

Pt/MgO 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应

杨 民^{1,2}, Helmut PAPP²

(1 大连交通大学环境与化学工程学院, 辽宁大连 116028; 2 莱比锡大学技术化学研究所, 莱比锡 04103, 德国)

摘要: 用浸渍法制备了 Pt/MgO 催化剂, 并采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、透射电子显微镜和程序升温表面反应等技术对催化剂进行了表征。考察了催化剂对甲烷部分氧化制合成气反应的催化性能。结果表明, Pt/MgO 催化剂具有较高的催化活性和选择性, 甲烷转化率与合成气选择性在 120 h 内保持稳定。以金属状态存在的 Pt 对甲烷分解具有较高的活性, 从而使催化剂对甲烷部分氧化反应具有较高的催化活性。活性组分 Pt 的存在状态和分散状态非常稳定, 而 Pt/MgO 催化剂具有较强的抗积碳能力, 使得催化剂在甲烷部分氧化制合成气反应中具有较高的稳定性。

关键词: 铂; 氧化镁; 负载型催化剂; 甲烷; 部分氧化; 合成气

中图分类号: O643/TQ54 文献标识码: A

Partial Oxidation of Methane to Syngas over Pt/MgO Catalyst

YANG Min^{1,2*}, Helmut PAPP²

(1 School of Environment and Chemical Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, Liaoning, China;

2 Institute of Technical Chemistry, University of Leipzig, Leipzig 04103, Germany)

Abstract: Pt/MgO catalyst samples with different Pt loading were prepared by wet impregnation. X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, transmission electron microscopy, and temperature-programmed surface reaction were used to characterize the catalyst samples. Partial oxidation of methane (POM) to syngas was performed in a fixed-bed microreactor. The results indicated that the Pt/MgO catalyst exhibited high activity and selectivity. The conversion of methane and selectivity for CO and H₂ remained constant up to 120 h. The dispersed Pt existed in a metallic state, which was responsible for the high activity in the POM reaction. Both the state and the dispersion of active Pt were very stable, together with the high ability to resist carbon deposition, and therefore the catalyst showed high stability in the POM reaction.

Key words: platinum; magnesia; supported catalyst; methane; partial oxidation; syngas

巨大的天然气储备量和减少对石油的强烈依赖已引起对天然气利用的广泛研究。甲烷是天然气的主要成分, 因此天然气的利用实际上就是甲烷的转化。由于甲烷非常稳定, 直接将其转化比较困难且不经济, 工业上已转向间接将甲烷转化为合成气(即 CO-H₂ 混合物), 此混合物可用作很多有用产品的中间物。合成气主要通过甲烷水蒸气重整技术生产, 但这是一强烈的吸热反应, 因而需要昂贵的投资和大量的能耗。近年来, 甲烷部分氧化(POM)制合成气已引起人们浓厚的兴趣, 因为它是一个放热反

应, 能耗低, 而且产物具有理想的 H₂/CO 摩尔比 2.0, 非常适合后续生产(如甲醇的生产)^[1]。

Ni 基催化剂由于低成本和高活性, 成为最受关注的 POM 催化剂; 但其最大缺点是由于积碳及活性组分流失而造成快速失活。因此, 人们采用多种方法来改善 Ni 基催化剂^[2-4]。贵金属 Pt 基催化剂对 POM 反应具有较高的催化活性和较强的抗积碳能力^[5]。文献[6, 7]发现整体载体(monoliths)负载的 Pt 基催化剂对 POM 制合成气反应非常有效; Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂ 和 Pt/CeO₂ 等也显示有很高的

