

文章编号: 0253-2409(2012)10-1222-08

碱土 Sr 对 Co/Al₂O₃ 催化剂甲烷部分氧化反应的影响

余长林¹, 周晓春¹, 翁维正², 胡久彪¹, 陈喜蓉¹, 魏龙福¹

(1. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用共浸渍法制备了 Sr-Co/Al₂O₃ 系列催化剂, 研究了助剂 Sr 对 Co/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化(POM) 制合成气反应的影响, 并利用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射、H₂-程序升温还原和热重等技术对催化剂的理化性质进行了表征。结果表明, 未添加助剂的 Co/Al₂O₃ 和 800 °C 焙烧的 Sr-Co/Al₂O₃ 催化剂在 POM 反应初期催化活性很低, 然而, 当添加 Sr 的质量分数高于 2% 时, 催化剂表现出很好的催化活性和稳定性。焙烧后的新鲜催化剂上主要存在两类 Co 物种, 一类是与载体相互作用较弱、易被 H₂ 还原为单质的 Co₃O₄; 另一类是与载体相互作用较强、难还原、无催化活性的 CoAl₂O₄ 尖晶石。在焙烧过程中, Sr 易形成 Sr₄Al₁₄O₂₅, 从而削弱 Co 与 Al₂O₃ 之间的相互作用, 能在一定程度上抑制 CoAl₂O₄ 物种的形成, 提高催化剂的稳定性和活性。未添加 Sr 的 Co/Al₂O₃ 在反应时易发生物相改变生成尖晶石, 导致催化剂迅速失活; 但当焙烧温度达到 800 °C 时, 添加有限量的 Sr 还是无法阻止 CoAl₂O₄ 的产生。

关键词: 助剂铈; 钴; 甲烷部分氧化; 尖晶石; 氧化铝

中图分类号: O 643 文献标识码: A

Effects of alkaline-earth strontium on the performance of Co/Al₂O₃ catalyst for methane partial oxidation

YU Chang-lin¹, ZHOU Xiao-chun¹, WENG Wei-zheng², HU Jiu-biao¹, CHEN Xi-rong¹, WEI Long-fu¹

(1. School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A series of Sr-Co/Al₂O₃ catalysts were prepared by co-impregnation method using γ -Al₂O₃ as the support. The effect of strontium promoter on the catalytic performance of Co/Al₂O₃ catalyst for partial oxidation of methane (POM) to synthesis gas was studied. The catalysts were characterized by some physicochemical characterizations such as N₂ physical adsorption, X-ray diffraction (XRD), H₂-temperature programmed reduction (H₂-TPR) and thermogravimetry (TG). The results show that both Co/Al₂O₃ calcined at 700 °C and Sr-Co/Al₂O₃ calcined at 800 °C exhibit low activity and deactivate at the initial stage of POM reaction. The addition of above 2% mass fraction of strontium will greatly enhance the activity and stability of Co/Al₂O₃. Two types of Co species were identified on the fresh calcined catalysts. One is Co₃O₄ which weakly interacts with Al₂O₃ (easily reduced by H₂) and the other is the spinel CoAl₂O₄ (non-catalytic performance) which strongly interacts with the support. During the course of calcination, strontium can react with Al₂O₃ to form Sr₄Al₁₄O₂₅ which will restrain the generation of the CoAl₂O₄ species and promote the stability and activity of catalysts. Without strontium promoter, CoAl₂O₄ is easy to be formed over Co/Al₂O₃ in the POM reaction. However, the formation of CoAl₂O₄ cannot be avoided with the addition of limited strontium when the calcination temperature is over 800 °C.

Key words: strontium promoter; cobalt; partial oxidation of methane; spinel; alumina

中国具有较丰富的天然气资源, 但目前多以燃烧供热的方式消耗掉, 如何进一步提高天然气的利用价值和实现天然气化工的长远发展受到了研究者的极大关注^[1-3]。甲烷部分氧化(POM) 反应较为温和, 具有反应速率快、能耗低等优点, 并且产生的

合成气中 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) \approx 2$ (n 表示物质的量), 比较适合生产甲醇和费托合成等工艺^[4, 5], 是甲烷利用的重要途径之一。

POM 反应的发生离不开甲烷分子的活化, 负载型金属催化剂, 如 Ni^[6]、Co^[7]、Rh^[8]、Pt^[9] 等, 对

收稿日期: 2012-03-02; 修回日期: 2012-05-09。

基金项目: 国家自然科学基金(21067004, 21263005); 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金(200906); 江西省自然科学基金(2010-GZH0048); 江西省教育厅科技项目(GJJ12344); 江西省青年科学家培养对象资助(20122BCB23015)。

联系作者: 余长林(1974-), 湖南炎陵人, 男, 博士, 副教授。主要从事纳米催化新材料研究。Tel: 0797-8312334; E-mail: yuchanglinjx@163.com。

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>)。

POM 反应具有较高的催化活性。考虑到大规模的工业生产和中国稀有的贵金属资源及其贵金属的昂贵价格, Rh 和 Pt 的运用受到限制。Ni 基催化剂活性较高, 为 POM 研究最多的催化剂, 但 Ni 表面积炭严重, 且高温下金属 Ni 易烧结和流失^[10]。与 Ni 相比, 金属 Co 表面的积炭量较少^[11], 并且 Co 的熔点要高于 Ni, 催化剂在稳定性方面可能更好。

