

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## Mg 助剂对 Co/Mg/HZSM-5 催化剂结构及其催化甲烷部分氧化制合成气性能的影响

张诺伟 黄传敬\* 匡飞平 高晓晓 翁维正 万惠霖\*

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用 XRD、TEM、H<sub>2</sub>-TPR、Raman、XPS 和活性评价等方法, 研究了 Mg 助剂对 Co/Mg/HZSM-5 催化剂物理化学性质和甲烷部分氧化(POM)制合成气反应性能的影响. 研究发现, 在 Co/HZSM-5 催化剂中添加 Mg 助剂, 可有效地提高催化剂的催化活性和稳定性. 在 750 °C 和空速 1.0×10<sup>5</sup> mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> 反应条件下, Co/Mg/HZSM-5 在连续反应 30 h 的实验时间内催化活性稳定不变, 而 Co/HZSM-5 因其活性中心 Co<sup>0</sup> 转化生成 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 非活性相, 反应 10 h 后即迅速失活. 催化剂表征结果表明, 在 Co/Mg/HZSM-5 催化剂中钴物种除 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 存在外, 一部分钴物种还与 Mg 助剂发生强相互作用生成较难还原的 MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 由此导致还原后钴金属的分散度较高. 关联催化剂表征和活性评价结果, 讨论了催化剂结构与性能之间的关系.

**关键词:** Co/HZSM-5 催化剂; Mg 助剂; 甲烷部分氧化; 合成气

**中图分类号:** O643

## Effect of a Mg Promoter on the Structure and Catalytic Performance of a Co/Mg/HZSM-5 Catalyst for the Partial Oxidation of Methane to Syngas

ZHANG Nuo-Wei HUANG Chuan-Jing\* KUANG Fei-Ping GAO Xiao-Xiao

WENG Wei-Zheng WAN Hui-Lin\*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China)

**Abstract:** The effect of a Mg promoter on the physical and chemical properties, as well as catalytic performance of the Co/Mg/HZSM-5 catalyst for the partial oxidation of methane(POM) to syngas was studied by XRD, H<sub>2</sub>-TPR, TEM, Raman, XPS and activity measurements. The activity and stability of the Co/HZSM-5 catalyst was effectively improved by Mg modification. At T=750 °C and SV (space velocity)=1.0×10<sup>5</sup> mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> the Mg-modified catalyst exhibited high activity and good stability during a long run. The unmodified catalyst rapidly deactivated after 10 h on stream. Catalyst deactivation was mainly due to the transformation of Co<sup>0</sup> into CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as indicated by TPR and XPS. For the Co/Mg/HZSM-5 catalyst the Co species, in addition to ones existing as Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, reacted with the Mg promoter to produce MgCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. This structure, after reduction, led to a higher dispersion of Co metal, compared with the Mg-free catalyst. From the results of the characterization and activity measurements, the relationship between catalyst structure and performance was discussed.

**Key Words:** Co/HZSM-5 catalyst; Magnesium promoter; Partial oxidation of methane; Syngas

甲烷经由合成气转化为燃料烃或甲醇等高附加值化工产品, 是天然气优化利用的重要途径. 与工业

Received: June 2, 2008; Revised: September 8, 2008; Published on Web: October 22, 2008.

\*Corresponding authors. Email: huangcj@xmu.edu.cn, hlwan@xmu.edu.cn; Tel/Fax: +86592-2183047.

国家重点基础研究发展规划项目(2005CB221401, 2005CB221408), 国家自然科学基金(20433030, 20423002)和福建省自然科学基金(2007J0168)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

上传统的甲烷水蒸气重整制合成气相比, 甲烷部分氧化(POM)制合成气具有能耗低<sup>[1]</sup>、产物 H<sub>2</sub>/CO 比较适合甲醇合成和F-T合成等优点<sup>[2]</sup>. 因而, 从20世纪90年代以来, 该过程引起了人们的极大兴趣. 目前, 甲烷部分氧化制合成气所用催化剂主要为负载型第VIII族过渡金属(包括 Ni、Co、Rh、Pt、Ru、Ir 等)催化剂<sup>[3-6]</sup>. 考虑到价格因素, 其中最具工业应用前景的是镍基、钴基催化剂. 镍基催化剂受到国内外研究者的广泛关注, 但该类催化剂需要解决的关键问题之一, 是积碳、烧结或活性组分高温流失而导致的失活问题. 与 Ni 相比, Co 的熔点较高, 因而钴基催化剂在抗高温流失方面具有优势<sup>[7]</sup>, 但文献中有关钴基催化剂的研究相对较少. 在甲烷部分氧化制合成气反应条件下, 金属钴容易被氧化<sup>[8]</sup>, 或与载体发生强相互作用生成如 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 类非活性物种<sup>[9]</sup>, 因而高活性的负载钴催化剂通常需要较高的金属负载量<sup>[10,11]</sup>. 文献报道, Co 负载量为 24%(w)的 Co/MgO 和 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对甲烷部分氧化制合成气反应表现出良好的催化性能<sup>[12,13]</sup>, 但当负载量低于 12%(w)时, 活性很差且迅速失活<sup>[12,9]</sup>.

