文章编号：1001-3555(2007)03-0200-05

反应温度对甲烷部分氧化 Ni/SiC 催化剂催化行为的影响

孙卫中[1,2] 武向阳[1,2] 靳国强[1] 郭向云[1]
(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所　煤转化国家重点实验室，山西 太原 030001；
2. 中国科学院研究生院，北京 100039)

摘　要： 利用 X 射线衍射、热重分析、X 射线光电子能谱、透射电镜等方法，考察了反应温度对甲烷部分氧化 Ni/SiC 催化剂活性和积炭的影响. 结果表明，在甲烷部分氧化过程中，反应温度不仅影响催化剂的活性，而且影响催化剂活性组分的存在形式、积炭量以及积炭的形貌. 在 500 ℃下，催化剂活性很低，表面 Ni 物种十分复杂，催化剂积炭严重，主要为碳纳米管. 但在 850 ℃下，催化剂具有稳定的高活性，活性组分表面物种主要为金属 Ni，催化剂积炭量少，主要为壳状碳.

关　键　词： 甲烷部分氧化；Ni/SiC 催化剂；积炭
中国分类号： O643.32　　**文献标识码：** A

目前工业上获取合成气的一个重要途径是通过甲烷水蒸汽重整，

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2,\ \Delta H_{(25\,℃)} = 225.4\ kJ/mol \quad (1)$$

这是一个吸热反应，通常在高温(850 ~ 900 ℃)和一定压力(1.52 ~ 3.04 MPa)下进行，原料气中 H_2O/CH_4 的摩尔比为 2 ~ 5，设备投资和能量消耗都很大[1,2]. 而甲烷部分氧化(POM)，

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + CO,\ \Delta H_{(25\,℃)} = -35.67\ kJ/mol \quad (2)$$

是一个放热反应，能耗低，反应速度快，可以在常压下操作，产物更适合作为甲醇合成和 F-T 合成的原料气，该方法极有可能替代甲烷水蒸汽重整工艺[3,4]. 因此，通过 POM 途径制取合成气日益受到世界各国的关注[5].

在 POM 反应中，Ni 基催化剂活性高、成本低，因此相关的研究最为广泛[6,7]. 催化剂载体一般为 Al_2O_3 和 SiO_2，它们导热性差，反应过程中容易产生热点，从而导致催化剂稳定性下降[2,8]. 此外，Al_2O_3 还容易和金属组分发生反应形成类尖晶石结构[2]. 研究发现，反应温度、空速、原料气中 CH_4/O_2 的摩尔比、反应压力等操作条件都对 Ni 基催化剂的活性和稳定性有影响. 其中，反应温度的影响最为突出，它严重影响催化剂的活性、稳定性以及催化剂表面积炭等[9~13]. 碳化硅(SiC)材料具有良好的导热和导电性能，高温下化学稳定性好[8,14]，因此是一种非常有应用前景的耐高温催化剂材料，已经用于 POM 反应的催化剂载体[15,16]. 研究表明，Ni/SiC 催化剂用于甲烷部分氧化反应具有一些明显的优点[16]. 首先，催化剂焙烧后可直接使用，不需经过预还原处理. 其次，载体的稳定性好，不容易与金属组分发生反应. 另外，Ni/SiC 催化剂在高温下积炭很少，而且催化剂积炭后容易再生. 因此，本论文主要考察反应温度对 Ni/SiC 催化剂活性、稳定性、表面活性组分物种以及催化剂表面积炭行为的影响.

1 实　　验

1.1 催化剂制备

用做催化剂载体的 β-SiC 通过溶胶-凝胶和碳热还原方法制备[17]，BET 比表面积为 28 m^2g^{-1}. 采用浸渍法制备了负载量为 10% 的 Ni/SiC 催化剂，具体方法见文献[16]. 首先，将 0.2 g 的 SiC 加入 13.3 mL 浓度为 0.47% 的 $Ni(NO_3)_2$ 水溶液中，搅拌. 然后混合物在 100 ℃下烘干. 最后，催化剂在 400 ℃下空气气氛中焙烧 4 h.

