

甲烷二氧化碳重整制合成气镍-钴双金属催化剂

黄传敬^{a,b} 郑小明^{a*} 费金华^a

(^a浙江大学西溪校区催化研究所 杭州 310028; ^b淮北煤炭师范学院化学系 淮北)

摘要 采用微反-色谱、TPO、TPR和CO₂-TPD等技术研究了负载型Ni/SiO₂、Co/SiO₂和Ni-Co/SiO₂催化剂对甲烷二氧化碳重整反应的催化活性、抗积炭性能,并对其还原性能和表面吸附性能进行了表征。发现与单金属催化剂相比,Ni-Co/SiO₂双金属催化剂有优越的催化活性和抗积炭性能。催化剂表征结果表明,在Ni-Co/SiO₂催化剂中Ni促进了Co的还原,Co提高了催化剂对CO₂的吸附能力,抑制了低活性积炭物种的生成。

关键词 甲烷二氧化碳重整, Ni-Co/SiO₂双金属催化剂, 积炭

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)09-0741-05

近年来,甲烷与二氧化碳重整制合成气因其环境效益和工业应用价值而成为国内外的研究热点。在所报道的催化剂体系中,Ni基催化剂由于良好的催化活性和低廉的价格,备受关注^[1,2]。然而该催化剂积炭严重,从而导致了工业应用上的技术难点^[3,4]。为了提高Ni基催化剂的抗积炭性能,人们在添加助剂和载体方面进行了大量的研究,但添加第2活性组分的双金属催化剂很少报道。文献报道^[5],采用醋酸钴为前驱盐制备的Co/SiO₂催化剂有良好的催化活性和抗积炭、抗烧结性能,但反应前须经较高温度的氢预还原处理。Kroll等^[4]报道,Ni/SiO₂催化剂在甲烷二氧化碳重整反应气氛中即可被还原,且不经预还原的催化活性和稳定性优于预还原催化剂,但该催化剂两种情况下都有明显积炭。本文制备、考察了Ni-Co/SiO₂双金属催化剂,以期获得活化条件温和、抗积炭性能好的非贵金属催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂制备及表征

载体SiO₂为青岛海洋化工厂产微球硅胶($S_{\text{BET}} = 196.45 \text{ m}^2/\text{g}$)。分别采用醋酸钴、醋酸镍为金属前驱盐。Ni-Co/SiO₂催化剂的制备采用共浸渍法,Ni、Co质量分数各为4%。Ni/SiO₂和Co/SiO₂催化剂,若非注明,金属负载量质量分数均为4%。催化剂浸渍过夜后,经干燥,于873 K空气气氛中焙烧5 h。

程序升温还原(TPR)用内径4 mm石英管,

样品50 mg(纯NiO 10 mg),373 K下N₂气吹扫0.5 h,降至室温后通入 $V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 5 : 95$ 的混合气,流速30 mL/min,升温速率20 K/min,升温至1 173 K后恒温13 min。气体用热导检测器检测。采用NiO为参比物质,由还原峰面积求出TPR过程中的耗H₂量。

CO₂-TPD采用内径5 mm石英反应器,0.2 g催化剂,于973 K下用H₂气还原1 h后切换为高纯He气再吹扫10 min,在He气流中降至室温。于室温下切换为CO₂流动吸附20 min后,改用He气吹扫30 min,然后于He气流中(30 L/min)以20 K/min的速率升温至873 K,质谱检测。

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在石英管固定床连续流动微型反应器中进行,原料气组成 $n(\text{CH}_4) / n(\text{CO}_2) = 1.07$,空速 $4\,000 \text{ cm}^3 / (\text{g} \cdot \text{h})$,反应尾气经冷凝除水后用气相色谱仪在线检测(TDX-01柱,热导检测器,Ar载气)。若非注明,反应前催化剂均不经H₂预还原处理。程序升温氧化法(TPO)测定反应后催化剂的积炭量^[7]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能

在不同预处理条件下(反应前催化剂973 K还原1 h或不经还原),考察了各催化剂在873和973 K反应2 h后的催化活性和积炭量,结果列于表1。当反应温度从873 K提高到973 K时,各

催化剂上的积炭量均明显减少,这可能是由于反应温度升高使 CO_2 的消炭作用增强所致. 各催化剂中, Co/SiO_2 的抗积炭性能最佳,但反应前须经预还原处理,不经预还原没有活性. Ni/SiO_2 不经预还原即有良好的活性,但抗积炭性能较差,且随

负载量的提高,积炭量明显增加. 而 $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 兼具上述二者的优点,不需预还原就表现出良好的催化活性且很少积炭,该催化剂在 973 K 反应的积炭量仅为含 4% Ni 的 Ni/SiO_2 积炭量的 6%,含 8% Ni 的 Ni/SiO_2 积炭量的 3%.