许多研究表明, 添加碱土、稀土金属氧化物等助剂, 对镍基、钴基催化剂甲烷部分氧化制合成气反应性能有影响<sup>[9,14-18]</sup>. 但由于催化剂体系或制备方法的不同, 有关助剂的作用机制常有不同的研究结果. Choudhary 等人<sup>[17]</sup>研究表明, 在考察的一系列碱土金属氧化物和稀土氧化物助剂中, MgO 是负载镍催化剂最为有效的助剂; Mg 一方面与载体作用形成 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 从而抑制了 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 非活性相的生成, 另一方面形成 NiO-MgO 固体溶液进而使 Ni 金属的抗烧结能力得以提高. 而Coville等人<sup>[18]</sup>在高温焙烧制备的 Co/Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上却得到了不同的研究结果. 作者认为, Mg 对 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相具有结构稳定作用, 而 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石一方面作为钴金属的来源, 同时也对稳定活性相结构有利. 黄传敬等人研究发现, 在考察的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 HZSM-5 三种载体中, HZSM-5 分子筛是甲烷二氧化碳重整制合成气负载钴催化剂的最佳载体<sup>[19]</sup>; 载体经碱土金属氧化物或稀土氧化物调变后, 由于催化剂的表面酸性降低, 从而可有效地抑制积碳<sup>[20]</sup>. 但有关氧化物助剂对 Co/HZSM-5 催化剂结构的调变作用, 以及该类催化剂用于甲烷部分氧化制合成气的研究, 迄今尚未见报道. 本文将 Co/HZSM-5 催化剂应用于甲烷部分氧化制合成气反应, 并以 MgO 为助剂对载体进行

调变, 结合 XRD、TPR、Raman、XPS 等表征结果, 研究催化剂结构与性能之间的关系.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用常规浸渍法制备 Co/HZSM-5 催化剂, 载体 HZSM-5 (上海华亨化工厂, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩尔比为 50-70)磨至 40-60 目后, 于 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (上海试剂厂, 分析纯)水溶液中浸渍隔夜, 烘干, 600 °C 空气中焙烧 4 h. Co/Mg/HZSM-5 催化剂的制备与上述方法类似, 先将 HZSM-5 于 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (上海试剂厂, 分析纯)的水溶液中浸渍, 烘干, 600 °C 焙烧 4 h, 再用 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 水溶液浸渍, 烘干, 600 °C 焙烧制得催化剂. 如非注明, 催化剂中 Co 和 Mg 的质量分数均为 9%(w).

### 1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在常压固定床流动反应装置上进行. 采用内径 5 mm 石英反应器, 热电偶置于石英管外壁靠近催化剂床层处, 催化剂用量 48 mg, 原料气组成 CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar 的摩尔比为 2:1:4, 空速为 1.0×10<sup>5</sup> mL·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>. 反应前催化剂在 H<sub>2</sub> 气流 (30 mL·min<sup>-1</sup>) 中 700 °C 预还原 2 h, 切换至高纯 Ar 吹扫, 于反应温度切入反应混合气. 反应尾气经冷凝除水后, 用上海海欣色谱仪器有限公司生产的 GC-950 型气相色谱仪在线分析 (TDX-01 柱, Ar 载气, 热导检测器).

### 1.3 催化剂表征

XRD 表征在荷兰 Panalytical 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu K<sub>α</sub> 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 6 (°)·min<sup>-1</sup>; 拉曼光谱实验采用英国 Renishaw 公司生产的 UV-Vis Raman System 1000 型激光拉曼光谱仪, Ar<sup>+</sup> 激 (λ = 514.5 nm), 样品表面激光功率 5 mW, CCD 监测器; TEM 采用 Philips 公司的 FEI Tecnai 30 型透射电镜测试 (300 kV); X 射线光电子能谱 (XPS) 在 Physical Electronics 公司生产的 Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe 光电子能谱仪上进行, 电子结合能以样品表面污染碳 (C 1s 的结合能为 284.6 eV) 为内标进行校正; H<sub>2</sub>-TPR 表征采用色谱法, 热导检测, 内径 4 mm 石英管, 样品 50 mg, 5% H<sub>2</sub>/Ar 混合气, 流速 30 mL·min<sup>-1</sup>, 升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>, TPR 测试前样品于氧气流中 400 °C 预处理 30 min.