1.2 催化剂的活性评价

催化剂评价在固定床微型石英管反应器中进行，反应器内径为 8 mm，催化剂用量为 80 mg，床

收稿日期： 2006-05-14；**修回日期：** 2006-08-07.
基金项目： 国家自然科学基金(20471067).
作者简介： 孙卫中，男，生于 1978 年，博士生.
1) 通讯联系人，郭向云，研究员. E-mail：xyguo@sxicc.ac.cn，Tel：+86-351-4065282.

层长度约为 5 mm. 催化剂评价前不经过预还原处理. 混合气中 CH_4/O_2 的摩尔比控制在 2 左右，总流速为 100 ~ 110 mL/min. 反应时间均为 30 h，尾气分析在 GC-14B 气相色谱上进行，使用 TCD 检测器和 TDX-01 分析柱.

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积用 Micromeritics ASAP 2010 测定，X 射线衍射(XRD)表征使用 Rigaku D-Max/RB X-ray 衍射仪，采用 Cu-Kα 射线，催化剂表面物种测试用 Axis Ultra 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪. 热重分析仪为 Perkin-Elmer TGA7，温度从室温升高到 850 ℃，升温速度为 10 ℃ min^{-1}. 采用 JEOL-2010 型透射电镜(TEM)对催化剂形貌进行表征.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对催化剂活性的影响

在 500 ℃下，催化剂的 CH_4 转化率很低，其转化率在 30 h 内从最初的 52% 降至 35%. 而当反应温度升高到 700 ℃和 850 ℃时，CH_4 转化率分别达到 70% 和 90%，并且在 30 h 内保持稳定，如图 1 所示. 显然，提高反应温度有利于催化剂活性和稳

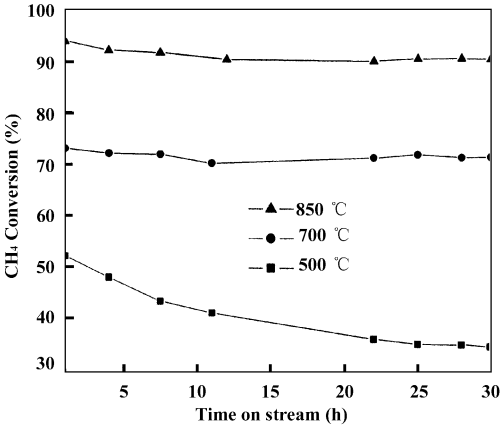

图 1 不同温度下 CH_4 转化率

Fig. 1 CH_4 conversion at different temperatures

定性的提高. 为了进一步证实催化剂在高温下的稳定性，我们也考察了催化剂在反应温度为 850 ℃下 200 h 的活性，发现活性很稳定. 此外，在本实验条件下，没有发现诱导期. 有些文献中提到有诱导期[5]，但与本文使用的催化剂不同.

在 700 ℃和 850 ℃下，H_2 和 CO 的选择性都在 85% 以上，而且都比较稳定. 但在 500 ℃下，H_2 和 CO 选择性都随反应时间延长而不断降低，CO 选择性在 30 h 内从 66% 降低到 51%，H_2 选择性从 73% 下降到 38%. H_2 选择性下降的速率明显比 CO 快.

催化剂评价结果表明低温不利于 POM 反应. 对此，前人已有相当多的讨论，主要原因有：(1) POM 反应过程中，活性中心主要为还原态的 Ni[10]. 低温下部分金属以氧化态存在，还原态的 Ni 较少，因此 CH_4 转化率、H_2 和 CO 选择性低[11]；(2)低温容易造成催化剂表面积炭，导致活性中心被覆盖，活性不断下降. 另外，在 POM 反应中，还可能存在副反应，如 $H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$[18]，它将导致 H_2 选择性的下降速率比 CO 快.

