

甲烷部分氧化制合成气 Pt - Ni/Al₂O₃ 催化剂的研究

严前古 高利珍 储伟 于作龙*

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

远松月

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要 研究了 Ni/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ 和一系列 Pt - Ni/Al₂O₃ 催化剂对甲烷部分氧化制合成气的催化作用,发现 Pt - Ni/Al₂O₃ 催化剂显示了比 Ni/Al₂O₃ 和 Pt/Al₂O₃ 更高的活性和稳定性. H₂ - TPR, CO - TPD, CO₂ - TPD, SEM, XPS 和 XRD 等结果证明:Pt 和 Ni 之间存在较强的相互作用,Pt 和部分 Ni 形成固溶体合金并且 Pt 在催化剂表面富集.Pt 和 Ni 之间的相互作用提高了催化剂的活性和稳定性,甲烷在 Pt - Ni/Al₂O₃ 上的催化部分氧化具有不同于在 Pt/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 上的反应性能.

关键词 甲烷,合成气,部分氧化,Pt - Ni/Al₂O₃ 催化剂,Pt - Ni 相互作用

天然气的化工利用可分为两条基本途径:直接转化法和间接转化法.直接转化法由于技术上的困难,在近期内很难实现工业化,因此,间接转化就显得异常重要.在间接转化中,由天然气制合成气是其中的关键步骤.目前,由天然气制合成气主要是水蒸汽转化法,生产高 H₂/CO 比的合成气,这对于合成气进一步转化如费-托合成和生产甲醇等需要低 H₂/CO 比的过程是不合适的.甲烷部分氧化制合成气反应由于具有高空速、高收率、低 H₂/CO 比和温和的放热等优点,近年来引起人们广泛的关注^[1~3].它极有可能取代水蒸汽重整制合成气.该过程常用负载金属催化剂,其中单纯的贵金属负载催化剂具有高活性、高稳定性和抗积炭等优点,但其负载量大,成本太高,不大可能实现工业化.Ni 基负载催化剂因其具有较高活性且成本较低而极具应用价值,但在高温反应条件下,活性组份 Ni 在反应过程中易流失和烧结^[3,4],且催化剂易积炭失活,稳定性较差.我们通过向 Ni 基催化剂添加少量的贵金属和其它助剂研制成一种新型催化剂,具有活性高、抗积炭、成本低、性能稳定等特点.本文研究了在 Ni/Al₂O₃ 催化剂上添加少量贵金属 Pt 后催化剂的反应性能,并且利用 TPR,TPD,SEM,XPS 和 XRD 等手段,对催化剂进行了表征,以期了解添加 Pt 的作用及其作用机理.

1 实验

1.1 催化剂制备

Ni/Al₂O₃ 催化剂采用浸渍法制备,在 80℃ 水浴上用计量的硝酸镍溶液分数次浸渍 40 ~ 50

* 男,57岁,研究员,博士生导师

收稿日期:1997-07-03,国家自然科学基金(29573128)资助课题

mesh 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 110℃ 烘干, 600℃ 分解, Ni 负载量为 10wt%, Pt/ Al_2O_3 和 Pt-Ni/ Al_2O_3 也采用浸渍法制备, 即用计量的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍 40~50 mesh $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 Ni/ Al_2O_3 , 110℃ 烘干即可.

1.2 催化剂活性评价及表征

催化剂活性考察在固定床流动反应装置上进行, 石英管反应器(内径 8 mm), 催化剂用量 250 mg, 催化剂在氢气氛下升至 600℃ 还原 2 h, 然后引入 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ 的原料气在指定温度下稳定反应 1 h 后取样分析. 甲烷空速为 $1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, 体系压力为 0.05 MPa, 反应温度为 600~900℃, 每 50℃ 为一反应温度点. 反应尾气经无水高氯酸镁除水后用 SC-3A 气相色谱仪(四川分析仪器厂出品)分析, 层析柱为 TDX-01 碳分子筛, 热导检测, 池温 110℃, 柱温 160℃, 高纯氩作载气.