活性^[8-10]. Claridge 等^[11]发现在 POM 反应中不同催化剂(载体为 Al_2O_3)上的积碳速率有如下顺序: $\text{Ni} > \text{Pd} \gg \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir} \approx \text{Pt}$. Pt 基催化剂的失活主要是由于 Pt 粒子的团聚和碳沉积^[8,12]; 而载体的性质对积碳的形成有很大的影响, 当活性组分负载于碱性氧化物上时, 可以抑制积碳的生成. MgO 是最常用的碱性氧化物载体之一. Choudhary 等^[13,14]发现, 当 Ni/SiO₂ 或 Ni/Al₂O₃ 催化剂添加 CaO 或 MgO 等碱性氧化物后, 催化剂在 POM 反应中有更高的活性、选择性和收率. Mehr 等^[15]发现添加 MgO 减少了 CO₂ 重整制合成气反应中的积碳和能耗. 这是由于 MgO 具有较强的 Lewis 碱性. 文献^[14,16]也认为 MgO 的碱性能在一定程度上阻止催化剂的积碳. Pt/MgO 在甲烷 CO₂ 重整反应中表现出较高的催化活性和选择性, 且具有较高的稳定性和较强的抗积碳能力^[17]. 本文采用浸渍法制备了一系列 Pt/MgO 催化剂样品, 考察了催化剂对 POM 反应的催化性能, 并用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、透射电镜和程序升温表面反应等技术对反应前后的催化剂样品进行了表征.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的 MgO (99.95%, $A = 9.2 \text{ m}^2/\text{g}$) 加入到一定浓度和一定体积的 PtCl_4 (99.99%) 水溶液中, 在电磁搅拌下用水浴加热慢慢除去溶剂, 得到的糊状物在 120 °C 干燥 24 h, 在 800 °C 焙烧 6 h, 即制得 Pt/MgO 催化剂. 改变 PtCl_4 溶液的浓度, 即可得到不同 Pt 负载量的催化剂.

1.2 催化剂的性能评价

POM 反应在微型石英管反应器中进行. 催化剂 (100 mg) 预先在 N_2 (50 ml/min) 中升至 800 °C, 并用 H_2 (50 ml/min) 还原 1 h, 然后用 N_2 吹扫 10 min. 将反应物预先混合 10 min, 然后开始反应. 反应物和产物由 Advance Optima Modular Process Analysis System 在线连续分析, 用 Uras 14 型 NDIR 光谱仪分析 CO, CO₂ 和 CH₄ 的含量, 用 Magnos 16 型磁氧分析仪分析 O₂ 的含量, H₂ 的含量通过差减法计算得到, 反应中生成的 H₂O 在产物混合物进入分析系统前用电子冷阱冷却除去.

1.3 催化剂的表征

催化剂样品的晶相结构用 D-5000 型 X 射线衍射仪测定. 加速电压 40 kV, 加速电流 40 mA. 催

化剂样品的元素组成和价态用 UNI-Specs ESCA 型 X 射线光电子能谱仪测定. 以污染碳 C 1s ($E_b = 284.6 \text{ eV}$) 为内标进行校正. 催化剂样品的形貌用 Philips CM200 型透射电镜观测. 电压 200 kV, 放大倍数 13 000 ~ 30 000. Pt 晶粒的粒径分布由 SIS 专用软件分析得到. 程序升温表面反应在固定床连续反应器上进行. 催化剂装量为 100 mg. 反应后催化剂样品在反应温度下用 N_2 吹扫 30 min, 然后冷却降至室温. 再于 25% CO₂-75% N_2 混合气 (20 ml/min) 中以 10 °C/min 的速率从 100 °C 升至 900 °C. CO₂ 与表面碳物种反应生成的 CO 由 Uras 14 型 NDIR 光谱仪分析得到.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化性能

表 1 为 Pt 负载量和反应温度对 Pt/MgO 催化活性的影响. 可以看出, 随着温度的升高, 甲烷转化率逐渐升高. 还可以看出, 随着 Pt 负载量的增加, 甲烷转化率逐渐升高, 且各样品的催化活性变化趋势是一致的.

