

高稳定度 CH₄/CO₂ 重整 Ni/MgO 催化剂的研究

李基涛 陈明旦 严前古 万惠霖 蔡启瑞

(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TPR, TPD, TPO, TPMC(程序升温CH₄解离积炭)和活性评价等手段研究了普通浸渍法与载体盐助分散浸渍法制得的CH₄/CO₂重整制合成气Ni基催化剂的性能. 结果表明, 用载体盐助分散浸渍制备的催化剂Ni-O-Mg间作用较强, 吸附CO₂能力较大, CH₄解离积炭量少, 因此其稳定性及寿命较好.

关键词 CH₄/CO₂重整; 载体盐助分散浸渍; Ni基催化剂

中图分类号 O643.1 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2000)09-1445-03

CH₄蒸气重整制得的合成气中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 3$, 适于合成氨, 但不适于羰基合成和F-T合成^[1], 而以CH₄/CO₂重整制得的合成气中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1$, 是富含碳资源物质, 可用于羰基合成和F-T合成^[2,3]. CH₄/CO₂重整制合成气催化剂以Rh, Ru, Pd, Ir等贵金属为佳^[1]. Ni基催化剂与贵金属的活性相近, 但易积炭失活^[4-7]. 本文以载体盐助分散浸渍法制得了Ni催化剂, 其寿命比普通浸渍法制备的长9倍, 分散度高30%, 积炭率减少48倍, 这为实际应用提供一种新的催化剂制备方法.

1 实验部分

1.1 催化剂制备及活性评价

载体MgO(国营上海化学原料厂)经压片、筛分, 取0.4 mm ~ 0.9 mm 颗粒度, 以 $m[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/m[\text{MgO}] = 5/95$ 等容浸渍4 h后得催化剂A; 以 $m[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]/m[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 5/5/90$, Ni(NO₃)₂·6H₂O和Mg(NO₃)₂·6H₂O混溶等容浸渍4 h后得催化剂B. 催化剂A, B均经110 °C烘干过夜, 600 °C灼烧4 h. Ni(NO₃)₂·6H₂O(上海试剂二厂)及Mg(NO₃)₂·6H₂O(北京化工厂)均为A.R.级试剂.

采用3气路、双石英反应器同时进行对比评价(其中1路作原料气分析). 原料气按 $n(\text{CO}_2)/n(\text{CH}_4) = 1.1/1$ 预配于高压钢瓶中, 平放10 d后起用. 反应后催化剂的积炭量用EA 1110 CHNS-O元素分析仪测定. 分散度参照文献[8]方法测定.

1.2 TPR, TPO及TPD实验

TPR及TPO实验参照文献[9]方法进行, CO₂-TPD实验取40 mg催化剂, 经750 °C, H₂气还原0.5 h后切换成He气, 并快速升温至800 °C, He气吹扫1 h后切换成CO₂吸附30 min, 在He气氛下风冷降至室温, 然后以20 °C/min进行TPD实验.

1.3 TPMC-程序升温CH₄解离积炭

10 mg催化剂经同法还原, 于800 °C He气吹扫1 h后风冷快速降至室温, 改用 $V(\text{CH}_4)/V(\text{N}_2) = 10/90$ 的混合气吹扫, 待基线平稳后, 以10 °C/min进行TPMC实验(CH₄ → C + 2H₂).

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能测试

表1为催化剂A及B的分散度、催化活性和积炭量的测试结果. 由表1可见, 催化剂B的催化活

收稿日期: 1999-11-04.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999-022408)资助.

联系人简介: 李基涛(1946年出生), 男, 副教授, 从事催化化学的研究. <http://www.cnki.net>

Table 1 Results of dispersion, catalytic activity and carbon deposition*

Catalysts	Dispersion of Ni (%)	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	CH_4 conv. (%)	CO_2 conv. (%)	Comp. of dry outlet gases (%)				Carbon deposition/ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{cat} \cdot \text{h}^{-1}$)
					CH_4	CO_2	CO	H_2	
A	10.4	19.1	90.0	87.1	4.7	5.4	46.0	43.9	2.9
B	13.5	20.1	92.2	87.2	4.0	4.4	46.3	45.3	0.06

* Reaction condition: 0.03 MPa, 800 °C, 14 400 mL · g⁻¹cat · h⁻¹, $n(\text{CO}_2)/n(\text{CH}_4) = 1.1/1.1$.