表 1 不同催化剂上甲烷二氧化碳重整反应结果

Tab. 1 The results of CO_2 reforming of CH_4 over various catalysts

No.	Catalyst ^a	Pretreatment ^b	Reaction temp /K	$x(\text{CO} + \text{H}_2)$ %	$n(\text{CO})/n(\text{H}_2)$	Carbon amounts k(C) %
1	Co/SiO_2	n	973	Trace	-	-
2	Co/SiO_2	r	873	60.8	1.25	0.11
3	Co/SiO_2	r	973	86.8	1.07	too little to be measured
4	Co/SiO_2	r	973	87.5	1.10	0.06
5	Ni/SiO_2	n	873	48.5	1.11	8.37
6	Ni/SiO_2	n	973	85.9	1.07	6.18
7	Ni/SiO_2	n	973	90.3	0.97	13.51
8	Ni/SiO_2	r	973	88.9	0.96	10.83
9	$\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$	n	873	59.7	1.04	0.64
10	$\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$	n	973	89.1	0.99	0.39

^a Mass fraction of Co or Ni= 4% (for No. 1-3, 5, 6, 9, 10), 8% (for No. 4, 7, 8).

^b n without pre-reduction; r pre-reduction.

在 873 K 反应条件下,考察了 $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 和 Ni/SiO_2 催化剂甲烷二氧化碳重整反应稳定性,结果如图 1. 在反应开始的一段内, $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 的催化活性逐渐增加,反应 1 h 后达最大值并基本稳定不变,直至实验结束. 而 Ni/SiO_2 催化剂随反应时间的延长,催化活性逐渐下降,反应 6 h 后床层因积炭阻塞,反应被迫中止. 失活后的 Ni/SiO_2 催化剂于 973 K 在 O_2 气氛中烧炭后,活性恢复,说明该催化剂的失活为积炭所致^[6].

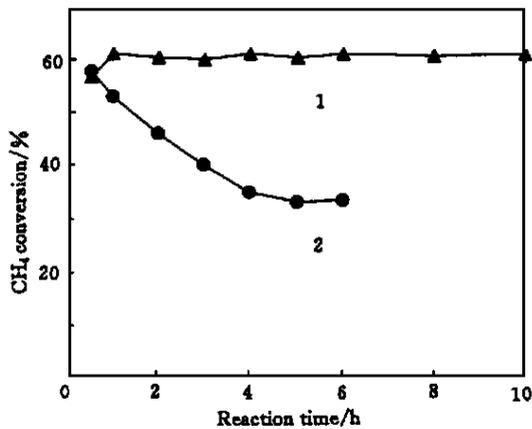


图 1 Ni/SiO_2 和 $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 催化剂的稳定性
Fig. 1 Stability of Ni/SiO_2 and $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ catalysts ($T=873\text{ K}$)
1. $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$; 2. Ni/SiO_2

2.2 TPR 结果

催化剂的 TPR 结果示于图 2. Ni/SiO_2 有 2 个还原峰,分别位于 681 和 713 K,可能对应着不同颗粒度 NiO 的还原^[8]. Co/SiO_2 的金属载体作用较强,只在 1123 K 出现 1 个高温还原峰,对应着高分散表面钴物种的还原^[5]. 与上述两种催化剂不同,在 $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 催化剂上,钴物种的还原峰降至 1028 K 且面积较小; 681 和 713 K 附近的 2 个还原峰与 Ni/SiO_2 的还原峰相似但面积

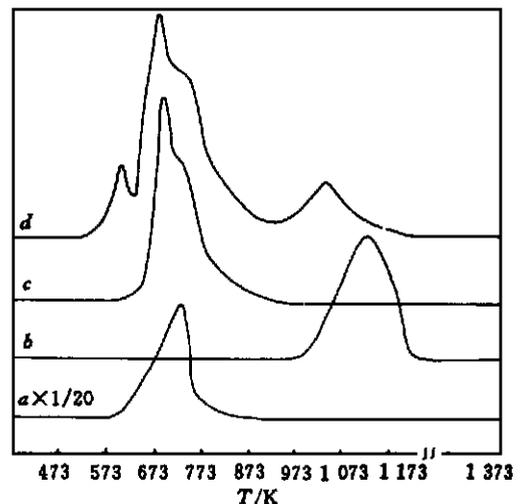


图 2 不同催化剂的 TPR 图谱
Fig. 2 TPR spectra of different catalysts
a. Pure NiO ; b. Co/SiO_2 ; c. Ni/SiO_2 ; d. $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$