表 1 Pt 负载量和反应温度对 Pt/MgO 催化活性的影响

Table 1 Effects of Pt loading and reaction temperature on catalytic activity of Pt/MgO for POM reaction

$\omega(\text{Pt})/\%$	$X(\text{CH}_4)/\%$					
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
0.09	1.0	2.6	3.6	5.9	10.3	18.9
0.47	28.2	33.5	42.1	53.4	66.5	79.6
0.84	34.7	43.2	54.1	65.5	76.5	85.4
1.51	36.1	44.3	56.1	70.8	83.8	91.2

Reaction conditions: $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2.0$, $m(\text{cat})/q(\text{CH}_4 + \text{O}_2) = 0.10 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{ml}$. POM — partial oxidation of methane, cat — catalyst (Pt/MgO).

在所考察的温度范围内, 随着 Pt 负载量的增加, 甲烷转化率逐渐升高. 但是, 当 $\omega(\text{Pt}) \geq 0.84\%$ 时, 甲烷转化率升高的幅度很小. 因此, 以下实验仅对 $\omega(\text{Pt}) = 0.84\%$ 的催化剂进行考察.

图 1 为 Pt/MgO 对 POM 反应的催化性能. 由图 1(a) 可以看出, Pt/MgO 对 POM 反应有较高的催化活性和选择性, 而且非常稳定. 经 120 h 反应后, 甲烷转化率仍可维持在 90%; CO 和 H₂ 的选择性分别为 94% 和 100%, 也比较稳定, 副产物 CO₂ 的选择性稍有升高. 由于 CO 和 H₂ 的选择性相对稳定, 产物中 H₂/CO 比(摩尔比, 下同)也比较稳定. 在 POM 反应中, 甲烷和氧的化学计量摩尔比是 2.0; 反应原料气中高于这一比例被认为是苛刻的

反应条件,反应结束后会有甲烷残留.一般 POM 催化剂也可催化甲烷分解反应,而分解产生的碳会沉积在催化剂的表面.因此,反应原料气中 $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)$ 比越高,反应条件越苛刻,越容易造成催化剂失活.由图 1(b)可以看出, Pt/MgO 在苛刻反应条件下,同样具有较高的催化活性、选择性及稳定性.经 120 h 反应后,甲烷的转化率和 CO 的选择性仅稍有降低, H_2 的选择性和产物中 H_2/CO 比也较稳定,副产物 CO_2 的选择性稍有升高.

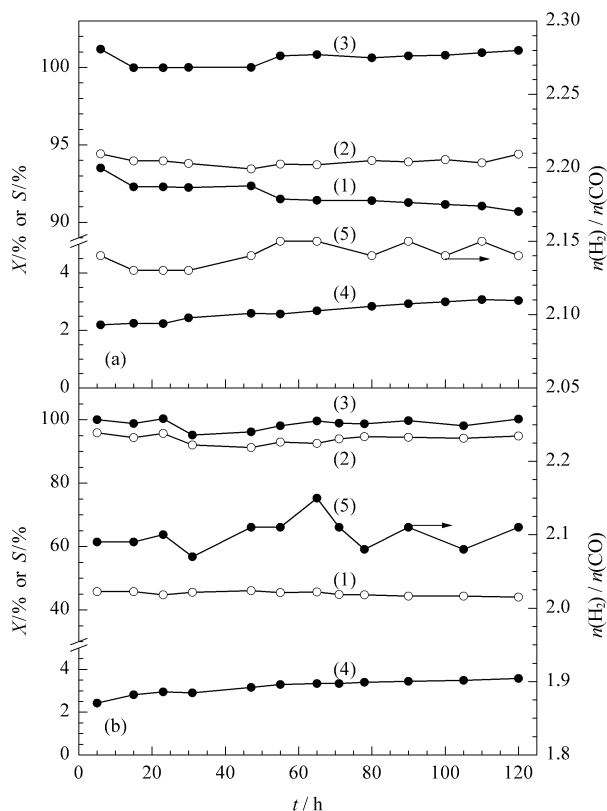


图 1 Pt/MgO 对 POM 反应的催化性能

Fig 1 Catalytic performance of Pt/MgO for POM reaction

(a) $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2.0$, (b) $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 4.0$

(1) $X(\text{CH}_4)$, (2) $S(\text{CO})$, (3) $S(\text{H}_2)$,

(4) $S(\text{CO}_2)$, (5) $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$

(Reaction conditions: $\omega(\text{Pt}) = 0.84\%$, $m(\text{cat})/q(\text{CH}_4 + \text{O}_2) = 0.10 \text{ g} \cdot \text{s}/\text{ml}$, $\theta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$.)

