

超高温焙烧的 Ni/Al₂O₃ 对甲烷部分氧化反应的催化活性

陈永东, 陈耀强, 梅大江, 张丽娟, 董文萍, 曹红岩, 陈宏, 龚茂初

(四川大学化学学院, 四川成都 610064)

摘要: 考察了超高温焙烧的 Ni/Al₂O₃ 对甲烷部分氧化反应的催化性能, 发现该催化剂经还原后对甲烷部分氧化反应表现出较高的催化活性. X 射线衍射结果显示, Ni/Al₂O₃ 催化剂在超高温(1 200~1 400 °C)下焙烧后生成了 NiAl₂O₄, 且无相转移, 进一步经 950 °C 还原后催化剂中绝大部分 Ni 以单质 Ni⁰ 形式存在. 透射电子显微镜测试结果表明, 不同超高温焙烧的催化剂经 950 °C 还原后 Ni 晶粒的大小无明显差异. 这说明超高温焙烧的 Ni/Al₂O₃ 对甲烷部分氧化反应的高活性可归结为 NiAl₂O₄ 的可还原性以及还原后 Ni⁰ 相似的晶粒尺寸. 同时还发现, 焙烧温度越高, 生成的 NiAl₂O₄ 的还原温度越高.

关键词: 镍; 氧化铝; 负载型催化剂; 超高温焙烧; 甲烷; 部分氧化; 还原

中图分类号: O643

文献标识码: A

Partial Oxidation of Methane over Ni/Al₂O₃ Catalyst Calcined at Ultrahigh Temperatures

CHEN Yongdong, CHEN Yaoqiang, MEI Dajiang, ZHANG Lijuan, DONG Wenping,
CAO Hongyan, CHEN Hong, GONG Maochu*

(College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China)

Abstract: The Ni/Al₂O₃ catalyst calcined at ultrahigh temperatures (1200–1400 °C) was used in partial oxidation of methane (POM), and the Ni/Al₂O₃ catalyst retained high activity for POM after reduction. The X-ray diffraction result indicated that NiAl₂O₄ was formed when the catalyst was calcined at ultrahigh temperatures, and there was no phase transition in the temperature range. After the catalyst was reduced by H₂ at 950 °C, most of Ni in the catalyst existed as Ni⁰, and the crystal size of Ni⁰ was similar, which was confirmed by transmission electron microscopy. The excellent performance of the Ni/Al₂O₃ catalyst calcined at ultrahigh temperatures for the POM reaction was attributed to both the reducibility of NiAl₂O₄ and the similar crystal size of Ni⁰. The higher the calcination temperature, the higher the reduction temperature for NiAl₂O₄.

Key words: nickel; alumina; supported catalyst; ultrahigh temperature calcination; methane; partial oxidation; reduction

甲烷部分氧化反应由于其较高的转化率和选择性, 以及较短的接触时间等特点而受到人们关注^[1~6]. 甲烷部分氧化反应的主反应和副反应均为放热反应. 当空速和甲烷转化率很高、催化剂用量较大时, 该反应会放出大量的热量, 会使催化剂床层急剧升温(甚至可超过 1 200 °C), 从而导致催化剂烧结、失活. 因此, 催化剂应具有优异的高温稳定

性. 目前, Ni 基催化剂因其价格低、活性高, 一直备受青睐^[7~18]; 而廉价的耐高温材料 Al₂O₃ 是催化剂中使用最广泛的载体. 因此, 研究 Ni/Al₂O₃ 催化剂的高温稳定性具有重要意义. 通常认为, 高温下 Ni 与载体 Al₂O₃ 发生强相互作用生成难还原物质 NiAl₂O₄, 造成活性组分减少, 导致催化剂活性下降甚至失活. Choudhary 等^[19]制备的 NiO/MgO/SA-

