

稀土镍复合氧化物催化氧化甲烷制合成气

吴廷华
(化学系)

严前古 万惠霖
(厦门大学 化学系, 厦门, 361005)

摘要

用固定床流动反应装置研究了 LaNiO_3 、 La_2NiO_4 和 LaSrNiO_4 等 Ni 基稀土类钙钛石型复合氧化物上甲烷催化部分氧化制合成气的反应性能, 并运用 X 射线衍射 XRD 和 X 光电子能谱 XPS 等表征了反应前后催化剂的晶相结构和表面性质。结果发现稀土镍复合氧化物催化剂本身对甲烷部分氧化反应催化活性不高, 但对甲烷彻底氧化有较高活性。在反应过程中复合氧化物分解成稀土氧化物和金属 Ni, 金属 Ni 是部分氧化的活性中心。

关键词: 甲烷; 合成气; 部分氧化; 稀土镍复合氧化物; 催化剂

0 引言

稀土复合氧化物具有许多独特的物理化学性质, 长期以来一直受到固体物理、固体化学和催化工作者的重视^[1]。 ABO_3 钙钛石型和 A_2BO_4 类钙钛石氧化物作为小分子化合物的转化催化剂都是有效的, 尤其对以烃、CO 等氧化的催化反应、 NO_x 分解、加氢和加氢分解等反应有良好的催化活性^[2]。本文研究了稀土镍复合氧化物在甲烷部分氧化制合成气反应中的活性, 对反应过程中活性金属镍的价态进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用柠檬酸络合法^[2]。按化学计量比混合金属离子的硝酸盐溶液, 加入适量柠檬酸络合剂, 加热, 搅拌, 蒸发溶液至粘稠状, 继续加热至燃烧或爆炸, 制得粉末状催化剂前体。在 600 分解 1 h, 压片成型, 置于 850 空气气氛下焙烧 4 h 制得催化剂, 粉碎到 30~40 目备用。

1.2 催化剂的活性考察

催化剂活性考察在固定床流动反应装置上进行, 反应装置和条件见文献[3]。催化剂用量为 0.5 mL (约 500 mg), 床层高度为 20 mm。103 气相色谱仪分析反应尾气, 岛津 C-R3A 数据处理机处理数据, 层析柱为 TDX-01 碳分子筛, 热导检测, 高纯氩作载气。

1.3 催化剂的晶相结构分析

在 D/max- τ B X 射线衍射仪上进行, 工作电流 100 mA, 加速电压为 40 kV, Cu 靶, Ni 单色器, 粉末样品。

1.4 催化剂表面元素分析

用 VG、ESCALAB、MKII X 光电子能谱仪, X 射线源为 MgK α , 采用污染碳 C1S 电子结合能 284.6 eV 作内标。

2 结果与讨论

2.1 甲烷催化部分氧化的反应活性

表 1 是未经还原和经 600 °C 还原 2 h 的复合氧化物的甲烷部分氧化制合成气反应的催化活性。从表中结果可知, 复合氧化物的部分氧化活性顺序为: $A_2BO_4 > AA_2BO_4 \sim ABO_3$, 还原后的复合氧化物活性比未经还原的活性高。反应过程中发现: 复合氧化物不经还原直接引入原料气升温反应, 反应引发后, 催化剂床层进口温度迅速升高达 900 °C 以上, 随着反应进行, 床层进口温度逐渐下降并趋于稳定。预先还原过的催化剂, 反应开始后, 床层温度比较稳定, 进口温度比未经还原的温度低, 而出口温度则比后者高。还可能是由于经还原的催化剂, 原来的结构已遭到破坏, 而未经还原的催化剂, 由于床层进口处氧浓度相对较高, 复合氧化物结构没有被破坏, 而 A_2BO_4 和 ABO_3 彻底氧化(燃烧)活性较强而导致的。