2.2 催化剂的晶相结构

图 2 为 MgO 和不同 Pt/MgO 催化剂样品的 XRD 谱.可以看出,反应前后的催化剂样品均有典型的 MgO 衍射谱,没有检测到 Pt 晶粒的衍射峰.在苛刻条件下反应后,催化剂的 XRD 谱发生明显变化:衍射峰强度降低,峰宽增大;而这些变化在化学计量比条件下反应后并未出现.这表明在化学计量比条件下长时间的 POM 反应不会影响载体的结

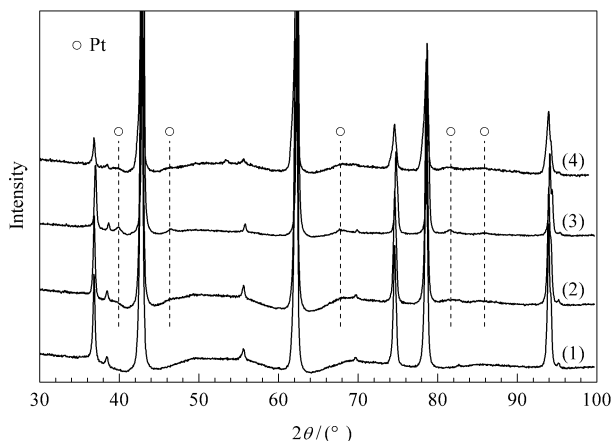


图 2 MgO 和不同 Pt/MgO 催化剂样品的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of MgO and different Pt/MgO catalyst samples (1) MgO, (2) Fresh, (3) Used ($n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2.0$), (4) Used ($n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 4.0$) (POM reaction at $800 \text{ }^\circ\text{C}$ for 72 h for the used samples.)

构,而在苛刻条件下的 POM 反应会使载体烧结或无定形化,从而导致催化剂活性有所下降.

2.3 催化剂表面的元素组成

表 2 为不同 Pt/MgO 催化剂样品的 XPS 结果.可以看出,反应前后的催化剂中, Pt $4f_{7/2}$ 的结合能分别为 72.53 和 72.50 eV,可归属于金属态的 Pt.这意味着即使在苛刻反应条件下,长时间的 POM 反应也未改变活性组分 Pt 的化学环境.因此, Pt/MgO 催化剂中 Pt 的分散比较稳定.还可以看出,催化剂经 POM 反应后, Pt/Mg 摩尔比没有显著改变.这表明活性组分 Pt 并没有从催化剂体相向表面迁移.测定了反应前后 Pt/MgO 中 Pt 的含量,表明 POM 反应没有造成 Pt 流失,进一步证明催化剂中的活性组分 Pt 非常稳定.这是由于分散的 Pt 和载体 MgO 之间存在相互作用,阻止了活性组分 Pt 流失,也阻止了 Pt 粒子从催化剂体相向表面迁移,使其化学环境保持不变.

表 2 不同 Pt/MgO 催化剂样品的 XPS 结果

Table 2 XPS result of different Pt/MgO catalyst samples

Sample	E_b/eV	Mole ratio		
	Pt $4f_{7/2}$	Pt/Mg	O/Mg	C/Mg
Fresh	72.53	0.00974	1.00731	0.19245
Used (1)	72.50	0.00977	1.22045	0.20080
Used (2)	72.50	0.00999	1.05358	0.30914

Reaction conditions: (1) $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2.0$, $\theta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 120 \text{ h}$; (2) $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 4.0$, $\theta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 70 \text{ h}$.