5505 催化剂在 1 050 °C 下焙烧后对甲烷部分氧化反应具有较高的活性,但在 1 200 °C 下焙烧后完全失活。

本文考察了 Ni/Al₂O₃ 催化剂在超高温(1 200 ~1 400 °C)下焙烧,经不同温度还原后对甲烷部分氧化反应的催化活性,并对催化剂还原前后的物相和微观结构进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Al₂O₃ 为市售 SB 粉在 1 000 °C 下焙烧 5 h 制得(焙烧后的 Al₂O₃ 物相大部分以 δ-Al₂O₃ 形式存在^[20])。采用浸渍法制备 Ni/Al₂O₃ 催化剂($w(\text{Ni}) = 8\%$),然后在 120 °C 下干燥 2 h,500 °C 下焙烧 4 h。

1.2 催化剂的活性评价

甲烷部分氧化反应在固定床石英管反应器($\phi 6$ mm)中进行。催化剂(24~40 目,50 mg)预先在一定温度下还原 3 h,再用程序升温(速率 10 °C/min)升至反应温度。反应混合气组成为 $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 2$,空速为 700 000 h⁻¹。反应产物用 102G 型气相色谱仪在线分析(热导池检测器,601 碳分子筛色谱柱)。

1.3 催化剂的表征

催化剂样品的 XRD 谱采用荷兰 Philips X'Pert Por MPD 型 X 射线衍射仪测定。Cu K_α 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 70^\circ$,步长 0.02°/s。采用 JEM-100CX 型透射电子显微镜观测催化剂样品的形貌。

2 结果与讨论

2.1 还原温度对 Ni/Al₂O₃ 催化活性的影响

图 1 为 Ni/Al₂O₃ 在 1 200 °C 下焙烧并经不同温度还原后的催化活性。可以看出,随着还原温度的升高,催化剂的活性逐渐升高。未经还原时 Ni/Al₂O₃ 的催化活性很低, θ_{50} (甲烷转化率为 50% 时的反应温度)=850 °C;经 750 °C 还原时其催化活性略有提高, $\theta_{50} = 800$ °C;经 850 °C 还原时其催化活性有大幅度提高, $\theta_{50} = 470$ °C;经 950 °C 还原时其催化活性最高, $\theta_{50} = 460$ °C。由此可见,经 750 和 850 °C 还原时催化剂的活性有一个突变(即 θ_{50} 由 800 °C 突降到 470 °C);而经 850 和 950 °C 还原时, θ_{50} 的变化很小(只有 10 °C 的差别)。这说明在

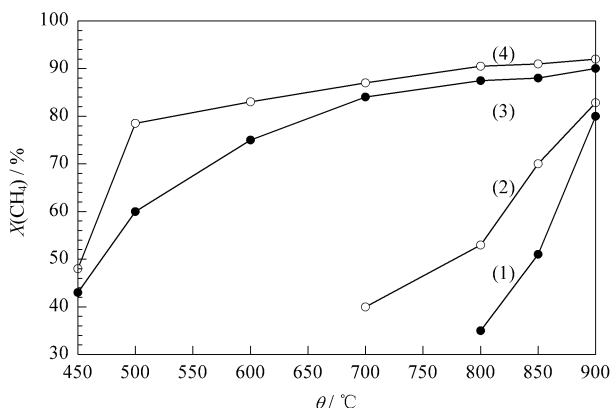


图 1 Ni/Al₂O₃ 在 1200 °C 下焙烧并经不同温度还原后的催化活性

Fig 1 Catalytic activity of Ni/Al₂O₃ calcined at 1200 °C and then reduced at different temperatures for 3 h

$\theta_{\text{R}}/\text{C} : (1) \text{RT (unreduced)}, (2) 750, (3) 850, (4) 950$

(Reaction conditions: $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 2$, GHSV = 700000 h⁻¹, $t = 0.5$ h. θ_{R} —Reduction temperature.)