较大. 可能因 Ni 产生了氢溢流作用, 使 Co 物种的还原温度降低, 且一部分 Co 物种与 NiO 同时还原, 从而导致了 Co 物种还原峰面积的减小及 681 和 713 K 附近还原峰面积的增加. 另外, Ni-Co/SiO₂ 催化剂还在 603 K 出现 1 个小的还原峰, 该峰归属为表层 NiO 的还原, 可能因 Co 物种的存在使这部分 NiO 与载体作用更弱且分散度较高, 更易被还原.

为进一步考察 Ni-Co/SiO₂ 催化剂的还原性能, 本文又进行了下列两种 TPR 实验: 催化剂不经预还原, 973 K 反应 1 h 后, N₂ 气吹扫下降至室温, 进行 TPR; 新鲜催化剂进行 TPR 后, 于 873 K 空气氧化 2 h, N₂ 气吹扫下降至室温, 重新进行 TPR. 实验结果示于图 3, TPR 过程中的耗 H₂ 量及还原峰温列于表 2. 与新鲜催化剂相比 (见图 2d), 催化剂反应 1 h 后, 其 TPR 谱只剩下 1 个弱的还原峰. 根据新鲜催化剂与反应后催化剂 TPR 的耗氢量, 求得反应后催化剂的还原度为 82.0%, 说明在 1 h 反应中有相当一部分 Co 物种被还原为金属钴. 反应 4 h 后的催化剂已无任何还原峰出现 (图略), 此时 NiO 和钴物种均已被全部还原. 而未经预还原的 Co/SiO₂ 催化剂在相同条件下用反应气处理 4 h 后, 其 TPR 谱与新鲜的 Co/SiO₂ 催化剂相同 (图略). 经 TPR 再氧化后的 Ni-Co/SiO₂ 催化剂, 重新做 TPR, 结果在 NiO

和钴物种的还原温度之间 (683 K) 出现 1 个还原峰, 且耗氢量与第 1 次 TPR 结果相当, 说明在还原过程中可能 Co 与 Ni 形成了合金, 这与 Ni-Cu 双金属催化剂的 TPR 表征结果相类似^[9,10].

表 2 经不同预处理后的 Ni-Co/SiO₂ 催化剂的 TPR 峰温及耗氢量

Tab. 2 Peak temperature and H₂ consumption of TPR for Ni-Co/SiO₂ catalyst after different pretreatments

Pretreatment	Peak temperature/K	H ₂ consumption / (mmol·g ⁻¹)
Fresh	603, 681, 713, 1 028	1.32
Reaction for 1 h	848	0.23
Reaction for 4 h	-	0
Reoxidation	683	1.28

以上 TPR 结果表明, 在 Ni-Co/SiO₂ 双金属催化剂中, Ni 促进了 Co 的还原, 使得与载体作用较强的 Co 物种甚至可以在反应气氛中被还原, 同时一部分 NiO 也因 Co 物种的存在, 还原性能进一步提高. 基于上述结果推测, 该催化剂上甲烷二氧化碳重整反应时, 反应可能首先在活泼的 Ni 物种上引发, 进而借助氢溢流使钴物种得以还原, 导致催化剂表面活性中心逐渐增多, 催化活性也将存在一个诱导期, 这与图 1 所示的实验现象相一致.

2.3 催化剂积炭的 TPO 表征

催化剂表面积炭的 TPO 谱示于图 4, TPO 峰温及相对峰面积列于表 3. TPO 过程中发现有

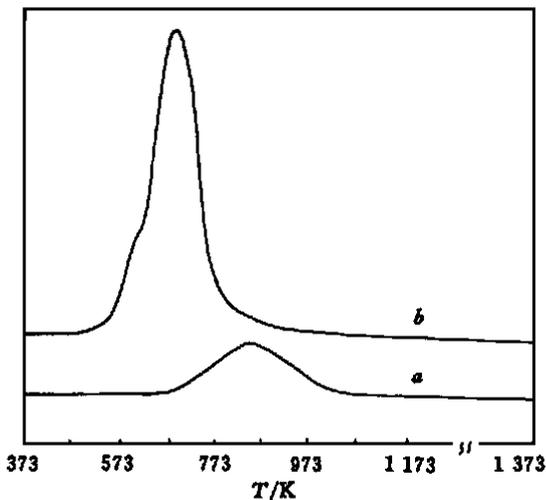


图 3 Ni-Co/SiO₂ 催化剂经不同预处理后的 TPR 图谱

Fig. 3 TPR profiles of Ni-Co/SiO₂ catalyst after (a) pretreatment in stream at 973 K for 1 h and (b) reoxidized in air at 873 K