由表 2 还可以看出,在化学计量比条件下 POM 反应后,催化剂表面的碳稍有增加,而在苛刻条件下

POM 反应后, 催化剂表面的碳明显增加. 但是, 图 1(b) 的结果表明, 苛刻反应条件下催化剂的活性依然相当稳定, 说明积碳并未导致催化剂明显失活. Claridge 等^[11]的研究表明, POM 反应后, 有两种碳 (即胶囊状碳和须状碳) 沉积在 Ni 催化剂的表面上. 胶囊状积碳把活性组分 Ni 完全包在其中, 导致催化剂的失活; 须状积碳从 Ni 颗粒的表面开始长大, 并不改变合成气的生成速率, 但当须状积碳大量聚集时, 会挤压催化剂, 堵塞反应器, 给 POM 反应带来负面影响. 在苛刻反应条件下 Pt/MgO 催化剂表面存在积碳, 但积碳没有造成催化剂失活. 因此, 可以认为催化剂表面的积碳主要沉积在载体上.

2.4 催化剂的形貌

图 3 为不同 Pt/MgO 催化剂样品的 TEM 照片. 由图 3(a) 可以看出, 新鲜样品中载体 MgO 以

不规则的片状存在, 颗粒尺寸小于 100 nm. 与图 3(a) 相比, 图 3(b) 中载体的形貌变化较小, 只是 MgO 晶粒的边缘变得不规则, 但晶粒仍可区分, Pt 晶粒的粒径小于 5 nm, 平均值为 4.1 nm. 图 3(c) 中 MgO 晶粒的边缘很不明显, 呈无定形化的趋势, Pt 晶粒的粒径小于 5 nm, 平均值为 4.3 nm. 文献^[17]结果表明, 还原后的催化剂具有图 3(b) 相似的形貌 (包括载体 MgO 和活性组分 Pt 晶粒). 这意味着 POM 反应后催化剂中 Pt 晶粒的增大, 很可能是 POM 过程中存在的还原性气氛造成的. 两种条件下反应后的催化剂具有相似的晶粒尺寸也说明 POM 反应不会导致分散 Pt 的聚集. 这与 Pt/MgO 催化剂上 CO₂ 重整制合成气反应的结果相一致^[17]. 因此, 这从另一个方面说明催化剂具有很高的稳定性.

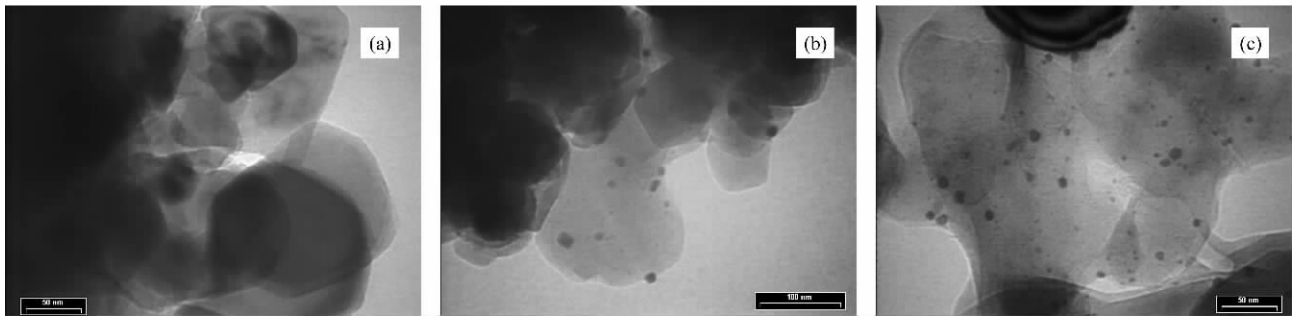


图 3 不同 Pt/MgO 催化剂样品的 TEM 照片
Fig 3 TEM images of different Pt/MgO catalyst samples
(a) Fresh, (b) Used (1), (c) Used (2)

