

文章编号: 0253-2409(2015)09-1083-09

制备方法对 Ni-Al₂O₃ 催化剂在 CO₂-CH₄ 重整反应中催化性能的影响

莫文龙, 马风云, 刘月娥, 刘景梅, 钟梅, 艾沙·努拉洪

(新疆大学化学化工学院, 煤炭洁净转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 为提高镍基催化剂的干法重整活性, 采用溶液燃烧法、等体积浸渍法、胶体磨循环浸渍法和水热-沉积法制备了 SCM、IMP、T310 和 HTP 四种催化剂, 在 800 °C 考察了其在 CO₂-CH₄ 重整反应中的催化性能, 并结合 ICP-AES、N₂ 吸附-脱附、XRD、H₂-TPR 和 TEM 等表征手段对催化剂进行分析。结果表明, 水热-沉积法和胶体磨循环浸渍法制备的催化剂比表面积较大, 分别为 190.83 和 182.21 m²/g, 可为反应提供较多的接触面积, 进而提高催化剂的初始活性 (HTP 试样 CH₄ 和 CO₂ 初始转化率相对较高, 分别达 85.15% 和 90.84%); 而溶液燃烧法和等体积浸渍法制备的催化剂具有较多的 NiAl₂O₄ 尖晶石, 其还原峰面积占总还原峰面积 90% 以上, 还原后可获得更多晶粒粒径更小的稳定活性组分 Ni (SCM 和 IMP 试样稳定性更好, 反应 50 h 后活性超过 HTP 和 T310 试样, 100 h 后 CH₄ 转化率方降至 50% 以下)。因此, 决定催化剂稳定活性的更重要的因素应该是活性组分 Ni 晶粒粒径的大小及其抗烧结能力的强弱。

关键词: CH₄/CO₂ 重整; Ni-Al₂O₃ 催化剂; 制备方法; NiAl₂O₄ 尖晶石

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

Effect of preparation methods on the catalytic performance of Ni-Al₂O₃ for CO₂-CH₄ reforming

MO Wen-long, MA Feng-yun, LIU Yue-e, LIU Jing-mei, ZHONG Mei, AISHA·nulahong

(Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process (Xinjiang Uyghur Autonomous Region), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: To investigate the catalytic performance of nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane, four samples, SCM, IMP, T310 and HTP, with same contents of Ni were prepared by solution combustion method, incipient-wetness impregnation method, colloid mill circulating impregnation method and hydrothermal-precipitation method. The catalytic performance was tested at 800 °C. The samples were characterized with ICP-AES, N₂ absorption-desorption method, XRD, H₂-TPR and TEM techniques. It was shown that the preparation methods had significant effects on the catalytic performance. The HTP and T310 samples had larger specific surface area, 190.83 m²/g and 182.21 m²/g respectively, which could provide more active sites and improve the activity (the initial conversion of CH₄ and CO₂ of HTP was up to 85.15% and 90.84%). The reduction peak area of NiAl₂O₄ of the catalysts prepared by solution combustion method and incipient-wetness impregnation method was higher than 90% of the total reduction area, indicating that these catalysts had more small Ni size particles and better stability after reduction (the conversion of CH₄ for SCM and IMP was higher than that of HTP and T310 after 50 h experiment, and was up to 50% after 100 h reaction). Hence, the major reason for improving the activity and stability of catalyst would be the size of Ni particles and its resistance to sintering.

Key words: CH₄/CO₂ reforming; Ni-Al₂O₃ catalyst; preparation method; NiAl₂O₄ spinel

CO₂ 的大量排放是造成地球温室效应的首要因素, 利用 CH₄ 和 CO₂ 重整 (又称 CH₄ 的干法重整) 制合成气, 既可减少 CO₂ 排放, 又可实现其资源化利用, 且该反应制得的合成气氢碳比很适宜于羰基合成和含氧有机化合物等的制备, 因此, 已成为世界各国的热点研究课题之一^[1-4]。

催化剂制备方法对其性能影响较大, 制备方法

与活性组分的负载量大小及其分散程度密切相关。迄今为止, 催化剂制备方法包括水热合成法、溶胶-凝胶法、共沉淀-负载法、超临界干燥技术、浸渍还原法、浸渍-焙烧还原法、固相晶化法等。就目前而言, CO₂/CH₄ 重整反应催化剂常用的制备方法有浸渍法、共沉积法、溶胶-凝胶法和水热沉积法等。

收稿日期: 2015-05-02; 修回日期: 2015-07-11。

基金项目: 国家高新技术研究发展计划 (“863” 计划, 2015AA050502); 新疆大学博士研究生创新项目 (XJUBSCX-2013008)。

联系作者: 马风云 (1955-), 女, 教授, E-mail: ma_fy@126.com。

陈吉祥等^[5,6]的实验结果表明,浸渍法制得的催化剂具有较高的活性与稳定性,溶胶-凝胶制得的催化剂具有比表面积大、表面酸中心数多及表面镍分散度高的特点。Frontera 等^[7]采用浸渍法制备的 Ni-Rh 双金属催化剂上甲烷与二氧化碳的转化率均在 70% 以上。

作者的前期工作发现^[8,9],胶体磨循环浸渍法可用于催化剂的制备。在胶体磨动、静齿轮的高速旋转下,使通过齿面间的制品既受到很大的剪切力和摩擦力,又受到高频振动、旋涡等复杂力的作用,因而制品被有效地分散、破碎、均化和混合,导致载体粒径减小,增加载体的比表面积;外力的作用使活性组分在载体内的扩散更容易进行,致使催化剂活性组分能较多的进入载体微孔,增大活性组分的比表面积,提高反应活性。

Sharma 等^[10]曾采用溶液燃烧法制备了系列 Ru 基催化剂用于合成气甲烷化反应,表现出良好的催化剂活性和选择性。该法因具有操作简单,合成材料孔道丰富等特点而常用于多孔材料的制备。

研究采用胶体磨循环浸渍法、等体积浸渍法、溶液燃烧法和水热沉积法,在相同干燥、焙烧和还原条件下,制备 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂,采用 N₂ 吸附-脱附、XRD、H₂-TPR 和 TEM 等手段对不同方法制备的催化剂进行表征,结合催化剂评价实验,研究了不同制备方法对催化剂活性和稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验所用主要试剂与仪器见表 1。

