

文章编号: 0253-2409(2015)02-0228-07

不同载体 Ni 基负载型催化剂对甲烷部分氧化制合成气催化行为研究

王润平, 毛树红, 段秀琴, 李文斌, 王 齐, 池永庆

(太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030021)

摘要: 采用浸渍法制备了单一载体 (Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2) 和 ZrO_2 、 CeO_2 改性的 Al_2O_3 复合载体的 Ni 催化剂, 考察了在甲烷部分氧化制合成气反应中的催化性能。通过 N_2 -物理吸附、 H_2 程序升温还原、X 射线衍射、 NH_3 程序升温脱附和程序升温氧化等技术对催化剂进行了表征。结果表明, 在单一载体催化剂中, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有较大的比表面积, 其初始反应活性较高, 但该催化剂表面易形成大量的积炭而快速失活。 Ni/ZrO_2 和 Ni/CeO_2 催化剂比表面积较小, 活性金属 Ni 在其表面分散性差, 催化剂具有较低的 CH_4 转化率。而 CeO_2 和 ZrO_2 改性的 Al_2O_3 复合载体催化剂, 具有较大的比表面积, 反应活性明显高于单一载体催化剂。 CeO_2 - Al_2O_3 复合载体催化剂具有最高的反应活性和较好的反应稳定性。同时表明, 含 CeO_2 催化剂反应后表面积炭较少, CeO_2 的储放氧功能增强了催化剂对 O_2 的活化, 提高催化剂活性的同时, 可以抑制积炭的生成。

关键词: 甲烷; 部分氧化; 镍; 载体

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Catalytic performance of nickel-based catalysts with different supports in partial oxidation of methane to synthesis gas

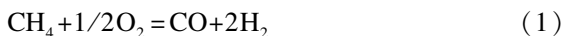
WANG Run-ping, MAO Shu-hong, DUAN Xiu-qin, LIN Wen-bin, WANG Qi, CHI Yong-qing

(School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030021, China)

Abstract: A series of Ni-based catalysts with different supports (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , CeO_2 - Al_2O_3 and ZrO_2 - Al_2O_3) were prepared by the methods of impregnation. The effects of supports on the physical structures and catalytic performance of the resultant catalysts in partial oxidation of methane (POM) were investigated. The catalysts were characterized by N_2 physical adsorption, X-ray diffraction, temperature programmed reduction by hydrogen, temperature programmed desorption of ammonia and temperature programmed oxidation. The results showed that the $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst had a large BET specific surface area and high initial activity. However, the $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst showed a serious deactivation due to the formation of large amount of carbon deposited on the surface of the catalyst. Ni/ZrO_2 and Ni/CeO_2 catalysts displayed low activity, which resulted from its low BET specific surface area and poor NiO dispersion. The Ni/ZrO_2 - Al_2O_3 catalyst showed high activity and the Ni/CeO_2 - Al_2O_3 catalyst exhibited the best activity and coking resistance among the catalysts. CeO_2 could effectively suppress carbon formation and the transformation to inactive carbon species, due to the oxygen storage and release ability.

Key words: methane; partial oxidation; nickel; support

近年来, 甲烷部分氧化制合成气 (POM) 在天然气应用方面受到人们的极大关注。与甲烷水蒸气重整反应相比, 甲烷的部分氧化 (反应 (1)) 是一个微放热反应, 具有较高的 CH_4 转化率和产物选择性, 而且该反应得到的合成气中 H_2/CO 物质的量比为 2, 非常适宜下游的直接利用^[1,2], 如费托合成和甲醇合成等反应。



根据文献报道^[3,4], 在甲烷的部分氧化反应中, Ni 金属催化剂具有较高的活性和低廉的价格而被较多的应用。然而, 催化剂表面积炭和活性相烧结

造成 Ni 基催化剂相对容易失活。在负载型 Ni 基催化剂中, Al_2O_3 被常用作催化剂的载体^[5], 因为它具有较大的比表面积和较好的热稳定性^[6]。但是 Al_2O_3 在 POM 反应条件下易发生相变, 同时, Al_2O_3 本身具有较强的表面酸性, 更易造成催化剂表面积炭^[6]。 ZrO_2 和 CeO_2 在 POM 反应中也常被用作载体或助剂, 研究表明^[7~10], 以 ZrO_2 和 CeO_2 为助剂或载体在一定程度上提高了催化剂热稳定性和抗积炭能力。特别是 CeO_2 本身具有一定的储放氧功能, 有效提高了催化剂表面碳与活性氧的反应速率, 从而抑制了表面碳物种的集聚^[11]。但是 ZrO_2 和

收稿日期: 2014-08-26; 修回日期: 2014-11-10。

基金项目: 太原科技大学校青年基金(20123017)。

联系作者: 王润平 (1978-), 山西大同人, 女, 硕士, 讲师, 主要从事煤化工、催化研究。Tel: 0351-6189612; E-mail: wangrunping1234@