1 200 °C 下焙烧的催化剂需经 850 °C 以上的温度还原才能具有较高的活性,也说明此时生成的 NiAl₂O₄ 需经 850 °C 以上的温度还原才能使其中的 Ni 还原为 Ni⁰。还可以看出,随着反应温度的升高,未经还原和经 750 °C 还原的催化剂,在 θ_{50} 之前甲烷转化率上升较为缓慢,在 θ_{50} 之后甲烷转化率上升较为迅速。

2.2 还原温度对 Ni/Al₂O₃ 物相的影响

图 2 为 Ni/Al₂O₃ 在 1 200 °C 下焙烧未经还原时反应后的 XRD 谱。可以看出,催化剂中的 Ni 物种以单质 Ni⁰ 存在。这说明 Ni⁰ 为活性相^[6],也说明反应过程中生成的 H₂ 起到了还原催化剂的作用,使得未经预先还原的催化剂能逐步被还原,使之逐

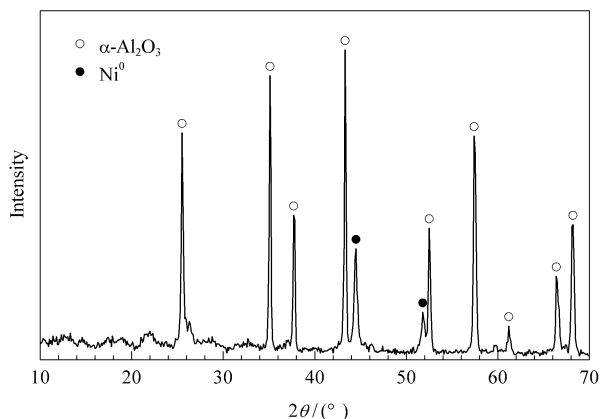


图 2 Ni/Al₂O₃ 在 1200 °C 下焙烧未经还原时反应后的 XRD 谱
Fig 2 XRD pattern of Ni/Al₂O₃ calcined at 1200 °C and unreduced after POM reaction

步提高催化活性。

图 3 为 Ni/Al₂O₃ 在 1 200 ℃ 下焙烧并经不同温度还原后的 XRD 谱,其物相分析结果列于表 1。可以看出,Ni/Al₂O₃ 催化剂在 1 200 ℃ 下焙烧后,未经还原和经 750 ℃ 还原后 Ni 物种几乎都是以 NiAl₂O₄ 存在。由于 NiAl₂O₄ 不能起到催化作用,从而造成这两个样品在甲烷部分氧化中的催化活性都很低。经 750 ℃ 还原后,催化剂中 NiAl₂O₄ 的晶粒尺寸有所减小,使其还原温度有所降低,导致催化剂的活性有所提高。经 850 ℃ 还原后,催化剂中有 Ni⁰ 出现,同时 NiAl₂O₄ 的量有所减少。这表明有部分 NiAl₂O₄ 被还原为 Ni⁰。在 950 ℃ 还原后,催化剂中未发现有 NiAl₂O₄ 相,表明 NiAl₂O₄ 完全被还原为 Ni⁰,导致其催化活性最高。

以上结果表明,高温还原可有效提高超高温焙烧 Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化活性。催化剂在超高温焙烧后生成 NiAl₂O₄,所以未经还原或者还原温度

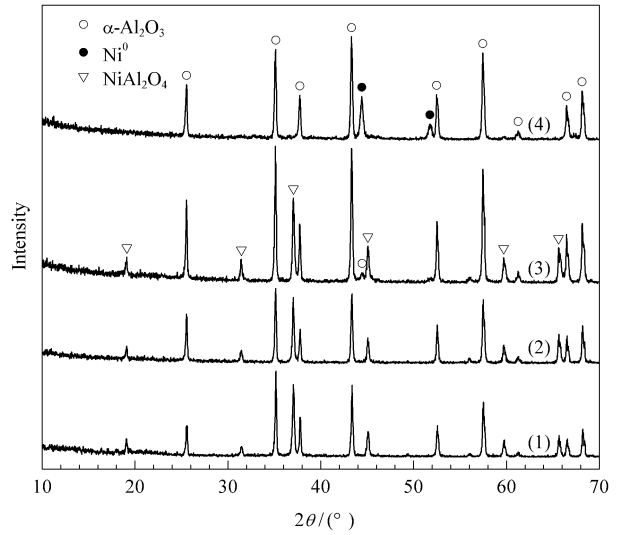


图 3 Ni/Al₂O₃ 在 1200 ℃ 下焙烧并经不同温度还原后的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of Ni/Al₂O₃ calcined at 1200 ℃ and then reduced at different temperatures for 3 h
θ_R/℃ : (1) RT (unreduced), (2) 750, (3) 850, (4) 950