表 1 实验试剂与设备

Table 1 Experimental agents and instruments

Agent or instrument	Manufacturer
γ -Al ₂ O ₃	Tianjing Chemical Research and Design Institute
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Tianjin Damao Chemical Reagent Factory
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	
NH ₂ (CH ₂) ₂ OH	Sichuan Xilong Chemical Co. Ltd.
H ₂ , CH ₄ , CO ₂	Xinjiang Xintianyi Cylinder Gas Co. Ltd.
JML-50 colloid mill	Shanghai Kelao Mechanical Equipment Co., Ltd
KH-200ml reaction still	Shanghai Lingke Industrial Development Co., Ltd.
101-2AB drying oven	Hebi Huayuan Instrument Co., Ltd.
SDTGA100 muffle furnace	Hunan Sandy Technology Development Co., Ltd.

1.2 催化剂的制备

1.2.1 胶体磨循环浸渍法制备催化剂

实验所用胶体磨主要结构由支撑底座、电机、刻度盘、进/出料口、循环管路和冷却水管路等部分组成。动静磨片之间的齿形槽经特别设计,对高黏度物料具有显著的分散、研磨效果,可根据需要调节动、静磨片间隙。

胶体磨主要依靠两个齿形面的相对运动,其中一个高速旋转,另一个静止,使通过齿面间的制品既受到很大的剪切力和摩擦力,又受到高频振动、旋涡等复杂力的作用,因而制品被有效地分散、破碎、均化和混合。

首先,称取 4.36 g Ni(NO₃)₂·6H₂O, 5 g γ -Al₂O₃ (过 80 目筛的粉末) 倒入 50 mL 烧杯中,向烧杯中加入 30 mL 去离子水,搅拌使 Ni(NO₃)₂·6H₂O 充分溶解;其次,设置胶体磨动、静磨盘间距为 10 个刻度单位数,并加入上述样品,样品在胶体

磨中循环 3 h 后,切断电源,取出悬浮液,并用少量去离子水冲洗胶体磨 2 次或 3 次,以回收齿轮中的残留物;再次,将悬浮液放入鼓风干燥箱,110 °C 烘干 24 h;最后,将催化剂放入马弗炉中 650 °C 焙烧 3 h,冷却后压片筛分取 40 ~ 60 目备用,记为 T310。

1.2.2 等体积浸渍法制备催化剂

γ -Al₂O₃ 吸水率的测试:催化剂制备之前,先测试 γ -Al₂O₃ 的吸水率。根据国家标准 GB/T17431.1-1998 和 GB/T17431.2-1998 测试固体样品的吸水率。具体如下:将样品放在 110 °C 烘箱中干燥至恒重后,放在装有硅胶的干燥器内冷却至室温,称量样品的质量为 m_0 。然后将样品放入盛有 20 mL 蒸馏水的 50 mL 烧杯中。样品浸水 24 h 后,倒入 100 目的筛子中,滤水 1.0 ~ 2.0 min,然后将固体物取出称重,质量为 m_1 。

固体样品的 24 h 吸水率 η 按下式计算:

$$\eta = ((m_1 - m_0) / m_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中, η -固体样品的24 h吸水率,%;

m_0 -烘干试样的质量,g;

m_1 -浸水后试样的质量,g。

经测试, γ -Al₂O₃的吸水率为105.05%。即,5 g γ -Al₂O₃的吸水量为 $5 \times 105.05\% = 5.2525$ g,按水的密度为 $\rho = 1$ g/mL计,则吸水量为5.2525 mL。

催化剂的制备:以 γ -Al₂O₃为载体,Ni(NO₃)₂·6H₂O为活性组分前驱体。具体步骤为:将4.36 g Ni(NO₃)₂·6H₂O溶于装有5.2525 mL蒸馏水的烧杯中,充分搅拌溶解后,加入5 g 40~60目 γ -Al₂O₃,自然浸渍24 h。然后放入鼓风干燥箱110℃加热24 h,冷却后于马弗炉中650℃下焙烧3 h,即得试样,记为IMP。

1.2.3 溶液燃烧法制备催化剂

首先,称取一定量的Ni(NO₃)₂·6H₂O和Al(NO₃)₃·9H₂O溶于100 mL水-乙二醇(体积比为1:1)的烧杯中,室温下剧烈搅拌3 h;其次,将上述混合溶液倒入瓷坩埚,老化3 h;最后,将装有混合溶液的坩埚置于马弗炉,以4℃/min的速率升温至650℃(此过程伴随着溶液的燃烧反应),保持8 h后冷却至室温,即得催化剂,所得试样记为SCM。

1.2.4 水热沉积法制备催化剂

以NH₂(CH₂)₂OH为沉淀剂, γ -Al₂O₃为载体,Ni(NO₃)₂·6H₂O为活性组分前驱体。具体步骤为:将一定量的Ni(NO₃)₂·6H₂O溶于装有30 mL蒸馏水的水热合成釜,再加入5 g 40~60目 γ -Al₂O₃,然后剧烈搅拌使Ni(NO₃)₂·6H₂O充分溶解,并量取5 mL NH₂(CH₂)₂OH逐滴缓慢加入上述合成反应釜,老化2 h后放入鼓风干燥箱110℃加热24 h,冷却后用去离子水将混合物过滤洗涤至中性,滤饼于干燥箱110℃干燥24 h。冷却后放于马弗炉650℃下焙烧3 h,即得催化剂,所得试样记为HTP。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 元素组成测定

采用电感耦合等离子法(ICP-AES)测定样品中各元素的含量,在美国Leeman Labs公司Plasma-Spec-I型电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES)上进行测定。

1.3.2 N₂吸附-脱附测定

催化剂的比表面积及孔结构采用北京高博科学

技术有限公司生产的JW-BK型静态氮吸附仪测试。测试前将样品于120℃下干燥4 h。采用BET法计算催化剂的比表面积,单点法计算孔体积,BJH法计算孔径及孔径分布。