## 2 结果与讨论

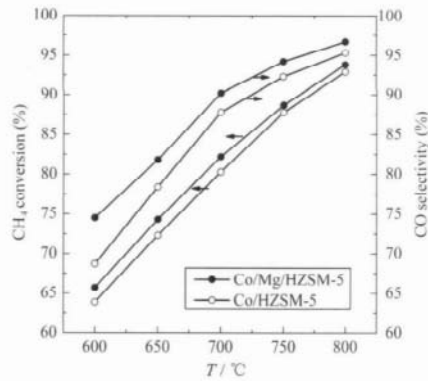


图1 不同温度下 Co/HZSM-5 和 Co/Mg/HZSM-5 催化剂上甲烷转化率和 CO 选择性随反应温度的变化  
Fig.1 Methane conversion and CO selectivity as a function of temperature over Co/HZSM-5 and Co/Mg/HZSM-5 catalysts

## 2.1 催化剂的反应性能

在 600–800 °C 温度范围内考察了 Co/HZSM-5 和 Co/Mg/HZSM-5 催化剂甲烷部分氧化制合成气的反应性能, 结果见图 1. 反应 30 min 后采样分析结果表明, 两种催化剂的甲烷转化率和 CO 选择性均随反应温度的升高而增加, 但 Co/Mg/HZSM-5 催化剂在不同温度下均有更高的催化活性和 CO 选择性. 750 °C 反应时, 两种催化剂的稳定性比较示于图 2. 由图 2 看出, Co/HZSM-5 催化剂反应 8 h 后活性急剧下降, 反应 13 h 后甲烷转化率和 CO 选择性分别降至 15.6% 和 32.5%. 而相同反应条件下 Co/Mg/HZSM-5 催化剂表现出优越的稳定性, 在连续反应 30 h 的实验时间内, 其甲烷转化率和 CO 选择性基本保持不变. 反应后的两种催化剂采用燃烧色谱法均未有明显积碳检出, 但 Co/HZSM-5 催化剂从反

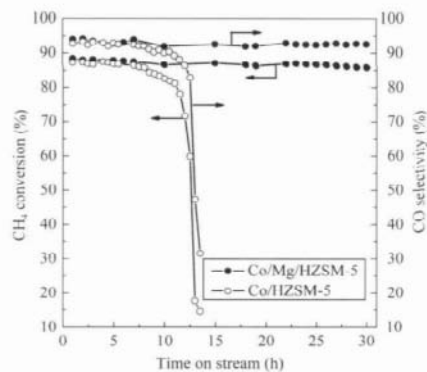


图2 750 °C 反应时 Co/HZSM-5 和 Co/Mg/HZSM-5 催化剂上甲烷转化率和 CO 选择性随反应时间的变化  
Fig.2 Methane conversion and CO selectivity as a function of time on stream over Co/HZSM-5 and Co/Mg/HZSM-5 catalysts at 750 °C

应前的黑色变为灰蓝色, 说明其活性相结构或价态在反应过程中发生了某种变化.

## 2.2 催化剂的物相结构

图 3 是不同催化剂及其载体的 XRD 谱图. 所有样品均出现 HZSM-5 分子筛的特征衍射峰, 表明在催化剂制备过程中, 助剂、活性组分的引入以及焙烧都没有破坏分子筛的主要结构. Mg/HZSM-5 和 Co/HZSM-5 上分别清晰地检测到 MgO 和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的晶相衍射峰, 但 Co/Mg/HZSM-5 上无 MgO 晶相检出, 只出现归属为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  或  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  的衍射峰.  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的 XRD 谱图相似, 二者的差别仅在于前者在  $2\theta=44.6^\circ$  的衍射峰较强<sup>[21]</sup>. 由图中看出, Co/HZSM-5 催化剂经 Mg 调变后, 其  $2\theta=44.6^\circ$  的衍射峰相对强度增强, 说明在 Co/Mg/HZSM-5 催化剂中, 钴物种除  $\text{Co}_3\text{O}_4$  存在外, 还可能与 MgO 作用生成了  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  复合氧化物, 从而导致 MgO 晶相的消失.