表 1 Ni/Al₂O₃ 在 1200 ℃ 下焙烧并经不同温度还原后的物相分析结果

Table 1 Phase analysis results of Ni/Al₂O₃ calcined at 1200 ℃ and then reduced at different temperatures for 3 h

θ _R /℃	Phase	Relative content (w/%)	Crystal parameters				Crystal size (nm)
			(a, b)/nm	c/nm	(α, β)/ (°)	γ/ (°)	
RT (unreduced)	α-Al ₂ O ₃	77.6	0.47590	1.29965	90	120	179
	NiAl ₂ O ₄	22.4	0.80379	0.80379	90	90	83
750	α-Al ₂ O ₃	77.9	0.47580	1.29910	90	120	175
	NiAl ₂ O ₄	22.1	0.80480	0.80480	90	90	70
850	α-Al ₂ O ₃	85.4	0.47583	1.29914	90	120	169
	NiAl ₂ O ₄	14.6	0.80480	0.80480	90	90	75
950	Ni ⁰	—	0.35240	0.35240	90	90	—
	α-Al ₂ O ₃	—	0.47540	1.29900	90	120	177
	Ni ⁰	—	0.35238	0.35238	90	90	34

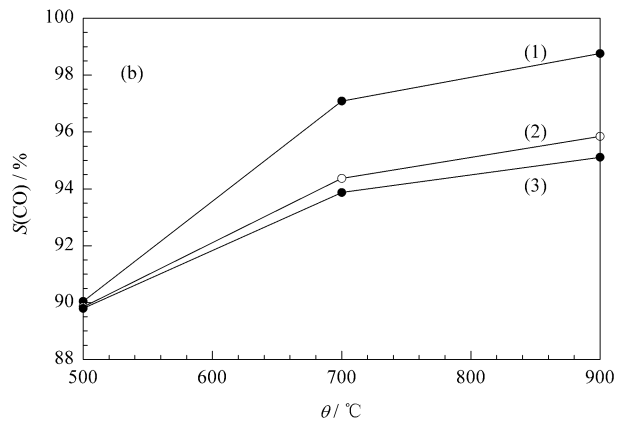
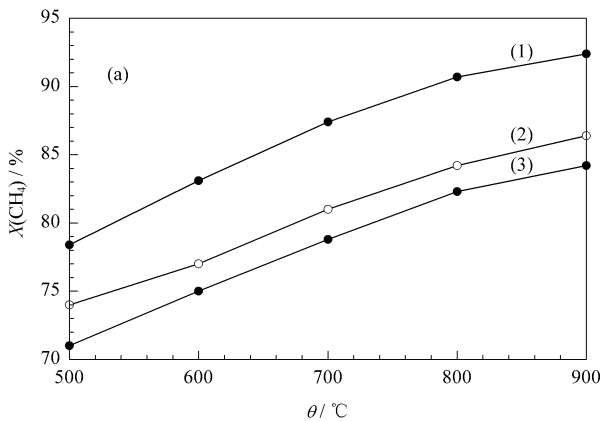


图 4 Ni/Al₂O₃ 在不同温度下焙烧并经 950 ℃ 还原后的催化活性(a)和 CO 选择性(b)

Fig 4 Catalytic activity (a) and CO selectivity (b) of Ni/Al₂O₃ calcined at different temperatures and then reduced at 950 ℃ for 3 h

(1) 1200 ℃, (2) 1300 ℃, (3) 1400 ℃

(The reaction conditions are the same as in Fig 1.)

较低(低于 850 °C)时,催化剂活性很低.经甲烷部分氧化反应后, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂仍可具有较高的活性.这是由于反应中生成的 H_2 使 NiAl_2O_4 还原为 Ni^0 所致.

2.3 焙烧温度对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化活性的影响

图 4(a)为 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下焙烧并经 950 °C 还原后的催化活性.可以看出, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1 400 °C 下焙烧并经 950 °C 还原后仍具有较高的催化活性(甲烷转化率最高可达 84%).图 4(b)为 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 焙烧温度对 CO 选择性的影响.可以看出,在不同的反应温度(500, 700 和 900 °C)下,随着焙烧温度的升高,CO 选择性的变化不大.反应温度为 900 °C 时, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的 CO 选择性可达 95.2%~98.8%.