CeO₂ 作为催化剂载体,比表面积相对较小,活性相金属分散差^[12],进而影响催化剂反应活性。根据研究报道^[13,14],采用 ZrO₂-CeO₂、ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃ 等复合载体 Ni 催化剂,在 POM 中反应中具有比单一载体更好的反应活性且能抑制催化剂表面的积炭,有效地提高了催化剂的反应稳定性。

研究针对 Al₂O₃ 在 POM 反应中容易失活而 ZrO₂、CeO₂ 等载体比表面积较低等问题,通过加入 ZrO₂ 和 CeO₂ 制备 ZrO₂-Al₂O₃、CeO₂-Al₂O₃ 复合载体。采用浸渍法制备了单一载体 (Al₂O₃、ZrO₂、CeO₂) 和 ZrO₂、CeO₂ 改性的 Al₂O₃ 复合载体的 Ni 催化剂,考察了不同载体的 Ni 基负载型催化剂在甲烷部分氧化制备合成气反应中的催化性能。采用 N₂-物理吸附、H₂ 程序升温还原、X 射线衍射、NH₃ 程序升温脱附和程序升温氧化等技术对催化剂进行了系统的表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

复合载体制备:将一定量的硝酸氧锆或硝酸铈溶液与硝酸铝溶液按 Al:Zr/Ce (原子比) 为 100:20 混合均匀,溶液加热至 80 °C 后缓慢滴入氨水溶液 (3 mol/L),调节 pH 值约为 9 时停止滴加。沉淀经过滤、洗涤后得到滤饼。滤饼在 120 °C 下干燥 12 h 后,700 °C 下于马弗炉中焙烧 5 h,得到复合载体,分别表示为 Zr/Al 和 Ce/Al。

Al₂O₃、ZrO₂ 和 CeO₂ 载体制备方法同上,由其硝酸盐溶液中加入沉淀剂氨水,沉淀焙烧条件与上述复合载体制备一致。

Ni 基催化剂采用浸渍法制备,过程如下:以 Ni(NO₃)₂·6H₂O 为前驱体配置适当体积的浸渍液,将浸渍液缓慢滴入盛有载体的烧杯,搅拌后于室温下放置 12 h,与 100 °C 下干燥 24 h,700 °C 下焙烧 5 h,得到催化剂。Ni 负载量为 10% (质量分数),将不同载体的催化剂分别表示为: Ni/Al、NiZr/Al、NiCe/Al、Ni/Zr 和 Ni/Ce。

1.2 反应性能评价

催化剂在常压固定床反应器内进行性能测试,反应采取连续操作,催化剂的用量为 0.10 g。反应前以 30 mL/min 的速率向反应器内通入 H₂,同时反应器温度从室温以 15 °C/min 的速率升温至 700 °C,并于 700 °C 下对催化剂还原 1 h 后,气体切换为 N₂,以 30 mL/min 的速率吹扫反应体系 20 min 以除去残留 H₂,再切换反应原料气 (CH₄/O₂ = 2:1),气体

的总空速为 12 000 mL/(h·g)。产物气体通过冷阱脱水后,采用 GC-950 型气相色谱仪 (内装 TDX-01 填充柱,TCD 检测器) 分析其组成。

1.3 催化剂的表征

N₂ 物理吸附:催化剂比表面积与孔结构用低温 N₂ 物理吸附法在 Micromeritics 2420 物理吸附仪上测试。测试前,样品在 350 °C、压力为 1.33 Pa 的条件下处理 6 h。测试时,样品在液氮中冷却至 -196 °C,采用静态法测定样品的 N₂ 吸附和脱附等温线。用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算样品的比表面积,基于 Kelvin 方程,用 Berrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算样品的孔分布曲线。

X 射线衍射 (XRD):采用 Bruker D2 型 X 射线衍射仪测定,Cu 靶 K α (0.154 nm),管电流 100 mA,管电压 40 kV,10° ~ 80° 扫描,连续扫描速率为 2(°)/min,扫描步长为 0.02°,数据由计算机自动采集。

程序升温还原 (H₂-TPR):实验在 Micromeritics ASAP 2920 化学吸附仪上测定。新鲜催化剂经压片、研磨及过筛后,选取 20 ~ 40 目的催化剂颗粒用于 H₂-TPR 测试。催化剂颗粒的装填量为 40 mg,还原气为 5% H₂/95% Ar (volume ratio),标态气体流量为 50 mL/min,升温速率为 10 °C/min。

NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD):实验在 Micromeritics ASAP 2920 化学吸附仪上测定。100 mg 催化剂颗粒 (20 ~ 40 目) 在 Ar 气氛 (20 mL/min) 450 °C 下吹扫 1 h,降至室温后脉冲注入氨气直至吸附饱和,吹扫基线平稳后,以 10 °C/min 的升温速率升温至 500 °C,尾气用热导池 (TCD) 检测。吸附气为 NH₃ (99.9%),气体流量为 50 mL/min。

程序升温氧化 (TPO):在自制的 U 型石英管中填入 0.1 g 使用后的催化剂,N₂ 吹扫下于 473 K 下预处理 2 h 以除去表面吸附物种,冷却至室温,通入 10% O₂/N₂ 混合气 (30 mL/min) 以 10 °C/min 的速率从 100 °C 升温至 700 °C,采用质谱检测过程中生成的 CO₂。

H₂ 静态吸附测定:在自制的 U 型石英管中填入 0.1 g 催化剂,在 H₂ 气氛下于 700 °C 还原 1 h,降至室温后通入 2% O₂/98% He (volume ratio) 对还原后催化剂进行钝化。钝化完成后,将催化剂转移至 Micromeritics ASAP 2020 静态吸附仪中,于 450 °C 下 H₂ 气氛中再次还原 2 h 后,系统抽真空 3 h,降温至 20 °C,测定催化剂表面 H₂ 吸附量。

催化剂分散度、晶粒粒径测定:根据文献报

道^[15],Ni 基负载型催化剂分散度可由下式计算。

$$D = 1.17m/wf \quad (2)$$

式中, m : H_2 在催化剂表面吸附数量, $\mu\text{mol/g}$;
 w :金属在催化剂中的质量分数; f :催化剂还原程度。

催化剂活性金属晶粒粒径可由式(3)计算:

$$d = 971/(D) \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构性质

载体及催化剂的织构性质见表1。由表1可知,5种载体中 Al_2O_3 具有最大的比表面积 $185 \text{ m}^2/\text{g}$,而

CeO_2 和 ZrO_2 两种载体比表面积仅为 58 和 $76 \text{ m}^2/\text{g}$ 。与 Al_2O_3 相比,经过 Ce 和 Zr 改性后的复合载体其比表面积(分别为 143 和 $166 \text{ m}^2/\text{g}$)、孔容和平均孔径均有所下降,但仍明显高于 CeO_2 和 ZrO_2 两种单一载体。负载 Ni 后的催化剂与载体相比,比表面积、孔容及平均孔径均有不同程度的下降。该结果表明,Ni 的加入导致了载体部分孔道堵塞,造成比表面积减小。在 5 种催化剂中,Ni/Al 仍具有最大的比表面积($164 \text{ m}^2/\text{g}$),NiZr/Al 和 NiCe/Al 的比表面积类似,分别为 140 和 $132 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而 Ni/Ce 和 Ni/Zr 催化剂比表面积最小,仅为 37 和 $46 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 1 载体及催化剂的织构性质

Table 1 Textural property of catalysts and supports

Catalyst	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/nm
Ni/Al	164	0.62	13.8
NiCe/Al	132	0.51	10.1
NiZr/Al	140	0.59	9.3
Ni/Ce	37	0.20	6.4
Ni/Zr	46	0.19	7.2
Al_2O_3	185	0.75	16.0
Ce/ Al_2O_3	143	0.62	14.2
Zr/ Al_2O_3	166	0.68	12.7
CeO_2	58	0.25	12.7
ZrO_2	76	0.32	9.4

2.2 催化剂的物相结构

图 1 为不同载体催化剂的 XRD 谱图。

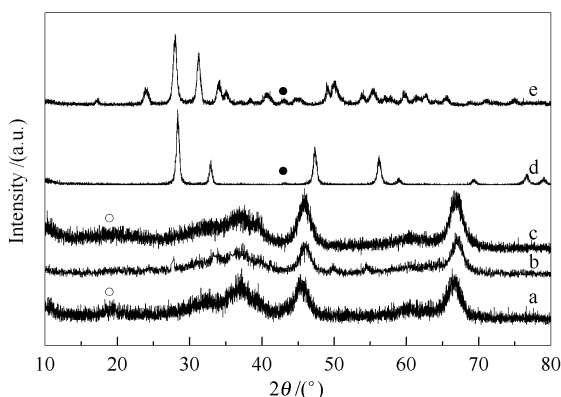


图 1 氧化态催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of catalysts as-prepared

a: Ni/Al; b: NiCe/Al; c: NiZr/Al; d: Ni/Ce; e: Ni/Zr
●: NiO; ○: $NiAl_2O_4$

由图 1 可知,在 Ni/Zr 催化剂中可观察到明显的单斜相 ZrO_2 ($2\theta = 23.9^\circ$ 、 28.0° 、 31.3° 、 34.2° 、 35.1° 、 40.6° 和 49.0°) 特征衍射峰。而 Ni/Ce 催化剂中同样出现峰型尖锐的立方相 CeO_2 ($2\theta = 28.2^\circ$ 、

