

文章编号 : 0253 - 2409(2005) 02 - 0224 - 05

焙烧温度对甲烷催化部分氧化 Ni/MgO - Al₂O₃ 催化剂 结构和性能的影响

宫立倩 陈吉祥 邱业君 张继炎

(天津大学化工学院 工业催化与工程系 天津 300072)

摘 要 : 采用 TPR、BET、XRD、TG 及反应性能评价等研究方法 , 考察了焙烧温度对甲烷催化部分氧化制合成气 Ni/MgO - Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响。研究表明 , 随焙烧温度的升高 , Ni/MgO - Al₂O₃ 中的镍物种与载体作用逐渐增强 , 生成了 NiAl₂O₄ 尖晶石和 NiMgO₂ 固溶体。虽然焙烧温度提高会使催化剂比表面降低 , 由于尖晶石结构的形成 , 其热稳定性会明显提高 , 将有利于抑制催化剂在反应过程中因烧结而失活的可能性。与低温焙烧的催化剂相比 , 高温焙烧的催化剂仍表现出良好催化反应性能 , 并具有相对较好的稳定性。高温焙烧的催化剂在反应过程中床层的热点温度相对较低 , 热点温度波动幅度也较小。低温和高温焙烧的 Ni/MgO - Al₂O₃ 催化剂在常压、1 083 K、CH₄ 与 O₂ 摩尔比为 1.8、空速 2.66 × 10⁵ h⁻¹ 的反应条件下均具有良好的抗积炭性能。

关键词 : 焙烧温度 ; Ni/MgO - Al₂O₃ ; 甲烷部分氧化 ; 合成气 ; 热点

中图分类号 : 文献标识码 : A

甲烷催化部分氧化制合成气与传统的甲烷水蒸气重整法相比具有许多优点 , 包括 : 反应速度快 , 可在高空速反应条件下进行 , 节约设备投资 ; 为温和放热反应 , 可在自热条件下进行 , 能耗低 ; 产物中 H₂/CO 摩尔比约为 2 , 适合用于费 - 托合成、甲醇合成及其他高级醇等液体燃料的合成。因此 , 甲烷部分氧化制合成气过程的研究获得了国内外学术界和工业界研究者的密切关注。

甲烷催化部分氧化制合成气虽然是温和的放热反应 , 在高空速快速反应条件下热效应仍十分显著 , 要获得有实际应用意义的反应结果 , 反应需在很高的温度 (973 K ~ 1 173 K) 进行^[1]。反应过程中放出的热量若不能被及时移出 , 催化剂床层的热点温度可高达 1 273 K。从某种意义上可以说催化剂的使用过程相当于催化剂的烧结过程 , 如果反应过程中催化剂的物化性质在高温不能保持稳定 , 发生晶粒聚集 , 比表面下降等 , 催化剂的反应性能将会受到严重的影响。陈吉祥等^[2]研究 Ni 基催化剂发现 , 催化剂失活的主要原因就是烧结和积炭。

许多研究表明 , γ - Al₂O₃ 载体通过用 MgO 改性后 , 其耐热性能可以显著改善 , 有利于提高了催化剂的反应性能^[1,3-5]。焙烧温度对于 MgO 改性的 NiO/γ - Al₂O₃ 催化剂物化性能影响的报道较少 , 本文拟就这方面的研究结果予以报道。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 采用分步等体积浸渍的方法制备负载型镍基催化剂。首先 , 以 Mg(NO₃)₂ 溶液浸渍 γ - Al₂O₃ (40 目 ~ 60 目) 载体 , MgO 的负载量为 4% , 自然晾干后于 383 K 下干燥 12 h , 再分别在 823 K、923 K、1 023 K、1 123 K 和 1 223 K 焙烧 4 h , 制得经不同温度焙烧的 MgO - Al₂O₃ 复合载体 ; 然后 , 再以 Ni(NO₃)₂ 溶液浸渍 MgO - Al₂O₃ 复合载体 , 使催化剂中 Ni 负载量为 10% , 自然晾干后于 383 K 干燥 12 h , 在与复合载体焙烧温度相同的条件焙烧 4 h , 制备得 823 K、923 K、1 023 K、1 123 K 和 1 223 K 焙烧的 NiO/MgO - Al₂O₃ 催化剂 , 催化剂样品编号依次为 : POM - 1、POM - 2、POM - 3、POM - 4 和 POM - 5。