2.2 温度对催化剂载体稳定性与活性组分的影响

为了研究反应温度对催化剂载体稳定性和活性组分的影响，使用 XRD 对不同温度下反应前后的催化剂进行表征. 图 2 是新鲜催化剂和反应后催化

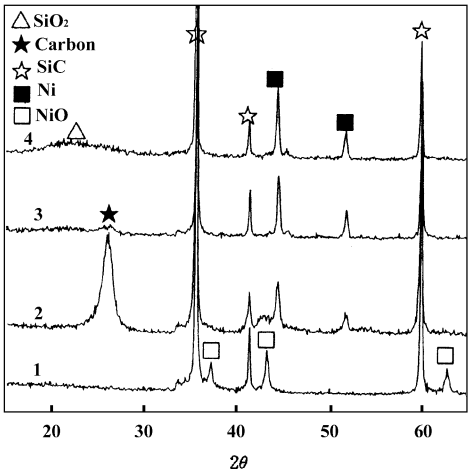

图 2 新鲜和反应后催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

(1) fresh; (2) tested at 500 ℃;

(3) tested at 700 ℃; (4) tested at 850 ℃

剂的 XRD 结果，其中 1 代表新鲜催化剂，2、3 和 4 分别代表在 500 ℃、700 ℃和 850 ℃下反应 30 h 后的催化剂. 在从图 2 看出，500 ℃反应后催化剂的 XRD 谱图中明显地出现了类石墨碳的特征峰(d = 0.340 nm)，而其它催化剂中几乎没有. 这表明，Ni/SiC 催化剂在低温下确实容易积炭. 从图 2 还可以看出，催化剂载体在反应过程中没有发生明显的结构变化，只是在 850 ℃反应后才出现少量无定形 SiO_2 的特征峰(d = 0.404 nm). 高温下 SiC 氧化形成的 SiO_2 覆盖在 SiC 表面，阻止了 SiC 进一步氧化，从而使载体保持稳定. 因此，催化剂在 850 ℃下，即使长时间反应，如 200 h，活性也很稳定. 此外，图 2 还表明新鲜催化剂中金属组分以 NiO 形式存

在，而反应后主要以金属 Ni 存在. 这是因为 NiO 在反应过程中被还原成金属 Ni[10]. 通过谢乐公式计算，在 850 ℃反应 30 h 后，金属 Ni 平均晶粒尺寸为 24 nm，而经过 200 h 后，金属 Ni 平均晶粒尺寸为 30 nm，可见金属 Ni 晶粒长大速率比较慢.

使用 XPS 技术对催化剂表面物种进行表征，结果如图 3 所示. 图中谱图 1 代表500 ℃反应后的催

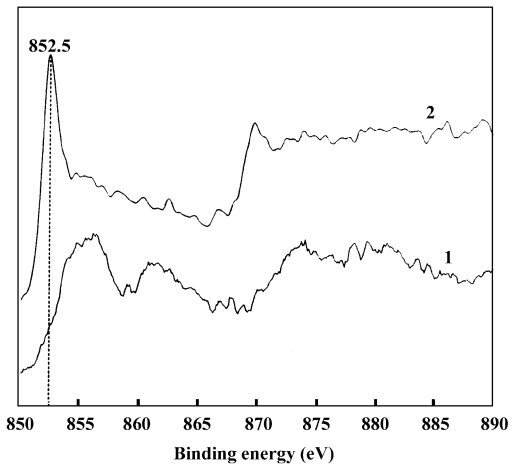

图 3 反应后催化剂的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of the tested catalysts

(1) 500 ℃; (2) 850 ℃

化剂. 从谱图 1 中可以看出，在 852 ~857eV 区域内出现了一个很宽的 Ni_{2p} 峰. 金属 Ni、NiO 和 Ni(OH)$_2$等物种的 Ni_{2p} 峰均出现在该区域内[2, 19]，这些 Ni 物种的 Ni_{2p} 峰相互叠加，形成一个宽的 Ni_{2p} 峰. 这说明 500 ℃反应后催化剂表面的 Ni 物种相当复杂. 但是在 850 ℃反应后(见谱图 2)，催化剂在 852 ~857eV 区域中只存在一个比较尖锐的 Ni_{2p} 峰，峰值为 852. 5eV. 该峰对应于还原态的 Ni[2, 19]，说明在 850 ℃下，活性组分主要以还原态的 Ni 存在.