33.0° 、 47.4° 和 56.4°) 特征衍射峰。此外,在 Ni/Zr 和 Ni/Ce 催化剂中,可观察到较弱的 NiO ($2\theta = 43^\circ$, PDF 44-1159) 特征衍射峰^[16]。Ni/Al、NiCe/Al 和 NiZr/Al 催化剂具有类似的 XRD 衍射峰,在 37.1° 、 45.9° 和 66.8° 处出现 $\gamma-Al_2O_3$ 特征衍射峰,同时,可以发现该类衍射峰峰型较为弥散,并且在这 3 种催化剂中未观察到 NiO 的特征衍射峰。此外,在 Ni/Al 和 NiZr/Al 催化剂上发现了少量 $NiAl_2O_4$ 的衍射峰。XRD 结果表明,比表面积较大的 Ni/Al、NiCe/Al 和 NiZr/Al 催化剂中,NiO 分散较好。而 Ni/Zr 和 Ni/Ce 催化剂由于比表面积较小,NiO 在催化剂表面集聚,具有较明显的晶相结构。

2.3 催化剂的还原性能

图 2 为催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图 2 可知,Ni/CeO₂ 催化剂分别在 220 、 280 和 $725 \text{ }^\circ\text{C}$ 处出现 3 个还原峰。温度较低的两个还原峰可归属为 NiO 到金属态 Ni 的还原^[17], $725 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现的还原峰可归属为 CeO_2 载体中 Ce^{4+} 到 Ce^{3+} 的还原。相比之下,Ni/Zr 的两个还原峰分别位于 319 和 $439 \text{ }^\circ\text{C}$,高于纯 NiO 的还原温度($300 \text{ }^\circ\text{C}$),这一结果说明,NiO-ZrO₂

之间存在一定的相互作用,导致 NiO 的还原温度略微升高。而 Ni/Al 两个还原峰分别位于 498 和 733 °C,较低温度的还原峰可归属为 NiO 到金属态 Ni 的还原,高温还原峰可归属为 Ni²⁺ 进入 Al₂O₃ 晶格形成的 NiAl₂O₄ 的还原峰^[18]。

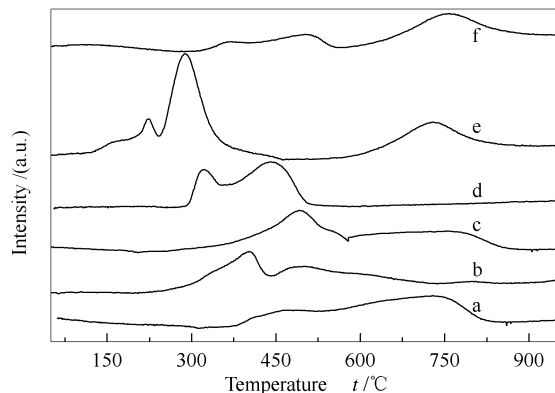


图2 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 2 H₂-TPR profiles of catalysts

a: Ni/Al; b: NiCe/Al;

c: NiZr/Al; d: Ni/Zr; e: Ni/Ce; f: CeO₂

由图1结果可知,该催化剂物相中存在NiAl₂O₄衍射峰,表明 Ni 与 Al₂O₃ 之间存在相当强的相互作用,部分 Ni²⁺ 与载体形成了 NiAl 氧化物进而抑制了催化剂的还原。与 Ni/Al 相比,Ni/ZrAl 两个还原峰温度与 Ni/Al 类似,但第一个还原峰强度明显增强;第二个还原峰强度减弱。该结果表明,ZrO₂ 改性的 ZrAl 载体在一定程度上减弱了 Ni 与载体间的强相互作用,促进了催化剂在低温处的还原。而 Ni/CeAl 催化剂两个还原峰分别位于 398 和

500 °C,明显低于 Ni/Al 和 Ni/ZrAl 催化剂的还原峰,并且高温处 NiAl₂O₄ 的还原峰强度明显减弱。该结果表明,CeO₂ 改性 Al₂O₃ 载体明显地降低了 Ni 与 Al₂O₃ 之间的强相互作用,抑制了催化剂中 NiAl₂O₄ 的生成,促进了催化剂的还原。