Sr 是一种碱土金属, 由于 Sr²⁺ 的离子半径较大, 容易取代钙钛矿型(ABO₃) 或类钙钛矿型(A₂BO₄) 氧化物的 A 位形成复合氧化物。对于这类复合氧化物, 如(La_{1-x}Sr_x)₂Ni_{1-y}Mg₃O_{4-δ}^[12]、La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ}^[13]、SrFe_{0.6}Cu_{0.3}Ti_{0.1}O_{3-δ}^[14] 等, 用于甲烷部分氧化制合成气的研究较多。然而, 与以氧化铝为载体的负载型催化剂相比, 这类复合氧化物的比表面积通常较小。Al₂O₃ 是一种优良的载体, 具有较大的比表面积, 常用作甲烷部分氧化载体。但 Co 与 Al₂O₃ 在高温下易形成难还原的 CoAl₂O₄ 尖晶石^[15], 导致活性组分减少, 催化活性下降。对于这种情况, 如果通过添加助剂改善 Co 与 Al₂O₃ 之间的相互作用, 可以提高催化剂的活性和稳定性^[7, 16, 17]。马迪等^[18] 通过分别添加碱性助剂 Na、Sr、Ce 和 La 制备了 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂, 运用相关表征发现, 这些助剂均能够削弱活性组分和载体之间的相互作用, 使得活性组分易于还原, 从而很大程度上抑制了甲烷完全燃烧等副反应的发生。Ryu 等^[19] 研究了助剂 Ce、Ba 和 Sr 对 Pd/Al₂O₃ 催化剂的影响, Sr 和 Ce 能够提高 Pd 粒子在载体表面的分散度, 增加 Pd 与 γ-Al₂O₃ 之间的相互作用, 并且少量 Sr 的加入就能提高载体的热稳定性, 从而避免了 Pd 粒子的烧结。本研究通过共浸渍法添加助剂 Sr 来提高 POM 反应的活性和稳定性, 考察了不同 Sr 含量的加入和不同焙烧温度对 Co/Al₂O₃ 催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共浸渍法制备催化剂。称取计量的 Co(NO₃)₂·6H₂O (AR, 天津大茂化学试剂厂) 和 Sr(NO₃)₂ (AR, 天津大茂化学试剂厂) 溶于适量去离子水, 室温下浸渍 60~80 目的 γ-Al₂O₃ (贵州铝厂) 颗粒, 浸渍 12 h 后 110 °C 烘干, 一定温度下焙烧 4 h, 得到颗粒状的 CoSr/Al₂O₃ 催化剂, 以 wSr-Co/Al-t 表示, 其中, w 代表 Sr 的质量分数, Al 代表 γ-Al₂O₃, t 代表焙烧温度, 单位为 °C。各催化剂中 Co 的质量分数均为 20%。

1.2 催化剂的性能测试

催化剂活性测试在天津先权公司生产的 WSFM-3060 型催化剂评价装置上进行, 采用内径为 6 mm 的石英微型反应器, 催化剂装填量为 0.1 g。反应前在 20 mL/min 的 H₂ 气氛下以 15 °C/min 的升温速率程序升温至 700 °C, 还原 1 h。然后用 20 mL/min 的氮气吹扫 20 min 来去除催化剂表面物理吸附的残余氢气, 同时将温度升高至 750 °C, 切换反应气体, CH₄ 和 O₂ 的体积流量比为 2:1, 总空速为 18 000 mL·h⁻¹·g⁻¹。反应尾气由变色硅胶除水后, 经六通阀用 GC-2060 型气相色谱(滕州鲁南分析仪器有限公司) 在线检测, 色谱柱为 TDX-01 填充柱, 热导检测, 高纯氮气作为载气。反应 10 min 取样, 然后每隔 30 min 取样, 总反应时间为 190 min。CH₄ 的转化率以及 H₂ 和 CO 的选择性计算方法见文献^[2]。

1.3 催化剂的表征

BET 比表面积测试在美国 Quantachrome Instruments 公司生产的 NOVA 4000 型比表面积分析仪上进行。测试前, 催化剂首先在 300 °C 的真空下脱气处理 1 h, 然后以 N₂ 为吸附质在 77 K 下恒温吸附。比表面积通过 BET 方程求得。

催化剂的 X 射线粉末衍射(XRD) 表征在德国 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(CuKα λ=0.154 nm) 上进行。管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 5 °/min, 10°~80°扫描。

程序升温还原(H₂-TPR) 在天津先权公司生产的 TP-5080 型多用吸附仪上进行。采用内径 4 mm 的石英玻璃管, 热导检测, 催化剂用量 50 mg。表征前在 300 °C 的氮气下吹扫 30 min, 去除催化剂表面的物理吸附杂质。然后冷却至室温, 以 H₂-N₂ 混合气(H₂ 体积分数为 10%) 作为还原气, 流量为 30 mL/min, 待基线平稳后以 10 °C/min 的速率从室温升至 800 °C。

采用 Diamond TG/DTA 6000 型热重分析仪(美国 PE) 对反应后催化剂的积炭量进行分析。称取 6 mg 左右的催化剂, 测试气氛为空气, 升温速率为 10 °C/min, 从室温升至 800 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积

利用氮气物理吸附结合 BET 方程计算出催化剂的比表面积。表 1 给出了载体和反应前后催化剂的比表面积。由表 1 可知, 载体 γ-Al₂O₃ 的比表面

积为 $225 \text{ m}^2/\text{g}$, 负载质量分数为 20% Co 后, Co/Al-700 的比表面积下降为 $181 \text{ m}^2/\text{g}$ 。添加助剂 Sr 后, 催化剂的比表面积进一步下降, 且随 Sr 的负载量增加, 下降幅度明显。12Sr-Co/Al-700 的比表面积只有 $65 \text{ m}^2/\text{g}$, 表明助剂 Sr 的添加并不能增大催化剂的比表面积, 因为 Sr 可以占据 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的部分孔结构, 导致其比表面积的下。焙烧温度对催化剂的比表面积影响较大, 当温度升高到 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 2Sr-Co/Al-800 的比表面积仅为 $62 \text{ m}^2/\text{g}$, 这可能是在高温焙烧的温度下, 催化剂颗粒发生了烧结、团聚和孔结构坍塌。与反应前相比, 反应后的催化剂的比表面积均下降, 这主要是由于反应后形成了积炭或催化剂物相发生改变及催化剂发生烧结所致。