TPR 和 TPD 在自制装置上进行, 石英管反应器(内径 4 mm), 催化剂样品用量为 80mg, 通高纯 He 气升温至 110℃ 吹扫 2 h, 冷却至室温后通 8% (V) H_2 -Ar 混合气(经除水、脱氧)进行程序升温还原, 气体流速为 30 mL/min, 升温速率为 10℃/min, 终温为 800℃, 保持 10min. 经过还原的样品在 He 气氛下冷却至室温, 然后通入所要吸附的气体(经脱氧、除水), 流速为 10 mL/min, 动态吸附半小时后, 以 He 气为载气先稳定半小时再进行程序升温脱附, 载气流速为 40 mL/min, 升温速度为 20℃/min.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

取 Ni/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 , 0.6wt% 和 1.0wt% Pt-Ni/ Al_2O_3 , 四个催化剂样品进行 TPR 和 TPD 实验. 结果见图 1. 催化剂的 H_2 -TPR 结果(图 1a)表明, 添加 Pt 能促进 Ni 组份的还原. 从图中可看出, Ni/ Al_2O_3 在 250℃ 和 450℃ 附近有两个还原峰, 为 Ni 组份的还原峰, Pt/ Al_2O_3 在 180℃ 附近有一还原峰为 Pt 组份的还原峰, 含 0.6% 和 1.0% Pt 的 Pt-Ni/ Al_2O_3 除了 180, 250 和 450℃ 附近的三个还原峰外, 在 300℃ 附近还有一个新的还原峰. 从 Ni/ Al_2O_3 和 Pt-Ni/ Al_2O_3 样的 300 和 450℃ 附近的还原峰面积比较看, 随着 Pt 含量的增加 300℃ 附近的峰面积增大, 450℃ 附近的峰面积减小, 300℃ 左右的新峰应归属于 Ni 组份的还原峰. 这说明 Pt 的存在促进了 Ni 的还原. 这是由于 Pt-Ni/ Al_2O_3 催化剂中, Pt 首先被还原为 Pt^0 , 而 Pt^0 对 H_2 的吸附解离能力强, 具有还原作用的 H 原子经 Pt 原子转移到邻近的 Ni 离子上, 使之容易还原. 从 TPR 结果可以得出这样的结论: Pt 的存在促进了 Ni 的还原, 300℃ 附近的还原峰是还原过程中 Pt 与 Ni 相互作用的结果.

图 1b 和图 1c 是催化剂样的 CO-TPD 和 CO_2 -TPD. TPD 结果表明, 添加 Pt 后, 催化剂对 CO 和 CO_2 的吸附量都增加, 并且吸附量随 Pt 的添加量增加而增加, 这可能是 Pt 与 Ni 相互作用, 使催化剂表面的吸附活性中心增加以及吸附方式改变所导致的. 从脱附峰型看, Pt-Ni/ Al_2O_3 的脱附峰型与 Ni/ Al_2O_3 相似, 但脱附量要大许多. 这说明 Pt 的存在促进了 Ni 的吸附能力的提高. 另一方面, CO_2 -TPD 结果表明, Ni/ Al_2O_3 对 CO_2 的吸附量很小, 而 Pt/ Al_2O_3 对 CO_2 的吸附量较大, Pt-Ni/ Al_2O_3 的吸附量比 Ni/ Al_2O_3 和 Pt/ Al_2O_3 都大, 这可能是 Ni/ Al_2O_3 添加少量 Pt 后, 由于 Pt 与 Ni 之间的相互作用, Pt 能更均匀地分布在催化剂表面. 催化剂表面元素 SEM-EDX 分析表明, 1.0wt% Pt/ Al_2O_3 表面 Pt 的分布很不均匀, 而 1.0% Pt-10% Ni/ Al_2O_3 表

