

文章编号:1673-9981(2010)04-0450-04

# 甲烷三重重整反应用镍系催化剂的研究\*

邹汉波, 陈胜洲, 赵朝晖, 林维明

(广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了不同镍负载量的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,用于甲烷三重重整合成气反应,并通过 XRD, H<sub>2</sub>-TPR, CO<sub>2</sub>-TPD 研究了催化剂表面性质与催化性能之间的关系,研究表明,镍负载量为 8% 的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有较高的甲烷转化率,氢气的生成量最多.镍的负载量低于 8% 时,镍负载量越低,催化剂上的 NiO 与载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用越强.镍系催化剂主要由 NiO 微粒和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成,其表面上的 NiO 物种反应后易流失和烧结. CO<sub>2</sub> 的化学吸附主要发生在催化剂的载体上.

**关键词:**甲烷三重重整; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 合成气

**中图分类号:** TE64

**文献标识码:** A

由甲烷制合成气有三条途径,即水蒸汽重整甲烷(SRM)、二氧化碳重整甲烷(CDR)和甲烷部分氧化(POM).SRM 和 CDR 反应均是强吸热反应,过程能耗高,而 POM 是微放热的过程. Song 等<sup>[1]</sup>于 2001 年提出甲烷三重重整(tri-reforming, TRM)概念,三重重整反应是指将 SRM, CDR 和 POM 三个反应耦合在一起,实现产品合成气中 H<sub>2</sub>/CO 值可调和反应过程部分自供热,同时缓解和消除催化剂上的积炭.甲烷重整制合成气的催化剂分为贵金属和非贵金属催化剂,贵金属铂、钌等催化剂抗积炭性能强,但因成本太高限制了其广泛应用,非贵金属催化剂主要包括镍、钴、铁等催化剂.其中镍基催化剂的活性可与 Pt 催化剂相媲美,而且储量丰富、价格低廉,具有很好的研究价值和应用前景.

本文采用浸渍法制备了不同镍含量的镍系催化剂,并用于甲烷的三重重整反应中,研究了催化剂的催化活性与镍负载量的关系,同时采用多种表征手段分析了催化剂的表面性质.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

预先测定载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (粒径 250~380  $\mu$ m) 的饱和吸水量,按镍的质量分数分别为 4%, 6%, 8%, 10% 和 12% 称取所需的硝酸镍和载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 按载体的饱和吸水量将硝酸盐配制成等体积的浸渍液,并将其缓慢滴加到载体中,静置 24 h 后在 110  $^{\circ}$ C 下烘干,并于 500  $^{\circ}$ C 下焙烧 4 h 得到 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,分别记为 Ni-4, Ni-6, Ni-8, Ni-10 和 Ni-12.

### 1.2 催化剂的活性评价

在固定床微型石英反应器中评价催化剂的活性,称取 500 mg Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 置于反应器的恒温段.反应前催化剂在 700  $^{\circ}$ C,  $\varphi(\text{N}_2) : \varphi(\text{H}_2) = 2 : 1$  的还原气氛下(总流量为 30 mL/min)预处理 2 h. 反应气的组成为  $n(\text{CH}_4) : n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{O}_2) = 1 : 0.5 : 0.5 : 0.1$ ,总流量为 100 mL/min. 反应产物经冷阱处理后,用岛津 GC-2014C 气相色谱仪进行在线分析,热导检测器以高纯 Ar 为载气,以 TDX-01 为担体,柱温 100  $^{\circ}$ C. 催化剂的性能通过 CH<sub>4</sub> 转化率( $X_{\text{CH}_4}$ )和 CO<sub>2</sub> 转化率( $X_{\text{CO}_2}$ )来评价:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}}}{F_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100\%$$

收稿日期:2010-10-18

\* 基金项目:国家自然科学基金项目(20806017);广东省自然科学基金(10151009101000009);广州市属高校科技计划项目(08C085)

作者简介:邹汉波(1976—),女,湖北随州人,副教授,博士.