表 1 不同催化剂的比表面积

Table 1 Surface area of the different catalysts

Catalyst	Surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^a$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	225
Co/Al-700	181
2Sr-Co/Al-700	141
12Sr-Co/Al-700	65
2Sr-Co/Al-500	84
2Sr-Co/Al-800	62
Co/Al-700 (ar) ^b	127
2Sr-Co/Al-700 (ar) ^b	77
2Sr-Co/Al-800 (ar) ^b	53

^a calculated from the linear portion of the BET plot;

^b catalysts after reaction

2.2 XRD 表征

采用 XRD 对催化剂的物相结构进行分析, 图 1 为反应前后典型催化剂的 XRD 谱图。从图 1 可见, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体在衍射角 2θ 为 37.6° 、 45.9° 和 67.1° 附近出现强衍射峰, 分别对应 (311)、(400) 和 (440) 晶面, 这是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的典型 XRD 谱图 (JCPDS 10-0425)。图 1 中曲线 b~f 为新鲜催化剂的 XRD 谱图, 而曲线 g~i 则为反应 190 min 后的催化剂 XRD 谱图。由图 1 可知, 这些催化剂在衍射角 2θ 为 31.2° 、 36.6° 、 45.0° 、 55.6° 、 59.3° 和 65.2° 附近均出现衍射峰, 其中, (311) 晶面对应的峰最强, 这些峰可归属为 Co_3O_4 或 CoAl_2O_4 的衍射峰^[7]。此外, 500 和 700 $^\circ\text{C}$ 焙烧的新鲜催化剂在 2θ 为 19.1° 附近还出现了类似 Co_3O_4 的衍射峰, 而 800 $^\circ\text{C}$ 焙烧的和反应后的催化剂却未检测到, 并且低温焙烧的 2Sr-Co/Al-500 的衍射峰更强, 这说明经过高温焙烧和长时间反应的催化剂的结构有所改变。在 12Sr-

Co/Al-700 上出现了 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 的衍射峰, 说明 Sr 与 Al_2O_3 发生反应, 生成了 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 。但其他催化剂均未检测到含 Sr 的物相结构, 这可能是由于 Sr 含量过低时, 超出了 XRD 的检测限。另外, 由 (220)、(311) 和 (511) 晶面的衍射峰可知, 12Sr-Co/Al-700 和 2Sr-Co/Al-500 的衍射峰强度较低, 2Sr-Co/Al-800, Co/Al-700 (ar) 和 2Sr-Co/Al-800 (ar) 的强度较高, 峰更尖锐, 而 2Sr-Co/Al-700 (ar) 的衍射峰宽而矮, 说明高温可能导致 Co_3O_4 或 CoAl_2O_4 的晶粒长大^[20], 助剂 Sr 含量的增加可提高活性组分 Co 的分散度。Sr 物种以 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 的形式出现, 则可能有利于削弱 Co 和载体 Al_2O_3 的相互作用强度, 减少尖晶石组分 CoAl_2O_4 的形成。然而, 2Sr-Co/Al-700 (ar) 还出现了微弱的金属钴的衍射峰和保留了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (440) 晶面的衍射峰, 而单质 Co 是 POM 催化反应的活性物种^[21], 表明该催化剂结构稳定。

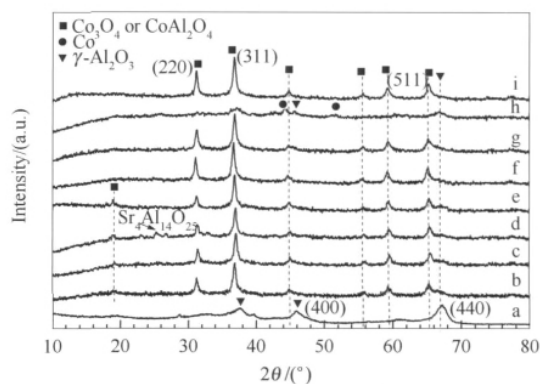


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the catalysts

- a: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b: Co/Al-700; c: 2Sr-Co/Al-700;
d: 12Sr-Co/Al-700; e: 2Sr-Co/Al-500; f: 2Sr-Co/Al-800;
g: Co/Al-700 (ar); h: 2Sr-Co/Al-700 (ar);
i: 2Sr-Co/Al-800 (ar); ar: after reaction

2.3 H_2 -TPR 表征

图 2 为新鲜催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图 2 可知, 对于焙烧温度为 700 $^\circ\text{C}$ 的催化剂, 在 450~650 $^\circ\text{C}$ 和 700~800 $^\circ\text{C}$ 各有一个还原峰, 前者可归属为 Co_3O_4 的还原峰, 而高温还原峰可归属为与 Al_2O_3 发生较强相互作用较难还原的钴的氧化物物种的还原^[22-23]。1Sr-Co/Al-700 和 2Sr-Co/Al-700 的低温还原峰较 Co/Al-700 的要大, 而 4Sr-Co/Al-700、8Sr-Co/Al-700 和 12Sr-Co/Al-700 的低温还原峰却小于 Co/Al-700 的, 说明少量 Sr 的添加能提高 Co_3O_4 的还原性能, 而加入过多后反而不利。此外,

