

Co/Al₂O₃ 催化剂上积炭的研究

费金华* 郑小明 吴念慈

(杭州大学催化研究所 杭州 310028)

关键词 Co/Al₂O₃ 催化剂 积炭 甲烷 重整 二氧化碳

甲烷的二氧化碳重整制合成气是近年来甲烷催化转化的一个重要方面,而所用催化剂的积炭问题仍是影响催化剂活性和寿命的主要因素之一。近年来,对催化剂表面的积炭形式有一些报道^[1],但对积炭的种类及其与催化剂活性的关系很少有报道。本文从经低温焙烧的 Co/Al₂O₃ 型催化剂的催化活性和烧炭研究入手,考察该负载型催化剂表面的积炭情形与活性的关系。

高纯甲烷(无锡科学气体产品公司生产,纯度为 99.99%)与二氧化碳气体(二氧化碳钢瓶气,经活性碳、硅胶处理,再用液氮进行低温纯化)以一定的比例配入耐压的钢瓶中,放置并混匀,经气相色谱仪检测, $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)=0.93$ 。

以 20~40 目的活性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (温州氧化铝厂出品)为载体,按配制不同 Co 担载量的 Co/Al₂O₃ 所需的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配成一定量不同浓度的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,浸渍到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上,烘干,在 400 °C 的马福炉中灼烧 2 h,得到不同 Co 担载量的 Co/Al₂O₃ 催化剂。

催化反应在自制的固定床流动反应装置上进行,催化剂装量为 1.0 mL (0.70 g)。反应前催化剂在 H₂ 气氛中于 600 °C 还原 2 h,然后切换成 CH₄/CO₂ 混合气,并以 25 °C/min 的速率升温至 700 °C,在 5000 h⁻¹ 的空速条件下进行反应,产物用气相色谱在线分析。

程序升温氧化(TPO)装置同文献[2],取 100 mg 反应 1 h 后的催化剂于石英管中,室温下用 He 气(流速 30 mL/min,纯度>99.999%)吹扫 0.5 h 后,切换成 He+O₂ (O₂ 的体积分数约为 6%)混合气体,并吹扫至 O₂ 的 $m/e=32$ 特征峰不变,以 15 °C/min 的速率进行程序升温,同时记录质谱峰和温度信号。

TPD 装置同上,取 100 mg 催化剂于石英管中, H₂ 气氛下于 600 °C 还原 2 h 后,降至室温,在 CH₄/CO₂ 气氛下吸附 1 h,并在 He 气氛下(流速 30 mL/min,纯度>99.999%)于室温吹扫至 CH₄ ($m/e=16$) 和 CO₂ ($m/e=44$) 特征峰不变,以 15 °C/min 的速率进行程序升温,同时记录质谱峰和温度信号。

结果与讨论

Co/Al₂O₃ 催化剂上,甲烷的二氧化碳重整反应的活性和稳定性与催化剂上 Co 的负载量有关^[3] (见图 1)。从图可见,Co 质量分数为 13% 的 Co/Al₂O₃ 上,随反应时间的增加,催化剂的活性基本保持不变;而 8%Co/Al₂O₃ 上,催化活性随反应时间的增加显著降低。文献[4]认为该类催化剂失活的主要原因之一是催化剂表面积炭。

以 13%Co/Al₂O₃ 和 8%Co/Al₂O₃ 为对象,在与实验部分所述相同的还原及反应条件下,

严格控制反应温度和时间, 经反应 1 h 后进行催化剂烧炭的 TPO-MS 研究, 结果如图 2, 3. 从图 2 可见, 在 13%Co/Al₂O₃ 催化剂上, 于 130 °C, 270 °C 和 536 °C 附近出现 3 个明显的 CO₂ 峰, 而在 650 °C 附近还有 1 个微小的 CO₂ 肩峰; 在 148 °C 和 275 °C 有 2 个 H₂O 峰出现; 在 266 °C 和 540 °C 附近, 出现 2 个 O₂ 的消耗峰. 并且在 270 °C 出现 CO₂ 峰的同时出现 H₂O 峰和 O₂ 的消耗峰, 而在 536 °C 出现 CO₂ 峰的同时只出现 O₂ 的消耗峰, 却无 H₂O 峰出现.