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2,in} - F_{CO_2,out}}{F_{CO_2,in}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

图1是不同Ni含量催化剂的活性与反应温度的关系图。由图1可知,500℃时Ni-4催化剂的CH<sub>4</sub>转化率较低,CO<sub>2</sub>几乎不转化。随着温度的升高,CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的转化率逐渐增大,到900℃时CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的转化率分别达到90%和53%。催化剂中镍含量增大时,甲烷的转化率开始增大,当镍含量增加到8%时,CH<sub>4</sub>转化率在整个温度区间保持

最大,500℃时为15.6%,900℃时达到97%。继续增大镍含量,CH<sub>4</sub>的转化率反而下降。在相同的反应温度条件下,CO<sub>2</sub>的转化率随Ni负载量的增多而增大,即CO<sub>2</sub>转化率按照Ni-12,Ni-10,Ni-8,Ni-6,Ni-4的顺序依次降低,600℃时Ni-12催化剂的CO<sub>2</sub>转化率是8.7%,900℃时达到80%。综合比较认为Ni含量为8%的Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂是活性较好的催化剂。由于反应气氛中CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的含量为2:1(体积比),甲烷转化率较高的催化剂有利于产物中生成更多的氢气,因此,Ni-8催化剂是适宜的甲烷三重重整反应用催化剂。

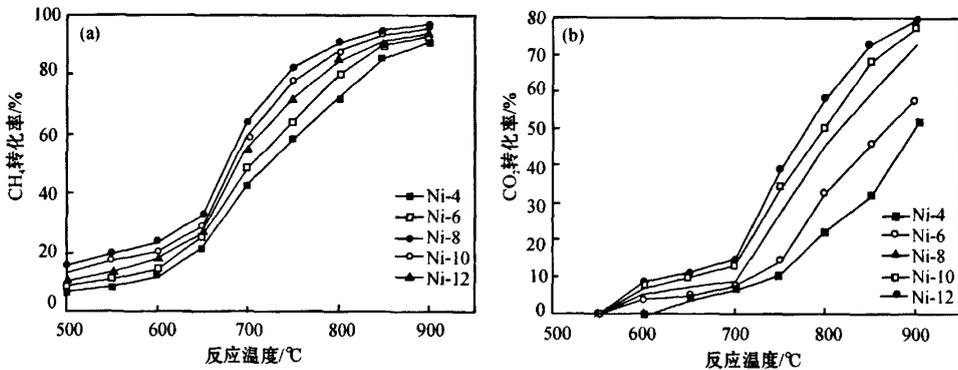


图1 不同镍负载量的Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的性能  
(a) CH<sub>4</sub>的转化率;(b) CO<sub>2</sub>的转化率

不同镍负载量Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的XRD谱图如图2所示,由图2可知,Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在2θ为37.3°和43.4°处出现衍射峰,与NiO和NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>对应的衍射峰相吻合<sup>[2]</sup>。Bolt等人<sup>[3]</sup>认为经800℃

焙烧过的镍催化剂才会产生NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>结晶,由于本实验的镍系催化剂均在500℃下焙烧制得,因此认为2θ为37.3°和43.4°处的衍射峰代表催化剂上NiO的特征衍射峰。在45.6°和66.7°处出现归属于γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的特征衍射峰。XRD谱图表明镍系催化剂表面主要由NiO微晶和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成。通过程序升温还原技术研究了不同镍负载量的催化剂的氧化还原行为,结果如图3所示。由图3可知,Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂出现了两个氢气还原峰,其中低温还原峰峰温随镍负载量的增加先降低,Ni-8催化剂的低温还原峰峰温最低为295.6℃。随镍负载量的增大,低温还原峰峰温开始提高,而高温还原峰峰温随镍负载量的增大呈现下降的趋势。催化剂的XRD谱图分析发现,催化剂有NiO晶相的存在,张玉红等人认为<sup>[4]</sup>,当镍的担载量大于载体的单层分散阈值时,载体表面的NiO发生聚集并形成NiO的三维晶相,称为自