随着 Sr 含量的增加, 催化剂的还原峰温略有降低, Co/Al-700 的峰温为 496 °C, 而 12Sr-Co/Al-700 为 482 °C。这可能是由于 Sr 提高了活性组分 Co 在催化剂表面的分散度, 因为小晶粒的 Co₃O₄ 更容易还原。催化剂 Co/Al-700 和 1Sr-Co/Al-700 有较强的高温还原峰, 然而, 当 Sr 的质量分数高于 2% 时的催化剂几乎未检测到高温还原峰。结合 XRD 和 H₂-TPR 表征可以看出, Sr 的加入改变了 Co 与 Al₂O₃ 之间的相互作用和 Co 的分散性能。焙烧温度对新鲜催化剂的影响较复杂。由图 2 还可以看出, 与 2Sr-Co/Al-700 相比, 2Sr-Co/Al-500 在 H₂-TPR 谱图上表现为一个大的还原双峰。这可能是由于焙烧温度过低, Co 与 Al₂O₃ 之间的相互作用减弱, 其中, 低温还原峰对应的是小颗粒的 Co₃O₄ 的还原, 而高温峰对应的是大颗粒的 Co₃O₄ 的还原^[24]。焙烧温度从 500 °C 升高到 800 °C, 催化剂的还原峰温略有升高。而 2Sr-Co/Al-800 在接近 500 °C 附近仅出现了一个很小的还原峰, 其高温还原峰出现在 800 °C 之上(超出仪器的检测范围)。文献^[25]也报道了尖晶石的还原温度高于 900 °C, 结合 XRD 表征表明, 高温下该催化剂的结构遭破坏, 形成了难还原的 CoAl₂O₄。

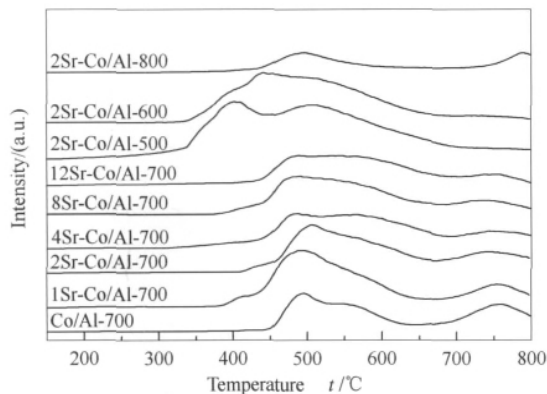


图 2 新鲜催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 2 H₂-TPR profiles of the fresh catalysts

虽然新鲜催化剂 Co/Al-700 和 2Sr-Co/Al-700 有相当的还原性能, 但在催化性能测试过程中 Co/Al-700 很快失活。下面对这两个典型催化剂在反应 190 min 后, 再在氧气气氛中于 500 °C 氧化 0.5 h, 再进行 H₂-TPR 分析。因为这两个催化剂的焙烧温度都高于 700 °C, 所以在 500 °C 下氧化的催化剂不会再出现大颗粒的 CoAl₂O₄ 尖晶石物种^[26]。图 3 为反应后的催化剂经再氧化后的 H₂-TPR 谱图。与图 2 相比, 反应后的催化剂 2Sr-Co/Al-700 (ar) 仍具有

较大的耗氢峰, 为 250 ~ 650 °C, 分别对应多种钴物种的还原。而 Co/Al-700 (ar) 的 H₂-TPR 谱图有较大的变化, 在 310 ~ 380 °C 和 430 ~ 620 °C 仅出现了两个小峰。这说明 Co/Al-700 在反应后可能已有相当一部分 Co₃O₄ 转变为 CoAl₂O₄, 而 2Sr-Co/Al-700 在反应后仍保持稳定。从催化剂反应前后颜色变化也可以看出, Co/Al-700 为黑色, Co/Al-700 (ar) 却为浅蓝色, 而 2Sr-Co/Al-700 和 2Sr-Co/Al-700 (ar) 均为黑色。应该是 Co/Al-700 在预还原或反应过程中物相发生了变化。其原因可能是 Co₃O₄ 在高温或 H₂ 作用下分解形成 CoO, 而部分 Co²⁺ 可能扩散至 Al₂O₃ 晶格在催化剂表面形成难还原的 CoAl₂O₄ 尖晶石^[15]。文献^[22]进一步佐证了这种浅蓝色物质就是 CoAl₂O₄。结合图 2 可知, 2Sr-Co/Al-800 反应前后 H₂-TPR 谱图相似, 虽然添加了助剂 Sr, 但可能在高温焙烧时已有一部分 Co₃O₄ 转变为 CoAl₂O₄。

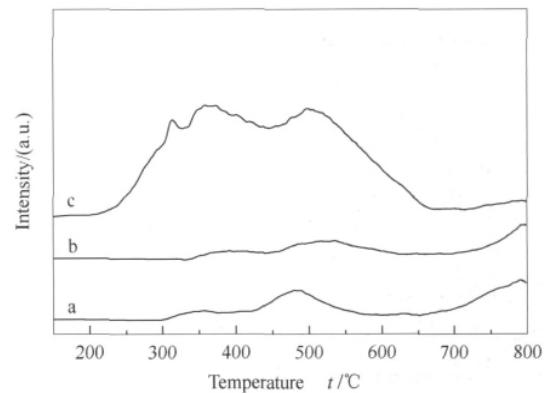


图 3 反应后催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 3 H₂-TPR profiles of the reoxidized catalysts

a: reoxidized Co/Al-700 (ar);

b: reoxidized 2Sr-Co/Al-800 (ar);

c: reoxidized 2Sr-Co/Al-700 (ar); ar: after reaction

2.4 积炭分析

图 4 是反应后的催化剂 Co/Al-700 (ar) 和 2Sr-Co/Al-700 (ar) 的 TG 曲线。由图 4 可知, 这两个催化剂在小于 200 °C 出现失重, 这是由于其表面的物理吸附水的失去而产生。Co/Al-700 (ar) 在 500 ~ 800 °C, 2Sr-Co/Al-700 (ar) 在 450 ~ 800 °C 的失重台阶可归属为催化剂表面的积炭被空气中的氧气燃烧所形成的, 而后者在 TG 曲线上表现出更明显的失重, 说明积炭比前者严重。此外, 2Sr-Co/Al-700 (ar) 的 TG 曲线在 250 °C 附近还有一个失重台阶, 这可能是催化剂表面有不同形态的积炭物种所引起。多数结果表明, POM 的积炭由两种方式产生, 低于 600 °C 时以 CO 歧化产生为主, 而甲烷裂解形