1.3.3 X射线粉末衍射(XRD)

样品的X射线粉末衍射采用日本Rigaku公司D/max-2400型X射线衍射仪进行测试(其中,Cu K α 辐射,扫描速率为2(°)/min,扫描步长为0.02°,4°~80°扫描)。

1.3.4 程序升温还原(H₂-TPR)

在自组装的程序升温装置上进行H₂-TPR。具体操作如下:0.14 g样品在石英反应管中经过100℃氮气预处理1 h(30 mL/min)后,冷却至室温,然后在40 mL/min的氢气和氩气(含H₂约10%)混合气氛下由室温程序升温至800℃,升温速率为7℃/min,同时用上海天美仪器厂生产的GC-7890型气相色谱(TCD检测器)记录耗氢信号。

1.3.5 透射电镜(TEM)

采用美国FEI公司Tecnai G² 20 Stwin型透射电子显微镜(TEM)直接观测负载Ni粒子的大小和分散情况。加速电压为200 kV,样品测试前在无水乙醇中进行超声波分散。

1.4 催化剂的评价

催化剂评价装置示意图见图1,反应器为常压固定床不锈钢管。反应管长400 mm,内径6 mm。催化剂粒径20~40目,装填量1.00 g。反应前,催化剂在 $t = 800$ ℃、氢气流量 $q = 50$ mL/min条件下还原3 h,而后切换至反应气体,实验条件为:CH₄流量60 mL/min,CO₂/CH₄ = 1(体积比),GHSV = 18 000 h⁻¹。尾气由气相色谱仪(北京普瑞GC6890,ParapakQ柱,TCD检测器)在线检测。转化率和选择性指标按以下计算公式给出:

$$x(\text{CH}_4) = \frac{\text{CH}_4 \text{ mass in feed} - \text{CH}_4 \text{ mass in product}}{\text{CH}_4 \text{ mass in feed}} \times 100\% \quad (2)$$

$$x(\text{CO}_2) = \frac{\text{CO}_2 \text{ mass in feed} - \text{CO}_2 \text{ mass in product}}{\text{CO}_2 \text{ mass in feed}} \times 100\% \quad (3)$$

$$s(\text{H}_2) = \frac{\text{H}_2 \text{ mass in product}}{\text{CH}_4 \text{ mass in feed} - \text{CH}_4 \text{ mass in product}} \times 100\% \quad (4)$$

$$s(\text{CO}) = \frac{\text{CO mass in product}}{\text{CH}_4 \text{ mass in feed} - \text{CH}_4 \text{ mass in product} + \text{CO}_2 \text{ mass in feed} - \text{CO}_2 \text{ mass in product}} \times 100\% \quad (5)$$

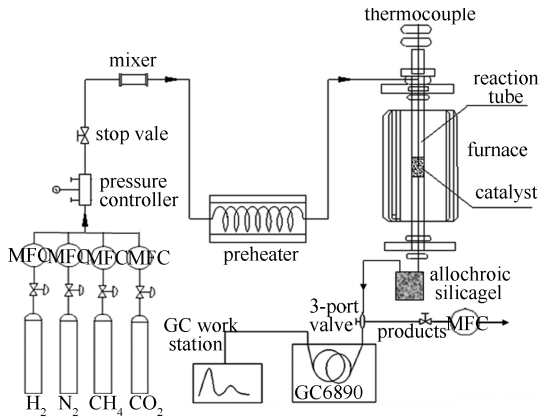


图1 催化剂评价装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the catalytic evaluation device

2 结果与讨论

2.1 ICP-AES 表征

表2为各试样的ICP-AES结果。由表2可知,各式样的Al、O和Ni的物质的量分数约为37.7%、58.2%和4.1% (质量分数约11.0%)。

2.2 N₂ 吸附-脱附表征

2.2.1 N₂ 吸附-脱附和孔径分布曲线

图2(a)为不同方法制备催化剂的N₂吸附-脱附曲线图。由图2(a)可知,制备方法对催化剂N₂吸附-脱附曲线的影响较大,特别是对回滞环的影响更为显著。根据国际理论与应用化学联合会(IUPAC)

分类法,Al₂O₃及以Al₂O₃为载体制备的HTP、T310和IMP试样的等温吸附线是典型的Ⅲ型,其特征是吸附热小于吸附质液化热,因此,随吸附的进行,由于吸附质分子间的相互作用大于吸附质分子与吸附剂分子的相互作用,吸附反而得以促进。而试样SCM的等温吸附线是典型的V型,其为Ⅲ型等温吸附线的变形,部分原因可能是溶液燃烧法制备的试样具有毛细管结构的微孔孔道,在较高相对压力下,N₂吸附过程中某些孔道有毛细凝聚现象发生。另外,Al₂O₃及以Al₂O₃为载体制备的HTP、T310和IMP试样在相对压力0.5~1.0有一个滞后环,其形状为H2型,说明其具有介孔结构,且介孔的形状为典型的“墨水瓶”孔和密堆积球形颗粒间隙孔等。样品SCM滞后环的形状为H1型,暗示孔的形状为两段开口的管径分布均匀的圆筒状孔。

表2 试样ICP-AES的表征

Table 2 ICP-AES results of the catalysts

Catalyst	$w_{\text{mol}}/\%$		
	Ni	Al	O
SCM	4.11	37.74	58.15
IMP	4.09	37.76	58.15
T310	4.08	37.74	58.18
HTP	4.10	37.74	58.16