文献[22]报道, 高温焙烧的 Co/HZSM-5 催化剂中可能存在  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石类物种. 由于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的衍射图谱相近, 故仅凭新鲜催化剂的 XRD 表征难以判断, 但  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的可还原性能有很大差别, 前者在低于 500 °C 可以被还原, 而后的还原温度高于 800 °C<sup>[13]</sup>. 为此, 将 Co/HZSM-5 和 Co/Mg/HZSM-5 催化剂经  $\text{H}_2$  气于 700 °C 还原 2 h 后进行 XRD 表征, 结果见图 4. 为了比较, 图中还示出 Co/Mg/HZSM-5 新鲜催化剂的 XRD 图谱. 由图看出, 两种催化剂还原后在生成金属钴的同时, 归属于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  或  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  的衍射峰消失, 说明二者均没有  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石物相, 或其含量低于仪器检测限. 其

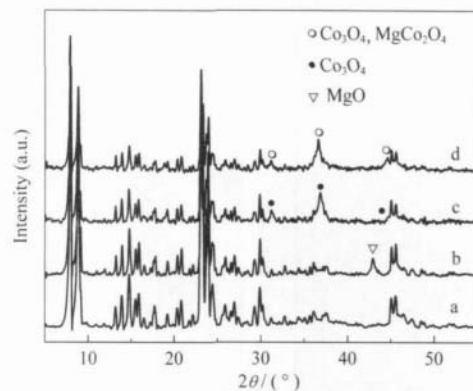


图3 不同催化剂的 XRD 谱图  
Fig.3 XRD patterns of different catalysts  
(a) HZSM-5, (b) Mg/HZSM-5, (c) Co/HZSM-5, (d) Co/Mg/HZSM-5

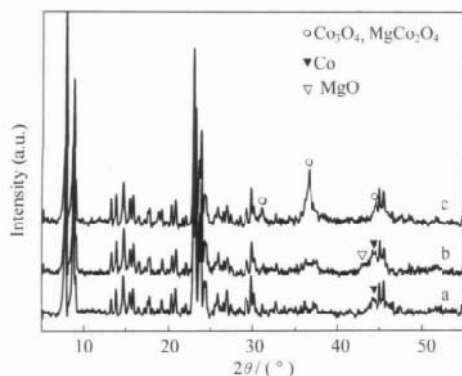


图4 还原前后催化剂的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of the fresh and reduced catalysts

(a) reduced Co/HZSM-5, (b) reduced Co/Mg/HZSM-5, (c) fresh Co/Mg/HZSM-5

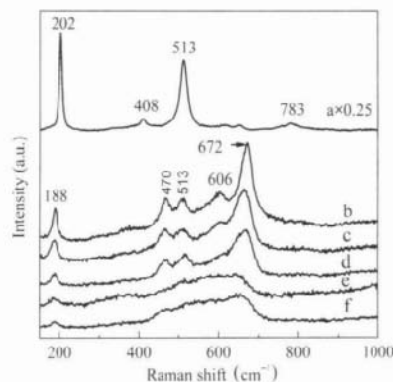


图6 不同催化剂的 Raman 谱图

Fig.6 Raman spectra of different catalysts

(a)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , (b–f)  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  with Mg contents ( $w$ ) of 0%, 3%, 6%, 9%, and 12%, respectively

中,  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  催化剂在还原后还检测到  $\text{MgO}$  的微弱衍射峰, 意味着  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  被还原. 进一步比较两种催化剂金属钴的衍射峰看出,  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  上峰型较宽, 说明 Mg 助剂可能有助于金属钴的颗粒度减小. 这一现象, 在 TEM 结果中得到进一步证实. 催化剂经  $700^\circ\text{C}$  还原 2 h 后进行 TEM 测试, 结果示于图 5. 由图中清晰地看出, 与  $\text{Co/HZSM-5}$  催化剂相比,  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  催化剂上钴金属的颗粒度较小, 分散度较高.

### 2.3 Raman 光谱表征

图6为不同催化剂和参比样品  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的 Raman 光谱.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  分别在  $202$ 、 $408$ 、 $513$  和  $783\text{ cm}^{-1}$  处出现一系列较强的拉曼峰, 而其它催化剂则表现出与此明显不同的拉曼光谱特征, 进一步说明了在本文所研究的  $\text{Co/HZSM-5}$  和  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  催化剂中没有  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  生成.  $\text{Co/HZSM-5}$  催化剂的拉曼峰分别位于  $188$ 、 $470$ 、 $513$ 、 $606$  和  $672\text{ cm}^{-1}$  处, 它们归属为  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的拉曼峰<sup>[23]</sup>.  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  催化剂的拉

