

# CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整制合成气 Ni 基催化剂的失活研究\*

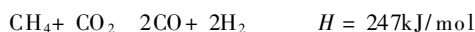
陈萍 张鸿斌\* 林国栋 严程 蔡启瑞  
(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

**摘要:** CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整制合成气反应(MCR)中导致 Ni 基催化剂失活的主要原因可能有二:一是助剂组份碳化生成稳定碳酸盐物种毒化了反应活性位;二是笼状(包括石墨态和无定型态)炭的沉积覆盖了催化剂表面。MCR 反应中炭的沉积主要有两种形式:一是以须状形式进行堆集,二是以笼状形式覆盖于催化剂表面,前者对于催化剂活性的保持似无明显影响,后者则是导致催化剂失活的主要原因之一。

**关键词:** 甲烷 CO<sub>2</sub> 合成气 Ni 基催化剂 积炭

## 1 前言

CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 均属产生温室效应的主要气体。通过相应的重整反应将其转化为合成气(CO+H<sub>2</sub>)是近年来国内外催化科技界关注的研究课题<sup>[1-3]</sup>之一。CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整制合成气:



是一强吸热过程,在 1050K 和 Ni 或贵金属催化剂的作用下,其合成气产率可达 90% 左右。然而在进行上述反应时,催化剂,尤其是 Ni 催化剂,常遇到失活问题,解决催化剂的失活已成为目前研究的热点。一般认为,导致催化剂活性下降的原因主要是炭在催化剂上的沉积。选择适当的反应条件,如提高操作温度或 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 比<sup>[3]</sup>等,一定程度上可抑制积炭的生成。

本文分别考察了 4 种 Ni 基催化剂对 MCR 反应的催化行为以及不同形态的沉积炭对催化剂活性的影响。结果发现,能形成均一固溶体或二元复合氧化物相的 Ni 基催化剂(如 Ni-Mg、Ni-La 等)比不能形成均一固溶体或二元复合氧化物相的 Ni 基催化剂(如 Ni-

Ca、Ni-Sr 等)能在较长时间内保持其活性;助剂组分相应碳酸盐的热稳定性越高,催化剂失活越快;并非所有形式的沉积炭均会对催化剂产生毒化作用;具有须状结构的沉积炭对催化剂活性的保持似无影响,而笼状形式的沉积炭则易覆盖催化剂活性表面,从而导致催化剂活性下降至失活。

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂制备

硝酸镍与另一助剂的硝酸盐按一定摩尔比(Ni/Mg=1/1)充分混合,加入一定量的柠檬酸和水制成水溶液,减压加热除水、烘干,移至马弗炉中于 1023K 下灼烧 5h,则得催化剂前驱态试样。

### 2.2 活性评价

催化剂活性评价在固定床气体连续流动反应器与色谱联用装置上进行。反应器由内径为 4.0mm 的石英管制成,每次试验催化剂用

\* 国家自然科学基金资助项目; \*\* 通讯联系人

量为 20mg。将前驱态催化剂试样装入反应管,在 H<sub>2</sub> 气流下程序升温至所设定的反应温度,稳定 10min 后导入反应原料气。反应条件为: 0.1MPa, 1053K, GHSV =  $4 \times 10^4$  ml/h · gcat, 原料气组成 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1/1.1 (V/V)。

### 2.3 谱图测试

XRD 测试在 Rigaku D/Max X-Ray 衍射仪上进行,扫描范围为  $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ ;扫描速度为  $6^\circ/\text{min}$ , SEM 观测在日立 S-520 扫描电子显微镜上进行,样品粘附在样品板上,镀金后进行测试;TEM 观测在日本产 JEM-100 CX 型透射电子显微镜上进行,样品粘附于小铜碗上,放大倍率示于图 4、图 5 中。

