

# 溶液燃烧法制备 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于 CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 重整研究

莫文龙, 马凤云, 刘月娥, 刘景梅, 钟梅, 艾沙·努拉洪

(煤炭清洁转化与化工过程新疆维吾尔自治区重点实验室, 新疆大学 化学化工学院, 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 采用溶液燃烧法制备了 Ni 含量为 2wt%、4wt%、6wt%、8wt% 和 10wt% 系列催化剂, 并对反应前后催化剂进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRD、H<sub>2</sub>-TPR、TPH、Raman、TEM 和 TG-DTG 等表征。与等体积浸渍法(以溶液燃烧法制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体)制备的催化剂相比, 溶液燃烧法制备的催化剂具有较大的比表面积, 孔径分布可分为 2~4.5 nm 和 4.5~10 nm 两段, 属典型的多级孔结构; NiO 高度分散在载体上, 与载体具有较强的相互作用, 这种相互作用有利于提高催化剂的稳定性。催化剂 210 h 稳定性试验表明, 溶液燃烧法制备的 Ni 含量为 8wt% 试样的 CH<sub>4</sub> 转化率维持在 90% 左右, 失活速率仅为 0.035%/h, 优于浸渍法制备的相同 Ni 含量催化剂。

**关键词:** CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> 重整; Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 合成气; 溶液燃烧法

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Preparation of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by Solution Combustion Method for CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>

MO Wen-Long, MA Feng-Yun, LIU Yue-E, LIU Jing-Mei, ZHONG Mei, Aisha·Nulahong

(Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process (Xinjiang Uyghur Autonomous Region), College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

**Abstract:** Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with Ni loading of 2wt%, 4wt%, 6wt%, 8wt%, and 10wt% were prepared by solution combustion method for carbon dioxide reforming of methane to produce syngas, and characterized by N<sub>2</sub> adsorption-desorption method, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, TPH, Raman, TEM, and TG-DTG techniques. Results showed that all the catalysts preserved large specific surface areas and hierarchical pore size distributions (2–4.5 nm as one part and 4.5–10 nm as another part) as compared to 8IMNi-Al catalyst prepared by impregnation method (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support prepared by solution combustion method). NiO was highly dispersed in the Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, which combined with support with strong metal-support interaction (SMSI), improving the stability performance. The 210 h stability test of 8Ni-Al catalyst showed that conversion rate of CH<sub>4</sub> was around 90% with the deactivation rate of only 0.035%/h, lower than that of 8IMNi-Al catalyst within the 182 h endurance test. TG-DTG result demonstrated that carbon deposition rate of 8Ni-Al catalyst was only 0.34 mg/(h·g<sub>cat</sub>), which was lower than that of 8IMNi-Al catalyst (0.80 mg/(h·g<sub>cat</sub>)). Therefore, the Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by solution combustion method presented well stability.

**Key words:** CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>; Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; syngas; solution combustion method

收稿日期: 2016-10-29; 收到修改稿日期: 2015-12-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2015AA050502); 新疆大学博士研究生创新项目(XJUBSCX-2013008)  
National “863” Project of China(2015AA050502); Xinjiang University Science and Technology Innovation Project for Doctoral Student (XJUBSCX-2013008)

作者简介: 莫文龙(1987–), 男, 博士研究生. E-mail: 657232193@qq.com

通讯作者: 马凤云, 教授. E-mail: ma\_fy@126.com

温室气体,特别是  $\text{CO}_2$ , 自上世纪以来就引起了世界各国的高度重视。如何将温室气体转变成化工原料或产品, 俨然成为一个亟待解决的问题。大量研究表明,  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  反应可获得  $\text{H}_2/\text{CO}$  比接近于 1 的合成气, 作为含氧化合物合成和 F-T 系列反应的重要原料<sup>[1-4]</sup>。因此,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  重整反应具有重要的经济、社会和环境效益。

贵金属催化剂在加氢-脱氢类反应中性能优良, 但价格昂贵, 限制了其大规模开发和应用<sup>[5-7]</sup>。Ni 基催化剂价格低廉, 并具有与贵金属催化剂性能相当的特点, 引起了极大关注。然而, Ni 基催化剂面临积炭严重, 堵塞反应管, 高温烧结使催化剂失活等问题<sup>[8-10]</sup>。很多研究者通过改进载体的理化性能, 优化催化剂的制备方法等来提高催化剂的性能。例如, 通过不同的制备方法来实现活性组分 Ni 粒子的可控制备。Sharma 等<sup>[8]</sup>曾采用溶液燃烧法制备了系列 Ru 基催化剂用于合成气甲烷化反应, 表现出良好的催化活性和选择性。而迄今为止, 采用溶液燃烧法制备 Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂用于  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整反应的研究未见报道。本研究拟通过溶液燃烧法制备系列催化剂, 用于  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整反应。