成的积炭主要发生在 700 °C 以上^[27]。Chen 等^[28]认为, 甲烷裂解产生的碳物种类型有三种, 即 C^α(碳化物状, 低于 50 °C 就能被氢化)、C^β(无定形状, 氢化温度在 100 ~ 300 °C) 和 C^γ(石墨状, 氢化温度大于 400 °C)。因此, 本实验反应后的催化剂可能就存在多种碳物种。从积炭量分析, Co/Al-700 (ar) 的积炭的质量分数约为 1.9%, 而 2Sr-Co/Al-700 (ar) 约为 5.7%, 这可能是由于活性好的催化剂上进行了更多的甲烷转化反应, 因而产生的积炭较多。

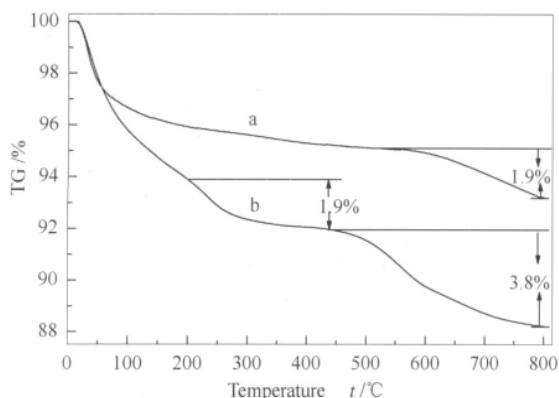


图4 反应后催化剂的热重曲线

Figure 4 TG profiles of the reacted catalysts

a: Co/Al-700 (ar); b: 2Sr-Co/Al-700 (ar)

ar: after reaction

2.5 催化剂的性能测试

图5为助剂Sr对POM反应催化剂性能的影响。由图5可知, 未添加Sr的Co/Al-700催化剂对甲烷的转化率和CO与H₂的选择性始终保持较低水平, 其中, 甲烷的转化率为25%左右, 在750 °C的反应温度下基本发生了甲烷的燃烧反应^[21], 对POM反应无催化活性。当添加少量助剂后, 0.5Sr-Co/Al-700和1Sr-Co/Al-700在反应刚开始时保持较高的催化活性, 但在反应70 min后催化剂迅速失活, 降到与Co/Al-700同样低的催化活性。继续增加Sr的负载量, 当达到质量分数为2%以上时, 催化剂在连续反应190 min内具有较高和较稳定的催化性能。然而, 当助剂负载量过高时, 12Sr-Co/Al-700催化活性反而略有下降, 这可能与12Sr-Co/Al-700的比表面积较小有关。所有催化剂中, 2Sr-Co/Al-700表现出最高的催化活性, 甲烷的转化率始终稳定在82%左右, CO和H₂的选择性则分别保持在88%和89%。所得合成气中n(H₂):n(CO)≈2, 适合作为费托合成和甲醇生产的原料。另外, 虽然前面的积炭分析表明该催化剂具有更多的积炭生成, 但该催化剂仍具有较高的活性和稳定性。

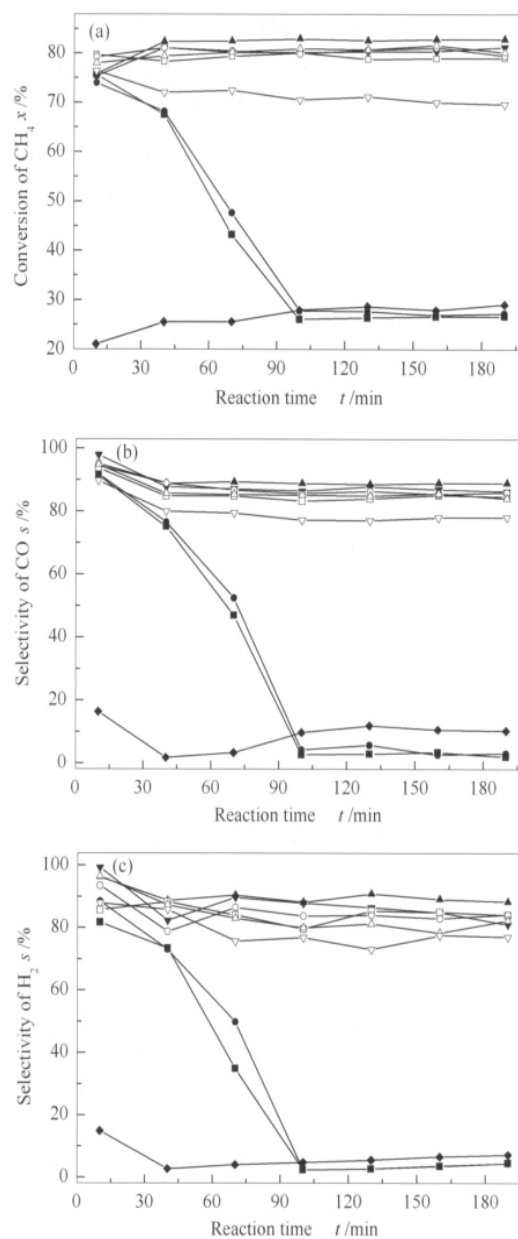


图5 助剂Sr对POM反应的催化性能

Figure 5 Catalytic performance of strontium for POM reaction
reaction temperature: 750 °C; GHSV: 18 000 mL·h⁻¹·g⁻¹

(a): conversion of CH₄; (b): selectivity of CO;

(c): selectivity of H₂

◆: Co/Al-700; ■: 0.5Sr-Co/Al-700;
●: 1Sr-Co/Al-700; ▲: 2Sr-Co/Al-700;
▼: 4Sr-Co/Al-700; □: 6Sr-Co/Al-700;
○: 8Sr-Co/Al-700; △: 10Sr-Co/Al-700;
▽: 12Sr-Co/Al-700