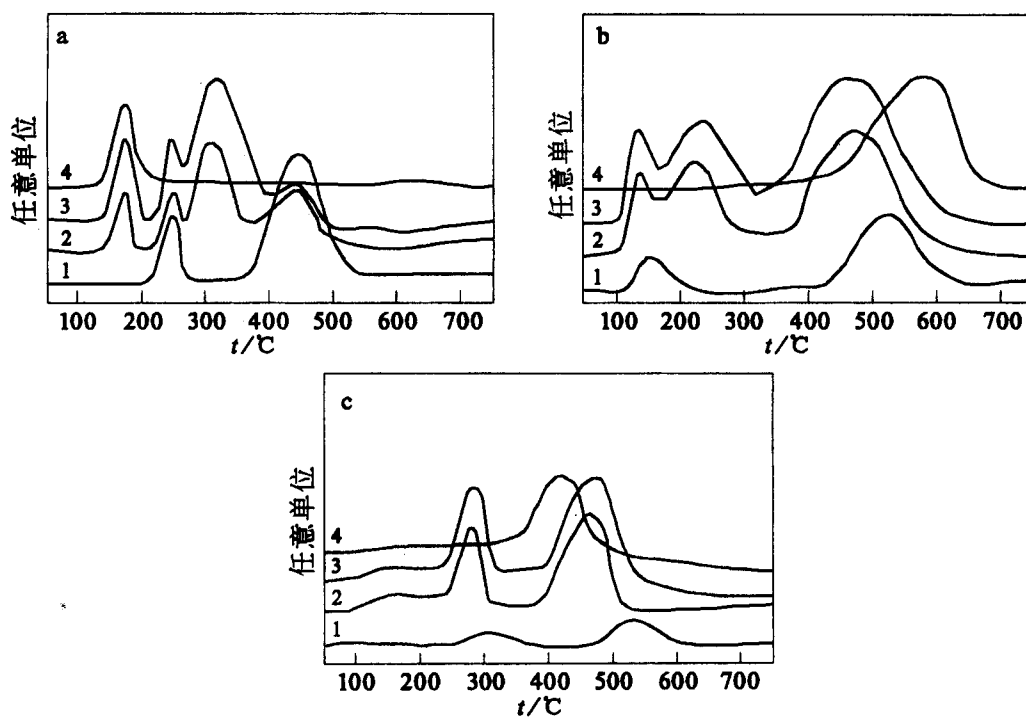


图1 催化剂样品的程序升温还原和程序升温脱附谱图

(a) H_2 -TPR; (b) CO -TPD; (c) CO_2 -TPD(1) 10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (2) 0.6% Pt -10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (3) 1% Pt -10% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (4) 1% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

面的 Pt 相当均匀. 这证明了以上的推测, Pt 和 Ni 相互作用既增加了催化剂表面活性吸附位的种类和数目, 又促进了各自在催化剂表面的均匀分布. $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和一系列 $\text{Pt}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品的粉末 XRD 结果表明, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品中出现单质 Pt 的衍射峰, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Pt}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品中单质 Ni 的衍射峰也出现, 而 $\text{Pt}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 样品中 Pt 的衍射峰却消失, 代之出现的是在 Pt 衍射峰位置和 Ni 衍射峰之间出现的新衍射峰, 新衍射峰可能是 Pt 和 Ni 相互作用形成的固溶体合金峰. 为了证明以上的推测, 又做了无载体的

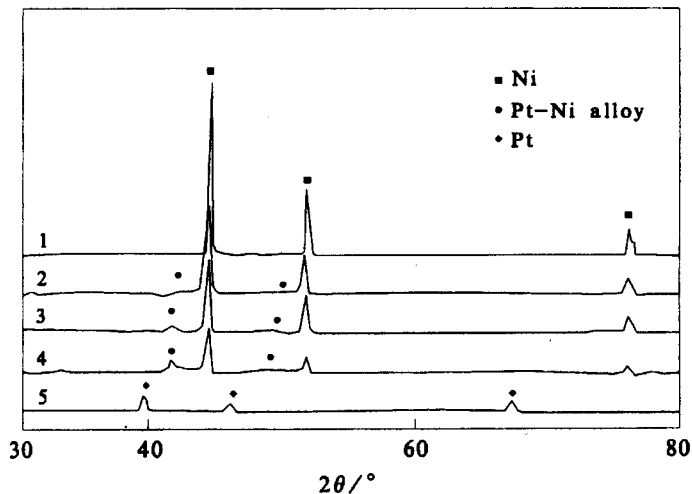


图2 样品的 XRD 谱图

(1) Ni ; (2) $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{mol}) = 1/30$; (3) $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{mol}) = 1/20$;
(4) $\text{Pt}/\text{Ni}(\text{mol}) = 1/10$; (5) Pt

不同组成 Pt-Ni 样品的 XRD, 结果见图 2. 从图 2 可看出, Pt-Ni 样品中仍无 Pt 衍射峰, 只存在 Ni 的衍射峰和新衍射峰, 新衍射峰仍位于 Pt 衍射峰位置与 Ni 衍射峰之间, 并且随样品中 Pt 含量的变化, 其位置也有变化. 根据形成固溶体的条件, Pt 和 Ni 之间可以形成固溶体, 所以 Pt-Ni 的 XRD 谱中新衍射峰应为 Pt-Ni 合金衍射峰.

Pt, Ni 和 Pt-Ni 样品的 XPS 典型谱图见图 3; XPS 谱峰位置(eV)和根据峰面积计算出的样品表面的 Pt 原子百分比(at. %)见表 1.