## 1 实验方法

### 1.1 催化剂制备

首先, 称取一定量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (天津大茂化学试剂厂)溶于 100 mL 水-乙二醇( $V/V=1/1$ )的烧杯中, 室温下剧烈搅拌 3 h。然后, 将上述混合溶液倒入瓷坩埚, 老化 3 h。最后, 将装有混合溶液的坩埚置于马弗炉, 以  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $800^\circ\text{C}$  (此过程伴随着溶液的燃烧反应), 保持 8 h 后冷却至室温即得催化剂。根据 Ni 含量的不同(2wt%、4wt%、6wt%、8wt%和 10wt%), 将所得试样分别标记为 2Ni-Al、4Ni-Al、6Ni-Al、8Ni-Al 和 10Ni-Al, 简记为  $x\text{Ni-Al}$ 。

作为对比, 以相同方法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并以此为载体采用等体积浸渍法制备了 8IMNi-Al 催化剂。

### 1.2 催化剂表征

采用美国 Leeman Labs 公司 Plasma-Spec-I 型电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES)测定样品中 Ni 元素的含量。采用北京高博科学技术有限公司生产的 JW-BK 型静态氮吸附仪测试催化剂的孔结构参数, 测试前样品在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 4 h。采用日本 Rigaku 公司 D/max-2400 型 X 射线衍射仪测试样品的 XRD 图谱( $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ , 扫

描步长为  $0.02^\circ$ , 扫描范围为  $4^\circ\sim 80^\circ$ )。在自组装的程序升温装置上进行  $\text{H}_2$ -TPR 测试, 具体操作如下: 称取 0.14 g 样品倒入 U 型石英反应管中, 经过  $100^\circ\text{C}$  氮气预处理 1 h(30 mL/min)后, 冷却至室温; 然后, 在 40 mL/min 的氢气和氩气(含  $\text{H}_2$  约 10%)混合气氛下由室温程序升温至  $800^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ , 同时用 GC6890 型气相色谱记录耗氢信号。程序升温加氢反应(TPH)也在该仪器上进行。采用美国 TA 公司的 SDTQ600 进行 TG 测试, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 最高温度设为  $1000^\circ\text{C}$ 。采用美国 FEI 公司 Tecnai G<sup>2</sup> 20 Stwin 型透射电子显微镜(TEM)直接观察负载 Ni 粒子的大小和分布情况, 加速电压 200 kV, 样品测试前在无水乙醇中进行超声分散。在 Bruker 公司生产的 SENTERRA 型 Raman 扫描仪上进行样品的 Raman 表征, 532 nm 的激发光源, 激光强度为 20 mW。

### 1.3 催化剂评价

催化剂评价装置采用常压固定床不锈钢反应器<sup>[3,6]</sup>, 反应管长 400 mm, 内径 6 mm。催化剂粒度 20~40 目, 装填量 1.00 g。反应前, 催化剂在  $T=800^\circ\text{C}$ 、氢气流量  $F=50\text{ mL}/\text{min}$  条件下还原 3 h。而后切换至反应气体, 实验条件为:  $\text{CH}_4$  流量 60 mL/min,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$  (体积比),  $T=600\sim 850^\circ\text{C}$ ,  $\text{GHSV}=9600\sim 19200\text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ 。尾气由气相色谱仪[北京普瑞 GC6890, ParapakQ 柱(长 200 mm, 内径 2 mm), TCD 检测器(检测温度  $150^\circ\text{C}$ , 柱室温度  $100^\circ\text{C}$ ), He 为载体]在线检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ICP-AES 表征结果

ICP-AES 结果显示, 所制备催化剂 Ni 负载率均在 98wt%以上。另外, 8Ni-Al 催化剂的活性组分负载率为 98.75%, 高于 8IMNi-Al 试样(98.625%), 这是因为溶液燃烧法制备催化剂是一步合成, 不涉及浸渍法中浸渍、干燥和焙烧等易造成活性组分流失等步骤。

### 2.2 $\text{N}_2$ 吸附-脱附分析

表 1 给出了催化剂孔结构参数, 由表可知, 所有试样比表面积较大, 平均孔径在 4.0~4.4 nm。随着 Ni 负载量的增大, 比表面积和孔体积均有所下降, 而平均孔径稍有增加, 这可能是由于活性组分负载于载体表面引起介孔比例降低, 大孔比例增加所致。另外, 以溶液燃烧法制备的 8Ni-Al 催化剂的比表面积为  $165\text{ m}^2/\text{g}$ , 高于浸渍法制备的 8IMNi-Al 催化剂( $147\text{ m}^2/\text{g}$ ), 这可能是浸渍法焙烧过程中活性组分因流动性较大而堵塞部分孔道所致。

表 1 催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径			
Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of catalysts			
Catalysts	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V/(\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$D/\text{nm}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	196	0.425	4.7
8IMNi-Al	147	0.215	4.3
2Ni-Al	183	0.283	4.0
4Ni-Al	179	0.258	4.3
6Ni-Al	173	0.237	4.3
8Ni-Al	165	0.227	4.3
10Ni-Al	155	0.203	4.4