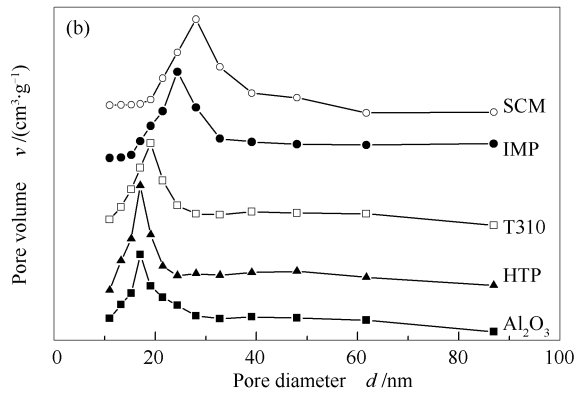
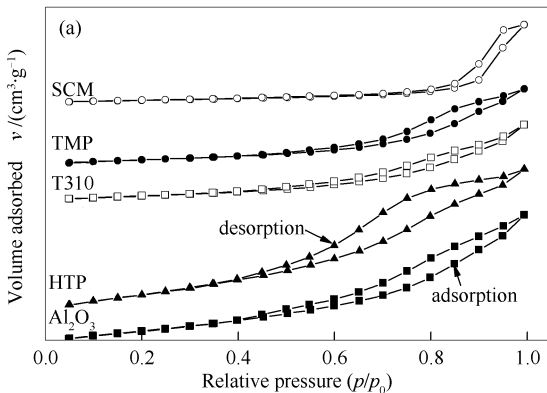
图2 不同方法制备催化剂的N₂吸附-脱附图(a)和BJH孔径分布图(b)Figure 2 N₂ absorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions of the samples

图2(b)为不同方法制备催化剂的BJH孔径分布曲线图。由图2(b)可知,制备方法对催化剂的BJH孔径分布影响较大。各试样的孔径集中在2~50 nm,属典型的介孔结构,表明所制备的试样均为介孔材料。另外,Al₂O₃和HTP的孔径分布相似,且HTP的介孔有序度更高。而T310、IMP和SCM试样的孔径分布较为弥散,介孔有序度较低。

2.2.2 孔结构参数

表3为不同方法制备催化剂的孔结构参数。

表3 不同方法制备的催化剂孔结构

Table 3 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of the fresh catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
SCM	55.79	28.11	0.38
IMP	106.24	25.41	0.41
T310	182.21	21.12	0.46
HTP	190.83	17.02	0.47

由表3可知, 水热沉积法制备的 HTP 试样的比表面积最大, 为 190.83 m²/g; 而以溶液燃烧法制备的 SCM 试样比表面积最小, 仅为 55.79 m²/g。各试样的平均孔径在 10~30 nm, 与试样的孔径分布相吻合。

2.3 XRD 表征

图3为不同方法制备催化剂的 XRD 谱图。由图3可知, 所有试样在 37.5°、45.5°和 67.1°处均可观察到的明显的衍射峰, 其归属为 Al₂O₃ 的特征峰(JPCD No. 10-0425)。对于试样 HTP 和 T310, 在 37.5°、43.2°和 62.8°处可观察到归属为立方晶相 NiO(JCPDS 73-1519)的特征衍射峰, 且 T310 峰强度更大, 半高峰宽更窄, 表明其立方晶相 NiO 的晶型更为完整, 而试样 HTP 的立方晶相 NiO 衍射峰更为弥散, 说明其晶粒粒径小, 分散性好, 可能含有部分自由 NiO 分散于载体之上。

对于试样 T310、IMP 和 SCM, 在 19.1°、31.4°、37.5°、45.5°和 60.1°可观察到明显的衍射峰, 其归属为尖晶石 NiAl₂O₄(JCPDS 10-0339)的特征衍射峰, 有研究者指出, 这种尖晶石即为金属与载体强相互作用(strong metal-support interaction, SMSI)的体现, 其还原后的活性组分稳定性更好, 可防止活性组分因高温烧结而失活, 有利于提高催化剂的性能^[11,12]。另外, 在 37.5°和 45.5°处的衍射峰强度很大, 这是由于此两处的衍射峰为 NiAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 特征衍射峰的重叠峰所致。

因此, 由 XRD 分析可知, HTP 试样可能含有立方晶相 NiO 和自由 NiO, T310 试样含有立方晶相 NiO 和 NiAl₂O₄ 尖晶石, 而 IMP 和 SCM 试样仅含有 NiAl₂O₄ 尖晶石结构的 Ni 物种。

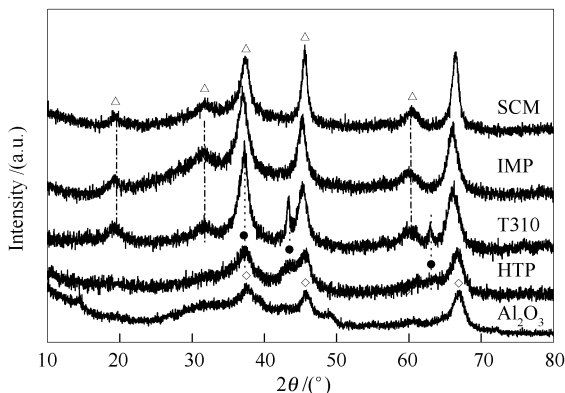


图3 不同方法制备催化剂的 XRD 谱图
Figure 3 XRD patterns of the fresh catalysts and support Al₂O₃

◇: Al₂O₃; ●: NiO; △: NiAl₂O₄

2.4 H₂-TPR 表征

图4为不同方法制备催化剂的 H₂-TPR 谱图。结合 XRD 分析结果, 由图4可知, 在 300~400 °C 仅观察到 T310 试样具有明显的还原峰, 表明其载体表面存在自由的或游离的 NiO^[13]; 在 400~650 °C, 试样 T310 和 HTP 均具有明显的还原峰, 表明这两种试样表面存在立方晶相 NiO, 其与载体有一定的相互作用力; 在 650~900 °C, 试样 T310、HTP 和 SCM 均具有明显的归属为 NiAl₂O₄ 尖晶石的还原峰, 其与载体具有较强的金属-载体相互作用(SMSI), 其还原后可得到更为稳定的 Ni 物种^[14]。因此, H₂-TPR 分析与 XRD 表征结果一致。

由图4还可知, 按最大还原峰的峰温可得到如下排序: SCM (725 °C) > IMP (687 °C) > T310 (680 °C) > HTP (538 °C)。

由 H₂-TPR 表征原理可知, 还原峰面积的大小与被还原物种的含量成正比例关系。通过 peakfit 软件回归分析, 得到了 NiO 和 NiAl₂O₄ 物种所对应峰面积的相对百分含量, 其结果见表4。由表4可知, 各试样 NiAl₂O₄ 物种峰面积相对百分含量相差较大。其中, SCM 试样的 NiAl₂O₄ 物种峰面积比例最大, 达 98%, 表明其还原后可得到更多的稳定性更好的活性组分 Ni。