2.5 催化剂表面的积碳

在 POM 制合成气反应中, 积碳主要来自甲烷分解反应和 CO 歧化反应. 用程序升温表面反应可研究催化剂表面的积碳. 图 4 为 Pt/MgO 催化剂的 TPSR-CO₂ 谱. 可以看出, 图 4(1) 中有两个 CO 峰, 分别在 820 °C 处和 900 °C 以上, 且低温峰的面积较大. 这表明甲烷分解导致两种碳沉积在催化剂表面. 把混合物中的甲烷换为 CO, 则未出现 CO 峰, 表明 CO 歧化反应没有发生. 基于图 4(1) 和 (2) 结果, 可以认为 Pt/MgO 对甲烷分解具有很高的催化活性, 但对 CO 歧化反应无催化活性. 也就是说, Pt/MgO 催化剂上的积碳来自甲烷分解反应, 而不是来自 CO 歧化反应. 这与文献^[18]结果相一致. 文献^[19~21]发现 Pt/Al₂O₃ 催化剂表面存在两种积碳, 并把比较活泼的碳归属于 Pt 上的积碳, 而把活性低的碳归属于载体上的积碳. 本文中低温的

CO 峰 (820 °C) 可归属于 Pt 上的积碳, 高温的 CO 峰 (900 °C 以上) 可归属于载体 MgO 上的积碳. 因此, Pt/MgO 催化剂暴露在 CH₄-N₂ 混合气中反应后, 甲烷分解造成的积碳既沉积在 Pt 上, 也沉积在 MgO 上, 且前者的量多于后者. 图 4(3) 中并未出现 CO 峰, 表明催化剂上没有积碳. 这说明 Pt/MgO 催化剂具有很强的阻止积碳能力. 然而, 图 4(4) 却出现两个 CO 峰: 约 850 °C 处的肩峰和 900 °C 以上的主峰. 这表明有两种碳沉积在催化剂表面. 同时也证明了 Pt/MgO 催化剂上的积碳来自甲烷分解反应. 因此, 苛刻条件下的 POM 反应不仅导致载体上积碳, 也导致 Pt 上积碳. 但是, 与甲烷分解反应不同, POM 反应造成的积碳虽然也来自甲烷分解, 但主要是沉积在载体 MgO 上.

一般认为, 导致催化剂失活的积碳来自甲烷的分解反应^[5, 17, 18]. 图 4(4) 结果表明, 在苛刻反应条

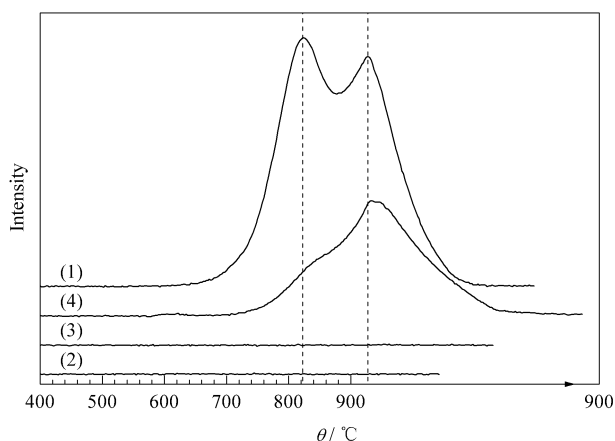


图 4 Pt/MgO 催化剂的 TPSR-CO₂ 谱

Fig 4 TPSR-CO₂ profiles of Pt/MgO catalyst

(1) Exposed to CH₄-N₂ at 800 °C for 10 min

(2) Exposed to CO-N₂ at 800 °C for 10 min

(3) POM $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)=2.0$

(4) POM $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)=4.0$

(Reaction conditions: $\theta = 800$ °C, $t = 76$ h.)

件下,甲烷分解反应导致碳沉积在催化剂的表面,但积碳主要沉积在载体上,而活性组分 Pt 的表面仅存在少量积碳;但是,图 1(b)结果表明,这些积碳并未造成催化剂显著失活。为了进一步探讨积碳对催化剂性能的影响,考察了甲烷分解产生的积碳对 Pt/MgO 催化性能的影响,结果列于表 3。可以看出,两种样品的催化性能没有显著差别。这说明甲烷分解反应产生的积碳并没有造成催化剂失活。因此,可以认为,无论是活性组分 Pt 上的积碳,还是载体 MgO 上的积碳,都没有导致催化剂的显著失活。

表 3 甲烷分解产生的积碳对 Pt/MgO 催化活性的影响

Table 3 Effect of carbon deposition from CH₄ decomposition on catalytic performance of Pt/MgO for POM reaction

Catalyst	X(CH ₄) %	S(CO) %	S(H ₂) %
Pt/MgO	93.5	94.4	99.2
Pt/MgO*	92.3	96.0	99.6

POM reaction conditions: $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)=2.0$, $\theta = 800$ °C, $m(\text{cat})/q_1(\text{CH}_4 + \text{O}_2) = 0.10$ g·s/ml.