在 8%Co/Al₂O₃ 的烧炭图谱上(见图 3), 于 115 °C 和 255 °C 附近出现 2 个明显的 CO₂ 峰, 而在 515 °C 则出现 1 个很小的 CO₂ 峰; 在 142 °C 和 250 °C 附近有 2 个 H₂O 峰出现; O₂ 的消耗峰只在 255 °C 附近出现. 同样, 255 °C 出现 CO₂ 峰的同时有 H₂O 峰和 O₂ 的消耗峰出现.

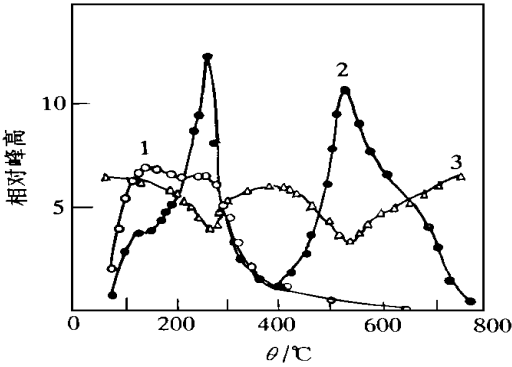


图 2 13%Co/Al₂O₃ 催化剂的烧炭 TPO 图
1. H₂O; 2. CO₂; 3. O₂

为了分析这些峰的来源, 对 Co/Al₂O₃ 吸附 CH₄/CO₂ 进行了 TPD 研究, 其代表性结果见图 4. 从图可知, 在 100 °C 和 140 °C 附近分别有 CO₂ 和 H₂O 的脱附峰.

上述结果表明, 在 Co/Al₂O₃ 催化剂的 TPO 图上, 低温(< 150 °C)出现的 CO₂ 峰是催化剂表面吸附的 CO₂ 脱附引起的(高温反应后, 引起 CO₂ 脱附温度的提高); 250 ~ 270 °C 附近出现的 CO₂ 峰, 则是由催化剂在反应过程中形成的表面结焦在 TPO 过程中生成的, 因而在对应的温度上出现耗氧峰, 还同时出现了 H₂O 峰; 在 13%Co/Al₂O₃ 上于 536 °C 附近还出现了

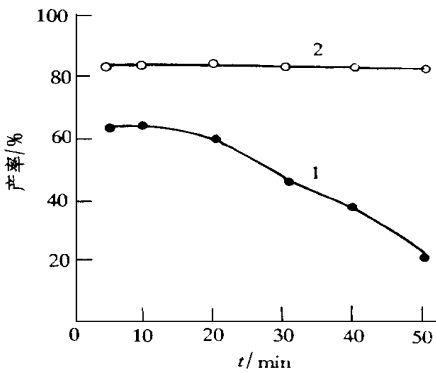


图 1 合成气产率与反应时间的关系
1. 8%Co/Al₂O₃; 2. 13%Co/Al₂O₃

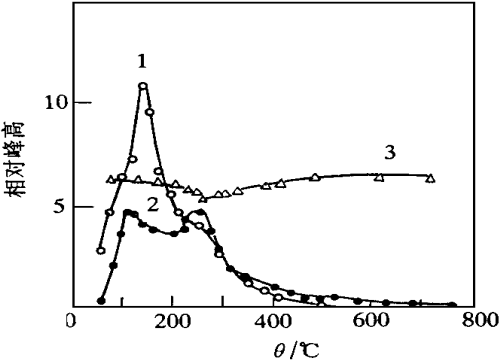


图 3 8%Co/Al₂O₃ 催化剂的烧炭 TPO 图
1. H₂O; 2. CO₂; 3. O₂

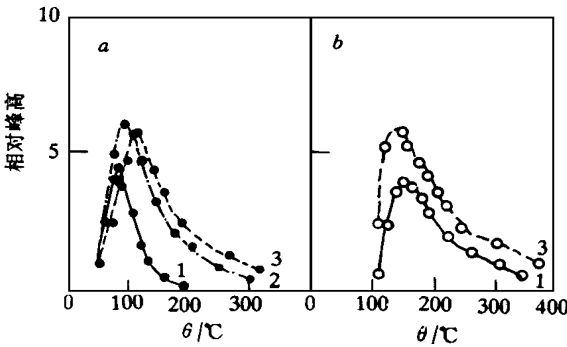


图 4 Co/Al₂O₃ 上吸附 CO₂+CH₄ 的 TPD 图
a. CO₂; b. H₂O;
1. Al₂O₃; 2. 8%Co/Al₂O₃; 3. 13%Co/Al₂O₃