2.3 XRD 分析

图 1 给出了催化剂的 XRD 图谱, 由图可知, 在  $2\theta=37.60^\circ$ 、 $45.79^\circ$  和  $66.76^\circ$  处均存在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰(JCPDS 10-0425), 但是, 未发现明显的 NiO 晶体的特征衍射峰( $2\theta=37.60^\circ$ 、 $43.2^\circ$  和  $62.8^\circ$ ), 表明 NiO 可能以无定型态高度分散在载体上。当然, 也可能 NiO 的含量很少或不存在, XRD 表征无法检测。在  $2\theta=19.58^\circ$ 、 $32.14^\circ$ 、 $37.60^\circ$ 、 $45.79^\circ$ 、 $60.46^\circ$  和  $66.76^\circ$  处出现了明显的衍射峰, 归属于  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  晶体(JCPDS 10-0339), 它是活性组分与载体强烈相互作用的产物, 具有稳定活性组分的作用<sup>[11-12]</sup>。同时, 随着 Ni 负载量的增加, 位于  $2\theta=37.60^\circ$ 、 $45.79^\circ$  和  $66.76^\circ$  处的衍射峰峰强度增加, 并向低角度方向移动, 这可从图中虚线左边的峰位看出。一方面, 峰强度增大说明生成的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  含量增加, 这显然是由于 Ni 负载量增大所致; 另一方面, 衍射峰的偏移可能是由于  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰发生重叠, Ni 负载量越高, 这种重叠越明显所导致的。另外, 8IMNi-Al 催化剂在  $2\theta=37.60^\circ$ 、 $45.79^\circ$  和  $66.76^\circ$  处的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  衍射峰强度小于 8Ni-Al 催化剂, 表明溶液燃烧法制备的催化剂活性组分前驱体晶型更为完整。

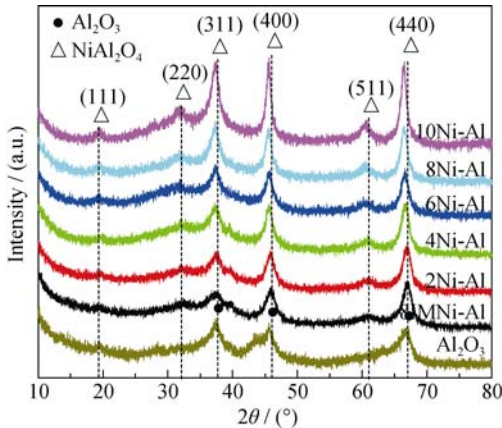


图 1 催化剂的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

2.4 H<sub>2</sub>-TPR 分析

图 2 给出了催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱, 由图可知, 2Ni-Al、4Ni-Al 和 6Ni-Al 催化剂存在两个还原峰, 对应两种镍化物的还原。第一个还原峰为  $500\sim 750^\circ\text{C}$  的较低温度区, 归属为  $\alpha\text{-NiO}$  物种, 与载体具有一定的相互作用, 但含量较少或呈无定型状态, 因而在 XRD 测试未检测到; 第二个还原峰在  $750\sim 900^\circ\text{C}$  的较高温度区, 归属于  $\beta\text{-NiO}$ , 与载体具有强烈的相互作用, 且含量很高, 归属于具有稳定结构的 Ni-Al 尖晶石, 即 XRD 图谱中的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ <sup>[12]</sup>。另外, 8IMNi-Al 催化剂的低温还原峰很大, 即  $\alpha\text{-NiO}$  含量高,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  含量相对低得多。一方面表明, 该催化剂易于还原, 可提供更多的活性组分; 另一方面, 该试样反应过程中 Ni 晶粒的高温烧结难以避免。8Ni-Al 和 10Ni-Al 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱基本相同, 均仅含有一个明显的对应于  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  的高温还原峰。因此, Ni 负载量对金属与载体间的相互作用 (SMSI) 有较大影响。由图 2 还可以看出, 按高温区还原峰的峰温高低,  $2\text{Ni-Al}(866^\circ\text{C}) > 4\text{Ni-Al}(849^\circ\text{C}) > 6\text{Ni-Al}(827^\circ\text{C}) > 8\text{Ni-Al}(822^\circ\text{C}) \approx 10\text{Ni-Al}(823^\circ\text{C})$ , 2Ni-Al 高温还原峰峰温最高, 可能是因为 Ni 负载量较小时, 周围  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体的比例较高, 高温下活性组分进入载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格的概率增大, 即易形成相互作用更强的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石。

2.5 催化剂评价

图 3 给出了不同反应温度下  $x(\text{IM})\text{Ni-Al}$  系列催化剂的反应性能。从图 3(a)和(b)可知, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率随反应温度上升而增加, 与重整反应的热力学本质一致( $\text{CH}_4+\text{CO}_2=2\text{CO}+2\text{H}_2$ ,  $\Delta H=247.0\text{ kJ/mol} > 0$ , 吸热反应)<sup>[13]</sup>。另外, 在反应温度高于  $800^\circ\text{C}$  时, 试样的催化活性均达到一个较高值, 其 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的转化率分别高达 90%和 95%以上。而文献[6]采用