焙烧温度对催化剂有较大影响, 对负载Sr质量分数为2%的催化剂进行考察, 见图6。低于800 °C的三个催化剂几乎有相当的催化活性, 其中, 2Sr-Co/Al-700的甲烷转化率略高。而800 °C焙烧的催化剂几乎无催化活性, 这可以从XRD和H₂-TPR的

表征结果得到解释。一方面, 添加了助剂 Sr, 在一定程度上能抑制 CoAl₂O₄ 尖晶石的生成, 但高温焙烧时有限量的 Sr 和 Al₂O₃ 作用形成了 Sr₄Al₁₄O₂₅ 之类的物质; 另一方面, 高温焙烧时 Co₃O₄ 等易与载体发生作用生成 CoAl₂O₄, 从而在催化反应预还原过程中产生单质 Co 的量较少, 催化活性较低。

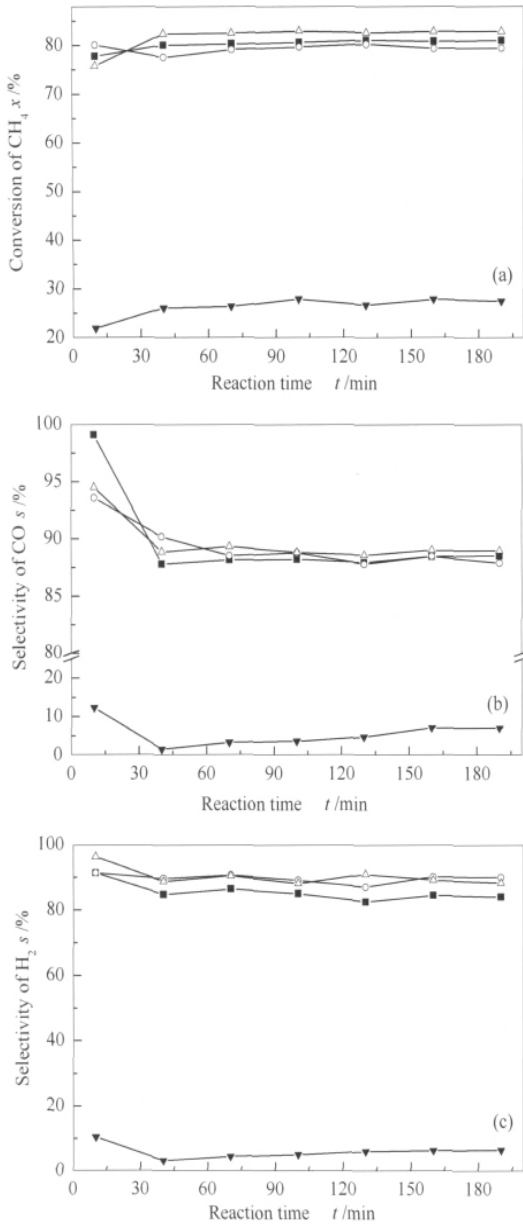


图 6 焙烧温度对 2Sr-Co/Al-t

Figure 6 Effect of the calcined temperature for the 2Sr-Co/Al-t (t = 500、600、700、800 °C) catalysts
 (a): conversion of CH₄; (b): selectivity of CO;
 (c): selectivity of H₂

reaction temperature: 750 °C; GHSV: 18 000 mL·h⁻¹·g⁻¹

■: 2Sr-Co/Al-500; ○: 2Sr-Co/Al-600;
 △: 2Sr-Co/Al-700; ▼: 2Sr-Co/Al-800

反应空速(GHSV)会影响反应物分子在催化剂表面的停留时间, 从而可影响反应物的转化率和产物的选择性^[29]。图 7 是空速对 POM 反应的影响, 截取了反应 70 min 后的数据来比较。

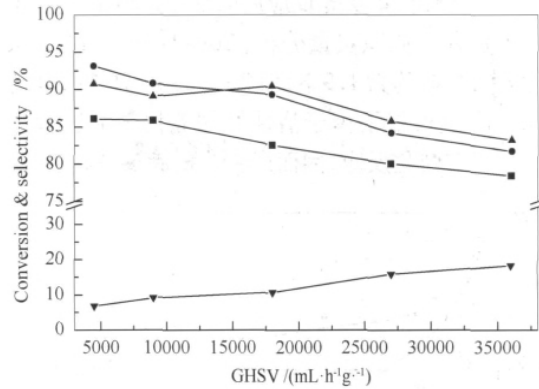


图 7 空速对 POM 反应的影响

Figure 7 Influence of GHSV for POM reaction
 reaction temperature: 750 °C; reaction time: 70 min;
 catalyst: 2Sr-Co/Al-700

■: CH₄ conversion; ●: CO selectivity;
 ▲: H₂ selectivity; ▼: CO₂ selectivity

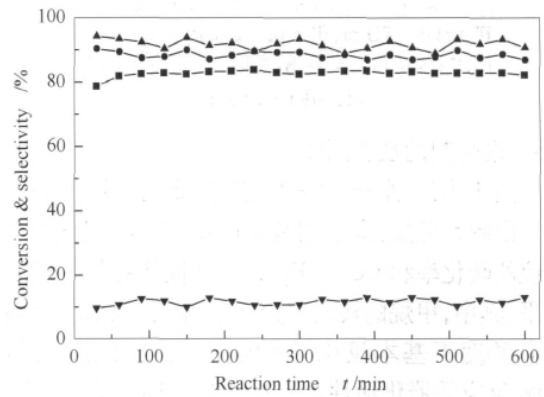


图 8 2Sr-Co/Al-700 的稳定性测试

Figure 8 Stability test of 2Sr-Co/Al-700
 reaction temperature: 750 °C; GHSV: 18 000 mL·h⁻¹·g⁻¹