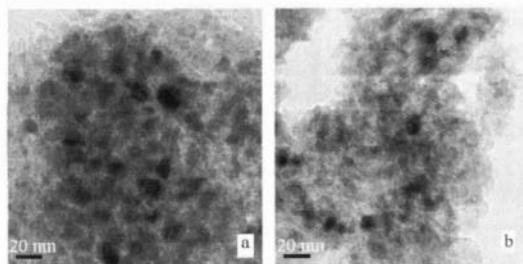
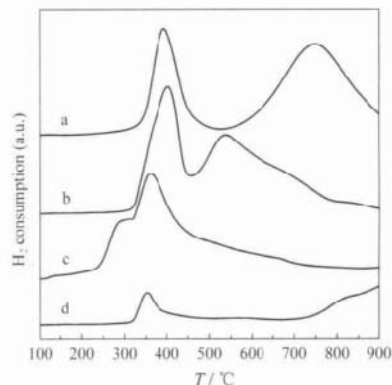
图5 还原后  $\text{Co/HZSM-5}$  (a) 和  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  (b) 催化剂的 TEM 照片

Fig.5 TEM images of  $\text{Co/HZSM-5}$  (a) and  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  (b) catalysts after reduction at  $700^\circ\text{C}$  for 2 h

曼光谱与  $\text{Co/HZSM-5}$  催化剂相似, 但随着 Mg 添加量的提高, 上述谱峰逐渐减弱、宽化, 且  $672\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼峰逐渐向低波数移动. 一些研究者在  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  催化剂体系上也发现类似实验现象, 并将此现象归因于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  晶粒的减小或  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoAl}_2\text{O}_4$  固溶体的生成<sup>[24,25]</sup>. 结合 XRD 分析结果, 在本文所研究的  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  催化剂体系中, 这一实验现象可能是由于 Mg 助剂促进了  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的分散或部分  $\text{Co}_3\text{O}_4$  与  $\text{MgO}$  作用而生成了  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  化合物所致.

### 2.4 $\text{H}_2$ -TPR 表征

图7为不同样品的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱. 新鲜  $\text{Co/HZSM-5}$  催化剂分别在  $400$  和  $535^\circ\text{C}$  出现两个还原峰, 根据张强<sup>[26]</sup>和 Stencel<sup>[27]</sup>等人的研究结果, 前者归属为体相  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的还原, 后者归属为与载体作用较强、高分散钴氧物种的还原. 新鲜  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$  催化剂也在  $400^\circ\text{C}$  附近出现一个低温还原峰, 但高

图7 不同催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图Fig.7  $\text{H}_2$ -TPR profiles of various catalysts

(a) fresh  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$ , (b) fresh  $\text{Co/HZSM-5}$ , (c) used  $\text{Co/Mg/HZSM-5}$ , (d) used  $\text{Co/HZSM-5}$

温还原峰移至 745 °C. Ruckenstein 等人<sup>[12]</sup>对 Co/MgO 催化剂研究发现, 游离态的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  分别在 500 °C 以下和 700 °C 左右被还原, 而 (Co, Mg)O 固溶体的还原则要在 800 °C 以上. 因而, 图中 745 °C 的高温还原峰可归属为  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  的还原. 进一步比较 Co/HZSM-5 与 Co/Mg/HZSM-5 的 TPR 图谱看出, 后者低温还原峰面积较小, 而高温还原峰面积较大, 说明该催化剂由于 Mg 助剂的添加, 一部分  $\text{Co}_3\text{O}_4$  转化生成了较难还原的  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ , 此与 XRD 表征结果相一致.

为研究催化剂的失活机理, 图 7 还示出反应后催化剂的 TPR 表征结果. 催化剂经 750 °C 连续反应 12 h 后改通 Ar 气吹扫, 并于 Ar 气氛中降至 400 °C, 于 400 °C 通氧气处理 0.5 h 后进行 TPR 表征. 由图看出, 反应后的 Co/HZSM-5 在 350 °C 出现一个很小的还原峰, 另一个较大的还原峰出现在 800 °C 以上, 两峰分别对应着  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的还原. 其中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  可能来自于 TPR 预处理过程中金属钴的氧化, 而由于 TPR 预处理温度较低,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  显然来自反应过程中催化剂物相的变化. 这与前述反应后该催化剂变为灰蓝色的实验现象相符( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石呈蓝色). 由此说明, Co/HZSM-5 催化剂在甲烷部分氧化反应过程中其活性相  $\text{Co}^0$  大部分被氧化并与分子筛载体中的骨架铝强相互作用生成难还原的  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石类物种, 此为催化剂失活的主要原因. 反应后的 Co/Mg/HZSM-5 催化剂也在 350 °C 附近出现  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的还原峰, 同时伴有约 295 °C 的肩峰, 但无更高温度的还原峰出现, 说明 Mg 助剂的加入阻止了反应过程中金属钴向  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石的转化, 此与该催化剂良好的稳定性相关. 文献报道, 较小颗粒度的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  在较低温度被还原<sup>[29]</sup>. 因此, 295 °C 左右的低温还原峰归属于粒径较小的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 后者可能来自于 TPR 预处理过程中颗粒度较小的金属钴的氧化. 这一结果也间接地说明, 相对于 Co/HZSM-5 催化剂, Co/Mg/HZSM-5 在长时间反应后依然具有较高的金属分散度, 表现出较好的抗烧结能力.