2.4 催化剂的分散度及晶粒粒径

催化剂还原程度、分散度及平均晶粒粒径见表2。由表2可知,3种单一载体催化剂中,Ni/Al 还原程度最低,仅为 65.0%。而 Ni/Ce 和 Ni/Zr 还原程度可达到 94.1% 和 95.6%。复合载体 NiCe/Al 和 NiZr/Al 还原程度高于 Ni/Al,分别为 82.0% 和 78.2%。由 H₂-TPR 结果可知,由于 Ni 与 Al₂O₃ 之间的强相互作用,抑制了催化剂还原,因此,Ni/Al 具有最低的还原程度。而复合载体催化剂,还原程度较 Ni/Al 催化剂有明显提升。可能由于 Ce 和 Zr 的加入,减弱了 Ni 与 Al₂O₃ 之间的相互作用,促进了催化剂的还原,该结果与 H₂-TPR 结果一致。通过测定还原后催化剂表面 H₂ 吸附数量,并关联催化剂还原程度可计算出活性金属分散程度及 Ni 金属晶粒粒径。可以发现,比表面积较小的 Ni/Ce 和 NiZr 催化剂分散度较低,仅为 4.4% 和 5.8%,而 Ni 晶粒粒径相对较大(22.3 和 16.7 nm)。而比表面积较大的 Ni/Al、NiCe/Al 和 NiZr/Al 催化剂,Ni 金属晶粒粒径在 7 nm 以下,并且分散度明显高于 Ni/Ce 和 NiZr。该结果表明,载体比表面积明显影响 Ni 在载体表面的分散和晶粒粒径。此外,可以发现复合载体催化剂具有比 Ni/Al 更高的分散程度(> 17%) 和更小的晶粒粒径(< 6 nm)。

表2 催化剂 H₂ 吸附数量、分散度及平均晶粒粒径

Table 2 H₂ uptakes, dispersions and average Ni crystallite diameters of catalysts

Catalyst	Reduction extent ^a / %	H ₂ uptake <i>m</i> / (μmol·g ⁻¹)	Dispersion ^b / %	Average Ni crystallite diameter ^c <i>d</i> / nm
Ni/Al	65.0	94	14.1	6.9
NiCe/Al	82.0	128	19.0	5.1
NiZr/Al	78.2	108	17.6	5.5
Ni/Ce	94.1	28	4.4	22.3
Ni/Zr	95.6	40	5.8	16.7

^a: catalysts were reduced in pure H₂ at 700 °C for 1 h, the reduction extents of catalysts were measured by H₂-consumption;

^b: based upon total H₂ uptake at 298 K and corrected for the amount reduced to metal, *D* = dispersion or fraction of metal exposed;

^c: based upon total uptake at 298 K; corrected for the amount of nickel reduced to the metal

2.5 催化剂的表面性质

由于催化剂表面的酸性位可能会导致积炭的产生^[19],而积炭是 Ni 基催化剂失活的重要原因。因此,研究通过 NH₃-TPD,考察了不同载体的 Ni 基催化剂表面酸性的差异,具体见图3。由图3可知,

Ni/Al 在 130 和 200 °C 左右出现两个 NH₃ 的脱附峰,代表不同强度的两个酸性中心。从峰的强度来看,Ni/Al 明显高于其他催化剂的脱附峰,表明 Ni/Al 比其他催化剂具有更多的表面酸性位。Ni/Zr 的 NH₃ 脱附峰在 123 和 230 °C 左右,表示强度不同

的两个酸性中心。Ni/Ce 在 160 和 377 °C 各有一个脱附峰,但是两个峰强度非常小。Ni/ZrAl 和 Ni/CeAl 与 Ni/Al 具有类似的 NH₃ 的脱附峰,但峰强度有不同程度的减小。特别是 Ni/CeAl, NH₃ 脱附峰强度明显下降。对比 5 种催化剂, Ni/Al 的脱附峰面积最大, Ni/Zr、Ni/ZrAl 和 Ni/CeAl 次之,而 Ni/Ce 最小。经过 ZrO₂ 和 CeO₂ 改性后的催化剂表面酸性减弱,特别是 Ni/CeAl 催化剂。这与载体的性质有关,由于 CeO₂ 是一种弱碱性氧化物, CeO₂ 加入后中和了 Al₂O₃ 的表面酸性。

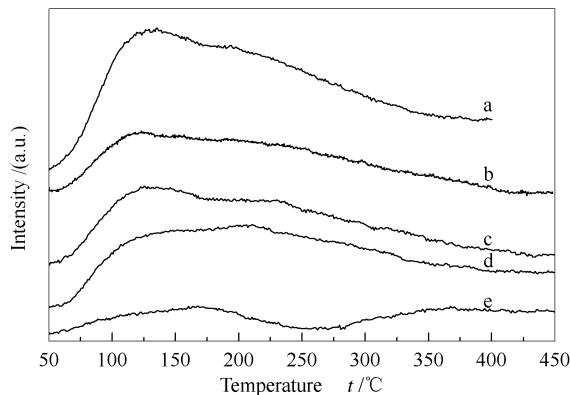


图3 催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Figure 3 NH₃-TPD profiles of catalysts

a: Ni/Al; b: NiCe/Al; c: NiZr/Al; d: Ni/Zr; e: Ni/Ce

2.6 催化剂的反应性能

在固定床反应器中对催化剂在 POM 反应中的性能进行了评价,催化剂反应性能见图 4。由图 4 可知,复合载体 Ni/CeAl 在所有催化剂中具有最高的 CH₄ 转化率(87%)、H₂(96%)和 CO(90%) 选择性,同样可以发现,复合载体 Ni/ZrAl 也具有最高的 CH₄ 转化率(83%)。单一载体中, Ni/Al 虽然具有较高的初始 CH₄ 转化率(80%),但随着反应的进行