2.4 焙烧温度对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 物相的影响

图 5 为 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同高温下焙烧后的 XRD 谱,其物相分析结果列于表 2.可以看出,催化剂经超高温焙烧后,其晶相均由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 NiAl_2O_4 相组成,特别是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的峰位和峰形几乎不发生变化,但峰高随焙烧温度的升高而增大.其晶胞参数和微晶尺寸大致相同,显示出很强的高温稳定性.作为整个催化剂的骨架, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高温稳定性确保了催化剂结构的稳定.相比之下,随着焙烧温度的升高, NiAl_2O_4 的 XRD 衍射峰增强,峰形变得尖锐,微晶尺寸逐渐增大;但晶胞参数基本不变.这说明随着焙烧温度的升高,生成的 NiAl_2O_4 相的量逐渐增多,催化剂更不容易还原,从而导致催化活性降低.

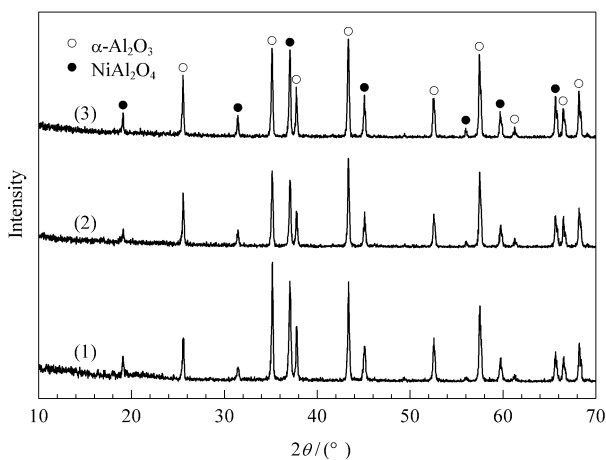


图 5 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下焙烧后的 XRD 谱

Fig 5 XRD patterns of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined at different temperatures (1) 1200 °C, (2) 1300 °C, (3) 1400 °C

表 2 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下焙烧后的物相分析结果

Table 2 Phase analysis result of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined at different temperatures

θ_c /°C	Phase	Crystal parameters				Crystal size (nm)
		(a, b) / nm	c / nm	(α, β) / (°)	γ / (°)	
1200	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.47590	1.29965	90	120	180
	NiAl_2O_4	0.80379	0.80379	90	90	83
1300	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.47606	1.29940	90	120	179
	NiAl_2O_4	0.80366	0.80366	90	90	133
1400	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.47640	1.30091	90	120	175
	NiAl_2O_4	0.80367	0.80367	90	90	144

θ_c —Calcination temperature.

图 6 为 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下焙烧并经 950 °C 还原后的 XRD 谱.可以看出,在 1 200 °C 下焙烧的催化剂经还原后未发现 NiAl_2O_4 相,只有 Ni^0 存在.这说明 NiAl_2O_4 已完全被还原为 Ni^0 .在 1 300 和 1 400 °C 焙烧时,绝大部分 NiAl_2O_4 已被还原为 Ni^0 ,但仍有少量未被还原.这说明焙烧温度越高,生成的 NiAl_2O_4 越难被还原.这也是催化剂活性随焙烧温度升高而降低的原因所在.物相分析结果表明,在超高温下焙烧后,催化剂中的 Ni^0 晶粒尺寸均为 35 nm 左右.