表 1 稀土镍复合氧化物催化甲烷制合成气的反应性能

复合氧化物	还原与否	反应引发温度	反应 0.5 h 活性/%			反应 2 h 活性/%			床层温度		
			C_{CH_4}	S_{CO}	S_{H_2}	C_{CH_4}	S_{CO}	S_{H_2}	最高处	中心处	出口处
LaNiO ₃	否	450	60.3	70.2	68.5	69.2	75.2	74.0	847	700	630
La ₂ NiO ₄	否	510	65.3	76.6	74.5	72.3	78.7	78.3	820	700	660
La ₂ SrNiO ₄	否	450	61.0	69.2	70.3	68.3	74.5	77.9	845	700	650
LaNiO ₃	是	420	71.6	80.3	82.2	70.7	79.3	82.5	783	700	678
La ₂ NiO ₄	是	420	74.6	84.3	83.2	74.0	83.2	84.0	776	700	675
La ₂ SrNiO ₄	是	420	72.0	80.0	81.6	71.3	78.7	80.8	790	700	667
Nd ₂ NiO ₄	否	470	66.3	74.5	72.3	73.3	79.6	78.5	812	700	665
Nd _{1.8} Sr _{0.2} NiO ₄	否	460	64.2	70.0	69.8	72.3	78.0	78.2	820	700	660
Nd _{1.6} Sr _{0.4} NiO ₄	否	460	64.0	69.5	69.0	69.3	77.6	78.5	830	700	656
Nd _{1.4} Sr _{0.6} NiO ₄	否	460	63.7	69.2	69.3	68.7	77.3	77.8	830	700	650
Nd _{1.2} Sr _{0.8} NiO ₄	否	450	62.3	69.0	69.3	68.5	76.2	76.4	837	700	652
NdSrNiO ₄	否	450	61.5	68.6	68.3	68.7	75.0	76.5	840	700	650

表中 C 代表转化率, S 代表选择性

2.2 反应前后的晶相结构分析和表面 Ni 分析

图 1 是反应前后催化剂的晶相结构分析。X 射线衍射实验结果证实, 反应前的复合氧化物具有六方(LaNiO₃)和 K₂NiF₄ 四方(La₂NiO₄和 LaSrNiO₄)结构; 反应后的复合氧化物, 其六方和 K₂NiF₄ 四方结构已被彻底破坏, LaNiO₃和 La₂NiO₄形成了 La₂O₃、Ni、LaCO₃等。LaSrNiO₄则形成了 La₂O₃、SrCO₃、Ni 等。这说明在部分氧化反应过程中起作用的是金属 Ni, 而不是复合氧化物本身(见图 1)。