1.2 催化剂物化性质表征 催化剂比表面积在 CHEMBET - 3000 脉冲化学吸附仪上测定。催化剂的物相结构在 BDX3300 型 X 射线粉末衍射仪上测定 , Cu - Kα 辐射源 (λ = 0.154 nm) , 工作电压 30 kV , 工作电流 20 mA , 扫描速度 8°/min , 扫描范围 14° ~ 80°。

催化剂还原性能测定在自装程序升温装置上进行。取 40 mg 催化剂装入石英反应器中 , 以 10% H₂ - 90% N₂ (体积比) 混合气为还原气进行 TPR 测试 , 混合气流量 40 mL/min。采用 103 型气相色谱

收稿日期 : 2004 - 07 - 05 ; 修回日期 : 2005 - 03 - 01

联系作者 : 陈吉祥 , Tel 022 - 27890865 E - mail : jxchen@tju.edu.cn.

作者简介 : 宫立倩 (1972 -) 女 , 吉林市人 , 硕士研究生 , 工程师 , 工业催化专业。E - mail gongliqian@yeah.net.

仪检测耗氢信号,热导池桥电流 110 mA,升温速率 15 K/min。

使用后的催化剂的积炭性能测定在 Pyris DiamondTG/DTA 仪器上进行,催化剂装填量 10 mg,空气流量 120 mL/min,温度为室温~1 273 K,升温速率 15 K/min。

1.3 催化剂反应性能评价 取 40 mg 催化剂装入内径 4 mm 的石英管反应器中,反应器由电加热炉控温。反应前,催化剂首先在 1 103 K 还原,还原气组成为 N₂: H₂ = 2: 1(摩尔比),流量 20 mL/min。还原后的催化剂 N₂ 气氛下降至 1 006 K,通入原料气。原料气 CH₄ 与 O₂ 的摩尔比为 1.8,气体空速 2.66 × 10⁵ h⁻¹,气体流量由 Brooks 5850 型质量流量计控制,床层温度采用 K 型铠装热电偶插入床层热点位置测量,产物采用 102 型气相色谱仪在线分析,热导池检测器,TDX-101 填充柱。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对催化剂比表面的影响 表 1 为不同温度焙烧的催化剂比表面测试结果。

表 1 焙烧温度对催化剂比表面的影响

Table 1 Effects of calcinations on the specific surface area of catalysts

Catalyst sample	POM-1	POM-2	POM-3	POM-4	POM-5
Calcinations temperature <i>T</i> /K	823	923	1 023	1 123	1 223
<i>A</i> _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	165.9	144.3	130.4	124.6	102.1

由表 1 可见,随着焙烧温度的升高,催化剂的比表面逐渐下降,表明催化剂出现烧结现象。经 1 223 K 焙烧后,催化剂比表面积仍高于 100 m²·g⁻¹。一般而言,随焙烧温度提高,催化剂的比表面下降,微孔减少,平均孔半径增大,由于甲烷部分氧化是速度极快的反应,大孔结构催化剂更有利于反应的快速进行,并且有利于抑制催化剂积炭的发生。

2.2 焙烧温度对催化剂物相的影响 由图 1 和表 2 的 XRD 测试结果可以发现,823 K 焙烧的催化剂 POM-1 只出现了 γ-Al₂O₃ 的衍射特征峰,表明负载于 γ-Al₂O₃ 上的 MgO 和镍物种在载体上呈高度分散状态。923 K 焙烧的 POM-2 催化剂在 2θ 为 19°和 31°附近出现衍射峰,催化剂中各衍射峰的相对强度也发生了变化,说明有新的物质生成,从标准物质的 XRD 衍射数据分析可能是 MgAl₂O₄ 和 NiAl₂O₄。随焙烧温度进一步提高,2θ 为 37°、45°、