CO₂ 峰, 该峰却是由催化剂表面的积炭引起, 因而在相应的温度上只出现耗氧峰但不出现 H₂O 峰. 而在 13%Co/Al₂O₃ 和 8%Co/Al₂O₃ 上分别于 650 °C 和 515 °C 出现的微小的 CO₂ 峰, 可能也是催化剂表面的积炭引起, 只不过由于量很少, 加上对 O₂ 灵敏度相对略低, 故未出现对应的 O₂ 消耗峰; H₂O 峰来源于两个方面: 原料气中存在的微量 H₂O 吸附在催化剂上, 升温时在 < 200 °C 脱附 (该 H₂O 峰不与 CO₂ 脱附峰和 O₂ 的消耗峰伴生); 催化剂表面的结焦, 在烧炭过程中与氧反应形成 H₂O 而脱附.

不难看出, 在 13%Co/Al₂O₃ 催化剂上有明显的结焦中心和积炭中心, 而在 8%Co/Al₂O₃ 催化剂上只有明显的结焦中心, 积炭中心却很弱. 比较图 2 和图 3 可知, 13%Co/Al₂O₃ 催化剂上的积炭和结焦量比 8%Co/Al₂O₃ 催化剂要大得多.

一般认为, 催化剂表面积炭越多越容易引起催化剂失活. 从上述 Co/Al₂O₃ 烧炭过程的分析可知, 13%Co/Al₂O₃ 上积炭和结焦的总量比 8%Co/Al₂O₃ 催化剂多, 但其反应活性和稳定性反而远好于 8%Co/Al₂O₃ 催化剂. 一些相关的研究认为, 反应过程中形成的金属碳化物 (Me-C) 或石墨炭有可能成为反应的新的活性中心. 因此, 尽管 13%Co/Al₂O₃ 在反应过程中能产生较多的积炭和结焦, 但由于 13%Co/Al₂O₃ 催化剂上能形成表面积炭, 反而使其有好的催化活性和稳定性^[5, 6]. 而 8%Co/Al₂O₃ 催化剂在反应过程中只能形成结焦, 从而使其失活.

参 考 文 献

- 1 路勇, 余长春, 丁雪加等. 催化研究进展. 厦门: 厦门大学出版社, 1996: 195
- 2 郑小明, 周烈华, 朱逸飞. 催化学报, 1986, 7: 82
- 3 费金华, 陆海华, 吴念慈等. 环境科学, 1997, 18(3): 45
- 4 路勇, 邓存, 丁雪加等. 第七届全国催化学术研讨会论文集, 大连, 1994: 590
- 5 Kroll V C H, Swaan H M, Mirodatos C. *J Catal*, 1996, 161: 409
- 6 Zhang Z L, Verykios X E. *Catal Today*, 1994, 21: 589

Deposition of Carbon on the Co/Al₂O₃ Catalysts

Fei Jinhua^{*}, Zheng Xiaoming, Wu Nianci

(Institute of Catalysis, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Abstract Temperature programmed oxidation combined with mass-spectrometry (TPO-MS) technique has been used to investigate the burning of carbon deposited on the Co/Al₂O₃ catalysts during reforming of methane with CO₂. Obvious coke and carbon deposition sites were found on the 13%Co/Al₂O₃, while on the 8%Co/Al₂O₃ only coke deposition site. The total amount of carbon and coke deposits was much greater on the surface of 13%Co/Al₂O₃. It is considered the reason that 13%Co/Al₂O₃ catalyst showed better catalytic activity and stability than the other one.

Keywords Co/Al₂O₃ catalyst, carbon deposition, methane reforming, carbon dioxide