性较高, 其分散度比催化剂 A 高近 30%, 积炭量比催化剂 A 减少 48.3 倍, 说明催化剂 B 的制备方法较好。

等物质的量的载体盐与活性组份盐在浸渍前均匀混合, 浸渍时能较均匀地分散在载体表面, 烘干灼烧时, 此 2 种盐基本上能同时分解, 并可能进行复杂反应(复分解、准固相或固相反应), 致使催化剂 B 表面的 Ni-O-Mg 间产生较强的相互作用, 使其分散度较大, 可吸附较多的 CO_2 , 消炭能力增加。

图 1 是催化剂稳定性的评价结果. 由图 1 可见, 催化剂 B 经 105 h 测试后, 其 CH_4 转化率未见明显下降, 而催化剂 A 评价 10 h 后, CH_4 转化率明显降低. 说明催化剂 B 的寿命较长。

2.2 TPR 及 TPO 谱

由催化剂的 TPR 结果(图 2)可见, 2 种催化剂的 TPR 峰面积相近, 但催化剂 B 的峰温比 A 的高 50 °C, 说明催化剂 B 中的 Ni 原子与 MgO 间的作用较强, 使之较难还原. 由 CH_4 解离积炭和 CO 歧化积炭的 TPO 谱(图 3)可见, 催化剂 B 的 CH_4 -TPO 和 CO -TPO 的峰面积均较催化剂 A 的小, 说明其抗积炭能力较强, 这与其稳定性高、积炭量少相关联。

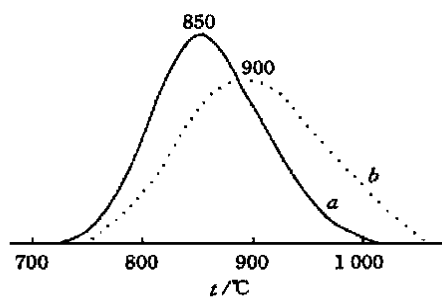
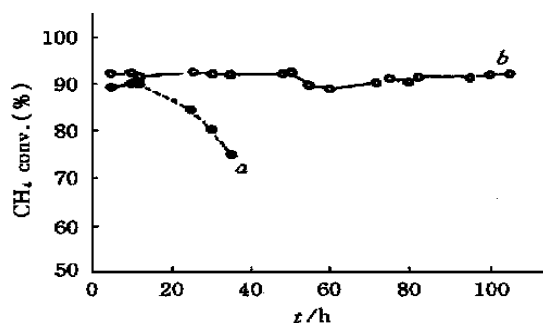
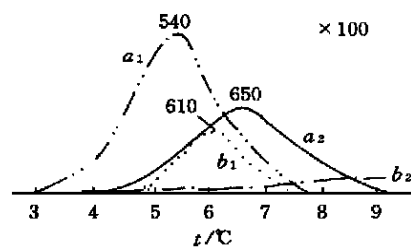


Fig. 2 TPR spectra of catalysts

a. Cat. A; b. Cat. B.

Fig. 1 Relationship between the CH_4 conversion and reaction time

a. Catalyst A; b. Catalyst B.

Fig. 3 TPO spectra of catalysts after CH_4 decomposition and CO disproportionation

a_1, b_1 . CO -TPO for cat. A and B; a_2, b_2 . CH_4 -TPO for cat. A and B.