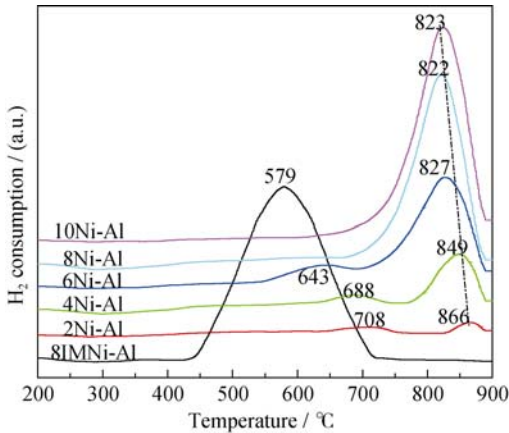


图 2 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱  
Fig. 2 H<sub>2</sub>-TPR profiles of the catalysts

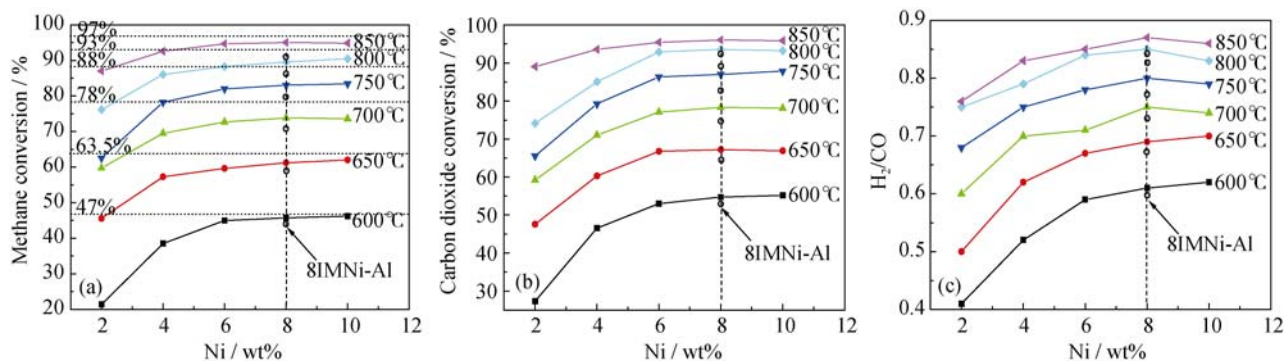


图 3 不同反应温度下 CH<sub>4</sub>(a)和 CO<sub>2</sub>(b)转化率及 H<sub>2</sub>/CO(c)比随 Ni 含量的变化

Fig. 3 CH<sub>4</sub> (a) and CO<sub>2</sub> (b) conversions and H<sub>2</sub>/CO ratio (c) versus Ni content (GHSV=14400 mL/(g<sub>cat</sub>·h))

水解-沉积法制备镍基催化剂, 在 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 进料比为 1.5:1 条件下, 二者转化率分别在 85%和 65%左右; 文献[11]采用自然浸渍法制备的催化剂 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的转化率仅在 50%和 60%左右。

通过热力学计算, 图 3(a)还给出了不同温度下 CH<sub>4</sub> 的平衡转化率数据, 见图中虚线处。随着温度升高, 甲烷转化率升高, 并且在 750℃以下这种趋势很明显; 而高于 750℃, 升高的趋势减缓。另外, 当 Ni 负载量高于 8wt%, 反应转化率均接近于平衡转化率。图 3 (a)和(b)还给出了催化剂活性随 Ni 添加量的变化情况。当 Ni 含量从 2wt%增加到 6wt%, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率增加较快; 而当 Ni 含量从 6wt%增加到 10%, 二者转化率的增加变缓。也就是说, Ni 含量为 6wt%时, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在 xNi-Al 催化剂上的反应可能达到了化学平衡。图 5(c)还给出了 H<sub>2</sub>/CO 比随 Ni 含量的变化情况, Ni 含量从 2wt%增加到 6wt%, H<sub>2</sub>/CO 比增加较快; Ni 含量从 6wt%增加到 10%, H<sub>2</sub>/CO 比增加变缓, 并趋于稳定。所以, 在 Ni 含量在 6wt%~8wt%范围, xNi-Al 催化剂可提供该反应达到化学平衡所需要的 Ni 活性位。

当然, H<sub>2</sub>/CO 始终低于其在反应中的化学计量比(1:1), 这是由于存在一个严重的副反应, 即逆水

煤气反应(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>=CO+H<sub>2</sub>O)所致<sup>[14-15]</sup>。该反应消耗了 CH<sub>4</sub> 裂解生成的氢气, 使得 H<sub>2</sub>/CO 小于 1, 这也是为什么 CO<sub>2</sub> 转化率稍高于 CH<sub>4</sub> 转化率的原因。对 8IMNi-Al 催化剂而言, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的转化率及 H<sub>2</sub>/CO 比均低于 8Ni-Al 催化剂, 表明具有 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构的催化剂活性更好, 进一步说明了采用溶液燃烧法制备催化剂的优越性。