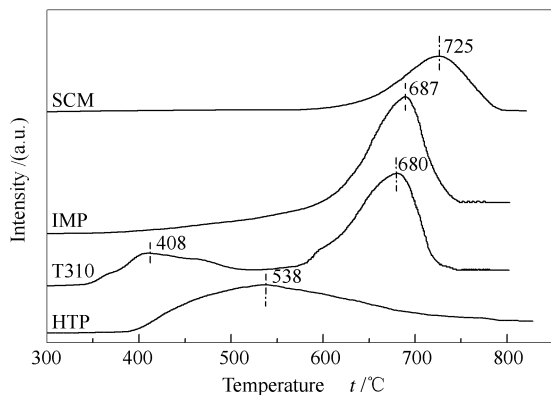


图4 不同方法制备催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 4 H₂-TPR results of the fresh catalysts

表4 不同 Ni 物种还原峰面积比例
Table 4 Reduction peak area proportions of different Ni species

Catalyst	Proportion / %	
	NiO	NiAl ₂ O ₄
SCM	2	98
IMP	9	91
T310	32	68
HTP	82	18

2.5 催化剂的性能评价

2.5.1 不同制备方法催化剂对反应活性和选择性的影响

图5为不同制备方法对催化重整反应转化率和选择性的影响。由图5可知,四种试样的 CH_4 和 CO_2 转化率均较高,达70%以上,说明所制备催化剂的活性较高; CO 选择性较好,约为75%,高于 H_2 选择性(65%左右)。另外,由于在重整反应($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$)过程中,存在着一个较为严重的副反应,即逆水煤气转换反应($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$),该反应使得 CO_2 转化率高于 CH_4 , CO 选择性高于 H_2 [15,16]。

由图5还可知,四种试样的 CH_4 和 CO_2 转化率及 H_2 和 CO 选择性排序为 $\text{HTP} > \text{T310} > \text{IMP} > \text{SCM}$,这与试样的比表面积大小顺序一致,说明比表面积对催化剂活性和选择性的影响较大。其中,以水热沉积法制备的HTP试样的比表面积最大,为 $190.83 \text{ m}^2/\text{g}$,其 CH_4 和 CO_2 转化率为85.15%和90.84%, H_2 和 CO 选择性分别为73.65%和82.55%。

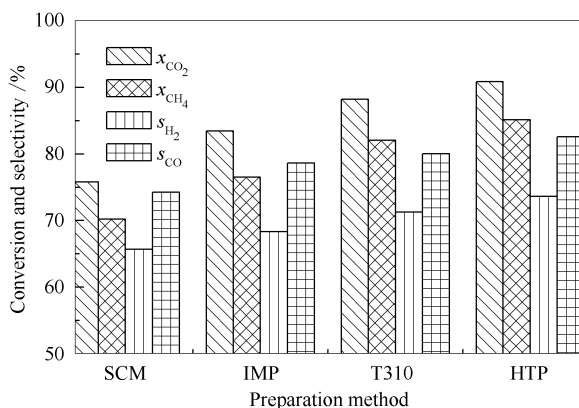


图5 不同制备方法催化剂重整反应转化率和选择性
Figure 5 Activity and selectivity of the catalysts prepared by different methods

2.5.2 不同制备方法催化剂对水蒸气生成速率、积炭速率和氢碳比的影响

图6为不同制备方法水蒸气生成速率、积炭速率、氢碳比和比表面积。由图6可知,四种催化剂的反应产物中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 值均小于1,这是反应体系中发生逆水煤气转换反应($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$)所致,此反应消耗了 H_2 而产生副产物水蒸气,导致 H_2 的选择性低于 CO 的选择性。另外,四种试样中,HTP的 $R_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 R_{C} 低于其他试样,分别为22.05和6.03 mg/min,表明大比表面积的催化剂在促进反应

活性和选择性的同时,也抑制了副反应的进行,即抑制积炭和水蒸气的生成。

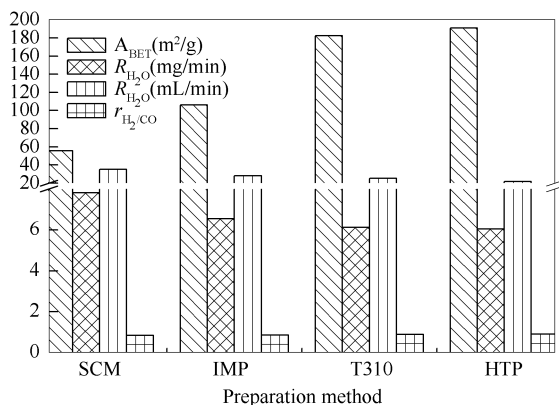


图6 不同制备方法催化剂水蒸气生成速率、积炭速率、氢碳比与比表面积的关联

Figure 6 Production rate of steam ($R_{\text{H}_2\text{O}}$), ratio of H_2 to CO ($r_{\text{H}_2/\text{CO}}$) and A_{BET} of catalysts prepared by different methods

2.5.3 不同制备方法对催化剂稳定性的影响

图7为不同方法制备催化剂的 CH_4 转化率随时间的变化情况。由图7可知,在反应10 h内,HTP试样 CH_4 转化率高达85%左右,T310试样约为78%,而IMP和SCM试样 CH_4 转化率较小,分别约为75%和70%。随着反应时间的延长,HTP和T310试样 CH_4 转化率迅速下降,并分别在反应60和80 h后降至50%;而IMP和SCM试样的稳定性更好,其 CH_4 转化率分别在反应100和92 h后降至50%。