■: CH₄ conversion; ●: CO selectivity;
 ▲: H₂ selectivity; ▼: CO₂ selectivity

由图 7 可知, 增加 GHSV 导致甲烷的转化率与 CO 和 H₂ 的选择性呈现下降趋势, CO₂ 的选择性则得到提高。目前, 对 POM 的反应机理尚有分歧, 但大致可分为直接氧化和间接氧化^[30]。这两类机理的区别在于 CO 是否为反应的初级物种, 直接氧化机理认为 CO 是一步反应产生的; 而间接氧化机理则认为 CO 是由甲烷燃烧产生的 CO₂ 经重整反应得到的, 由两步反应产生, CO₂ 是反应的中间产物。因此, 在一定范围内增加 GHSV, 对由两步反应构成的

POM 催化反应影响较大,可能导致甲烷燃烧反应产生的 CO_2 和 H_2O 来不及和剩余的甲烷发生重整反应而成为产物的一部分,从而导致甲烷转化率、CO 和 H_2 选择性均下降,而 CO_2 的选择性增加。根据这种现象,本实验的反应可能符合间接反应机理。

对典型催化剂 2Sr-Co/Al-700 进行了 600 min 的稳定性测试,见图 8。由图 8 可知,这个催化剂在 750 °C 下连续反应 600 min,催化活性并无明显下降。因为根据前面的 XRD 表征结果,Sr 能够削弱 Co 与 Al_2O_3 之间的相互作用,减少非活性相 CoAl_2O_4 的生成,而上述 190 min 反应后的 TG 分析表明该催化剂表面的积炭速率不高。因此 2Sr-Co/Al-700 具有较好的催化活性和稳定性。

3 结 论

采用共浸渍法制备了含有碱土助剂 Sr 的 Co/ Al_2O_3 催化剂。研究了不同 Sr 含量的添加和不同焙烧温度对催化剂催化甲烷部分氧化制合成气的影响,同时还考察了该催化体系下改变反应物空速对甲烷转化率和产物选择性的影响。结果表明,助剂 Sr 的加入可有效抑制 Co 和 Al_2O_3 反应生成 CoAl_2O_4 尖晶石,从而提高了 Co 的可还原性和催化剂在反应过程中的稳定性;700 °C 焙烧和添加质量分数为 2% 的 Sr 使催化剂具有良好的活性和稳定性,但当焙烧温度升高至 800 °C 时还是不可避免尖晶石的形成,Sr 起的作用是有限的。

参考文献

- [1] 陈玉民,赵永椿,张军营,郑楚光. 甲烷自热重整制氢的热力学和动力学分析[J]. 燃料化学学报,2011,39(8): 633-640.
(CHEN Yu-ming, ZHAO Yong-chun, ZHANG Jun-ying, ZHENG Chu-guang. Thermodynamic and kinetic analyses for hydrogen production via methane autothermal reforming[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(8): 633-640.)
- [2] 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]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(4): 418-423.)
- [3] 余长林,周晓春. 甲烷催化部分氧化制合成气研究新进展[J]. 天然气化工,2011,36(5): 67-72.
(YU Chang-lin, ZHOU Xiao-chun. Research progress in preparation of syngas by catalytic partial oxidation of methane [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2011 36(5): 67-72.)
- [4] 刘淑红,李文钊,徐恒泳,陈燕馨,王玉忠. 助剂 CuO 和 La₂O₃ 对 NiO/ α -Al₂O₃ 甲烷催化部分氧化制合成气引发过程的影响[J]. 燃料化学学报,2009,37(2): 227-233.
(LIU Shu-hong, LI Wen-zhao, XU Heng-yong, CHEN Yan-xin, WANG Yu-zhong. Effects of CuO and La₂O₃ promoters on the ignition process of NiO/ α -Al₂O₃ catalyst for catalytic partial oxidation of methane to syngas [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(2): 227-233.)
- [5] 宫立倩,陈吉祥,李正,张继炎,刘季. 还原方式及还原温度对甲烷部分氧化镍催化剂结构和反应性能的影响[J]. 燃料化学学报,2008,36(2): 192-196.
(GONG Li-qian, CHEN Ji-xiang, LI Zheng, ZHANG Ji-yan, LIU Ji. Effect of reduction method and temperature on structure and performance of nickel-based catalysts for partial oxidation of methane [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(2): 192-196.)
- [6] DANTAS S C, ESCRITORI J C, SOARES R R, HORI C E. Effect of different promoters on Ni/CeZrO₂ catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane [J]. Chem Eng J, 2010, 156(2): 380-387.
- [7] YU C L, WENG W Z, SHU Q, MENG X J, ZHANG B, CHEN X R, ZHOU X C. Additive effects of alkaline-earth metals and nickel on the performance of Co/ γ -Al₂O₃ in methane catalytic partial oxidation [J]. J Nat Gas Chem, 2011, 20(2): 135-139.
- [8] MICHAEL B C, DONAZZI A, SCHMIDT L D. Effects of H₂O and CO₂ addition in catalytic partial oxidation of methane on Rh [J]. J Catal, 2009, 265(1): 117-129.
- [9] SILVA F D A, RUIZ J A C, de SOUZA K R, BUENO J M C, MATTOS L V, NORONHA F B, HORI C E. Partial oxidation of methane on Pt catalysts: Effect of the presence of ceria-zirconia mixed oxide and of metal content [J]. Appl Catal, A, 2009, 364(1/2): 122-129.
- [10] 吴延华,李少斌,严前古. Ni 与 Al₂O₃ 相互作用对甲烷部分氧化制合成气 Ni/Al₂O₃ 催化剂上积炭性能的影响[J]. 催化学报,2001,22(5): 501-504.
(WU Ting-hua, LI Shao-bin, YAN Qian-gu. Effect of interaction between nickel and alumina on coke deposition on Ni/Al₂O₃ catalyst for partial oxidation of methane to syngas [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2001, 22(5): 501-504.)
- [11] 黄传敬,郑小明,费金华. 甲烷二氧化碳重整制合成气镍-钴双金属催化剂[J]. 应用化学,2001,18(9): 741-745.
(HUANG Chuan-jing, ZHENG Xiao-ming, FEI Jin-hua. Reforming of methane with carbon dioxide to syngas over Ni-Co bimetallic catalysts [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2001, 18(9): 741-745.)
- [12] YIN X, HONG L, GONG Z. A decrease in NiO-MgO phase through its solid solution equilibrium with tetragonal (La_{1-x}Sr_x)₂Ni_{1-y}Mg_yO_{4- δ} : Effect on catalytic partial oxidation of methane [J]. J Nanomater, 2012, 2012: 1-10.
- [13] KOZHEVNIKOV V L, LEONIDOV I A, PATRAKEEV M V, MARKOV A A, BLINOVSKOV Y N. Evaluation of La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3- δ} membrane reactors for partial oxidation of methane [J]. J Solid State Electrochem, 2008, 13(3): 391-395.
- [14] DONG X, ZHANG H, LIN W. Preparation and characterization of a perovskite-type mixed conducting SrFe_{0.6}Cu_{0.3}Ti_{0.1}O_{3- δ} membrane for partial oxidation of methane to syngas [J]. Chin J Chem Eng, 2008, 16(3): 411-415.