66°的衍射峰的位置及相对强度发生了变化,19°、31°及 60°的衍射峰逐渐变强,表明催化剂中的物相组成发生了很大改变。γ-Al₂O₃、NiAl₂O₄ 和 MgAl₂O₄ 主要衍射峰的衍射角十分接近,尖晶石衍射峰的 2θ 略小,其衍射峰相对强度也呈现差异。可以发现,随焙烧温度提高,各催化剂主要衍射峰的位置向低衍射角方向移动,且 19°、31°及 60°出现尖晶石结构的衍射峰,表明催化剂有尖晶石的形成;低温焙烧催化剂 XRD 谱图的最强衍射峰出现在 45°,1 123 K 以上焙烧的催化剂 XRD 谱图的最强衍射峰出现在 37°,这也是催化剂中形成 MgAl₂O₄ 和 NiAl₂O₄ 尖晶石的佐证,焙烧温度越高,催化剂中尖晶石晶体结构越完整。XRD 分析结果表明,焙烧温度的提高也有利于催化剂中镍物种与氧化镁作用形成镍镁固熔体 NiMgO₂。

表 2 催化剂中各物质的标准 XRD 衍射峰及强度

Table 2 Material and standard diffraction peaks

Material	Diffraction peaks					
γ-Al ₂ O ₃ 2θ/(°)	37.1	39.5	45.8	46.6	60.1	67.4
	(111)	60.0	60.0	100	60	20.0
MgAl ₂ O ₄ 2θ/(°)	19.0	31.3	36.8	44.8	59.4	
	(111)	35.0	40.0	100	65.0	45.0
NiMgO ₂ 2θ/(°)	37.1	43.1				62.6
	(111)	45.0	100			50
NiAl ₂ O ₄ 2θ/(°)	19.1	31.4	37.0	45.0	59.6	65.5
	(111)	20.0	20.0	100	65.0	30.0
θ-Al ₂ O ₃ 2θ/(°)	31.5	32.9	36.7	44.9		
	(111)	60.0	100	60	55	

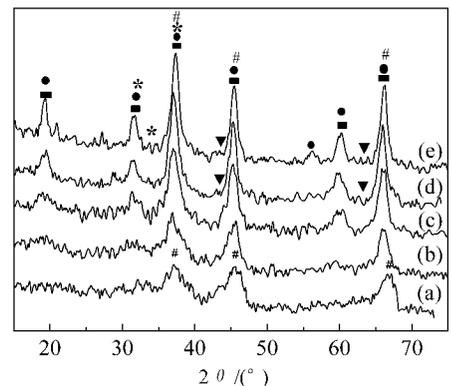


图 1 不同温度焙烧的催化剂 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the catalysts calcined at different temperature

(a) POM-1;(b) POM-2;(c) POM-3;

(d) POM-4;(e) POM-5

*: θ-Al₂O₃; ■: NiAl₂O₄; ●: MgAl₂O₄;

▼: NiMgO₂; #: γ-Al₂O₃

随焙烧温度的提高, 催化剂在 2θ 约为 32° 出现 $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰, 表明高温焙烧还会使载体发生相变。

此外, 随焙烧温度的提高, 各催化剂的主要衍射峰 ($2\theta = 37^\circ, 45^\circ, 66^\circ$) 变得尖锐, 半峰宽变小, 由 X-射线衍射峰宽化原理可知催化剂的晶体颗粒粒度有所增大, 即高温焙烧后催化剂发生了烧结, 这也会发生如前所述催化剂比表面和孔结构等宏观物性的变化。

2.3 不同焙烧温度对催化剂还原性能的影响 图 2 是不同焙烧温度催化剂的 TPR 谱图, POM-1 在 788 K、936 K、1115 K 出现三个还原峰, 它们分别归属于高度分散的 NiO 及表面类 NiAl_2O_4 尖晶石的还原^[6]。张玉红等^[7]将负载于 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 氧化镍的还原归属于晶相 NiO、分散 NiO 和固定 NiO 的还原。当达到一定的焙烧温度, NiO 可扩散到 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面或体相形成 NiAl_2O_4 ^[8]。在本研究中, 823 K 焙烧时催化剂中已生成了 NiAl_2O_4 。与 POM-1 相比, POM-2 在较高温度 (1040 K 和 1115 K) 处出现 NiO 和表面 NiAl_2O_4 的还原峰, NiAl_2O_4 还原峰的相对峰面积增大, 说明随焙烧温度提高, 镍物种与载体的相互作用增强。1023 K 焙烧的催化剂 POM-3 仅在 1188 K 处出现一个归属于表面 NiAl_2O_4 的还原峰, 即催化剂中的镍物种与载体形成了较为均一的作用较强的镍物种。随焙烧温度继续提高, 催化剂 POM-4、POM-5 的 TPR 谱图中也只存在单一 NiAl_2O_4 还原峰, 还原温度提高, 表明催化剂中 Ni^{2+}