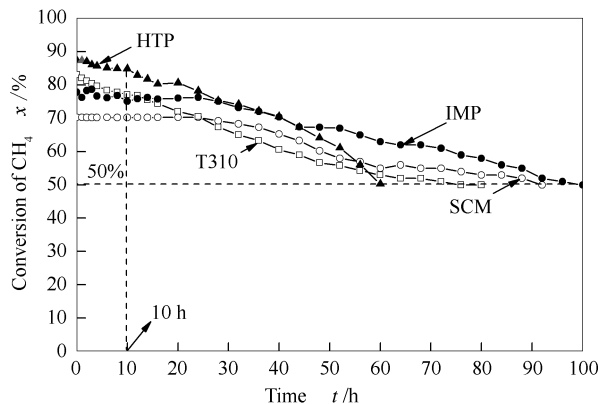


图7 不同制备方法催化剂的稳定性能
Figure 7 Long term stability test of the four catalysts

也就是说,HTP和T310试样的初始活性高,但稳定性较差,而IMP和SCM试样的初始活性较低,而稳定性好。这可能是因为HTP和T310试样具有较大的比表面积(分别为 190.83 和 $182.21 \text{ m}^2/\text{g}$),

可为反应提供更多的吸附表面,使得更多的反应物分子得以活化从而参与反应;而IMP和SCM试样具有更多的NiAl₂O₄物种(峰面积比例分别为98%和91%),其还原后可提供更为稳定的Ni物种,避免活性组分的高温烧结,从而提高催化剂的稳定性。

2.6 催化剂稳定性实验后的比表面积参数

表5为不同方法制备催化剂反应前、反应后和稳定性实验后的比表面积。由表5可知,首先,水热沉积法制备的HTP试样比表面积反应前后均最大,胶体磨循环浸渍法制备的T310试样次之,溶液燃烧法制备的SCM仍然最低;其次,反应后试样比表面积均低于相应反应前的值,稳定性实验后的比表面积更小,这可能是由于催化剂在高温反应中的热烧结或(和)积炭所致。

表5 不同方法制备催化剂反应后的比表面积

Table 5 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of the spent catalysts

Catalyst	A/(m ² ·g ⁻¹)		
	before reaction	after reaction	endurance-tested catalysts
SCM	55.79	48.25	35.28
IMP	106.24	95.51	67.35
T310	182.21	168.76	135.14
HTP	190.83	179.32	146.75

另外,由图7可知,比表面积较小的SCM和IMP试样在反应50h以后,活性反而高于T310和HTP试样,即大比表面积并不意味着稳定的高活性(仅仅是初始活性相对较高,如10h之前)。

2.7 试样稳定性实验后的XRD表征

图8为不同制备方法催化剂还原后和稳定性实验后XRD谱图。由图8可知,所有试样800℃处理后Al₂O₃的特征衍射峰出峰位置均在37.5°、45.5°和67.1°,与还原前一致(见图3),表明该γ-Al₂O₃在高温焙烧过程中结构未发生明显变化,热稳定性好。而在44.9°、52.1°和77.2°处出现了明显的归属为活性金属Ni的特征衍射峰,表明所制备催化剂的还原性较好。另外,还原后和稳定性实验后催化剂的XRD谱图中均未发现尖晶石NiAl₂O₄的特征衍射峰,表明该尖晶石均被还原成单质Ni。由图8(b)还可知,在试样T310和HTP谱图的26.1°处可发现明显的衍射峰,归属为石墨碳的特征峰,而SCM和IMP试样未发现此类衍射峰,表明两者稳定性实验后未生成具有石墨晶体结构的碳物种。另外,HTP和T310试样稳定性实验后活性组分Ni的特征衍射峰强度更大,半高峰宽更小,表明两者发生了较为严重的烧结,这很可能是引起催化剂失活的重要原因。

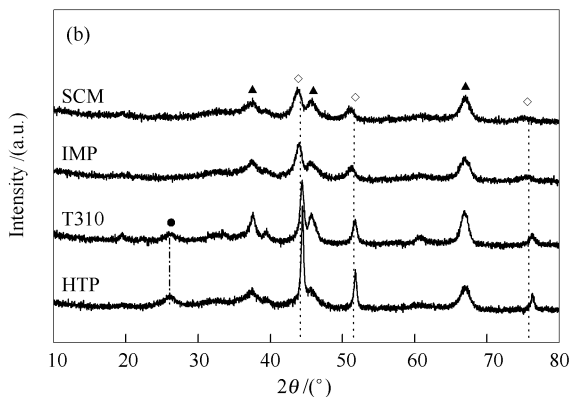
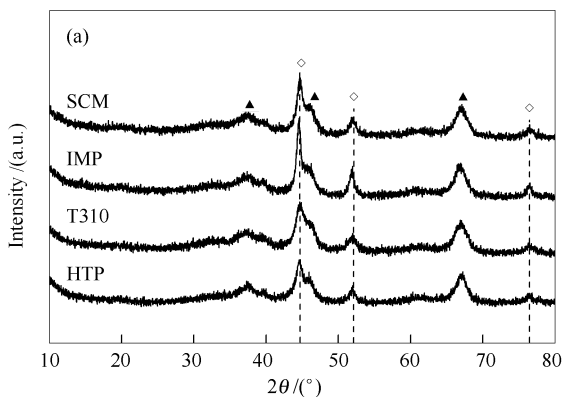


图8 试样还原后和稳定性实验后的XRD谱图

Figure 8 XRD patterns of the spent catalysts and the endurance-tested catalysts

(a): ▲: Al₂O₃; ◇: Ni; (b): ▲: Al₂O₃; ◇: Ni; ●: C

表6为根据图8,通过谢乐公式($D = 0.89 \lambda / (\beta \cos \theta)$)计算的还原后和稳定性试验后各试样的Ni晶粒粒径。由表6可知,还原后HTP和T310试样的Ni晶粒粒径分别为15.7 nm和13.6 nm;而SCM和IMP试样的Ni粒径均小于10 nm,表明两者分散性更好。稳定性实验后HTP和T310试样的Ni晶粒粒径分别比还原后增加了30.57%和11.77%,而

SCM和IMP试样的Ni粒径增加不到5%。以上结果说明,溶液燃烧法和自然浸渍法制备的SCM和IMP催化剂具有较多的NiAl₂O₄物种,还原后和稳定性实验后Ni晶粒粒径均较小,稳定性更好。

因此,研究认为,决定催化剂活性和稳定性的更重要的因素应该是活性组分Ni晶粒粒径的大小及其抗烧结能力的强弱。

表6 催化剂还原后和反应后 Ni 晶粒粒径

Table 6 The size of Ni species of the spent catalysts and the endurance-tested catalysts