## 3 结果与讨论

图 1 示出 Ni-Mg、Ni-La、Ni-Ca 及 Ni-Sr 4 种 Ni 基催化剂对 MCR 反应催化活性随时间变化的考察结果。

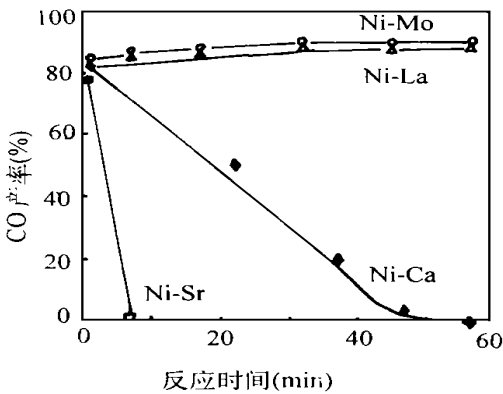


图 1 Ni 基催化剂上 MCR 反应活性随时间的变化

由图 1 可见,催化剂的操作稳定性高低顺序为: Ni-Mg > Ni-La >> Ni-Ca > Ni-Sr, 后两种催化剂分别在反应 50min 和 7min 后即完全失活。从图 1 还可以看到,经 H<sub>2</sub> 预还原后这 4 种催化剂初始活性十分接近,表明 Ni-Ca 和 Ni-Sr 两种催化剂活性下降的原因很可能是在反应进行过程中,催化剂活性表面结构发生了变化。XRD 测试结果揭示出,失活后的 Ni-Ca (图 2c) 和 Ni-Sr 两种催化剂除含有 Ni<sup>0</sup> 相外,均有可观量的 CaCO<sub>3</sub> 或 SrCO<sub>3</sub> 生成,表明在 MCR 反应条件下,作为助剂或载体的 CaO

和 SrO 均能与反应气中的 CO<sub>2</sub> 发生作用,生成碳酸盐,相应碳酸盐的热稳定性越高,催化剂活性下降越快,失活越严重。

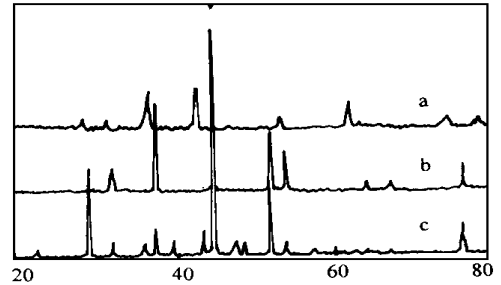


图 2 Ni-Ca 催化剂的 XRD 图

a- 前驱态(即氧化态);b- 以 CH<sub>4</sub> 作表面积炭预处理接着进行 MCR 反应后;c- 工作态

作者曾在文献[4]指出,催化剂的碳酸化可能产生两种负效应:其一是它可能改变了表面 Ni 活性位的化学环境,其二是大量碳酸盐物种在表面上富集导致催化剂活性位被覆盖,二者均可毒化催化剂活性位,导致活性下降。与 Ni-Ca 和 Ni-Sr 两种催化剂的行为有所不同,对 MCR 操作 60min 后的 Ni-Mg 和 Ni-La 催化剂试样进行 XRD 测试,并未检测到相应碳酸盐的衍射峰。由此可以推断,在本文所述的 MCR 反应条件下, Ni-Mg 和 Ni-La 两种催化剂碳酸化的程度比起 Ni-Ca 和 Ni-Sr 催化剂要低得多,其表面碳酸盐相的稳态含量在 XRD 的检测极限以下。从另一考察角度看,前驱态(即氧化态)的 Ni-Mg 和 Ni-La 催化剂的 XRD 测试结果(图 3)表明,对于 Ni-Mg 催化剂,由于晶态 NiO 和 MgO 属于相同的晶格类型并具有相近的晶格参数,而且 Ni<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 具有相同的价态,实际上 Ni<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 可以彼此相互取代,形成均相的二元固溶体 Ni<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>O, 而 Ni-La (Ni/La = 1/1, mol/mol) 催化剂实际上则形成 ABO<sub>3</sub> 型的复合氧化物 LaNiO<sub>3</sub>, 也就是说, MgO 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别能与 NiO 形成均相的固溶体或二元复合氧化物。与此相反,在 Ni-Ca 和 Ni-Sr 催化剂中, NiO 与 CaO (参见图 2a) 或 NiO 与 SrO 均不能形成均一的复合氧化物相,而是分别以分立的单组分氧化物相存在,加之它们的相应碳酸盐(CaCO<sub>3</sub>