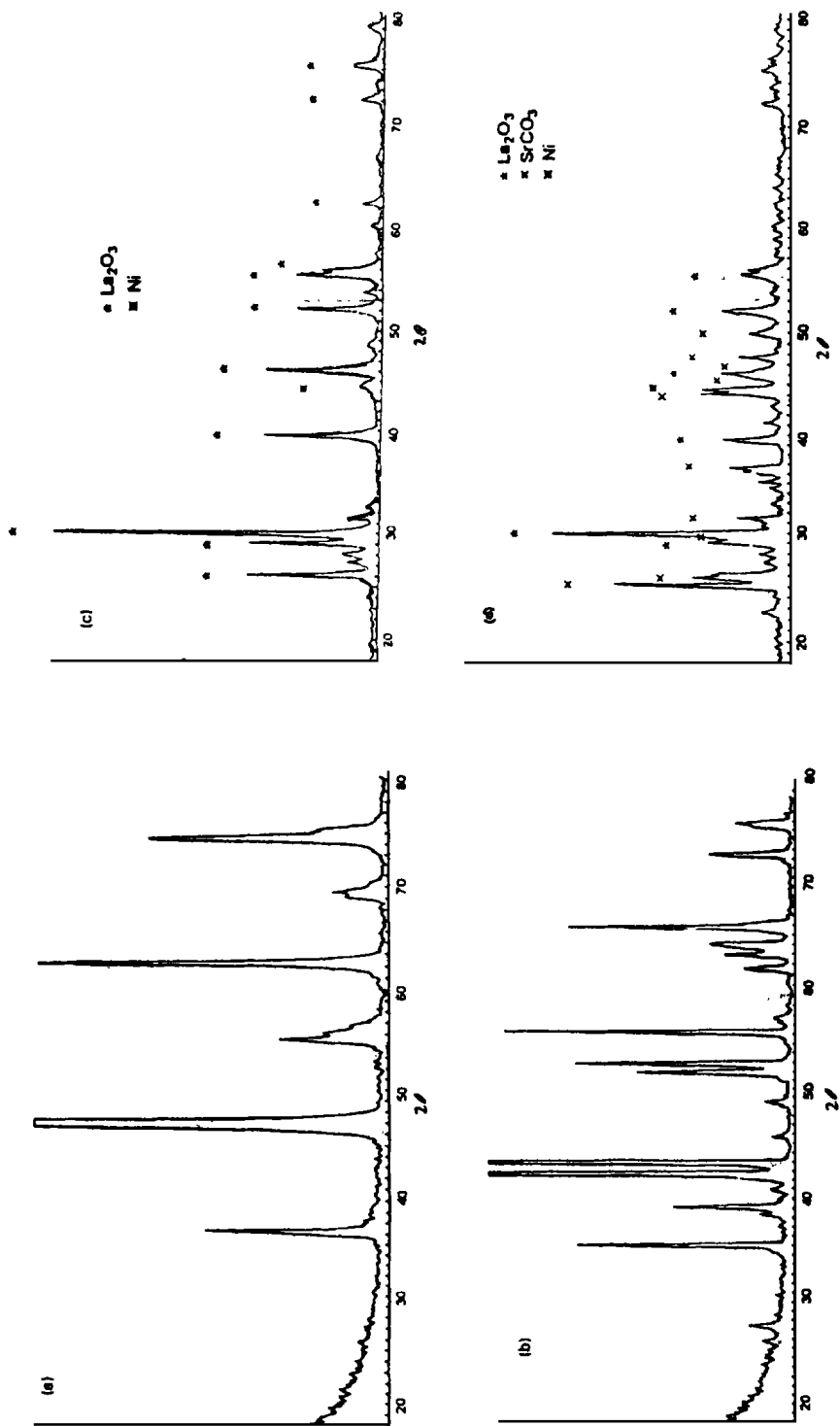


图 1 复合氧化物催化剂反应前后的 XRD 谱图

a. LaNiO_3 反应前 b. La_2NiO_4 反应前 c. La_2NiO_4 反应后 d. LaSrNiO_4 反应后

表 2 是还原前后稀土镍复合氧化物的 XPS 结果。从表 2 结果可知: 还原前的 LaNiO_3 中, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2} = 856.3 \text{ eV}$, 与 Ni_2O_3 中 Ni 的结合能相近, 说明 Ni 主要呈 +3 价; 在 La_2NiO_4 中, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2} = 854.3 \text{ eV}$, 接近 NiO 中 Ni 的结合能值, 说明 Ni 主要以 +2 价存在; LaSrNiO_4 中, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2} = 855.8 \text{ eV}$, 也接近 Ni_2O_3 中 Ni 的结合能值, 说明 Ni 也主要以 +3 价存在。以上几个复合氧化物经还原后, $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 为 852.3 eV 左右, 即镍以单质 Ni 形式存在, 复合氧化物结构已经被破坏, 催化剂实际上是以稀土氧化物负载 Ni 形式存在, 这同样说明在甲烷部分氧化制合成气反应中活性金属 Ni 是反应的活性中心, 与 XRD 结果一致。

表 2 还原前后复合氧化物中 $\text{La}3\text{d}_{5/2}$ 和 $\text{Ni}2\text{p}_{3/2}$ 的电子结合能值

样品	还原与否	$\text{La}3\text{d}_{5/2}/\text{eV}$	$\text{Ni}2\text{p}_{3/2}/\text{eV}$
LaNiO_3	否	835.5	856.3
La_2NiO_4	否	835.1	854.3
$\text{La}_2\text{SrNiO}_4$	否	835.3	855.8
LaNiO_3	是	835.0	852.3
La_2NiO_4	是	834.9	852.4
$\text{La}_2\text{SrNiO}_4$	是	835.0	852.3