Catalyst	Ni-cluster d/nm		Increasing rate/%
	after reduction	after reaction	
HTP	15.7	20.5	30.57
T310	13.6	15.2	11.77
SCM	9.5	9.8	3.06
IMP	8.6	8.7	1.16

2.8 HTP 和 IMP 试样稳定性实验前后 TEM 表征

图9为HTP和IMP试样反应前后TEM结果。由图9(a)和图9(c)可知,反应前活性组分Ni晶粒粒径较小,均在10 nm左右,分散性好。由图9(b)和图9(d)可知,首先,催化剂反应后活性组分晶粒粒径均有一定程度的增大,表明高温反应导致了活性组分的迁移和烧结;其次,具有 NiAl_2O_4 尖晶石结构的IMP试样烧结程度较低,而HTP试样的烧结

更为严重,Ni晶粒粒径高达20 nm左右。以上结果说明, NiAl_2O_4 尖晶石还原后的稳定性更好,可抑制活性组分Ni的高温烧结,进而提高催化剂的稳定性。

另外,催化剂反应后表面会有不同程度的积炭。有研究者报道^[17,18],Ni基催化剂上积炭类型包括四类:无定型碳、丝状碳、包覆碳和石墨碳。其中,无定型碳具有反应活性,可通过 CO_2 的消炭作用参加重整反应;丝状碳在形成过程中可扩散到Ni位点背面而不干扰Ni位点对 CH_4 的活化。相对于上述两种碳物种,包覆碳和石墨碳都会紧密覆盖Ni活性位点,抑制反应的进行,积累到一定程度后导致催化剂失活。从TEM表征可以看出,催化剂上的积炭为无定型碳和丝状碳,其本身并不会导致催化剂失活,但大量积累会堵塞催化剂孔道,致使床层压降升高,不利于 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 常压反应的进行^[19,20]。

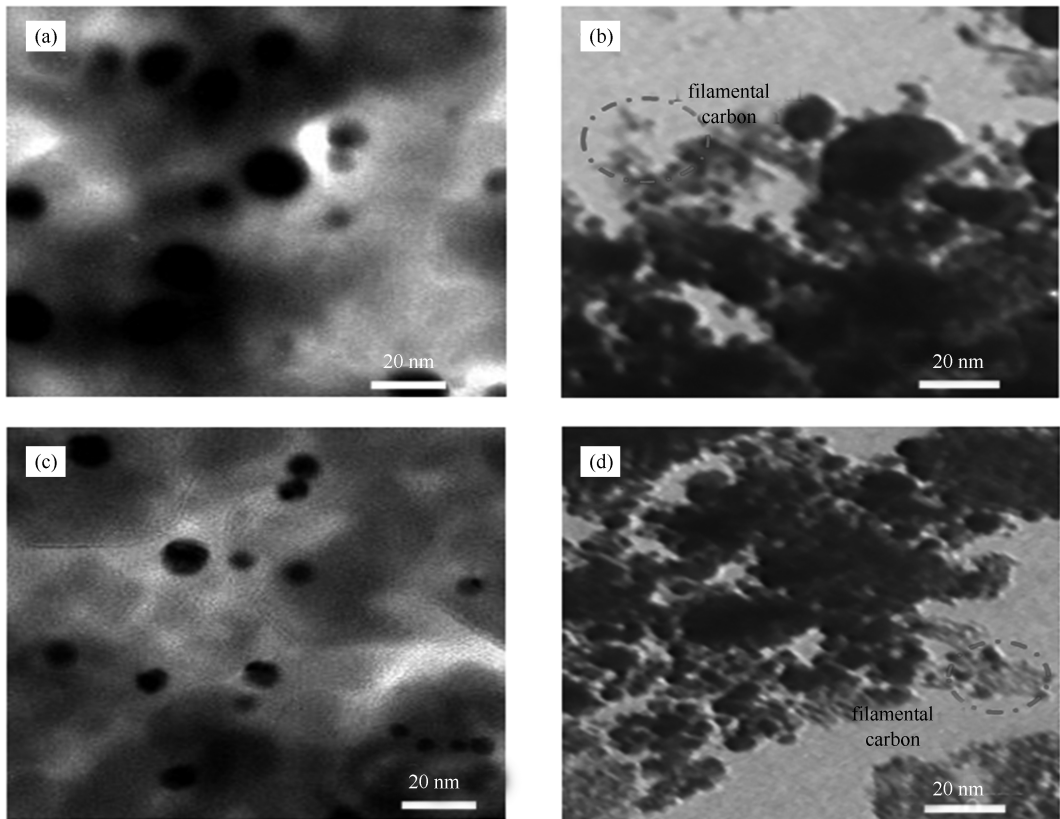


图9 HTP 和 IMP 试样稳定性实验前后的 TEM 照片

Figure 9 TEM results of HTP and IMP: HTP before (a) and after (b) reaction; IMP before (c) and after (d) reaction

3 结论

催化剂的制备方法对化学计量相同的 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积、孔结构参数、晶相结构和还原性能均有很大影响,进而引起了Ni基催化剂在

$\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 重整反应性能的差异。水热沉积法和胶体磨循环浸渍法制备的HTP和T310催化剂比表面积大,从而催化剂的初始活性相对较高;自然浸渍法和溶液燃烧法制备的IMP和SCM催化剂活性组分