应当指出的是, 本文所研究的催化剂须经氢气预还原后才对 POM 反应有催化活性, 说明  $\text{Co}^0$  为催化剂的活性中心. 但 TPR 表征中, 反应后的 Co/HZSM-5 和 Co/Mg/HZSM-5 催化剂均有  $\text{Co}_3\text{O}_4$  检出, 本文推测该实验现象为 TPR 预处理过程中金属钴的氧化所致. 对此, 进行了进一步的实验验证. 750

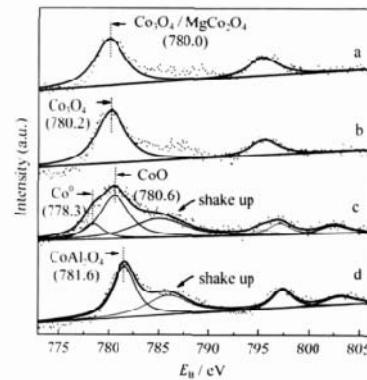


图 8 不同催化剂的 XPS 谱图  
Fig.8 XPS spectra of various catalysts  
(a) fresh Co/Mg/HZSM-5, (b) fresh Co/HZSM-5,  
(c) used Co/Mg/HZSM-5, (d) used Co/HZSM-5

°C 工作态的 Co/Mg/HZSM-5 催化剂切至 Ar 气氛中降温至 400 °C, 改通氧气处理 0.5 h, 再于 Ar 气中升温至 750 °C 反应. 结果发现, 催化剂经上述处理后完全失活, 说明此时催化剂的活性相(金属钴)被氧化, 氧化生成的钴氧化物没有催化活性.

## 2.5 XPS 表征

图 8 为 Co/HZSM-5 和 Co/Mg/HZSM-5 催化剂的 XPS 图谱及其分解拟合结果. 图中, 谱线(a, b)为新鲜催化剂的 XPS 图谱; 谱线(c, d)为催化剂经 750 °C 反应 12 h 后在 Ar 气氛中降至室温然后用 XPS 测试的结果. 作为参照, 表 1 列出有关钴及其化合物的 XPS 文献数据.

由图 8 看出, 反应前两种催化剂的 Co  $2p_{3/2}$  结合能相近, 均为  $(780.1 \pm 0.1)$  eV, 对应的表面物种为  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . 其中 Co/Mg/HZSM-5 催化剂可能由于部分  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  的存在, 其 Co  $2p_{3/2}$  峰形较宽. 反应后, 两种催化剂的 XPS 谱图表现出较大的差别. Co/Mg/HZSM-5 的 Co  $2p_{3/2}$  谱峰可分解拟合为 3 个能谱峰, 对照表 1 中的文献数据, 结合能为 778.3 eV 峰对应着金属 Co, 而 780.6 eV 的主峰以及较强的 shake up 伴峰则归属为 CoO. 由于 XPS 实验过程中样品的转

表 1 含钴参比物质的 XPS 数据及其特征<sup>[29]</sup>  
Table 1 XPS data and characteristics of cobalt-containing reference materials<sup>[29]</sup>

| Material                  | $E_B(\text{Co } 2p_{3/2})$<br>eV | Reliability<br>(eV) | Shake-up<br>satellite | Spin-orbit coupling<br>(eV) |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Co                        | 778.1                            | $\pm 0.1$           |                       | 15.1                        |
| CoO                       | 780.1                            | $\pm 0.9$           | strong                | 15.5                        |
| $\text{Co}_3\text{O}_4$   | 780.0                            | $\pm 0.7$           | weak                  | 15.0                        |
| $\text{Co}(\text{OH})_2$  | 780.9                            | $\pm 0.2$           | strong                | 16.0                        |
| $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ | 781.9                            | $\pm 0.5$           | strong                | 15.5                        |