从催化剂的 XPS 表征结果可看出，催化剂在低温和高温反应后，表面 Ni 物种的存在形式有很大差别. 低温下，一方面由于 H_2 的选择性较低，反应中会产生大量的 H_2O，H_2O 与表面的活性组分 Ni 容易反应形成 Ni(OH)$_2$；另一方面，由于本实验过程中催化剂未经预还原处理，在较低反应温度下，只有部分 NiO 被甲烷还原形成金属 Ni. 因此，低温反应后催化剂表面 Ni 物种较复杂. 而在高温条件下，甲烷分子被充分活化，NiO 被完全还原成金属 Ni. 因此，CH_4 转化率、H_2 和 CO 的选择性都比较高.

另外，Lunsford[11] 等人对 Ni/Al_2O_3 催化剂的研究结果表明，低温下催化剂表面 Ni 物种主要为氧化态的 Ni，还原态 Ni 很少. 我们的研究结果表明，即使在 500 ℃反应条件下，催化剂中也有相当量的还原态 Ni. 这可能是由于载体 SiC 与金属组分之间的相互作用相对较弱，负载在 SiC 上的 NiO 容易被还原，因此两种催化剂表面金属组分的存在形式有所不同.

2.3 反应温度对催化剂积炭的影响

为了对催化剂表面积炭进行定量，使用 TGA 对不同温度反应后的催化剂进行表征，结果如表 1 所示. 从表 1 中看出，500 ℃、700 ℃和 850 ℃下反

表 1 反应温度对催化剂积碳的影响

Table 1 Influences of reaction temperature on coking behaviors of Ni/SiC catalyst

Reaction temperature (℃)	Amount of the cote (%)	Temperature of the maxmum weightlessness (℃)
500	60.1	615
700	7.5	631
850	4.4	646

应 30 h 后催化剂的积炭量分别为 60.1%、7.5% 和 4.4%. 这表明，催化剂在低温下积炭要比高温下严重得多，也说明积炭是低温下催化剂失活的重要原因. 导致催化剂低温易积炭的原因有很多. 一般认为，催化剂表面炭物种活性差，不易与氧反应而使炭不断沉积于催化剂表面；另外反应产物 CO 在低温下易发生歧化反应($2CO \rightarrow C + CO_2$)，也会造成催化剂表面积炭[6, 7]. 此外，由于催化剂失重主要由积炭被氧化引起，从表 1 中可以看出，积炭的氧化温度随 POM 反应温度的升高而升高. 也就是说，在高温下形成的炭比低温炭更难以氧化. 一般来讲，炭的稳定性与它的形貌和结构有关，因此这暗示在不同温度反应后催化剂表面积炭的形貌和结构可能是不同的.

为了研究催化剂表面炭的形貌，对反应后 Ni/SiC 催化剂进行 TEM 表征，如图 4 和 5 所示. 500 ℃反应后的催化剂中存在大量的管状物(见图 4)，结合 XRD 和 TGA 的表征结果，可以认为它们是碳纳米管. 然而在 850 ℃反应后的催化剂上几乎没有发现管状碳，而是壳状或胶囊状的碳，如图 5 所示. Leroi 等人曾对 Ni/SiC 催化剂上 POM 反应进行研究，在反应温度为 900 ℃时也发现了类似的结果[15]. 这些研究表明，反应温度对 POM 催化剂的

积炭形貌有重要影响.