进一步向载体体相扩散, 与载体的相互作用进一步增强, 逐渐形成了体相的镍铝尖晶石, 催化剂还原峰的峰面积呈下降趋势, 即催化剂中的镍物种的可还原性降低。由 TPR 测试获得的信息与 XRD 的测试结果一致。需要说明的是, 在各催化剂尤其高温焙烧的催化剂中, 还可能存在着镍物种与氧化镁形成的镍镁固熔体, 由于镍镁固熔体的还原难易与镍铝尖晶石相近且生成的量较少, 故 TPR 谱图中无法分辨。

2.4 焙烧温度对催化性能的影响 表 3 列出不同焙烧温度的催化剂的反应性能。由表 3 可见, 高温焙烧的催化剂要达到与低温焙烧催化剂相同的催化性能, 需要较长的还原时间, 这是由于高温焙烧催化剂中形成了难以还原的镍铝尖晶石的缘故; 催化剂的焙烧温度不同, 随加热炉温度提高, 各催化剂的 CH_4 转化率和 CO 、 H_2 选择性均增加。甲烷催化部分氧化过程十分复杂, 包含有许多反应, 主要包括:

$$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H^\circ = -35.7 \text{ kJ}, \quad (1)$$

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2 \quad \Delta H^\circ = 207.1 \text{ kJ}, \quad (2)$$

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H^\circ = 248.2 \text{ kJ}, \quad (3)$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H^\circ = -41.2 \text{ kJ}, \quad (4)$$

$$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H^\circ = -123.1 \text{ kJ}. \quad (5)$$

从热力学角度考虑, 提高反应温度对主反应 (1) 平衡不利, 其平衡常数高达 10^{11} , 可认为是不可逆反应。提高反应温度将有利于吸热的反应 (2) 和 (3) 进行, 即反应温度提高会增加甲烷的转化率。高温又抑制了反应 (5), 使 CO 和 H_2 选择性增加。

由表 3 还可以看出, 不同温度焙烧的催化剂在相同反应温度条件下, 甲烷的转化率相差无几, 选择性却有所变化, 以加热炉温在 1072 K 时的结果为例, 随焙烧温度的提高, CO 的选择性则由 94.6% 增至 96.2%, H_2 的选择性则由 99.0% 降至 98.0%, 说明高温焙烧的催化剂更有利于抑制 (5) 和 (4) 反应的进行, CO 的选择性提高, H_2 的选择性略有下降, 这样的结果并不影响产物中的 H_2/CO 为 2 的摩尔比。

在常压、1083 K、 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 1.8$ 、空速为 $2.66 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ 的条件下, POM-1、POM-3、POM-5 反应 8.0 h 活性均有不同程度降低 (见图 3), 经高温焙烧的 POM-5 催化剂具有相对较好的稳定性, 这与该催化剂具有良好的热稳定性有关。此外, TG 的测试 (图略) 结果表明, 反应 8 h 后这三种催化剂上均无积炭发生, 即 $\text{Ni}/\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂体系具有良好的抗积炭性能。