和  $\text{SrCO}_3$ ) 的热稳定性高, 因此在 MCR 反应条件下, Ni-Ca 和 Ni-Sr 两种催化剂表面很容易形成稳定的碳酸盐物种而失活。对 Ni-Mg 和 Ni-La 体系, 已知 Mg 的碳酸盐热稳定性不及  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{SrCO}_3$  高, 而 La 的碳酸盐热稳定性与  $\text{CaCO}_3$  不相上下, 但在工作态的 Ni-Mg 和 Ni-La 催化剂上却都检测不到可观量的碳酸盐相的生成, 这似乎暗示, 均一的固溶体或复合氧化物相的形成有助于抑制碳酸盐相的形成, 从而有利于提高催化剂抗碳酸化的能力。

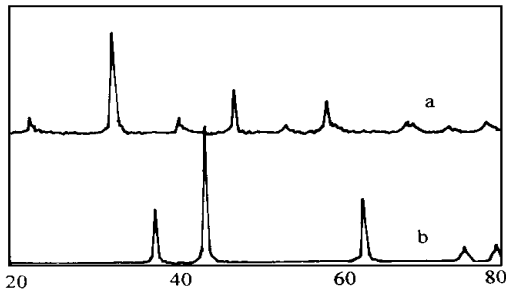


图3 前驱态(即氧化态)Ni基催化剂的XRD图  
a- Ni-La; b- Ni-Mg

以反应一段时间后的 Ni-Mg 催化剂之表面形貌 TEM 观察可以发现, 无论在 Ni-Mg 或在 Ni-La 催化剂上, 均有大量炭的沉积, 兼以须状和笼状(包括石墨态和无定型态)两种聚集态形式存在(参见图4)。迄今, 人们对 MCR 反应中 Ni 催化剂失活的主要原因只是较笼统地归结为炭的沉积, 而未对两种积炭形态加以区分。鉴此, 本文在设定条件下分别考察两种形态的沉积炭对催化剂活性的影响。



图4 MCR 反应 60min 后 Ni-Mg 催化剂的 TEM 图(x58000)



图5 Ni-Mg 催化剂经用  $\text{CH}_4$  作表面积炭预处理后的 TEM 图(x72000)

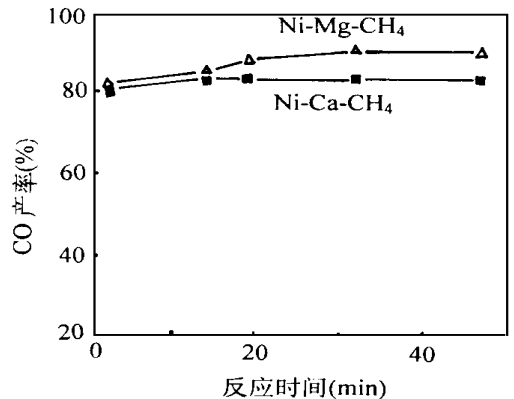


图6 经以  $\text{CH}_4$  作沉积须状炭预处理后的 Ni-Mg 和 Ni-Ca 催化剂的活性随时间的变化

在适于须状炭生长的条件下<sup>[5]</sup>, 即在 873K 下以一定流速向经  $\text{H}_2$  预还原的 Ni-Mg 及 Ni-Ca 催化剂导入纯甲烷, 对其进行积炭预处理, 使其生成相当量的以炭须为主的沉积炭<sup>[5]</sup>(图5示出经这种积炭处理后的 Ni-Mg 催化剂的 TEM 图), 然后改为导入 MCR 反应原料气 ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1/1.1, \text{V/V}$ ), 考察其活性随时间的变化, 结果(图6)表明, 经导入  $\text{CH}_4$  作积炭处理后的 Ni-Mg 催化剂对 MCR 反应的催化活性与处理前(参见图1)差不多, 而经过这种积炭处理的 Ni-Ca 催化剂对 MCR 反应的催化活性在 50min 的考察时间内能相对保持稳定, 并与处理前的试样相比大为改善(比较图6和图1)。XRD 分析结果(见图2b)显示, 经作炭须沉积预处理的 Ni-Ca 催化剂在进行 MCR 反应 40min 后, 催化剂的碳酸盐相的含量也较少, 这表明须状炭的生成非但不导致催