表 1 样品的 XPS 谱峰位置(eV)及表面 Pt 含量(at. %)

样品	Ni3p	Pt4f _{7/2}	Pt4f _{5/2}	Ni3p _{3/2}	样品表面的 Pt 含量(at. %)
Pt	—	71.5	74.9	—	100
Ni	66.4	—	—	852.8	0
Pt/Ni = 1/2	66.8	71.2	74.7	853.0	68
Pt/Ni = 1/6	66.7	71.2	74.7	853.1	50
Pt/Ni = 1/10	66.7	71.3	74.7	853.0	48

从表 1 可看出, 在 Pt-Ni 样中 Ni3p_{3/2} 和 Ni3p 的电子结合能增加 0.2 ~ 0.4 eV, 而 Pt4f_{7/2} 和 Pt4f_{5/2} 的电子结合能则减少 0.2 ~ 0.3 eV, 这说明在 Pt-Ni 合金中, Ni 与 Pt 之间存在电子效应, 即 Ni 的部分价电子转移到 Pt 上.

从表 1 还可看出, Pt-Ni 样表面 Pt 的浓度远大于样品中 Pt 的浓度, 出现这种情况的解释只能是 Pt 从 Pt-Ni 样品中向表面偏析. 这与文献[5]中的结果是一致的. Pt 在催化剂表面的偏析也从另一方面解释了 TPD 结果.

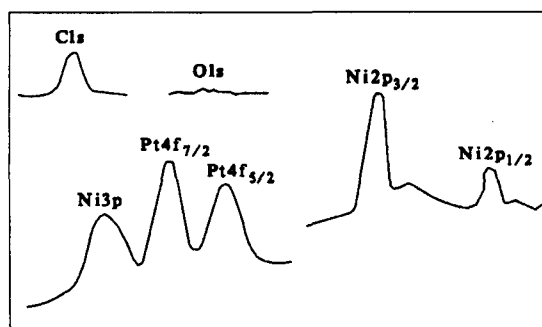


图 3 Pt-Ni 样品(Pt/Ni = 1/2) 的 XPS 谱图示意

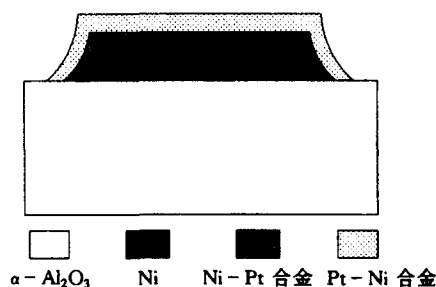


图 4 Pt-Ni/Al₂O₃ 中 Ni 与 Pt 相互作用模型

根据以上的结果, 提出了 Pt-Ni/Al₂O₃ 催化剂中活性 Pt 与 Ni 的作用模型(图 4). 从模型可看出, Pt-Ni/Al₂O₃ 中活性表面可分为三层, 即内层靠近载体的 Ni 相, 中间一层的 Ni-Pt 合金相和最外层 Pt-Ni 相, 该层由于 Pt 向表面偏析, 所以 Pt 含量相对中间一层要高, 且该层较薄, 处于催化剂外表面, 对催化剂反应性能影响较大.

2.2 催化剂的反应活性

图 5 表示 Pt 的不同添加量对催化剂反应活性的影响, 从图中可见, 不同含量 Pt 的 Pt-Ni/Al₂O₃ 催化活性比 Ni/Al₂O₃ 和 Pt/Al₂O₃ 都有明显提高. 在实验条件下, 催化剂的活性随 Pt 的添

加量增加而提高.700℃时,甲烷转化率, Ni/Al₂O₃ 为 70.5%, Pt/Al₂O₃ 为 68.2%, 0.2% Pt 的 Pt - Ni/Al₂O₃ 为 73.2%, 0.6% Pt 的 Pt - Ni/Al₂O₃ 为 76.5%, 1.0% Pt - Ni/Al₂O₃ 为 77.8%; CO 的选择性也有相似的增加趋势; H₂ 的选择性虽有所增加, 但幅度不大. Pt - Ni/Al₂O₃ 催化剂活性增加的原因是 Pt - Ni 相互作用, 在反应中协同作用的结果.