图 4 给出了不同反应空速下 x(IM)Ni-Al 系列催化剂的重整反应性能。从图 6 (a)和(b)可知, 随着空速从 9600 mL/(g<sub>cat</sub>·h)增大到 19200 mL/(g<sub>cat</sub>·h), CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率迅速下降。就 8Ni-Al 催化剂而言, CH<sub>4</sub> 转化率从 95.7%下降到 80.4wt%。这是由于随着空速增加, 反应气体在催化剂表面停留时间减少, 即反应物与催化剂活性位的接触机会降低, 进而降低催化剂活性。图 4(a)和(b)还给出了 Ni 含量对 xNi-Al 催化剂活性的影响。8Ni-Al 催化剂在各种空速下均具有较高的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率。图 4(c)给出了 H<sub>2</sub>/CO 比随空速和 Ni 含量的变化, Ni 含量从 2wt%增加到 8wt%, H<sub>2</sub>/CO 比持续增加; Ni 含量从 8wt%增加到 10%, H<sub>2</sub>/CO 比稍有降低。上述现象可归因于, 8wt% 的活性组分可提供适当数量的反应活性中心, 在活性组分低于 8wt%时, 反应活性位可能不足, 而当活

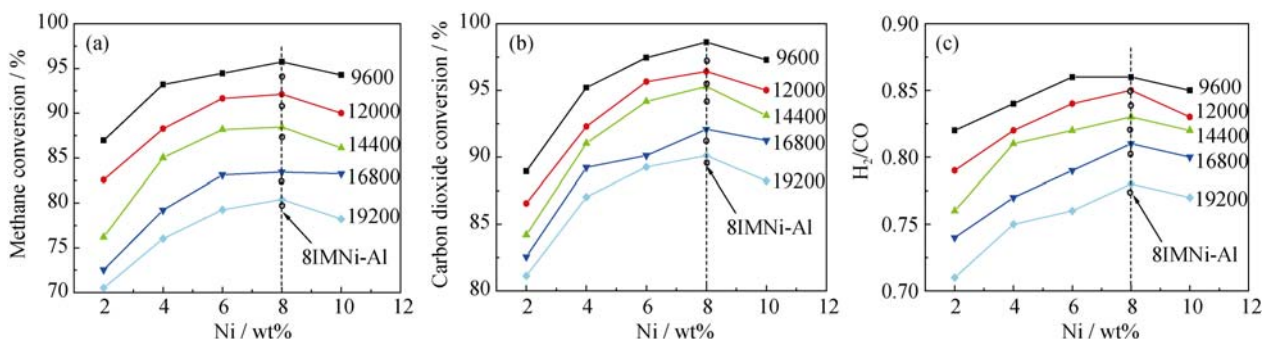


图 4 不同反应空速下 CH<sub>4</sub>(a)和 CO<sub>2</sub> (b) 及 H<sub>2</sub>/CO(c)比转化率随 Ni 含量的变化

Fig. 4 CH<sub>4</sub> (a) and CO<sub>2</sub> (b) conversions and H<sub>2</sub>/CO (c) versus Ni content at various GHSV (T=800 °C)



性组分高于 10%后, 可能会引起活性组分高温烧结而降低反应活性。

对 8IMNi-Al 催化剂而言, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的转化率及 H<sub>2</sub>/CO 比均低于 8Ni-Al 催化剂, 表明相同 Ni 含量下, 具有 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构的催化剂活性更好。

## 2.6 催化剂稳定性考察

图 5 给出了 8Ni-Al 和 8IMNi-Al 催化剂的稳定性试验结果(GHSV=12000 mL/(g<sub>cat</sub>·h), T=800℃)。由图可知, 8Ni-Al 试样在近 210 h 的实验中表现出很高的活性, 其 CH<sub>4</sub> 转化率一直保持在 90%左右; 而 8IMNi-Al 试样活性较低, 其 CH<sub>4</sub> 转化率从最初的 87.0%降至反应结束后的 71.6wt%。根据图 5, 计算了寿命试验内 8Ni-Al 和 8IMNi-Al 试样的失活速率。8IMNi-Al 试样在 182 h 内失活速率高达 0.084%/h; 而 8Ni-Al 试样在 210 h 内 CH<sub>4</sub> 转化率仅从 93.6wt%降至 86.2wt%, 失活速率低至 0.035%/h, 表明溶液燃烧法制备催化剂的稳定性优于自然浸渍法催化剂。而文献[15]采用共沉淀法制备的 AlCe1 催化剂 50 h 寿命试验显示, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率分别在 70%和 80%左右, 低于溶液燃烧法制备的 8Ni-Al 催化剂。