催化剂迅速失活, CH₄ 转化率在反应 25 h 时降至 55% 左右。Ni/Ce 和 Ni/Zr 催化剂的 CH₄ 转化率分别为 75% 和 62%, 值得注意的是 Ni/Ce 具有较好的反应稳定性,而 Ni/Zr 出现轻微的失活现象。

由反应结果可以发现,3 种单一载体催化剂中, Ni/Al 具有最高的初始活性。由图 2 和表 2 可知, Ni/Al 催化剂较难还原,在所有催化剂中还原程度最低。同时亦可以发现, Ni/Al 的比表面积明显大于 Ni/Ce 和 Ni/Zr,该催化剂具有较小的晶粒,并且活性金属 Ni 的分散度也高于其他两种催化剂(见表 1 及表 2)。活性金属分散程度高,催化剂表面可以提供更多的反应活性位,因此, Ni/Al 在 3 种单一载体催化剂中具有较高的反应初始活性。而 Ni/Ce 和 Ni/Zr 具有相似的比表面积和分散程度,但是两者的活性差异较大。由图 2 还可知, CeO₂ 在 750 °C 左右出现还原峰。根据文献报道^[7,9], CeO₂ 在 H₂ 作用下被部分还原,部分还原的 CeO₂ 对反应物分子 O₂ 具有活化作用。由于 CeO₂ 具有一定的储放氧功能,可以提高催化剂表面碳与活性氧的反应速率^[11],因此, Ni/Ce 催化剂具有较高的活性。而复合载体催化剂反应活性较 Ni/Al 又有提高,特别是 Ni/CeAl 催化剂。首先,复合载体具有相对较大的比表面积(见表 1),与 Ni/Al 相比复合载体催化剂具有更高的分散程度和更小的晶粒粒径(见表 2),提供了更多的活性位数量;其次,由催化剂 H₂-TPR 结果可知, Ce 和 Zr 在一定程度上减弱了 Ni 与 Al 之间的强相互作用,促进了催化剂的还原,因此,复合载体催化剂具有更高的反应活性。此外,如上文所述, CeO₂ 对反应物分子 O₂ 具有活化作用,进一步提高了催化剂的 CH₄ 转化率,因此,复合载体催化剂 Ni/CeAl 具有最高的 CH₄ 转化率。

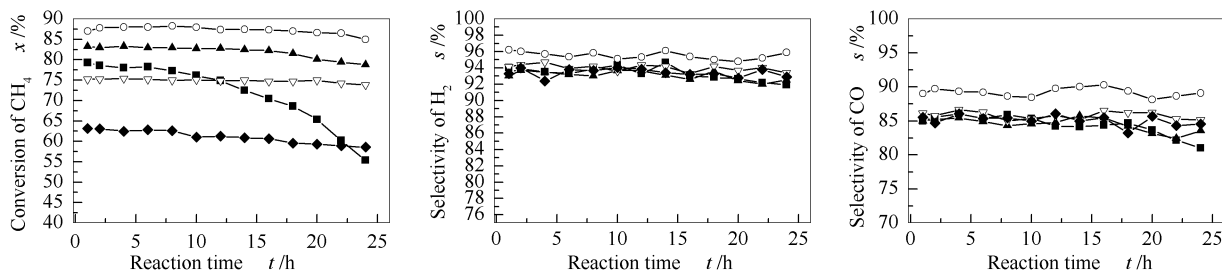


图4 催化剂反应活性和产物选择性

Figure 4 Activities and selectivities of catalysts

(reaction conditions: 700 °C, CH₄/O₂ = 2:1 and 12 000 mL/(h·g))