- [15] WANG C B, TANG C W, TSAI H C, CHIEN S H. Characterization and catalytic oxidation of carbon monoxide over supported cobalt catalysts[J]. *Catal Lett*, 2006, **107**(3/4): 223-230.
- [16] 王越, 叶季蕾, 段华超, 刘源. 钡改性的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲烷部分氧化的研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(6): 750-754. (WANG Yue, YE Ji-lei, DUAN Hua-chao, LIU Yuan. Study on partial oxidation of methane over Ba modified Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(6): 751-754.)
- [17] LUCREDIO A F, JERKIEWICZ G, ASSAF E M. Cobalt catalysts promoted with cerium and lanthanum applied to partial oxidation of methane reactions[J]. *Appl Catal, B*, 2008, **84**(1/2): 106-111.
- [18] 马迪, 梅大江, 李璇, 龚茂初, 陈耀强. 稀土等碱性助剂对甲烷部分氧化制合成气整体式 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2006, **24**(3): 293-297. (MA Di, MEI Da-jiang, LI Xuan, GONG Mao-chu, CHEN Yao-qiang. Partial oxidation of methane to syngas over monolithic Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst—effects of rare earth and other basic promoters[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2006, **24**(3): 293-297.)
- [19] RYU J-H, LEE K-Y, KIM H-J, YANG J-H, JUNG H. Promotion of palladium-based catalysts on metal monolith for partial oxidation of methane to syngas[J]. *Appl Catal, B*, 2008, **80**(3/4): 306-312.
- [20] 宫立倩, 陈吉祥, 邱业君, 张继炎. 焙烧温度对甲烷催化部分氧化 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(2): 224-228. (GONG Li-qian, CHEN Ji-xiang, QIU Ye-jun, ZHANG Ji-yan. Effects of calcinations temperature on structure and catalytic performance of Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(2): 224-228.)
- [21] LDENG R, BJRGUM E, ENGER B C, EILERTSEN J L, HOLMEN A, KROGH B, RNNEKLEIV M, RYTTER E. Catalytic partial oxidation of CH₄ to H₂ over cobalt catalysts at moderate temperatures[J]. *Appl Catal, A*, 2007, **333**(1): 11-23.
- [22] GAO X X, HUANG C J, ZHANG N W, LI J H, WENG W Z, WAN H L. Partial oxidation of methane to synthesis gas over Co/Ca/Al₂O₃ catalysts[J]. *Catal Today*, 2008, **131**(1/4): 211-218.
- [23] BAO A, LI J, ZHANG Y. Effect of barium on reducibility and activity for cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**(6): 622-627.
- [24] 莫流业, 蒋晓原, 康雪, 陈娟娟, 毛建新, 郑小明. 钴基催化剂上甲烷部分氧化与甲烷二氧化碳重整耦合反应[J]. *石油化工*, 2003, **32**(9): 737-742. (MO Liu-ye, JIANG Xiao-yuan, KANG Xue, CHEN Juan-juan, MAO Jian-xin, ZHENG Xiao-ming. Study of partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Co based catalysts[J]. *Petrochemical Technology*, 2003, **32**(9): 737-742.)
- [25] HOU Z, YASHIMA T. Supported Co catalysts for methane reforming with CO₂[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2004, **81**(1): 153-159.
- [26] ENGER B C, LDENG R, HOLMEN A. Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures[J]. *J Catal*, 2009, **262**(2): 188-198.
- [27] 王磊, 曾少华, 张丽娟, 陈耀强, 龚茂初. La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{1-x}Ni_xO_{3+ δ} 材料的制备及其催化甲烷部分氧化性能[J]. *催化学报*, 2009, **30**(3): 247-253. (WANG Lei, ZENG Shao-hua, ZHANG Li-juan, CHEN Yao-qiang, GONG Mao-chu. Preparation of La_{0.75}Sr_{0.25}Mn_{1-x}Ni_xO_{3+ δ} materials and their catalytic performance for methane partial oxidation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, **30**(3): 247-253.)
- [28] 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 catalysts[J]. *Appl Catal, A*, 2005, **292**: 295-304.
- [29] 杨继海, 王一平, 郭翠梨, 李韡. NiO/La₂O₃ 催化剂上甲烷催化部分氧化制合成气的研究[J]. *分子催化*, 2006, **20**(6): 530-534. (YANG Ji-hai, WANG Yi-ping, GUO Cui-li, LI Wei. Partial oxidation of methane to syngas over unreduced NiO/La₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2006, **20**(6): 530-534.)
- [30] LDENG R, BJRGUM E, ENGER B C, EILERTSEN J L, HOLMEN A, KROGH B, BEI A, RNNEKLEIV M, RYTTER E. A fixed-bed reactor study of catalytic partial oxidation over Rh/Al₂O₃: An indication of a direct pathway to CO[J]. *Top Catal*, 2011, **54**(13/15): 873-880.