## 2.7 寿命试验后催化剂的表征

图 6(a)为 8Ni-Al 和 8IMNi-Al 试样寿命试验后

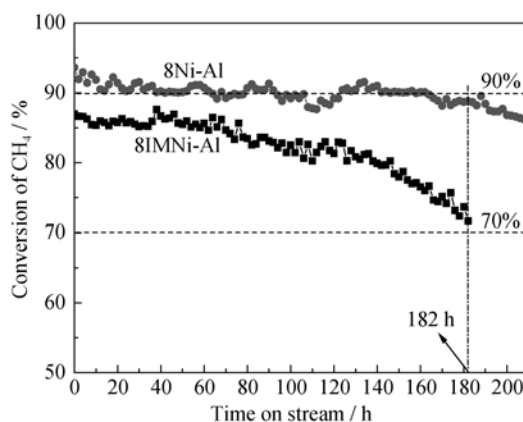


图 5 8IMNi-Al 和 8Ni-Al 试样的稳定性测试

Fig. 5 Long term stability test for the catalysts 8IMNi-Al and 8Ni-Al

的 TG 曲线, 由图可知, 催化剂上有大量积炭生成, 但试样活性, 尤其是 8Ni-Al 试样并未显著下降。显然, 这与积炭的类型有重要关系。据报道, 催化剂表面的积炭类型有: 无定形碳、纤维状碳、包覆碳和石墨碳四种<sup>[13-14]</sup>。纤维状碳可扩散至 Ni 活性位的背面, 而不会影响催化剂的活性。TG 结果表明, 位于 610℃左右较大的失重速率峰归属于丝状碳, 其在反应过程中易大量累积而堵塞催化剂孔道, 导致床

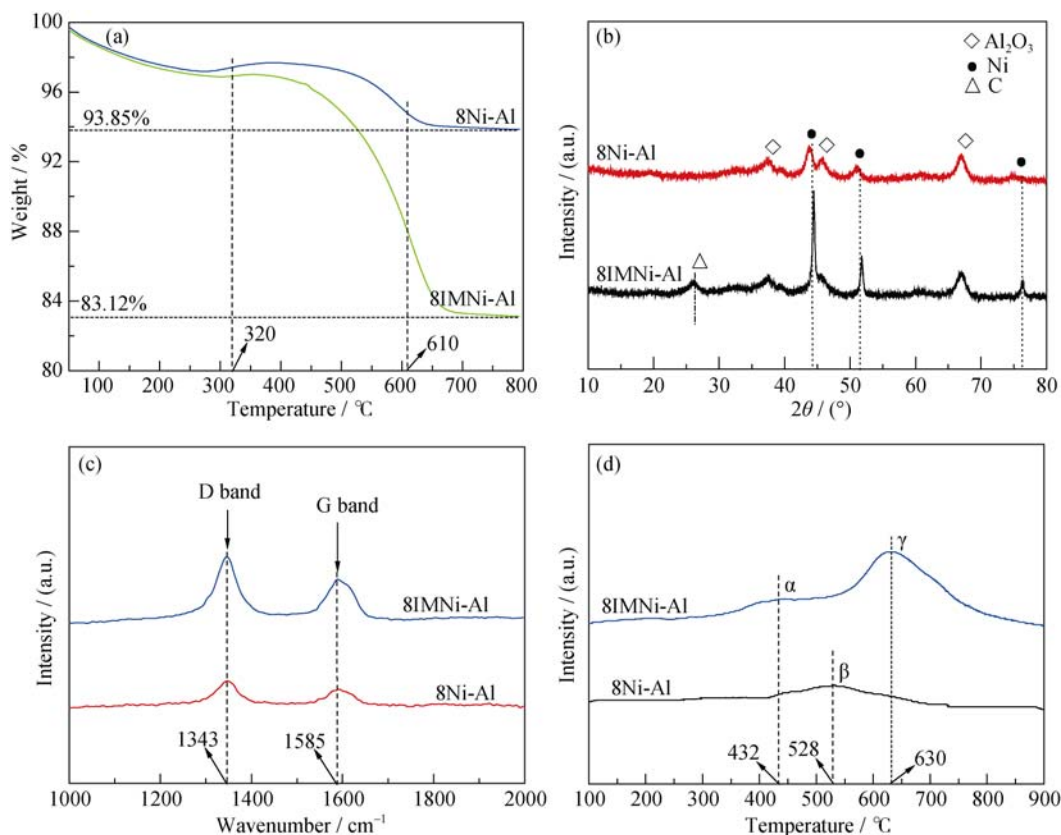


图 6 寿命试验后试样的 TG 分析(a), XRD 表征(b), Raman 表征(c)和 TPH 表征(d)

Fig. 6 TG curves (a), XRD patterns (b), Raman spectra (c), and TPH spectra (d) of the endurance-tested catalysts