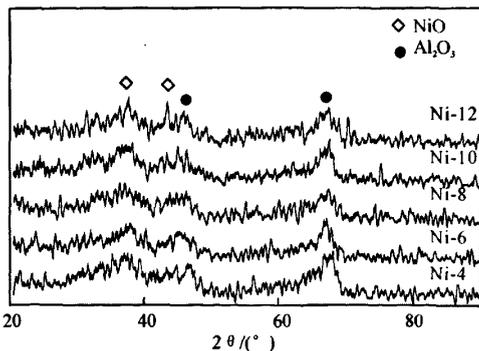


图2 不同负载量Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的XRD谱图

由的 NiO, 其还原温度较低. 当催化剂被焙烧后, 一部分 NiO 以高度分散的形态与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  载体发生相互作用, 这类 NiO 的还原能力下降, 还原温度高于自由的 NiO. 另一部分 NiO 与载体形成 Ni—O—Al 键, 其相互作用最强, NiO 以镍铝尖晶石形式存在, 所需的还原温度最高. 由此推断催化剂的低温还原峰对应于载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上自由的 NiO 微晶的还原, 高温还原峰对应于和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  发生相互作用的分散的 NiO, 或者与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  形成化学键的固定的 NiO 物种的还原. 当镍负载量较少时, 自由的 NiO 高度分散在载体  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上, 催化剂高温和低温的还原峰温均较高, 说明低 NiO 负载量有利于提高 NiO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  间的相互作用. 随着 NiO 的负载量增至 8%, 表面上自由的 NiO 含量较多并发生团聚, NiO 与载体之间的相互作用开始减弱, 对应于自由的 NiO 微晶的低温还原峰峰温下降. Ni-8 催化剂上 NiO 与载体的相互作用最弱, 其对应的还原温度最低. 当 NiO 的负载量高于 8% 时, 较多的 NiO 进入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶格内并与载体发生相互作用, 由于镍铝尖晶石形成较难, 因此以高度分散态的 NiO 物种的比例增加, 此物种对应的高温还原峰峰温不断下降.

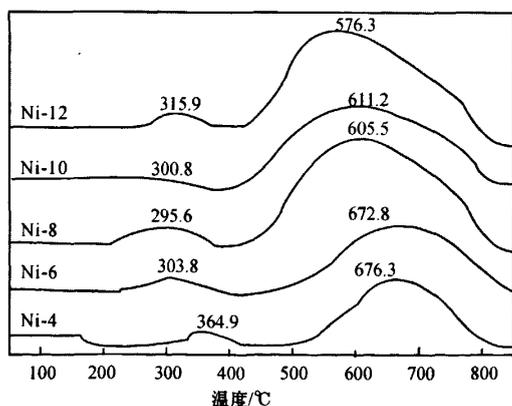


图3 不同镍负载量 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

反应后的 NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 TPR 谱图如图 4 所示. 由图 4 可知, 反应后 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  系列催化剂上低温的还原峰已消失, 仅出现高温还原峰. 这说明反应后的镍催化剂上以聚集态存在的自由的 NiO 物种消失, 仅出现以高度分散形式存在的 NiO 物种和镍铝尖晶石  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  物种. 低温还原峰对应催化剂表面上自由的 NiO 的还原, 催化剂反应后,

表面上的 NiO 被还原为还原态的镍物种, 该物种与载体的相互作用较弱, 容易引起 NiO 的流失和烧结, 因此反应后的催化剂的 TPR 谱图上不会出现自由的 NiO 物种的还原峰. 随着 Ni 担载量的增加, 高温还原峰的峰温略有下降, 说明低 NiO 负载量的镍系催化剂上 NiO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  间的相互作用较强, 这和反应前的 TPR 谱图的分析结论相吻合.