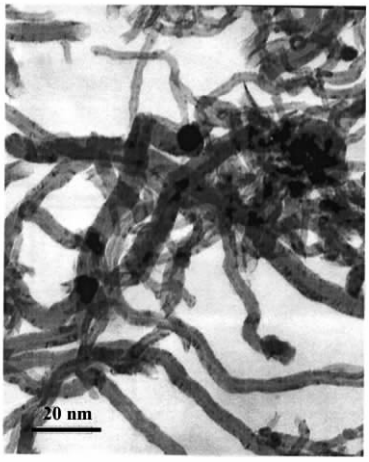

图 4 500 ℃反应后催化剂的 TEM 图

Fig. 4 TEM image of the tested catalyst at 500 ℃

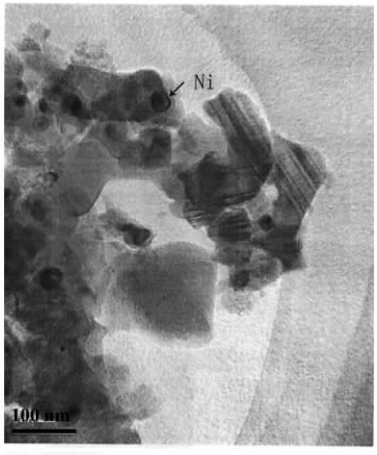

图 5 850 ℃反应后催化剂的 TEM 图

Fig. 5 TEM image of the tested catalyst at 850 ℃

不同温度下形成不同形貌积炭的原因相当复杂. 一般认为积炭的形貌与金属 Ni 颗粒的暴露面、镍晶格中的碳含量有关[15, 20, 21]. 当金属 Ni 颗粒的(100)和(110)晶面暴露时, 来自于 CH_4分解或 CO 歧化的碳原子从这两个晶面扩散进入金属 Ni 晶格, 碳原子在金属 Ni 晶格中饱和之后从(111)面析出, 这样通常形成碳纳米管[20]. 在低温下, 金属 Ni 颗粒的晶体形态容易保持, 也就是说能够保持相对较好的(100)、(110)以及(111)晶面, 这样有利于碳纳米管的生长. 当温度较高时, 金属 Ni 颗粒的表面原子变得相对活泼, 表面也趋向于无定形或非晶化, 因此容易形成壳状碳[20]. 另一方面, 高温也加速了表面碳和氧的反应速度, 从而导致催化剂表面的积炭减少, 进入金属 Ni 的碳不能达到饱和. 这两方面的原因造成催化剂 Ni/SiC 在高温下形成壳状碳. 另外, 高温也使沉积炭的石墨化程度提高, 使其更加稳定.

3 结　　论

评价了 Ni/SiC 催化剂在不同反应温度下的 POM 反应行为和积炭特征, 得出以下结论:

(1)反应温度对催化剂的活性影响很大, 高温有助于提高 CH_4转化率、H_2和 CO 选择性.

(2)反应温度影响催化剂表面金属组分的存在形式. 低温下催化剂表面 Ni 物种组成相对复杂, 而在 850 ℃下表面 Ni 主要以还原态 Ni 的形式存在.

(3)提高反应温度不仅可以减少催化剂在 POM 反应中的积炭量, 而且还会改变积炭形貌. 在 500 ℃下反应后的催化剂积炭严重, 碳以纳米管形式存在; 而在 850 ℃下催化剂积炭很少, 主要为壳状碳.