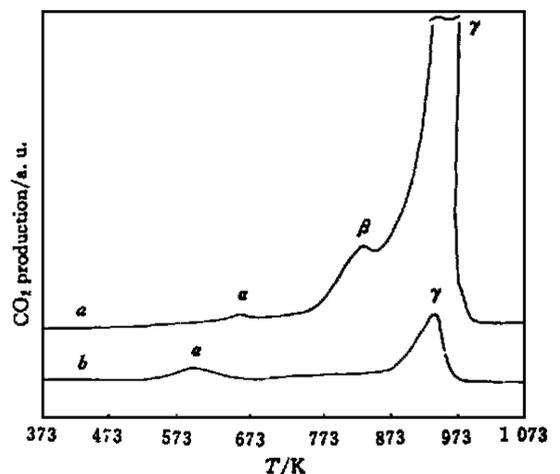


图 4 催化剂表面积炭的 TPO 图谱

Fig. 4 TPO profiles of carbon deposition over (a) Ni/SiO₂ and (b) Ni-Co/SiO₂ catalysts in stream at 973 K for 2 h

微量水生成,说明积炭中有 CH 物种存在. 生成的微量水在进入色谱之前已经脱除,未作分析. 质谱分析表明, TPO 过程中只有 CO_2 生成,未检测到 CO 信号,故 TPO 谱峰均为产物 CO_2 . 由图 4 看出, Ni/SiO_2 催化剂在 653, 835 和 923 K 出现 3 个 CO_2 峰,分别记为 T, U 和 V 峰,对应着 3 种活性不同的积炭; $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 催化剂只出现 T 和 V 峰,且与前者相比, T 峰峰温降低, V 峰面积显著减少. 由表 3 可知,两种催化剂中, Ni/SiO_2 的 U 和 V 峰相对面积较大,表明在该催化剂上主要生成活性较差的积炭. Swaan 等^[11]采用 TPO 及示踪技术发现 Ni/SiO_2 催化剂有两种类型的积炭,其 TPO 温度分别位于 623 和 873~1 023 K 之间,其中低活性积炭导致催化剂失活. Zhang 等^[12]在 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上也得到了类似的结论. TPO 实验结果表明,在 Ni/SiO_2 催化剂中添加第 2 金属组分 Co,可有效地抑制低活性积炭的生成,这显然有利于催化剂稳定性的提高.

表 3 Ni/SiO_2 和 $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 催化剂
TPO 峰温和峰面积

Tab. 3 The TPO peak temperatures and peak area of Ni/SiO_2 and $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ catalysts
(sample 0.02 g; $\beta = 20 \text{ K/min}$)

peak	Ni/SiO_2		$\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$	
	T/K	Relative area/%	T/K	Relative area/%
T	653	1.8	597	17.7
U	835	7.8	-	-
V	923	90.4	933	82.3

2.4 TPD 表征

图 5 为不同催化剂的 CO_2 -TPD 图谱. Ni/SiO_2 催化剂只在 393 K 出现 1 个脱附峰,对应着弱吸附 CO_2 分子的脱附; $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ 催化剂除不存在 513 K 峰外,其 CO_2 -TPD 谱与 Co/SiO_2 催化剂相似,分别在 393 和 453 K 出现 2 个脱附峰. 3 种催化剂对 CO_2 吸附能力的强弱为: $\text{Co}/\text{SiO}_2 > \text{Ni-Co}/\text{SiO}_2 > \text{Ni}/\text{SiO}_2$,这一次序恰与表 1 所示催化剂抗积炭性能的强弱相一致. CO_2 吸附能力的增强,有助于其在反应过程中通过 $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ 反应消除催化剂的表面积炭,并能有效地阻止表面积炭向体相扩散形成丝状炭和向石墨炭的转化. 这可能是在 Ni/SiO_2 催化剂中添加第 2 金属组分钴抗积炭性能提高的一个重要原因.

