因。除此之外,NiO/TiO<sub>2</sub>、NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂上的积炭速率都较快,这可能是导致它们在反应过程中快速失活的主要原因。同时,若将相应催化剂中金属的颗粒粒径与积炭速率进行关联基本可以看出,颗粒粒径越小,催化剂的抗积炭性能也越好。这与文献上报道的结论是一致的<sup>[13]</sup>。

### 3 结论

载体性质对 Ni 基催化剂甲烷干重整反应性能影响较大。

经 MgO 改性得到的 MA 载体不仅具有较大的比表面积,而且与 NiO 的相互作用强度适中,这有利于 NiO 的分散和稳定,以其为载体制备的催化剂在较高空速下表现出优异的催化反应性能,是一种适宜的甲烷干重整催化剂用载体。

### 参考文献

- [1] 刘炳泗, 巩家志, 区泽棠. La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 的重整[J]. 催化学报, 2004, 25(1): 15-18.  
(LIU Bing-si, GONG Jia-zhi, OU Ze-tang. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming over La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Chin J Catal, 2004, 25(1): 15-18.)
- [2] HU Y, RUCKENSTEIN E. Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas[J]. Catal Rev, 2002, 44(3): 423-453.
- [3] 赵雅郡, 刘欣梅, 钱岭, 阎子峰. 新型纳米介孔二氧化锆负载的镍基催化剂甲烷干气重整性能评价[J]. 分子催化, 2004, 18(5): 346-350.  
(ZHAO Ya-jun, LIU Xin-mei, QIAN Ling, YAN Zi-feng. CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub> over mesoporous nano-zirconia supported Ni-based catalyst[J]. J Mol Catal (China), 2004, 18(5): 346-350.)

- [4] BRADFORD M C J, VANNICE M A. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>[J]. Catal Rev: Sci Eng, 1999, **41**(1): 1-42.
- [5] FISCHER F, TROPSCH H. Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide[J]. Brennst Chem, 1928, **9**: 39-46.
- [6] ASHCROFT A T, CHEETHAN A K, GREEN M L H, VERNON P D F. Partial oxidation of methane to synthesis gas-using carbon-dioxide [J]. Nature, 1991, **352**: 225-226.
- [7] WANG Y H, RUCKENSTEIN E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: The effect of support [J]. Appl Catal A: Gen, 2000, **204**(1): 143-152.
- [8] NAGAI M, NAKAHIRA K, OZAWA Y, NAMIKI Y, SUZUKI Y. CO<sub>2</sub> reforming of methane on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Chem Eng Sci, 2007, **62**(18/20): 4998-5000.
- [9] JORGE D A BELLIDO, JOSE E DE SOUZA, JEAN-CLAUDE MPEKO, ELISABETE M A. Effect of adding CaO to ZrO<sub>2</sub> support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, **358**: 215-223.
- [10] XU B Q, WEI J M, WANG H Y, SUN K Q, ZHU Q M. Nano-MgO: Novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of methane[J]. Catal Today, 2001, **68**: 217-225.
- [11] KATSUTOSHI N, KAZUHIRO T, KEN-ICHI A. Influence of the phase composition of titania on catalytic behavior of Co/TiO<sub>2</sub> for the dry reforming of methane[J]. Chem Commun, 2002, 1006-1007.
- [12] KEIICHI T, CHEN Y G, FUJIMOTO K. Studies on carbon deposition in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over nickel-magnesia solid solution catalysts [J]. J Catal, 1999, **181**(1): 91-103.
- [13] XU B Q, WEI J M, YU Y T, LI Y, LI J L, ZHU Q M. Size limit of support particles in an oxide-supported metal catalyst: Nanocomposite Ni/ZrO<sub>2</sub> for utilization of natural gas[J]. J Phys Chem B, 2003, **107**: 5203-5207.
- [14] SEOK S, CHOI S, PARK E, HAN S, LEE J. Mn-Promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for stable carbon dioxide reforming of methane[J]. J Catal, 2002, **209**: 6-15.
- [15] 杨雅仙, 秦大伟, 谢辉. MgO 改性 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于甲烷重整制取合成气研究[J]. 天然气化工, 2012, **37**(6): 40-43, 62. (YANG Ya-xian, QIN Da-wei, XIE Hui. Preparation of syngas by methane reforming over magnesium oxide modified nickel/ $\gamma$ -alumina[J]. Nat Gas Chem Ind, 2012, **37**(6): 40-43, 62.)
- [16] KIM J, SUH D J, PARK T, KIM K. Effect of metal particle size on coking during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-alumina aerogel catalysts [J]. Appl Catal A: Gen, 2000, **197**: 191-200.
- [17] JACONO M L, SCHIVAVELLO M, CIMINO A. Structural, magnetic, and optical properties of nickel oxide supported on  $\eta$ - and  $\gamma$ -aluminas [J]. J Phys Chem, 1971, **75**: 1044-1046.
- [18] ZHANG R J, LIU H M, HE D H. Pure monoclinic ZrO<sub>2</sub> prepared by hydrothermal method for isosynthesis[J]. Catal Commun, 2012, **26**: 244-247.
- [19] GAO J J, JIA C M, ZHANG M J, GU F N, XU G W, SU F B. Effect of nickel nanoparticle size in Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on CO methanation reaction for the production of synthetic natural gas[J]. Catal Sci Technol, 2013, **3**: 2009-2015.
- [20] XU G L, SHI K Y, GAO Y, XU H Y, WEI Y D. Studies of reforming natural gas with carbon dioxide to produce synthesis gas X. The role of CeO<sub>2</sub> and MgO promoters[J]. J Mol Catal A: Chem, 1999, **147**: 47-54.
- [21] ZHU J Q, PENG X X, YAO L, DENG X J, DONG H Y, TONG D M. Synthesis gas production from CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni-Ce/SiO<sub>2</sub> catalyst: The effect of calcination ambience[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, **38**(1): 117-126.
- [22] ZHANG Z L, VERYKIOS X E, BAERNS M. Effect of electronic properties of catalysts for the oxidative coupling of methane on their selectivity and activity[J]. Catal Rev: Sci Eng, 1994, **36**: 507-556.
- [23] MICHAEL C J, VANNICE M A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity[J]. Appl catal A: Gen, 1996, **142**(1): 73-96.