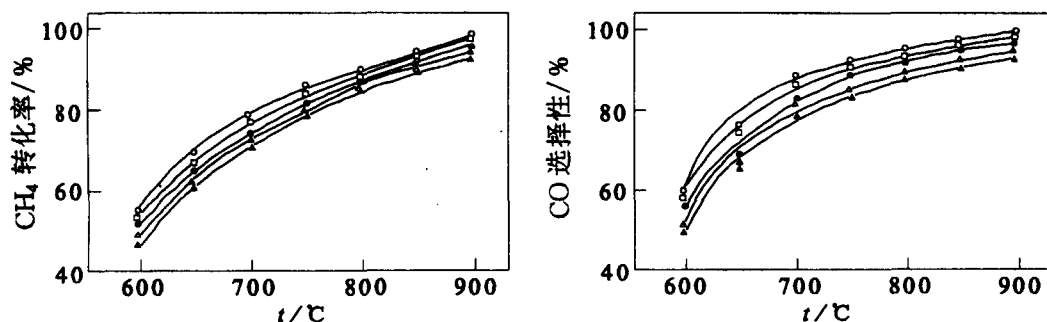


图5 Pt添加量对 Ni/Al₂O₃ 催化活性的影响

○—1wt% Pt - 10wt% Ni/Al₂O₃; □—0.6wt% Pt - 10wt% Ni/Al₂O₃; ●—0.2wt% Pt - 10wt% Ni/Al₂O₃;
△—10wt% Ni/Al₂O₃; ▲—1wt% Pt/Al₂O₃

2.3 催化剂的稳定性

在反应温度为 800℃, 体系压力 0.05MPa, 甲烷空速 $1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$, CH₄/O₂ = 1.90 条件下对 Ni/Al₂O₃ 和添加 0.6% Pt 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂进行活性考察. 结果发现, Pt - Ni/Al₂O₃ 催化剂反应 500 小时后仍保持稳定的活性, 在反应过程中, 甲烷的转化率保持在 89% 左右, CO 和 H₂ 的选择性分别为 92% 和 92.4% 左右, 而 10% Ni/Al₂O₃ 催化剂在反应 70 小时后活性有明显下降, 反应 120 小时后, 甲烷转化率从 86% 降为 77%, 用 SEM 和化学分析方法对催化剂进行分析. SEM 结果表明, Ni/Al₂O₃ 催化剂在反应过程中存在烧结现象, 而 Pt - Ni/Al₂O₃ 无烧结现象^[4]. 同时化学分析结果表明, Ni/Al₂O₃ 中 Ni 组分流失较严重, 而 Pt - Ni/Al₂O₃ 中 Ni 组分几乎不存在流失. 这说明 Pt 与 Ni 相互作用不仅能提高催化剂的活性, 而且能提高催化剂的稳定性.

3 结论

1. 添加少量贵金属 Pt 可以提高 Ni/Al₂O₃ 的甲烷部分氧化制合成气的催化活性和反应稳定性.

2. TPR, TPD, SEM, XPS 和 XRD 等结果表明, Pt 和 Ni 之间存在较强的相互作用, Pt 和 Ni 形成固溶体合金, 并且 Pt 存在向表面偏析现象. 正是这种相互作用提高了催化剂的活性和稳定性.

References

- 1 A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell, P. D. F. Vernon, *Nature*, **1990**, *344*, 319.
- 2 W. J. M. Vermeiren, E. Blomsma, P. A. Jacobs, *Catal. Today*, **1994**, *13*, 427.
- 3 P. M. Tornaiainen, X. Chu, L. D. Schmidt, *J. Catal.*, **1994**, *146*, 1.
- 4 Yan Qian - Gu, Yuan Song - Yue, Yu Zuo - Long, *Chinese J. Appl. Chem.*, **1997**, *14*(3), 19.
- 5 J. C. Bertolini, J. Massardier, P. Delichere, B. Tardy, B. Imelik, *Surf. Sci.*, **1982**, *119*, 95.

Partial Oxidation of Methane to Syngas over Pt - Ni/Al₂O₃ Catalyst

YAN Qian - Gu GAO Li - Zhen CHU Wei YU Zuo - Long*

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Chengdu, 610041)

YUAN Song - Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

Abstract The catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ni/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ and a series of Pt - Ni/Al₂O₃ catalysts was investigated. It was found that Pt - Ni/Al₂O₃ catalysts exhibit higher activity and stability than Ni/Al₂O₃ and Pt/Al₂O₃. TPR and TPD methods were used to characterize Pt - Ni bimetallic interactions in the catalysts. A series of Pt - Ni/Al₂O₃ catalysts and unsupported Pt - Ni samples were studied by XRD and XPS. It was found the formation of Pt - Ni alloy in the Pt - Ni/Al₂O₃ catalysts and the enrichment of platinum on the surface of the catalysts. It is concluded that the higher activity and stability of Pt - Ni/Al₂O₃ catalysts were caused by Pt - Ni bimetallic interactions.

Keywords methane, syngas, partial oxidation, Pt - Ni/Al₂O₃ catalyst, Pt - Ni bimetallic interaction