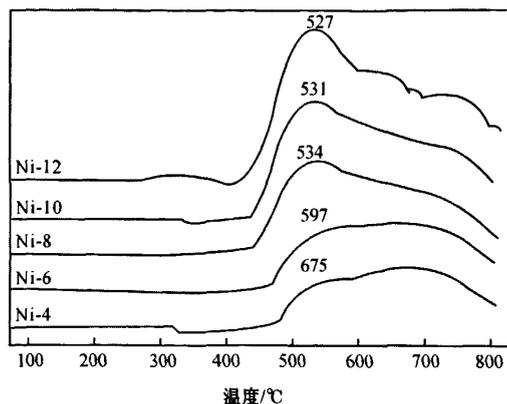


图4 反应后的不同镍负载量 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

$\text{CO}_2$  是酸性气体, 通过  $\text{CO}_2$ -TPD 来表征催化剂的碱性中心.  $\text{CO}_2$  作为含氧物种, 为催化剂表面消除积炭提供氧原子, 因此  $\text{CO}_2$  的吸附性能可以反应催化剂的消炭能力. 含不同质量分数 Ni 的镍基催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 谱图如图 5 所示. 由图 5 可知, 镍系催化剂在  $71^\circ\text{C}$  处出现  $\text{CO}_2$  的低温脱附峰, 对应于催化剂上的弱 Lewis 碱性中心. 弱碱性中心上  $\text{CO}_2$  的脱附温度较低, 说明  $\text{CO}_2$  为物理吸附, 对化学反应贡献不大. 在  $563^\circ\text{C}$  左右出现  $\text{CO}_2$  的高温脱附峰, 相应于催化剂上的强 Lewis 碱性位, 该碱性中心易形成碳酸氢盐以及碳酸盐等较强的相互作用. 由图 5 可知, 随着 Ni 含量的增加, 低温脱附峰变化不大, 而  $\text{CO}_2$  的高温脱附峰峰面积逐渐减小, 当 Ni 含量增大至 10% 以上时, 该峰变得比较微弱, 表明镍含量增加, 催化剂表面上的强碱性中心的数目较多. 逐渐降低. 镍负载量的增多, 活性组分 Ni 选择性地占据了催化剂载体表面的碱性中心. 与载体相比, 金属 Ni 更不容易吸附  $\text{CO}_2$ , 说明 NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂上  $\text{CO}_2$  的化学吸附主要发生在载体上, 而不是金属 Ni 上, 这与李春林等人的结论是一致的<sup>[5]</sup>.

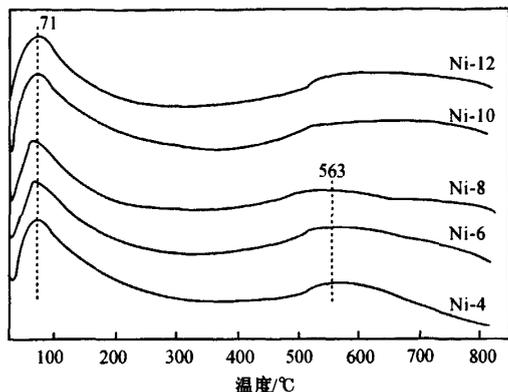


图5 不同镍负载量 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图

### 3 结论

不同镍负载量的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于甲烷三重重整反应中,研究发现,当镍含量为 8% 时,甲烷的转化率最大,随着镍含量的继续增大,CH<sub>4</sub> 的转

化率开始下降,CO<sub>2</sub> 的转化率随着 Ni 负载量的增多而增大. 催化剂上 CO<sub>2</sub> 的吸附中心为载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 镍负载量增大,载体上的碱性中心被镍覆盖,吸附能力下降,影响催化剂的抗积炭性能.

#### 参考文献:

- [1] SONG C. Tir-reforming; a new process for reducing CO<sub>2</sub> emission[J]. Chem Innov, 2001(31):21-26.
- [2] 姜洪涛,李会泉,张懿. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷三重重整合成气[J]. 分子催化, 2007,21(2):122-127.
- [3] BOLT P H, HABRAKEN F H P M, GEUS J W. On the role of a NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> intermediate layer in the sintering behavior of Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. J Catal, 1995, 151(2): 300-306.
- [4] 张玉红,熊国兴,盛世善,等. NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 NiO 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 间的相互作用[J]. 物理化学学报, 1999, 15(8):735-741.
- [5] 李春林,伏义路,卞国柱. Ni/Ce-Zr-Al-O 催化剂的表面碱性和 CO<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> 重整性能[J]. 物理化学学报, 2003, 19(10): 902-906.

## Study on Ni-based catalysts for tir-reforming of methane

ZOU Han-bo, CHENG Sheng-zhou, ZHAO Zhao-hui, LIN Wei-ming

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** A series of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different nickel loading were prepared with incipient wet impregnation method for tri-reforming of methane to syngas and characterized by X-ray diffraction (XRD), H<sub>2</sub> temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) and CO<sub>2</sub> temperature programmed desorption (CO<sub>2</sub>-TPD) techniques. The results show that 8% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has the highest CH<sub>4</sub> conversion and the highest amount of hydrogen production. When the nickel loading is less than 8%, the lower nickel loading of the Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, the stronger interaction between NiO and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The NiO crystal and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exist on the surface of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, but the former is easy to be lost and sintered after reaction. CO<sub>2</sub> is mainly chemical adsorbed on the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier but not be adsorbed on the NiO species.

**Key words:** tri-reforming of methane; Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; syngas