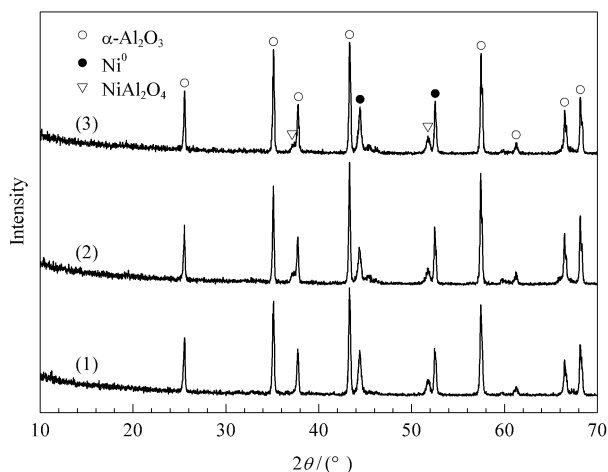


图 6 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在不同温度下焙烧并经 950 °C 还原后的 XRD 谱
Fig 6 XRD patterns of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined at different temperatures and then reduced at 950 °C for 3 h
(1) 1200 °C, (2) 1300 °C, (3) 1400 °C

3 结论

$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1 200 °C 下焙烧后,需经 850 °C 以上还原 3 h 才具有较高的活性.若催化剂不经还原,则需在 850 °C 以上反应一段时间后才具有较高的活性. Ni 和 Al_2O_3 在超高温下反应生成 NiAl_2O_4 物相,且物相较为稳定,只发生晶粒的缓慢

长大,对 NiAl₂O₄ 的可还原性没有显著影响;催化剂 1 400 °C 下焙烧时所生成的 NiAl₂O₄ 在 950 °C 下仍可被还原,从而使催化剂仍具有较高的活性.随着焙烧温度的升高,催化剂还原后 Ni⁰ 的晶粒尺寸基本不变. NiAl₂O₄ 的可还原性以及还原后生成的 Ni⁰ 晶粒尺寸的一致性是 Ni/Al₂O₃ 催化剂在超高温下焙烧后仍具有较高活性的主要原因.

参 考 文 献

- Kikuchi E, Chen Y. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, **119**: 441
- Ruckenstein E, Wang H Y. *J Catal*, 1999, **187**(1): 151
- Wang H Y, Ruckenstein E. *J Catal*, 1999, **186**(1): 181
- Ruckenstein E, Wang H Y. *Appl Catal A*, 2000, **198**(1/2): 33
- Ruckenstein E, Wang H Y. *J Catal*, 2000, **190**(1): 32
- 马迪. [博士学位论文]. 成都:四川大学(Ma D. [PhD Dissertation]. Chengdu: Sichuan Univ), 2006
- Dissanayake D, Rosynek M P, Kharas K C C. *J Catal*, 1991, **132**(1): 117
- Choudhary V R, Rajput A M, Prabhakar B. *J Catal*, 1993, **139**(1): 326
- Chu Y L, Li Sh B, Lin J Zh, Gu J F, Yang Y L. *Appl Catal A*, 1996, **134**(1): 67
- De Groote A M, Froment G F. *Catal Today*, 1997, **37**(3): 309
- Lu Y, Liu Y, Shen Sh K. *J Catal*, 1998, **177**(2): 386
- 沈师孔,李春义,余长春. 催化学报(Shen Sh K, Li Ch Y, Yu Ch Ch. *Chin J Catal*), 1998, **19**(4): 300
- Takeguchi T, Furukawa S-n, Inoue M. *J Catal*, 2001, **202**(1): 14
- Takehira K, Shishido T, Kondo M. *J Catal*, 2002, **207**(2): 307
- Xu Sh, Zhao R, Wang X L. *Fuel Process Technol*, 2004, **86**(2): 123
- 鲁辉,佟建华,楚文玲,杨维慎,林励吾. 催化学报(Lu H, Tong J H, Chu W L, Yang W Sh, Lin L W. *Chin J Catal*), 2005, **26**(8): 683
- Requies J, Cabrero M A, Barrio V L, Cambra J F, Guemez M B, Arias P L, La Parola V, Pena M A, Fierro J L G. *Catal Today*, 2006, **116**(3): 304
- Guo C L, Zhan X L, Zhang J L, Wang Y P. *J Mol Catal A*, 2007, **269**(1/2): 254
- Choudhary V R, Uphade B S, Mamman A S. *J Catal*, 1997, **172**(2): 281
- Loong C-K, Richardson J W Jr, Ozawa M. *J Alloys Compounds*, 1997, **250**(1/2): 356