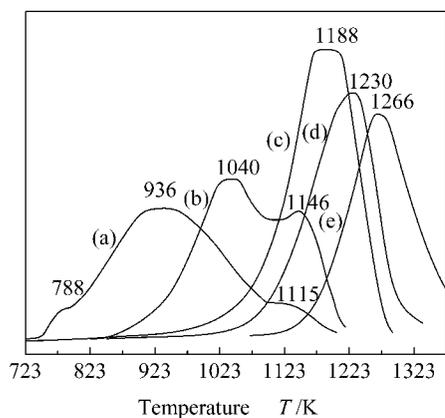


图 2 不同温度焙烧的催化剂 TPR 谱图

Figure 2 TPR profiles of catalysts calcined at different temperature

(a) POM-1; (b) POM-2; (c) POM-3;
(d) POM-4; (e) POM-5

表 3 焙烧温度对催化剂的反应性能的影响

Table 3 Effects of calcinations on the catalytic performance of catalysts

Catalyst sample	Reduction time t / min	Furnace temperature T / K	x_{CH_4} / %	s_{CO} / %	s_{H_2} / %	Hotspot temperature T / K	Oscillations of hotspot temperature T / K
POM - 1	30	1006	97.2	94.3	97.0	1300	17
		1072	98.7	94.6	99.0	1321	8
POM - 2	30	1006	97.8	95.1	96.7	1283	15
		1072	98.7	95.3	98.7	1294	6
POM - 3	30	1006	97.5	94.7	96.8	1281	10
		1072	98.7	95.3	98.2	1309	4
POM - 4	30	1006	95.5	95.2	96.1	1279	5
		1072	96.9	95.7	96.4	1310	5
	60	1006	96.0	94.1	96.8	1247	5
POM - 5	60	1006	93.0	93.4	95.6	1281	5
		1072	95.8	94.7	96.5	1311	3
	90	1006	96.9	95.7	97.9	1203	4
		1072	98.3	96.2	98.0	1231	3

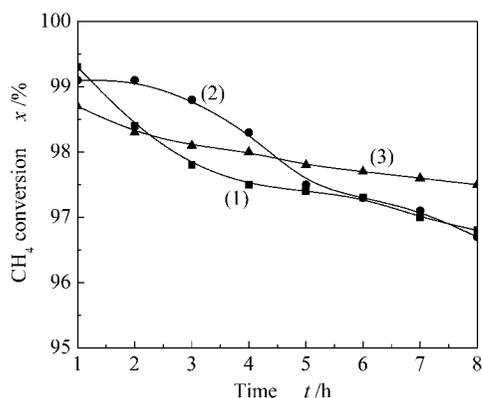


图 3 焙烧温度对催化剂甲烷催化部分氧化反应稳定性的影响

Figure 3 Effects of calcinations temperature on stability of catalysts in methane partial oxidation

(1) POM - 1 ; (2) POM - 3 ; (3) POM - 5

2.5 焙烧温度对床层热点温度的影响 对于不同焙烧温度制备的催化剂,床层热点温度随着加热炉温的升高而升高,由 2.4 讨论可知,炉温高时,反应速度快,虽然按(1)反应的平衡常数在减小,其数量

级仍有 10^{11} ,结果放热量还是增大,热点温度升高。热点温度随催化剂焙烧温度的提高而降低,1223 K 焙烧的催化剂经 90 min 还原后使用,床层热点温度接近焙烧温度,有效地降低了催化剂因烧结而失活的可能。此现象的发生可能是在高温焙烧制备的催化剂上反应以甲烷直接部分氧化机理比例较大,按燃烧机理比例较小,而甲烷燃烧反应的热效应高于甲烷直接部分氧化反应的热效应。

3 结 语

采用 BET、XRD、TPR、TG 和活性评价等手段,考察了焙烧温度对 Ni/MgO - Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响。随着焙烧温度的升高,催化剂中由于形成了镍铝尖晶石及镍镁固熔体结构使镍物种与载体的相互作用增强,可还原度降低。提高焙烧温度造成催化剂烧结使比表面逐渐减小,由于催化剂中形成了尖晶石结构有利于提高其热稳定性,抑制催化剂在高温反应条件下使用时因烧结而失活的可能性。与较低温度焙烧的催化剂相比,高温焙烧的催化剂具有较好的反应稳定性。

参考文献:

- [1] WANG H Y, RUCKENSTEIN E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over MgO - and SiO₂ - supported rhodium catalysts[J]. *J Catal*, 1999, 186(1): 181 - 187.
- [2] 陈吉祥, 王日杰, 张继炎, 等. 镍基气凝胶催化 CH₄ - CO₂ 重整制取合成气反应的研究: II 制取方法对 Ni/CeO₂ - Al₂O₃ 催化剂反应性能的影响[J]. *燃料化学学报* 2002, 30(1): 45 - 48.
- (CHEN Ji - xiang, WANG Ri - jie, ZHANG Ji - yan, et al. Study of Nickel - based aerogel catalyzing CO₂ reforming of CH₄ to synthesis gas: II Catalytic properties and stability of Ni/CeO₂ - Al₂O₃ catalysts prepared by different methods[J].

Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, **30**(1) 45–48.)