移和处理未能采取严格的避氧措施,因而 CoO 很可能来源于样品中金属钴在空气中的氧化. 反应后的 Co/HZSM-5 催化剂表面无金属 Co 和 CoO 检出,其 Co  $2p_{3/2}$  的主峰位于 781.6 eV 处,同时伴随有较强的 shake up 伴峰,表明 Co 物种主要是以  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  形态存在. 但 TPR 图谱分析表明,该催化剂反应后除主要生成  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  物相外,尚有少量金属钴存在. 与 TPR 表征方法不同, XPS 分析给出的是样品表面局部区域的信息. 本文 XPS 测试所用 X 射线束斑直径为 200  $\mu\text{m}$ . 据此推测,在 XPS 表征中,可能由于采样面积较小,反应后 Co/HZSM-5 上局部存在的少量钴金属颗粒或其空气中氧化生成的 CoO 未被检出.

在本文所研究的反应条件下, Co/HZSM-5 与 Co/Mg/HZSM-5 催化剂长时间反应后均无明显积碳,但二者的催化活性和稳定性却表现出较大的差别,这一点与该类催化剂对甲烷二氧化碳重整制合成气反应的催化性能不同<sup>[19,20]</sup>. 如上分析,本文 Co/HZSM-5 失活的主要原因是其在反应过程中发生了  $\text{Co}^0 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$  的物相转变. 由于  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  是由钴氧物种在高温下与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生强相互作用所致,故高温和氧化性气氛有利于  $\text{Co}^0$  向  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的转变. 在甲烷部分氧化制合成气反应条件下,当催化剂反应活性较低即甲烷和氧气转化率较低时,反应气氛为氧化性气氛,催化剂活性相金属 Co 很容易被原料气中的氧所氧化,氧化生成的钴氧物种进而与载体 HZSM-5 的骨架铝强相互作用而生成非活性相  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石. 新鲜催化剂的 XRD, Raman 和 TPR 等表征结果表明,在 Co/HZSM-5 催化剂中 Co 物种主要以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  形态存在,而 Co/Mg/HZSM-5 催化剂中除  $\text{Co}_3\text{O}_4$  外,一部分 Co 物种还与助剂 MgO 相互作用生成  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$ . 对负载型镍基催化剂的研究结果表明<sup>[17,30]</sup>,因金属-载体强相互作用而生成的束缚态镍物种,还原后有较高的金属分散度,并有较好的抗烧结性能. 本文催化剂体系的 XRD、TEM 和 TPR 表征也得到类似结果. Co/Mg/HZSM-5 催化剂由于  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  还原后所生成的金属钴颗粒度较小且有较强的抗烧结能力,故而表现出较高的催化活性和稳定性. 较高的催化活性有效地避免了活性相在反应气氛中的氧化,同时 MgO 可能在金属与载体 HZSM-5 之间起到某种程度的隔离作用,这些因素均有效地抑制了非活性相  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的生成,从而进一步提高了催化剂的稳定性. 750  $^\circ\text{C}$  反应时, Co/HZSM-5 和 Co/Mg/HZSM-5 催化剂的初始活性

差别不大,但二者的稳定性明显不同(图2). Co/HZSM-5 在开始反应的一段时间内,可能由于金属钴的烧结,其催化活性呈缓慢降低趋势;在高温和氧化性气氛下,由于发生了  $\text{Co}^0 \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$  物相转变,故而导致了催化活性的急剧下降.

### 3 结论

以上研究结果表明, Co/Mg/HZSM-5 是一种性能优良的甲烷部分氧化制合成气催化剂,其相对于 Co/HZSM-5 较好的催化性能与 Mg 助剂对催化剂相结构的调变密切相关. 在 Co/Mg/HZSM-5 催化剂中,由于 Co 物种与 Mg 助剂之间较强的相互作用,Co 物种除部分以  $\text{Co}_3\text{O}_4$  形态存在外,还与 Mg 助剂作用生成  $\text{MgCo}_2\text{O}_4$  新的物相,由此导致还原后金属的颗粒度减小和抗烧结能力增强. 较高的金属分散度改善了催化剂的催化活性,并进而抑制了反应条件下活性相  $\text{Co}^0$  的氧化以及  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  尖晶石生成,从而提高了催化剂的稳定性.