* Exposure to CH₄ at 800 °C for 10 min.

3 结论

Pt/MgO 催化剂在化学计量比条件($n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)=2.0$)和苛刻条件($n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)=4.0$)两种反应条件下均具有较高的 POM 活性和选择性,长时间的 POM 反应没有改变催化剂的结构(包括载体 MgO 和活性组分 Pt 的结构),催化剂具有较高的稳定性。在化学计量比条件下反应后催化剂

表面没有积碳,而在苛刻条件下反应虽然产生积碳,但并未导致催化剂失活。

参 考 文 献

- Pena M A, Gomez J P, Fierro J L G. *Appl Catal A*, 1996, **144**(1/2): 7
- 吴萍萍,刘欣梅,钱岭,阎子峰. 燃料化学学报(Wu P P, Liu X M, Qian L, Yan Z F. *J Fuel Chem Technol*), 2006, **34**(4): 444
- 魏俊梅,徐柏庆,李晋鲁,程振兴,王亚权,朱起明. 高等学校化学学报(Wei J M, Xu B Q, Li J L, Cheng Zh X, Wang Y Q, Zhu Q M. *Chem J Chin Univ*), 2002, **23**(1): 92
- 张美丽,季生福,胡林华,银凤翔,李成岳,刘辉. 催化学报(Zhang M L, Ji Sh F, Hu L H, Yin F X, Li Ch Y, Liu H. *Chin J Catal*), 2006, **27**(9): 777
- Rostrup-Nielsen J R, Hansen J H B. *J Catal*, 1993, **144**(1): 38
- Hochmuth J K. *Appl Catal B*, 1992, **1**(2): 89
- Hickman D A, Schmidt L D. *Science*, 1993, **259**(5093): 343
- Souza M M V M, Schmal M. *Appl Catal A*, 2003, **255**(1): 83
- van Looij F, van Giezen J C, Stobbe E R, Geus J W. *Catal Today*, 1994, **21**(2/3): 495
- Pino L, Recupero V, Beninati S, Shukla A K, Hegde M S, Bera P. *Appl Catal A*, 2002, **225**(1/2): 63
- Claridge J B, Green M L H, Tsang S C, York A P E, Ashcroft A T, Battle P D. *Catal Lett*, 1993, **22**(4): 299
- Albertazzi S, Arpentiner P, Basile F, Del Gallo P, Fornasari G, Gary D, Vaccari A. *Appl Catal A*, 2003, **247**(1): 1
- Choudhary V R, Uphade B S, Mamman A S. *Catal Lett*, 1995, **32**(3/4): 387
- Choudhary V R, Uphade B S, Mamman A S. *Appl Catal A*, 1998, **168**(1): 33
- Mehr J Y, Jozani K J, Pour A N, Zamani Y. *React Kinet Catal Lett*, 2002, **75**(2): 267
- Tang S, Lin J, Tan K L. *Catal Lett*, 1998, **51**(3/4): 169
- Yang M, Papp H. *Catal Today*, 2006, **115**(1-4): 199
- van Keulen A N J, Seshan K, Hoebink J H B J, Ross J R H. *J Catal*, 1997, **166**(2): 306
- Barbier J. *Appl Catal*, 1986, **23**(2): 225
- Bitter J H, Seshan K, Lercher J A. *J Catal*, 1999, **183**(2): 336
- Nagaoka K, Seshan K, Aika K-i, Lercher J A. *J Catal*, 2001, **197**(1): 34