- [3] 尚丽霞 谢卫国 吕绍洁 等. 碱土金属对甲烷与空气制合成气 Ni/CaO – Al₂O₃ 催化剂性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2001 **29**(5) 422–425.
(SHANG Li – xia , XIE Wei – guo , LÜ Shao – jie , et al . Effect of based – earth metal promoter on behaviors of Ni/CaO – Al₂O₃ catalyst for oxidation of methane with air [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(5) 422–425.)
- [4] MIAO Qing , XIONG Guo – xing. Partial oxidation of methane to syngas over nickel – based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxid[J]. *Appl Catal : A*, 1997, **154**(1~2) :17–27.
- [5] 邱业君. 甲烷催化转化制合成气镍基催化剂的研究 [M]. 天津: 天津大学, 2003. 50–70.
(QIU Ye – jun. Study on nickel catalyst for partial oxidation of CH₄ to syngas [M]. Tianjin :Tianjin university , 2003. 50 – 70.)
- [6] 李荣勇 胡常伟. 用热分析方法研究制备 Ni/Al₂O₃ 催化剂过程中的热分解 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 1997 **34**(6) 813–817.
(LI Rong – yong , HU Chang – wei. Study on thermo – decompose in Ni/Al₂O₃ catalyst preparation with thermo – analysis [J]. *Journal University Sichuan China(Natur Science)*, 1997 **34**(6) 813–817.)
- [7] 张玉红 熊国兴 盛世善 等. NiO/ γ – Al₂O₃ 中 NiO 与 γ – Al₂O₃ 间的相互作用 [J]. 物理化学学报, 1999 **15**(8) :735–741.
(ZHANG Yu – hong , XIONG Guo – xing , SHENG Shi – shan , et al . Interaction of NiO with γ – Al₂O₃ supporter in NiO/ γ – Al₂O₃ Catalysts [J]. *Acta Physics – Chimica Sinica*, 1999, **15**(8) :735–741.)
- [8] 陈吉祥 王日杰 张继炎 等. 镍基气凝胶催化 CH₄ – CO₂ 重整制合成气反应的研究 : II 制取方法对 NiO – CeO₂ – Al₂O₃ 催化剂物化性质的影响 [J]. 燃料化学学报 2001 **29**(6) 514–518.
(CHEN Ji – xiang , WANG Ri – jie , ZHANG Ji – yan , et al . Study of Nickel – based aerogel catalyzing CO₂ reforming of CH₄ to synthesis gas : II Structureal properties of NiO – CeO₂ – Al₂O₃ system prepared by diffrent methods [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(6) 514–518.)

Effects of calcinations temperature on structure and catalytic performance of Ni / MgO – Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane

GONG Li – qian , CHEN Ji – xiang , QIU Ye – jun , ZHANG Ji – yan

(Department of Catalysis Science and Technology , School of Chemical Engineering and Technology , Tianjin University , Tianjin 300072 , China)

Abstract : The effects of calcination temperature on the properties of Ni/MgO – Al₂O₃ were studied by the means of XRD , TPR , BET , TG and catalytic performance evaluation. With the increase of calcination temperature of the catalysts , the interaction between nickel species and support became stronger , and NiAl₂O₄ , MgAl₂O₄ spinel and NiMgO₂ formed. Compared with γ – alumina , the Ni/MgO – Al₂O₃ catalysts showed larger specific surface area even at higher calcination temperature due to the formation of spinel. In the partial oxidation of methane to syngas , the Ni/MgO – Al₂O₃ catalysts calcinated at higher temperature exhibited better stability under the conditions of atmospheric pressure , 1 083 K , CH₄/O₂ = 1.8 and 2.66 × 10⁵ h⁻¹. Whether Ni/MgO – Al₂O₃ catalysts were calcined at low or high temperature , they all showed higher resistance to coking. In addition , the hotspot temperature of the catalytic bed for the catalysts calcinated at high temperature decreased , which benefits to prevent the catalysts from sintering.

Key words : calcinations temperature ; Ni/MgO – Al₂O₃ ; methane partial oxidation ; syngas ; hotspot

Corresponding author : CHEN Ji – xiang , Tel 022 – 27890865 , E – mail jxchen@tju.edu.cn.

Author introduction : GONG Li – qian (1971 –) , female , Engineer , Master Student , industrial catalysis specialty.
E – mail : gongliqian@yeah.net.