剂失活, 似乎反而有助于减轻 Ni-Ca 催化剂碳酸化的程度。

对须状炭作 TEM 观测发现, 催化剂颗粒的一侧被炭须粘附, 而另一侧则裸露。在文献 [6] 作者已作推断, 在炭须形成过程中, 催化剂结构发生了某些变化——Ni 金属微晶在催化剂表面有所富集, 但炭须只粘附于 Ni 金属微晶的一侧, 而裸露另一侧, 即炭须并未把整个 Ni 金属微晶包裹住。这些在表面富集的 Ni 金属微晶, 一方面可作为 MCR 反应的活性位, 另一方面还有利于阻隔气相中的 CO<sub>2</sub> 分子与助剂 Ca 组分的接触, 从而有助于抑制或减缓催化剂碳酸化过程。而当催化剂被笼状炭覆盖后(如在 1173K 下, 在 H<sub>2</sub> 预还原的 Ni-Mg 催化剂上, 以大空速导入 CH<sub>4</sub> 从而导致大量笼状炭沉积的情形), 该催化剂对 MCR 反应的催化活性几乎降至零, 表明以笼状进行堆集的沉积炭对催化剂 MCR 反应活性的保持有负影响, 可能是由于笼状炭覆盖了催化剂的表面活性位而导致催化剂失活。

## 4 结论

CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整制合成气反应中, 导致催化剂失活的原因主要有二: 一是助剂组分碳酸化生成稳定的碳酸盐; 另一是笼状炭的沉积。催化剂中, 助剂组份碳酸化生成的碳酸盐热稳定性越高, 该催化剂失活越快; 当氧化物助剂(如 MgO 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 与 NiO 能生成固溶体或均一复合氧化物时, 其碳酸化可受到抑制, 从而使催化剂活性在较长时间内得以保持; 须状沉积炭非但不毒化催化剂活性位, 反而在一定程度上有利于抑制或减缓催化剂的碳酸化过程。

(本文收到时间: 1996-06-04)

本文第一作者: 女, 1968 年生, 博士

## 参考文献

- 1 Erdohelyi A, Cserenyi J, Solyosi F, J. Catal., 1993, 141: 287
- 2 Richardson J T, Paripatyadar S A, Appl. Catal., 1990, 61: 293
- 3 孙希贤, 李新民, 李建华等. 高等学校化学学报, 1992, 13: 1302
- 4 Chen Ping, Zhang Hongbing, Lin Guodong, *et al.*, Chemical Research in Chinese Universities, 1996, 12: 70
- 5 陈萍, 张鸿斌, 林国栋等. 高等学校化学学报, 1995, 16: 1783
- 6 陈萍, 张鸿斌, 林国栋等. 厦门大学学报(自然科学版) 1996, 35: 61

## Studies on the mechanism of deactivation of Ni-based catalysts for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming to syngas

Chen Ping                      Zhang Hongbin

Lin Guodong                  Yan Cheng                  Cai Qirui

(Department of Chemistry & State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

The Mechanism of deactivation of Ni-based catalyst for methane-carbon dioxide reforming (MCR) to syngas has been studied by means of XRD and TEM techniques and several designed experiments carried out. The results indicate that the formation of stable carbonate species due to carbonation of the catalyst and the deposition of encapsulated carbon on the surface of the catalyst may lead to the loss of catalyst activity, especially the latter. The whisker carbon, which may also form on the surface of the catalyst, seems to have no obvious effect on the Ni-based catalyst keeping active for relatively long time.

**Key words:** methane, carbon dioxide, syngas, Ni-based catalyst, carbon deposition