层压降升高,降低反应活性,这与通常所认为的催化剂因积炭覆盖活性中心而失活的说法有所不同<sup>[15-16]</sup>。另外, 320 °C 左右有一明显的增重峰, 归属于单质 Ni 的氧化。由 TG 结果可估算出 8Ni-Al 和 8IMNi-Al 试样表面的积炭量, 分别为 6.15wt% 和 16.88wt%, 并由此计算出试样在寿命试验内的积炭速率。结果显示, 试样 8Ni-Al 的积炭速率仅为 0.34 mg/(g<sub>cat</sub>·h), 低于 8IMNi-Al 试样(0.80 mg/(h·g<sub>cat</sub>))。

图 6(b)给出了寿命实验后试样的 XRD 图谱, 由图可知, 试样 8IMNi-Al 图谱在  $2\theta=26.1^\circ$  处存在明显的衍射峰, 归属于石墨碳的特征峰; 而 8Ni-Al 未发现此类衍射峰, 表明其反应后未生成具有石墨晶体结构的碳。其次, 在  $2\theta=44.9^\circ$ 、 $52.1^\circ$  和  $77.2^\circ$  处的衍射峰归属于活性组分 Ni 的特征峰, 溶液燃烧法制备的催化剂峰强度更小, 半高峰宽更大。根据 Scherrer 公式( $D = 0.89\lambda/(\beta\cos\theta)$ )计算结果, 8Ni-Al 试样活性组分 Ni 晶粒尺寸更小, 稳定性更好。另外, XRD 图谱中并未发现  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  的特征衍射峰, 表明已经被还原为较稳定的金属 Ni。

为进一步研究寿命试验后试样表面的积炭情况, 对试样进行了 Raman 表征, 结果见图 6(c)。由图 6(c)可知, 反应后 8Ni-Al 和 8IMNi-Al 试样在  $1343\text{ cm}^{-1}$  和  $1585\text{ cm}^{-1}$  处均出现明显的归属为无定型碳的 D 带和归属为石墨碳的 G 带 Raman 峰。一方面, 8IMNi-Al 试样的峰强度明显高于 8Ni-Al, 说明前者积炭更为严重, 这与 TG 结果一致; 另一方面, 通过数据拟合发现, 两试样 D 带与 G 带的峰强度之比( $I_D/I_G$ )相差不大, 均在 1.25 左右, 表明二者反应后的积炭类型相似, 这与 TG 分析结果一致。

采用程序升温氢化技术对寿命试验后试样进行了 TPH 表征, 结果见图 6(d)。由图 6(d)可知, 各试样均存在较为明显的氢化峰。 $430^\circ\text{C}$  左右的氢化峰归属为  $\alpha$  无定型碳物种的特征峰, 其很可能是生成 CO 的中间物相( $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ );  $528^\circ\text{C}$  左右氢化峰归属为  $\beta$  碳的特征峰, 如丝状碳(包括碳纳米管、纤维状碳等), 其可进一步气化沉积在催化剂表面, 或进入 Ni 晶格, 在反应过程中可能会转变成石墨碳;  $630^\circ\text{C}$  左右氢化峰归属于石墨碳物种( $\gamma$  碳), 是导致催化剂失活的重要原因<sup>[17]</sup>。结合 TG 表征结果, 8Ni-Al 试样表面积炭以  $\beta$  碳为主, 含有少量  $\gamma$  碳; 而 8IMNi-Al 试样既包含活性较大的  $\alpha$  碳, 又含有较多惰性的  $\gamma$  碳, 其很可能是因积炭量较多, 在高温反应下由  $\beta$  碳转变而来, 因而石墨化程度较低(见图 6(c))。

图 7 给出了 8Ni-Al 和 8IMNi-Al 催化剂稳定性实验前后的 TEM 分析结果, 由图可知, 反应后催化剂上的积炭为直径不到 10 nm 的丝状碳, 与 TG 分

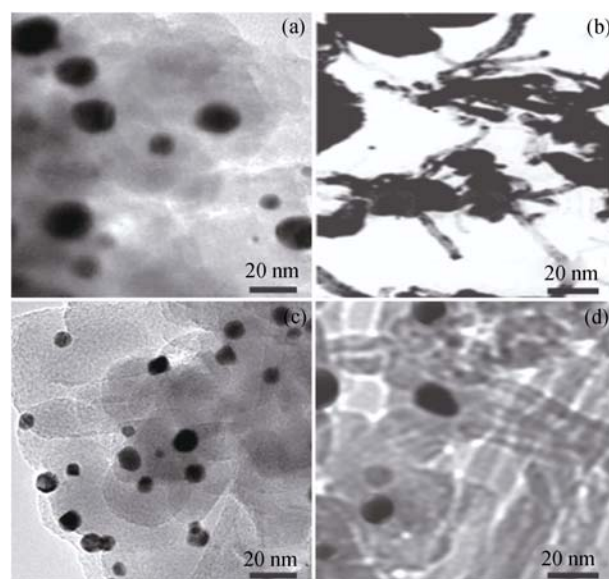


图 7 8IMNi-Al (a, b) 和 8Ni-Al (c, d) 催化剂实验前后 TEM 照片  
Fig. 7 TEM images of the catalysts 8IMNi-Al before (a) and after (b) reaction, and 8Ni-Al before (c) and after reaction (d)