与载体的相互作用更强,具体表现为尖晶石NiAl₂O₄含量较高,还原后稳定性好,有效防止了活性组分Ni的高温烧结,更有利于提高催化剂的寿

命。也就是说,决定催化剂稳定活性的因素除比表面积外,更重要的是活性组分Ni晶粒粒径及其抗烧结能力的强弱。

参考文献

- [1] CRISAFULLI C, SRIRE S, MAGGIORE R, MINICO S, GALVAGNO S. CO₂ reforming of methane over Ni-Ru and N-Pd bimetallic catalysts[J]. Catal Lett, 1999, **59**(1): 21-26.
- [2] MESHKANI F, REZAEI M. Nanocrystalline MgO supported nickel-based bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. Int J Hydrog Energy, 2010, **35**(19): 10295-10301.
- [3] WANG C Z, SUN N N, KANG M, WEN X, ZHAO N, XIAO F K, WEI W, ZHAO T J, SUN Y H. The Bi-functional mechanism of CH₄ dry reforming over a Ni-CaO-ZrO₂ catalyst: Further evidence via active sites identification and kinetic studies[J]. Catal Sci Technol, 2013, **3**(9): 2435-2443.
- [4] 莫文龙, 马风云, 刘红霞, 郝世豪. 模板法制备载体γ-Al₂O₃对CO₂-CH₄重整镍基催化剂性能的影响[J]. 化工进展, 2014, **S1**: 187-193.
(MO Wen-long, MA Feng-yun, LIU Hong-xia, HAO Shi-hao. Influence of γ-Al₂O₃ prepared by template method on performance of Ni-based catalysts for CH₄/CO₂ reforming[J]. Chemical industry and engineering progress, 2014, **S1**: 187-193.)
- [5] 陈吉祥, 王日杰, 李玉敏, 张继炎. 镍基气凝胶催化CO₂/CH₄重整制取合成气的研究. I. 制备方法对NiO-CeO₂-Al₂O₃催化剂物化性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2001, **29**(6): 514-518.
(CHEN Ji-xiang, WANG Ri-jie, LI Yu-min, ZHANG Ji-yan. Study of nickel-based aerogel catalyzing CO₂ reforming of CH₄ to synthesis gas I. Structural properties of NiO-CeO₂-Al₂O₃ system prepared by different methods[J]. J Fuel Chem Technol, 2001, **29**(6): 514-518.)
- [6] 陈吉祥, 王日杰, 李玉敏, 张继炎. 镍基气凝胶催化CO₂/CH₄重整制取合成气的研究. II. 制备方法对NiO-CeO₂-Al₂O₃催化剂反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2002, **30**(1): 44-47.
(CHEN Ji-xiang, WANG Ri-jie, LI Yu-min, ZHANG Ji-yan. Study of nickel-based aerogel catalyzing CO₂ reforming of CH₄ to synthesis gas. II. Catalytic properties and stability of NiO-CeO₂-Al₂O₃ system prepared by different methods[J]. J Fuel Chem Technol, 2001, **29**(6): 514-518.)
- [7] FRONTERA P, ALOISE A, MACARIO A, ANTONUCCI P L, CREA F, GIORDANO G, NAGY J B. Bimetallic zeolite catalyst for CO₂ reforming of methane[J]. Top Catal, 2010, **53**(3/4): 265-272.
- [8] 莫文龙, 马风云, 刘红霞, 游静. CO₂-CH₄重整NiO/γ-Al₂O₃催化剂制备方法与催化性能的关系研究[J]. 天津化工, 2013, **27**(4): 25-27.
(MO Wen-long, MA Feng-yun, LIU Hong-xia, YOU Jing. Relationship between preparation methods of NiO/γ-Al₂O₃ catalysts and catalytic performance for CO₂ reforming CH₄[J]. Tianjin Chem Ind, 2013, **27**(4): 25-27.)
- [9] 李美芳, 莫文龙, 马风云, 王晔. 胶体磨循环浸渍法在CO₂-CH₄重整催化剂NiO/γ-Al₂O₃制备中的应用[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2014, **39**(3): 1-4.
(LI Mei-fang, MO Weng-long, MA Feng-yun, WANG Ye. Colloidmill circulating impregnation method for preparation of NiO/γ-Al₂O₃ catalyst for CO₂-CH₄ reforming[J]. Nat Gas Chem Ind, 2014, **39**(3): 1-4.)
- [10] SHARMA S, HU Z P, ZHANG P, MCFARLAND E W, METIU H. CO₂ methanation on Ru-doped ceria[J]. J Catal, 2011, **278**: 297-309.
- [11] HU Y H, RUCKENSTEIN E. Binary mgo-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas[J]. Catal Rev, 2002, **44**(3): 423-453.
- [12] SUN N N, WEN X, WANG F, PENG W C, XIAO F K, WEI W, SUN Y H. Influence of Ni content on catalytic performance of Ni-CaO-ZrO₂ catalysts in CH₄-CO₂ reforming[J]. Fine Chem, 2010, **27**(10): 1004-1008.
- [13] OZKARA A S, AKSOYLU A E. Carbon dioxide reforming of methane over Co-X/ZrO₂ catalysts (X=1/4 La, Ce, Mn, Mg, K)[J]. Catal Commun, 2010, **11**: 1165-1170.
- [14] ZHANG S, WANG J, LIU H, WANG X. One-pot synthesis of Ni-nanoparticle-embedded mesoporous titania/silica catalyst and its application for CO₂-reforming of methane[J]. Catal Commun, 2008, **9**: 995-1000.
- [15] MARIA BARROSO-QUIROGA M, EDUARDO CASTRO-LUNA A. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, **35**: 6052-6056.
- [16] ENRIQUE DAZA C, MORENO S, MOLINA R. Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane [J]. Int J Hydrogen Energy, 2011, **36**: 3886-3894.
- [17] JIANGHT, HUAW, JI JB. Study of coke deposition on Ni catalysts for methane reforming to syngas[J]. Prog Chem, 2013, **25**(5): 859-868.
- [18] GUO J, LOU H, ZHEN G X. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst[J]. Carbon, 2007, **45**(6): 1314-1321.
- [19] 徐军科, 周伟, 汪吉辉, 李兆静, 马建新. Ni/La₂O₃/Al₂O₃催化剂上甲烷干重整积炭表征与分析[J]. 催化学报, 2009, **30**(11): 1076-1084.
(XU Jun-ke, ZHOU Wei, WANG Ji-hui, LI Zhao-jing, MA Jian-xin. Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ catalysts[J]. Chin J Catal, 2009, **30**(11): 1076-1084.)
- [20] FRUSTERI F, SPADAROL, ARENAF, CHUVILINA. TEM evidence for factors affecting the genesis of carbon species on bare and K-promoted Ni/MgO catalysts during the dry reforming of methane[J]. Carbon, 2002, **40**(7): 1063-1070.