2.3 稀土镍复合氧化物的甲烷部分氧化反应

在稀土镍复合氧化物中, 稀土金属离子在 ABO_3 和 A_2BO_4 中占据 A 位置, 主要起稳定模型结构的作用^[4]。由于模型结构的稳定性, 可以在较宽范围内掺入杂质离子 Sr^{2+} 、 Th^{4+} 、 Ce^{4+} 等, 从而导致 Ni^{3+} 这种非常见价态产生, 并以高浓度稳定存在, 同时伴随氧空位的产生; 氧空位的存在又有利于稳定 Ni^{3+} , 高浓度的 Ni^{3+} 对 CH_4 的彻底氧化具有较高活性^[5]。

甲烷部分氧化制合成气反应中, $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{O}_2} = 2$, 反应为还原性气氛, 反应过程中 CH_4 和 O_2 在催化剂表面是竞争吸附。催化剂不经还原时, 由于复合氧化物中具有氧空位, 对氧的吸附活化能力较强, 表面氧物种浓度相对较高, 甲烷在催化剂表面发生弱的解离吸附, 生成 CH_2 和 H, 并迅速地与表面氧物种发生反应生成 CO_2 、 H_2O 以及 CO 和 H_2 等, 并放出大量的热。这是因为反应开始时, 催化剂燃烧活性很强, 而部分氧化活性较低的原因。由于 CH_4 过量, 反应一段时间后 CH_4 解离吸附生成的 CH_x 和 H 以及反应生成的 CO 和 H_2 使复合氧化物分解成稀土氧化物和金属 Ni, CH_4 和 O_2 在 Ni 表面发生竞争, 并按接近部分氧化反应化学计量比解离吸附, 有利于生成部分氧化产物。因此, 随着反应的进行, 催化剂燃烧活性逐渐下降, 部分氧化活性逐渐增强, 甲烷转化率和合成气选择性也逐渐增加。经过预先还原处理的复合氧化物由于已分解成 Ni 和稀土氧化物, 反应开始就具有很强的部分氧化活性。

比较稀土镍复合氧化物的甲烷部分氧化活性可以发现, 彻底氧化活性强的复合氧化物, 部分氧化活性相对差一些, 说明催化剂表面的氧化状态对甲烷部分氧化反应影响很大。这为开发适用于甲烷部分氧化制合成气的催化剂提供了一定的借鉴意义。

3 结 论

稀土镍复合氧化物催化剂本身对甲烷部分氧化反应的催化活性不高, 对甲烷彻底氧化有

较高活性。稀土镍复合氧化物在甲烷部分氧化制合成气过程中分解成稀土氧化物和金属 Ni。金属 Ni 是部分氧化活性中心。

参考文献

- 1 吴越. 氧化物的非化学计量比和催化作用. 科学通报, 1992, 2: 97
- 2 高利珍, 于作龙, 吴越. 在镍系钙钛石型催化剂上的氨氧化. 催化学报, 1992, 13(5): 35
- 3 Yan Qiangu, Yu Zuolong, Yuan Songyue. Promoting effect of rare oxides of Ni/RE_xO_y-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane to syngas. J. Nat. Gas Chem, 1997, 6(2): 93
- 4 高利珍, 李庆生, 吴越等. 系列催化剂结构与氨氧化活性的关系. 化学学报, 1996, 54: 234
- 5 Arai H, Yamada T, Eguchi K. Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides. Appl. Catal. 1986, 26: 26

Partial Oxidation of Methane to Syngas over Nickel-based Perovskite-like Mixed Oxide Catalysts

Wu Tinghua

(Department of Chemistry)

Yan Qiangu

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Wan Huilin

ABSTRACT

The performances of LaNiO₃, La₂NiO₄ and LaSrNiO₄ catalysts for partial oxidation of methane to syngas have been investigated on a fixed-bed flow reactor. The catalysts were characterized by means of XRD and XPS. It was found that the activities of nickel-based perovskite-like mixed oxide is low for partial oxidation of methane to syngas, but high for total oxidation of methane. The oxides were found to be decomposed to rare earth oxides and Ni metal. The active site for partial oxidation is Ni⁰.

Key words: methane; syngas; partial oxidation; nickel-based perovskite-like mixed oxide; catalysts

(责任编辑 肖慧明)