■: Ni/Al₂O₃; ○: Ni/Ce-Al₂O₃; ▲: Ni/Zr-Al₂O₃; ▽: Ni/CeO₂; ◆: Ni/ZrO₂

由反应结果可知,催化剂的稳定性与载体材料

的选择有密切的关系,在单一载体催化剂中, Ni/Zr

和 Ni/Al 随反应时间的延长, CH_4 转化率逐渐下降。此外,在复合载体中 Ni/ZrAl 在反应末期也出现轻微的失活现象,而 Ni/CeAl 相对稳定。一般认为, Ni 基 CH_4 部分氧化反应催化剂的失活主要是积炭引起的,因此,对反应后的催化剂进行了程序升温氧化测试,具体见图 5。由图 5 可知, Ni/Ce 催化剂在升温氧化过程中生成的 CO_2 在 300 ~ 400 °C。相比之下, Ni/Zr 催化剂的 CO_2 生成峰明显向高温方向移动 (467 °C)。而 Ni/Al 催化剂分别在 492 和 563 °C 处出现非常强的 CO_2 峰,明显大于其他催化剂。与 Ni/Al 相比,复合载体 NiZr/Al 和 NiCe/Al 的 CO_2 生成峰明显向低温方向偏移,并且峰强度明显降低。根据文献报道^[20],催化剂表面易形成碳化物、无定型碳和石墨碳 3 类碳物种。研究中,高于 400 °C 产生的 CO_2 ,可归属为催化剂表面石墨碳的脱除,100 ~ 300 °C 的 CO_2 生成峰可归属为催化剂表面的无定型碳^[6]。可以发现, Ni/CeAl 和 Ni/Ce 催化剂表面碳物种主要为无定型碳,仅存在少量的石墨碳。而 Ni/Al、Ni/ZrAl 和 Ni/Zr 表面主要为石墨碳,特别是 Ni/Al 催化剂表面存在大量石墨碳。

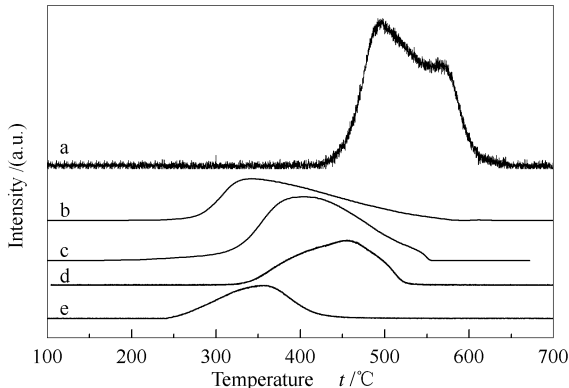


图 5 反应后催化剂的 TPO 谱图

Figure 5 TPO profiles of used catalysts

a: Ni/Al; b: NiCe/Al; c: NiZr/Al; d: Ni/Zr; e: Ni/Ce

通过以上表征发现,反应后 Ni/Al、Ni/ZrAl 和 Ni/Zr 表面主要为氧化温度较高的石墨碳,特别是

Ni/Al 催化剂表面存在大量积炭。因此,在该类催化剂上出现不同程度的失活。而 Ni/CeAl 和 Ni/Ce 催化剂,表面碳物种数量较少,且碳物种氧化温度较低,因此,催化剂具有较好的反应稳定性。可以发现,载体性质不同导致催化剂表面碳物种数量和性质有很大的差异。根据文献报道^[6],催化剂表面的 B 酸和 L 酸可以促进碳物种的生成和沉积,而强酸位则被认为是催化剂表面沉积碳物种的主要优先位置,且产生的积炭量会随酸量的密度和强度的增大而增加。在 5 种载体中, Al_2O_3 具有最强的表面酸性(见图 3)同时该催化剂具有最强的积炭。而表面酸性较小的含 CeO_2 催化剂表面积炭亦相对较少,该结果表明,催化剂表面酸性位于催化剂积炭有一定的关联,与文献报道一致。此外, CeO_2 所具有的储放氧能力可能加速了 CH_x 中间体的转化,进而降低了催化剂表面的积炭量,避免了石墨碳的生成,从而保证了催化剂的稳定性。

3 结论

采用等体积浸渍法分别在 Al_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 和复合载体 Ce- Al_2O_3 、Zr- Al_2O_3 上制备了 Ni 基催化剂,考察了不同载体对催化剂在织构性质、还原行为、物相结构和 POM 反应中的催化性能的影响。结果表明, Ni/ Al_2O_3 催化剂晶粒粒径较小,具有较大的比表面积,因此,其初始反应活性较高,但随着反应的进行,催化剂表面形成大量的积炭,造成催化剂快速失活。 Ni/ ZrO_2 和 Ni/ CeO_2 催化剂比表面积较小,活性金属 Ni 在其表面分散差,因此,催化剂具有较低的 CH_4 转化率。而 CeO_2 和 ZrO_2 改性的复合载体催化剂,不仅具有较大的比表面积,而且 CeO_2 和 ZrO_2 在一定程度上减弱了 Ni 与 Al_2O_3 之间的强相互作用,促进了催化剂的还原,进而提高了反应活性。同时发现,含 CeO_2 催化剂表面积炭较少,这是由于 CeO_2 能够增强催化剂对 O_2 的活化,在提高催化剂活性的同时,减少了积炭生成,使 CeO_2 - Al_2O_3 复合载体催化剂具有最好的反应活性和稳定性。

