

CH₄/CO₂ 重整 Ni 基催化剂制备与催化性能的关系

李基涛 严前古 张伟德 万惠霖

(厦门大学化学系,物理化学研究所,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

摘 要:用四种浸渍程序制备 Ni - Mg/ - Al₂O₃ 催化剂,其 CH₄/CO₂ 重整制合成气的活性和积炭量的测试表明真空浸渍法最好,其次是二次不等量浸渍。现场 CO 歧化和 CH₄ 解离积炭实验表明,Ni 基催化剂的积炭主要从反应生成物 CO 的歧化而来。

关键词:CO₂/CH₄ 重整;催化剂制备;催化性能;现场积炭测试

中图分类号:O 643.32

文献标识码:A

文章编号:1008 - 1011(1999) - 02 - 0061 - 03

Relationship Between Preparation of Ni - based Catalysts and the Catalytic Performance for CO₂ Reforming Methane

Li Jitao Yan Qianggu Zhang Weide Wan Huilin

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

Abstract: Ni - Mg/ - Al₂O₃ catalysts have been prepared by four kinds different impregnation processes. The performance of the catalysts in CO₂ reforming methane and the detection of the amount of carbon deposition indicated that the catalyst prepared by vacuum impregnation is the best. The second is prepared by two times impregnation with different amount of Ni and Mg. In - situ carbon deposition measurement of CO disproportionation and of CH₄ decomposition show that carbon deposition was produced by CO disproportionation on Ni - based catalysts mainly.

Keywords: CO₂ reforming of CH₄; preparation of catalysts; catalytic performance; insitu carbon deposition measurement

甲烷转化制合成气有三种方法^[1]:

(1) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 是目前工业应用最成熟的方法,其合成气的 H₂/CO = 3, 它适用于合成氨;(2) $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ 是放热反应,其合成气的 H₂/CO = 2。(3) $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ 是目前研究的热点^[2],由它生产的合成气其 H₂/CO = 1,此法最适于 F - T 合成,羰基合成和有机含氧化合物的合成。同时 CO₂ 的活性利用是各国政府和科学家都关心的问题,因 CO₂ 是造成地球“温室效应”的主要原因。研究表明 Ni 基催化剂与贵金属 Ru、Rh、Ir 等有相似的活性,但它容易积炭而失活^[3],作者用四种浸渍程序制备 CO₂/CH₄ 重整制

收稿日期:1998 - 12 - 16;

作者简介:李基涛,男,58岁,副研究员,主要从事 C₁ 化学中催化作用的研究

合成气的 Ni 基催化剂,结果表明真空浸渍制备的催化剂其表面 Ni 原子较多且较分散,适于 CO_2/CH_4 转化制合成气的反应。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用四种等容浸渍法制备,均含 10% Ni + 3% Mg,以分析纯的硝酸盐为原料,载体为 20 - 40 目的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。催化剂 用普通一次浸渍法;催化剂 把组分均分、分二次浸渍;催化剂 为二次组份不等量浸渍——先 3% Ni + 2% Mg 浸渍、烘干、焙烧后,再 7% Ni + 1% Mg 浸渍;催化剂 用真空浸渍。载体在 100℃ 水浴中抽空 2h,降到室温注入 10% Ni + 3% Mg 的硝酸盐混合溶液——每次浸渍后于 110℃ 烘干过夜,700℃ 焙烧 5h 自然冷却备用。

1.2 催化剂活性评价

200mg 催化剂装于石英反应器内,750℃, H_2 还原 1h 后,通 $V(\text{CO}_2)/V(\text{CH}_4) = 1.4/1$ 的原料气,色谱在线分析反应尾气干基组成,反应后催化剂用 TPO 作积炭测试^[4]。

1.3 CO 歧化、 CH_4 解离积炭和 CO_2 消碳的测定^[5]

40mg 催化剂在 700℃、 H_2 还原 0.5h 后,通 He 并升温至 750℃ 吹扫 0.5h,在 750℃ 通 CO 、或 CH_4 、或 CO_2 、或 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 、或 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 各 0.5h,然后通 He 吹扫,并风冷降至 100℃,改通经净化的空气吹扫,待基线平稳后,以 15℃/min 作程序升温氧化(TPO)谱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能测试

催化剂活性与反应后积炭量测试结果如表 1 所示。

表 1 催化剂活性与积炭量

催化剂	转化率/ %		尾气干基组成/ %				积炭量/ $\text{gc} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}^{-1}$
	CH_4	CO_2	CH_4	CO_2	CO	H_2	
	98.2	86.5	0.7	7.7	50.7	40.8	0.15
	98.0	86.0	0.7	7.8	50.5	41.0	0.12
	98.9	87.3	0.4	7.2	51.7	40.7	0.12
	99.3	87.7	0.4	5.8	52.2	41.6	0.11