### References

- 1 Nichio, N.; Casella, M.; Ferretti, O.; Gonzalez, M.; Nicot, C.; Moraweck, B.; Frety, R. *Catal. Lett.*, **1996**, *42*: 65
- 2 Drago, R. S.; Jurczyk, K.; Kob, N.; Bhattacharyya, A.; Masin, J. *Catal. Lett.*, **1998**, *51*: 177
- 3 Ashcroft, A. T.; Cheetham, A. K.; Foord, J. S.; Green, M. L. H.; Grey, C. P.; Murrell, A. J.; Vernon, P. D. F. *Nature*, **1990**, *344*: 319
- 4 Dissanayake, D.; Rosynek, M. P.; Kharas, K. C. C.; Lunsford, J. H. *J. Catal.*, **1991**, *132*: 117
- 5 Hayakawa, T.; Andersen, A. G.; Shimizu, M.; Suzuki, K.; Takehira, K. *Catal. Lett.*, **1993**, *22*: 307
- 6 Tornaiainen, P. M.; Chu, X.; Schmidt, L. D. *J. Catal.*, **1994**, *146*: 1
- 7 York, A. P. E.; Xiao, T.; Green, M. L. H. *Top Catal.*, **2003**, *22*: 345
- 8 Slagtern, Å.; Swaan, H. M.; Olsbye, U.; Dahl, I. M.; Mirodatos, C. *Catal. Today*, **1998**, *46*: 107
- 9 Gao, X. X.; Huang, C. J.; Zhang, N. W.; Li, J. H.; Weng, W. Z.; Wan, H. L. *Catal. Today*, **2008**, *131*(1-4): 211
- 10 Choudhary, V. R.; Sansare, S. D.; Mamman, A. S. *Appl. Catal.*, **1992**, *90*: L1
- 11 Chang, Y. F.; Heinemann, H. *Catal. Lett.*, **1993**, *21*: 215
- 12 Wang, H. Y.; Ruckenstein, E. *J. Catal.*, **2001**, *199*: 309
- 13 Wang, H. Y.; Ruckenstein, E. *Catal. Lett.*, **2001**, *75*(1-2): 13
- 14 Horiuchi, T.; Sakuma, K.; Fukui, T.; Kubo, Y.; Osaki, T.; Mori, T. *Appl. Catal. A*, **1996**, *144*: 111
- 15 Rostrup-Nielsen, J. R. *Catal. Today*, **1997**, *37*: 225
- 16 Guo, C. L.; Zhang, J. L.; Li, W.; Zhang, P. F.; Wang, Y. P. *Catal.*

- Today*, **2004**, **98**: 583
- 17 Choudhary, V. R.; Uphade, B. S.; Mamman, A. S. *J. Catal.*, **1997**, **172**: 281
- 18 Makoa, M. P.; Coville, N. J.; Sokolovskii, V. D. *Catal. Today*, **1999**, **49**: 11
- 19 Huang, C. J.; Wang, D. J.; Fei, J. H.; Zheng, X. M. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2000**, **17**(2): 121 [黄传敬, 王冬杰, 费金华, 郑小明. 应用化学, **2000**, **17**(2): 121]
- 20 Huang, C. J.; Zheng, X. M.; Fei, J. H.; Mo, L. Y. *Chin. J. Fuel Chem. Technol.*, **2001**, **29**(2): 169 [黄传敬, 郑小明, 费金华, 莫流叶. 燃料化学学报, **2001**, **29**(2): 169]
- 21 Holgersson, S.; Karlsson, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1929**, **183**: 384
- 22 Wei, Q.; Ying, C. Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1991**, **12**(1): 80 [魏 途, 应春钟. 高等学校化学学报, **1991**, **12**(1): 80]
- 23 Xiao, T. C.; Ji, S. F.; Wang, H. T.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H. *J. Mol. Catal. A*, **2001**, **175**: 111
- 24 Vuurman, M. A.; Stufkens, D. J.; Skam, A. O.; Deo, G.; Wachs, I. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**: 3259
- 25 Payen, E.; Barbillat, J.; Grimblot, J.; Kasztelan, S. *Spectrosc. Lett.*, **1978**, **11**: 997
- 26 Zhang, Q.; Wang, X. D. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2002**, **23**(1): 29 [张 强, 汪晓东. 高等学校化学学报, **2002**, **23**(1): 29]
- 27 Stencel, J. M.; Rao, V. U. S.; Diehl, J. R.; Rhee, K. H.; Dhere, A. G.; de Angelis, R. J. *J. Catal.*, **1983**, **84**: 109
- 28 Okamoto, Y.; Nagata, K.; Adachi, T. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 310
- 29 Zsoldos, Z.; Guzzi, L. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 9393
- 30 Xu, Z.; Li, Y. M.; Zhang, J. Y.; Chang, L.; Zhou, R. Q.; Duan, Z. T. *Appl. Catal. A*, **2001**, **210**: 45