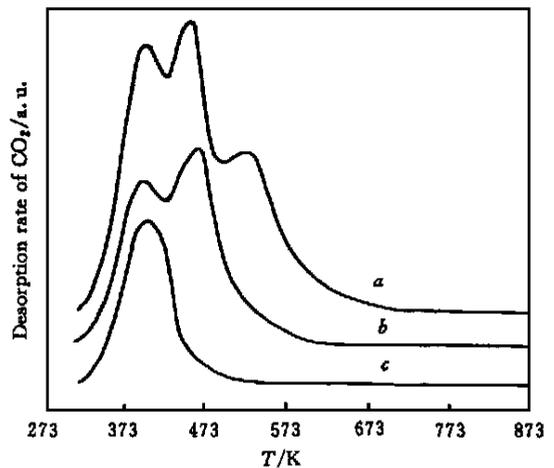


图 5 不同催化剂的 CO_2 -TPD 图谱
Fig. 5 CO_2 -TPD spectra for (a) Co/SiO_2 ,
(b) $\text{Ni-Co}/\text{SiO}_2$ and (c) Ni/SiO_2 catalysts

参 考 文 献

- 1 YAN Qian-Gu(严前古), YU Jun-Sheng(于军胜), YU Zuo-Long(于作龙), et al. *Yingyong Huaxue* (应用化学), 1997, **14**(3): 19
- 2 LU Shao-Jie(吕绍洁), QIU Fa-Li(邱发礼). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1998, **15**(4): 62
- 3 Rostrup-Nielsen J R. *Catal Today*, 1993, **18** 305
- 4 Tsang S C, Claridge S B, Green M L M. *Catal Today*, 1995, **23** 3
- 5 HUANG C J, WANG D J, FEI J H, et al. *Chin Chem Lett*, 2000, **11**(2): 181
- 6 Kroll V C H, Swaan H M, Mirodatos C. *J Catal*, 1996, **161** 409
- 7 FU Li-Yong(傅利勇), XIE Wei-Guo(谢卫国), LU Shao-Jie(吕绍洁), et al. *Zhongguo Kexue*(中国科学), 2000, **30**(1): 84
- 8 Vnmuth E E, Schwartz L H, Butt J B. *J Catal*, 1980, **61** 39
- 9 Hurst N W, Gentry S J, Jones A. *Catal Rev*, 1982, **24** 233
- 10 WANG Ya-Quan(王亚权). *Huaxue Wuli Xuebao* (化学物理学报), 1999, **12**(3): 350
- 11 Swaan H M, Kroll V C H, Martin G A, et al. *Catal Today*, 1994, **21** 571
- 12 Zhang Z L, Verykios X E. *Catal Today*, 1994, **21**: 589

Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Syngas over Ni-Co Bimetallic Catalysts

HUANG Chuan-Jing^{a,b}, ZHENG Xiao-Ming^a, FEI Jin-Hua^a

(^a Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028;

^b Department of Chemistry, Huaibei Coal Teachers College, Huaibei)

Abstract Reforming of CH₄ with CO₂ to give syngas over Ni/SiO₂, Co/SiO₂ and Ni-Co/SiO₂ catalysts has been studied by activity evaluation using TPO, TPR and CO₂-TPD techniques. It is found that the catalysts without pre-reduction decreased in their activities following the order of Ni-Co/SiO₂ > Ni/SiO₂ >> Co/SiO₂, and Ni-Co/SiO₂ was much less sensitive to coking and more stable than Ni/SiO₂ catalyst. The CH₄ conversion over Ni-Co/SiO₂ catalyst increased with time in stream during the first 1 h period of reaction and then remained invariable with time in stream for 9 h, while over Ni/SiO₂ catalyst the CH₄ conversion decreased continuously with reaction time and the reaction had to be stopped because of the reactor becoming completely plugged by carbon deposits after 6 h. In the case of Ni-Co/SiO₂ catalyst, Ni promoted the reduction of Co species, which was found beneficial to CO₂ adsorption and suppression of less active carbon deposition. This is considered to be related to the excellent activity, stability and anti-coking property of the bimetallic catalyst.

Keywords CH₄/CO₂ reforming to syngas, Ni-Co/SiO₂ catalyst, carbon deposition

启 事

本刊面向科研院所、大专院校和工矿企业,发行面已覆盖全国包括港澳台地区,并一直由中国国际图书贸易总公司向国外发行。在本刊刊登广告极有利于拓宽其产品的销售面。同时可以通过本刊代为厂家向用户单位在改进产品质量或开发新产品起咨询作用。

本刊自 1983 年创刊以来,其文章即为国内外权威文摘刊物(如美国的 C. A.、俄罗斯的 PJK.、瑞士的 E. A. 等)逐期摘引,有其广泛的影响。刊发广告,有利于提高其产品及其厂家的知名度,进一步开拓市场,扩大销售量。

欢迎来函来电,商定广告事宜。

《应用化学》编辑部