反应条件: $t = 750^\circ\text{C}$, $p = 0.03\text{MPa}$, $v(\text{空速}) = 14400\text{h}^{-1}$

由表 1 可见,催化剂 的 CH_4 和 CO_2 转化率小于催化剂 ,其原因是在二次均等浸渍时,催化剂 表面 Ni 原子有较多的重叠现象,而催化剂 由于第一次浸渍时 Ni 少 Mg 多,它可把载体的微孔堵住,导致第二次浸渍时,能把 Ni 较多地分布在催化剂的表面上并与 MgO 产生作用,从而使催化剂 的活性比催化剂 好,对于催化剂 ,浸渍前载体表面吸附的气体已被抽走,这样浸渍时能使 Ni, Mg 在催化剂表面近乎单层地分布,所以它的 CO_2 和 CH_4 转化率最高。

2.2 催化剂的积炭与消炭

CO 歧化与 CH_4 解离积炭现场 TPO 谱表明,按 TPO 的峰面积排序 $> > =$,按 TPO 的峰温排序, $= > >$,峰面积大说明催化剂表面的 Ni 原子较多,这与它们的催

化活性较好地吻合, TPO 的峰温低说明催化剂容易消炭, 这与它们反应后催化剂积炭量较少相关联。

通 CO_2 、 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ 和 $\text{CO} + \text{CO}_2$ 积炭后的 TPO 谱峰均非常小, 说明 CO_2 确有消炭作用, 这与原料气 $V(\text{CO}_2)/V(\text{CH}_4)$ 比值高时催化剂几乎不积炭的结论一致^[6],

从 CO 歧化 TPO 峰面积大于 CH_4 解离的 TPO 峰面积, 预示着对于 CO_2/CH_4 重整制合成气的 Ni 基催化剂, 其积炭主要是由反应生成的 CO 歧化而来。

参 考 文 献

- 1 Bhat R N, Sachtler W M H. Potential of Zeolite Supported rhodium Catalysts for the CO_2 reforming of CH_4 . *Appl. Catal., A: Gene.*, 1997, 150: 279 ~ 296
- 2 许净, 张继炎, 张鑫. $\text{CH}_4 - \text{CO}_3$ 转化的研究进展. 石油化工, 1997, 26(6): 402 ~ 407
- 3 Rostrup J R, Bak Hansen J H. CO_2 -Reforming of Methane over Transition Metals. *J. of Catal.*, 1993, 144: 38 ~ 39
- 4 王齐惠. 色谱法测定催化剂的表面积炭量. 天然气化工, 1986, 6: 29 ~ 32
- 5 Tang S, Lin J, Tan K L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂. *Catal. Lett.*, 1998, 51: 169 ~ 175
- 6 徐恒泳, 范业梅, 叶青等. 天然气和二氧化碳转化制合成气的研究. 天然气化工, 1995, 20(2): 1 ~ 5

(上接第 60 页) 经验估算方法较多^[8], 本法与之相比, 具有以下优点。

(1) 不需查找任何化学数据表, 如电负性、化学键的离子性百分数、原子轨道重叠积分等, 并且计算简单。因此它使用方便。

(2) 预测准确程度较高或相近。作者对文献[5]中 X 与 E 的相关系数计算为 0.9441, 只比本文的 0.9354 大 0.0087, 两者相关性非常接近。其他一些方法估算误差较大, 有的为实验值的 3 ~ 7 倍^[8]。

5.2 P 是影响晶格能的主要因素

从表 2, 表 4 中的数据可以看出, 晶格能正比于阴阳离子电荷数的乘积, 而和正负离子的大小成反比。在 P 中蕴含离子大小和电荷数为 1 的因素, 因此在 $i = 1$ 时适应(5)式, 此与离子电荷数乘积相对应。这样(5)便揭示了 U 的本质, 故预测值与实验值很好地吻合。

综上所述, P 是物理意义明确、相关性好的一种良好的拓扑指数, 可用来预测化合物的 E 和 U 。

参 考 文 献

- 1 [罗]A. T. 巴拉班编, 金晓龙、陈志鹤译. 图论在化学中的应用. 科学出版社, 1983. 192 ~ 196.
- 2 许祿著. 化学计量学方法. 科学出版社, 1995. 288 ~ 368
- 3 吴启勋, 祁正兴, 潘国庆等. 化学通报, 1998(4): 44
- 4 Zhang Y H. *Inorg Chem*, 1982, 21: 3886
- 5 杨锋, 王利亚, 颜肖慈等. 无机化学学报, 1998, 14(2): 199
- 6 Slater J C, 杨朝汉译. 原子结构的量子理论(第一卷). 上海科学技术出版社, 1981. 148
- 7 郑能武, 刘清亮, 刘双怀. 无机化学原理. 中国科学技术大学出版社, 1988. 369, 372
- 8 杨频, 高孝恢. 性能—结构—化学键. 高等教育出版社, 1987. 121 ~ 124