参考文献:

[1] Xu Shan (许　珊), Wang Xiaolai (王晓来), Zhao Rui (赵　睿). *Progre. Chem.* (化学进展) [J], 2003, **15** (2): 141 ~ 150

[2] Lee S J, Jun J H, Lee S, *et al. Appl. Catal. A*: *General* [J], 2002, **230**: 61 ~ 71

[3] Ashcroft A T, Cheetham A K, Foord J S, *et al. Nature* [J], 1990, **344**: 319 ~ 321

[4] Albertazzi S, Arpentinier P, Basile F, *et al. Appl. Catal. A*: *Genaral* [J], 2003, **247**: 1 ~ 7

[5] Zhu Quanli (朱全力), Yang Jian (杨　建), Ji Shengfu (季生福), *et al. J. Molec. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2003, **17** (2): 118 ~ 123

[6] Zhu T, Flytzani-Stephanopoulos M. *Appl. Catal. A*: *Genaral* [J], 2001, **208**: 403 ~ 417

[7] Olsbye U, Moen O, Slagtern Å, *et al. Appl. Catal. A*: *Genaral* [J], 2002, **228**: 289 ~ 303

[8] Méthivier C, Béguin B, Brun M, *et al. J. Catal.* [J], 1998, **173**: 374 ~ 382

[9] Yan Qiangu (严前古), Yu Junsheng (于军盛), Yu Zuolong (于作龙), *et al. Chine. J. Appli. Chem.* (应用化学) [J], 1997, **14**: 19 ~ 23

[10] Wang Junke (王军科), Hu Yunhang (胡云行). *Natur. Gas Chem. Indus.* (天然气化工) [J], 1995, **20** (6): 43 ~ 46

[11] Dissanayake D, Rosynek M P, Lunsford J H, *et al. J. Catal.* [J], 1991, **132**: 117 ~ 127

[12] Zhang Y, Xiong G, Sheng S, *et al. Catal. Today*[J], 2000, **63**: 517 ~ 522
[13] Ruckenstein E, Hu Y H. *Appl. Catal. A: Genaral*[J], 1999, **183**: 85 ~ 92
[14] Ledoux M J, Pham-Huu C. *CATTECH*[J], 2001, **5**: 226 ~ 246
[15] Leroi P, Madani B, Pham-Huu C, *et al. Catal. Today*[J], 2004, **91 ~ 92**: 53 ~ 58
[16] Sun W Z, Jin G Q, Guo X Y. *Catal. Commu.*[J], 2005, **6**(**2**): 135 ~ 139
[17] Jin G Q, Guo X Y. *Microporous Mesoporous Mater.*[J], 2003, **60**: 207 ~ 212
[18] Nishimoto H, Nakagawa K, Ikenaga N, *et al. Appl. Catal. Genaral*[J], 2004, **264**: 65 ~ 72
[19] Jun J H, Lee T, Lim T H, *et al. J. Catal.*[J], 2004, **221**: 178 ~ 190
[20] Frusteri F, Spadaro L, Arena F, *et al. Carbon*[J], 2002, **40**: 1 063 ~ 1 070
[21] Dupuis A C. *Progr. in Mater. Scien.*[J], 2005, **50**: 929 ~ 961

Influences of Reaction Temperature on Catalytic Behaviors of Ni/SiC Catalyst for Partial Oxidation of Methane

SUN Wei-zhong[1,2], WU Xiang-yang[1,2], JIN Guo-qiang[1], GUO Xiang-yun[1*]
(1. *State Key Laboratory of Coal Conversion*, *Institute of Coal Chemistry*, *Taiyuan* 030001, *China*;
2. *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100039, *China*)

Abstract: Influences of reaction temperature on catalytic and coking behaviors of 10% Ni/SiC catalyst for partial oxidation of methane were investigated by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and transmission electron microscopy techniques. The results suggested that the reaction temperature influenced not only the catalyst activity, but also the surface species of the catalyst, coke content and morphology. The catalyst showed low activity at 500 ℃, and the surface Ni species existed as several different forms. The catalyst deactivation at the low temperature was mainly caused by coking, and the coke appeared in carbon nanotubes. At high temperature (850 ℃), the catalyst exhibited stable and high activity and the surface Ni species was mainly metal Ni. The deposited carbon was very little and had a layered morphology.

Key words: Partial oxidation of methane; Ni/SiC catalyst; Coke