2.3 TPD 及 TPMC 谱

由催化剂 CO_2 -TPD 的结果(图 4)可见, 催化剂 B 脱附的 CO_2 峰面积较大且峰温较高, 说明催化剂 B 对 CO_2 吸附能力较强, 这与催化剂 B 积炭量较少、寿命较长有关。

图 5 是催化剂的 TPMC 谱. 由图 5 曲线 c 可见, CH_4 约 900 °C 开始裂解成 C 和 H_2 , 960 °C 以上时, CH_4 裂解速度非常快. 当空管中进行的 CH_4 -TPMC 实验至 1 000 °C 时, 切断 CH_4 和加热电源, 通 CO_2 并让其自然降至室温后, 发现管壁非常干净, 无炭沉积现象, 说明 CO_2 有消炭作用。

比较图 5 曲线 a, b 可见, 两种催化剂均有 2 个 TPMC 峰, 高温峰因与 CH_4 自裂解峰相重叠, 故较难判定. 对于低温峰, 催化剂 B 的峰温比 A 的高 120 °C, 而峰面积却小得多, 说明催化剂 A 的 CH_4 解离积炭能力较强, 这与性能测试和 TPO 的结果相符。

综上所述, 载体盐助分散浸渍法能制备出分散度高、抗积炭能力强、寿命长的 Ni 基催化剂。

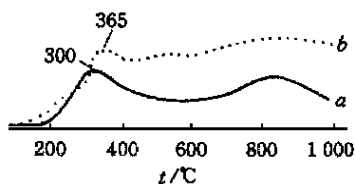


Fig. 4 TPD spectra of catalysts after adsorption CO₂

a. Cat. A; b. Cat. B.

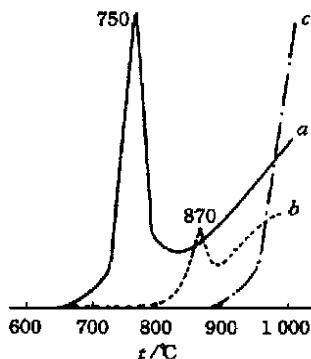


Fig. 5 TPMC spectra of catalysts

a. Cat. A; b. Cat. B; c. No Cat.

参 考 文 献

- 1 Bhat R. N., Sachtler W. M. H. Appl. Catal. A: General[J], 1997, **150**: 279—296
- 2 Ashcroft A. T., Cheecham A. K., Green M. L. H. *et al.* Nature[J], 1991, **352**: 225—226
- 3 SUN Xi-Xian(孙希贤), LI Xin-Min(李新民), LI Tin-Hua(李廷化) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1992, **13**(10): 1 302—1 306
- 4 Querini C. A., Fung S. C. Catal. Today[J], 1997, **37**(3): 277—283
- 5 Tomishige K., Chen Y. G., Fujimoto K. J. Catal. [J], 1999, **181**(1): 91—103
- 6 JI Min(纪敏), BI Ying-Li(毕颖丽), ZHEN Kai-Ji(甄开吉) *et al.* Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, **18**(10): 1 698—1 699
- 7 JI Tao(姬涛), LIN Wei-Ming(林维明). J. Natural Gas Chemistry(天然气化工)[J], 1998, **23**(3): 24—28
- 8 JI Min(纪敏), BI Ying-Li(毕颖丽), ZHEN Kai-Ji(甄开吉) *et al.* J. Mol. Catal. (China)(分子催化)[J], 1998, **12**(3): 199—205
- 9 Tang S., Lin J., Tan K. L. Catal. Lett. [J], 1998, **51**: 169—175

Development of Higher Stable Ni/MgO Catalyst for CO₂ Reforming of Methane

LI Ji-Tao^{*}, CHEN Ming-Dan, YAN Qian-Gu, WAN Hui-Lin, TSAI K. R.

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

Abstract Methane reforming by carbon dioxide has been studied over Ni/MgO catalysts prepared by two impregnation methods which were common and promoted with support salt(magnesia salt). The catalysts were characterized by TPR, TPD, TPO and TPMC(temperature programmed methane decomposition to carbon deposition) techniques. The promoted catalyst exhibited a higher ability to adsorb CO₂ and lower ability of CH₄ decomposition. Therefore the carbon formation was inhibited and the catalyst stability was increased more.

Keywords CH₄ reforming by CO₂; Promoted impregnation by support salt; Ni-based catalysts

(Ed.: Y, X)