析结果一致。由图 7(b)可知, 8IMNi-Al 因反应积炭较多, 在活性组分表面发现大量丝状碳; 而 8Ni-Al 积炭量较小, 活性组分周围仅观察到少量积炭, 见图 7(d)。根据 TEM 表征结果, 估算了反应前后活性组分晶粒尺寸大小。8IMNi-Al 试样反应前 Ni 尺寸为 7.66 nm, 反应后为 12.53 nm, 增大了 63.58%; 而 8Ni-Al 反应后 Ni 晶粒尺寸为 7.65 nm, 仅比反应前 (5.52 nm) 增大了 38.59%, 约为 8IMNi-Al 的二分之一。这可能是因为 8IMNi-Al 试样具有较多的  $\alpha$ -NiO, 它易于还原, 可提供更多的活性组分 Ni, 但因  $\alpha$ -NiO 还原后与载体的相互作用较弱, 在高温反应过程中易发生烧结而长大。而 8Ni-Al 试样具有较多的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , 还原后的活性组分 Ni 与载体具有强烈的相互作用, 可提供更稳定的活性位。因此, 溶液燃烧法制备的 8Ni-Al 试样的抗烧结能力更强, 这可能是其稳定性更好的重要原因之一。

### 3 结论

采用溶液燃烧法制备的多孔催化剂均具有高比表面积和多级孔径分布的特点。金属 Ni 与载体间存在具有强烈相互作用的尖晶石  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , 特别是 8Ni-Al 和 10Ni-Al 催化剂更是如此。8Ni-Al 催化剂 210 h 稳定性试验表明,  $\text{CH}_4$  转化率高达 90%, 高于采用浸渍法制备的 10Ni-Al 试样。反应后催化剂的 TG 和 TPH 等结果表明, 反应所生成的积炭为丝状碳, 不会覆盖催化剂的活性位, 但大量积炭将导致反应活性因床层压降升高而迅速降低。

## 参考文献:

- [1] ROH HYUN-SEOG, JUN KI-WON. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO and CaO. *Catalyst Surveys from Asia*, 2008, **12**(4): 239–252.
- [2] YANG Y Y, DING S, JIN Y, *et al.* Milliseconds steam reforming of methane using Rh/MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2009, **60**(8): 1981–1987.
- [3] MO W L, MA F Y, LIU H X, *et al.* Influence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by template method on performance of Ni-based catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33**(1): 187–193.
- [4] ZHANG J G, WANG H, DALAI A K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 2007, **249**(2): 300–310.
- [5] MESHKANI F, REZAEI M. Nanocrystalline MgO supported nickel-based bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(19): 10295–10301.
- [6] MO W L, MA F Y, LIU H X, *et al.* Influence of precipitants on performance of NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming. *Natural Gas Chemical Industry*, 2014, **39**(3): 42–47.
- [7] LI M F, MO W L, MA F Y, *et al.* Colloidmill circulating impregnation method for preparation of NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> reforming. *Natural Gas Chemical Industry*, 2014, **39**(3): 1–4.
- [8] SHARMA S, HU Z P, ZHANG P, *et al.* CO<sub>2</sub> methanation on Ru-doped ceria. *Journal of Catalysis*, 2011, **278**(2): 297–309.
- [9] HOU Z Y, CHEN P, FANG H L, *et al.* Production of synthesis gas via methane reforming with CO<sub>2</sub> on noble metals and small amount of noble-(Rh) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, **31**(5): 555–561.
- [10] ZHENG Y F, ZHONG S B, LV D Y, *et al.* Effect of calcination temperature of Cu-Mn/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on performance for catalytic oxidation of toluene. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(7): 694–698.
- [11] OZKARA-AYDINOGLU S, AKSOYLU A E. Carbon dioxide reforming of methane over Co-X/ZrO<sub>2</sub> catalysts (X = 1/4 La, Ce, Mn, Mg, K). *Catalysis communications*, 2010, **11**(15): 1165–1170.
- [12] ZHANG S B, WANG J K, LIU H T, *et al.* One-pot synthesis of Ni-nanoparticle-embedded mesoporous titania/silica catalyst and its application for CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Catalysis communications*, 2008, **9**(6): 995–1000.
- [13] HU X, LU G X. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99**(1/2): 289–297.
- [14] BARROSO-QUIROGA M M, CASTRO-LUNA A E. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(11): 6052–6056.
- [15] DAZA C E, MORENO S, MOLINA R. Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO<sub>2</sub> reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(6): 3886–3894.
- [16] GUO J J, LOU H, ZHENG X M. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst. *Carbon*, 2007, **45**(6): 1314–1321.
- [17] XU J K, ZHOU W, WANG J H, *et al.* Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, **30**(11): 1076–1084.