参考文献

- [1] ENGER B C, LODENG R, HOLMEN A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2008, **346**(1/2): 1-27.
- [2] ALBERTAZZI S, ARPENTINIER P, BASILE F, DELGALLO P, FORNASARI G, GARY D, VACCARI A. Deactivation of a Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst in the partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, **247**(1): 1-7.
- [3] ZHANG Y H, XIONG G X, SHENG S S, YANG W S. Deactivation studies over NiO/ γ - Al_2O_3 catalysts for partial oxidation of methane to syngas[J]. Catal Today, 2000, **63**(2/4): 517-522.
- [4] MIAO Q, XIONG G X, SHENG S S, CUI W, XU L, GUO X X. Partial oxidation of methane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide[J]. Appl Catal A: Gen, 1997, **154**(1/2): 17-27.
- [5] DISSANAYAKE D, ROSENEK M P, KHARAS K C C, LUNSFORD J H. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen

- over a Ni/Al₂O₃ catalyst[J]. *J Catal*, 1991, **132**(1): 117-124.
- [6] 余长林, 胡久彪, 杨凯, 周晓春. 制备方法对 Ni/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂甲烷部分氧化催化性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2013, **41**(6): 722-728.
(YU Chang-lin, HU Jiu-biao, YANG Kai, ZHOU Xiao-chun. Effects of preparation methods on the catalytic performance of Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalyst in methane partial oxidation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2013, **41**(6): 722-728.)
- [7] 余长林, 胡久彪, 翁维正, 周晓春, 陈喜蓉. Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 催化剂的制备及甲烷部分氧化制合成气[J]. *燃料化学学报*, 2012, **40**(4): 418-423.
(YU Chang-lin, HU Jiu-biao, WENG Wei-zheng, ZHOU Xiao-chun, CHEN Xi-rong. Preparation of Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts and their catalytic performance in methane partial oxidation to produce synthesis gas[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2012, **40**(4): 418-423.)
- [8] SONG Y Q, HE D H, XU B Q. Effects of preparation methods of ZrO₂ support on catalytic performances of Ni/ZrO₂ catalysts in methane partial oxidation to syngas[J]. *Appl Catal. A: Gen*, 2008, **337**(1/2): 19-28.
- [9] PENG PANICH S, MEEYOO V, RIRKSOMBOON T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts[J]. *Catal Today*, 2004, **93-95**(1): 95-105.
- [10] ZHU T L, FLYTZANI-STEPHANOPOULOS M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **208**(2): 403-417.
- [11] MARIA D, SALAZA V, BRYAN R. Hydrogen production over Ni/ceria supported catalysts by partial oxidation of methane[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**(24): 9723-9729.
- [12] KIM P, KIM Y H, KIM H S, SONG I S, YI J H. Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, **272**(1/2): 157-166.
- [13] XU S, WANG X L. Highly active and coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane[J]. *Fuel*, 2005, **84**(3): 563-567.
- [14] MEI D J, CHEN Y Q, ZHONG J B, WEI Z L, MA D G, MAO C. Catalytic partial oxidation of methane over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃[J]. *J Rare Earth*, 2007, **25**(3): 311-315.
- [15] BARTHOLOMEW C H, PANNELL R B. The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel[J]. *J Catal*, 1980, **65**(2): 390-401.
- [16] 孙卫中, 莫若飞, 靳国强, 郭向云. 不同载体的镍基催化剂在甲烷部分氧化反应中的催化行为[J]. *天然气化工*, 2006, **31**(6): 1-5.
(SUN Wei-zhong, MO Ruo-fei, JIN Guo-qiang, GUO Xiang-yun. Catalytic behaviors of nickel based catalysts with different supports in partial oxidation of methane[J]. *Nat Gas Chem Ind*, 2006, **31**(6): 1-5.)
- [17] DONGARE M K, MALSHE K, GOPINATH C S, URWAN I K, KEMNITZ E. Oxidation activity and ¹⁸O-isotope exchange behavior of nickel oxide-stabilized cubic zirconia[J]. *J Catal*, 2004, **222**(1): 80-86.
- [18] KOBAYASHI Y, HORIGUCHI J, KOBAYASHI S, YAMAZAKI Y, OMATT K, NAGAO D, KONNO M, YAMADA M. Effect of NiO content in mesoporous NiO-Al₂O₃ catalysts for high pressure partial oxidation of methane to syngas[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, **395**(1/2): 129-137.
- [19] OZDEMIR H, FARUK OKSUZOMER M A, GURKAYNAK M A. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(22): 12147-12160.
- [20] CHEN L, LU Y, HONG Q, LIN J, DAUTZENBERG F M. Catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ca-decorated Al₂O₃ supported Ni and NiB catalyst[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, **292**(2): 295-304.