碱性载体对负载型 CoO 催化剂催化性能的影响

邓 存, 谢鸿芳, 陈 峰

(宁德师范高等专科学校 化学与环境科学系, 福建 宁德 352100)

摘 要: 采用 XRD、TPR、TPD、XPS 和催化活性评价等技术, 考察了负载型 CoO 催化剂的表面性质和其对 CH₄ 与 CO₂ 重整合成气反应的催化性能. 实验结果表明, 碱性载体或助剂 MgO 和 La₂O₃ 的添加能有效地改善 CoO 催化剂的表面结构、抗积炭能力和还原性能, CoO/MgO 催化剂显示出最佳的催化反应稳定性, 在 750℃、GHSV = 2 500 h⁻¹、CH₄/CO₂ 原料比为 1:1 下, 连续反应 100 h 内催化剂活性较为稳定, CoO/MgO 和 CoO/γ-Al₂O₃ 催化剂的表面性质本质上是不相同的.

关 键 词: 碱性载体; CoO/MgO 催化剂; 合成气; 催化反应稳定性

中图分类号: O 643.37 **文献标识码:** A

20 世纪 70 年代以来, 以煤和天然气为原料, 经合成气制取合成燃料和化学品的 C₁ 化学的研究工作, 已日益引起人们的关注^[1~4]. 将 CH₄ 和 CO₂ 催化重整制得的 H₂/CO 比值约为 1 的合成气, 作为羰基合成、直接合成二甲醚及其它含氧有机化合物原料的研究工作, 也已取得进展^[3~9]. 鉴于制备高活性、稳定性好、廉价的优良重整催化剂, 一直为催化工作者所期待. 为此, 我们在已有研究工作的基础上^[5,6], 就实验发现的具有优良重整催化性能的碱性载体负载的 CoO/MgO 等催化剂作些讨论, 以期为研制重整高效 Co 系催化剂探索实验条件.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

选择较佳实验条件, 复合载体 MgO-La₂O₃-γ-Al₂O₃、MgO-γ-Al₂O₃ 分别采用分步浸渍法^[5] 制备, 制得的复合载体组成分别为 0.0051 g MgO/0.023 g La₂O₃/g γ-Al₂O₃、0.0051 g MgO/g γ-Al₂O₃. 采用分步浸渍法、400℃ 焙烧 24 h, 分别制得活性组分质量分数(ω) 为 11.0% (或 8.0%) 的 NiO/γ-Al₂O₃、CoO/γ-Al₂O₃、CoO/(MgO-La₂O₃-γ-Al₂O₃)、CoO/(MgO-γ-Al₂O₃) 和 CoO/MgO 等负载型催化剂. 其中, S_{BET}(γ-Al₂O₃) = 211.6 m²/g γ-Al₂O₃、S_{BET}(MgO) = 45.7 m²/g MgO.

1.2 催化剂活性评价和稳定性实验

催化剂活性评价和稳定性实验在常压小型固定

床流动反应装置上进行, 详见文献[5]. 原料气 V_{CH₄}/V_{CO₂} = 1, GHSV(空速) = 2 500 h⁻¹, 样品 300 mg, 反应前在 H₂ 气流中 600℃ 原位还原活化 0.5 h, 650℃ 还原 1 h, 反应产物由气相色谱仪分析. 以 CH₄ 和 CO₂ 转化率、CO 和 H₂ 的选择性、及 H₂/CO 比来考察负载型催化剂 CH₄ 和 CO₂ 重整反应初活性, 常以 CH₄ 转化率随反应时间变化来考察负载型催化剂催化反应稳定性.

1.3 催化剂表征

XRD(X-射线衍射)、TPR(程序升温还原)和 BET 比表面积等测定的实验方法和条件参见文献[5]. 催化剂积炭量测定用热重分析法(TGA)在匈牙利产的 Q1500-D 型热分析仪上进行. CO₂-TPD(程序升温脱附)实验用 Finnigan-Mat 公司的 700 型离子阱检测器(ITD)进行在线多质量检测, 温度用 YCC-16 型智能程序式温度控制器控制. 将预还原的 0.25 g 样品在室温下吸附 CO₂ 至饱和, 用 He 气吹扫 1.0 h, 然后在 He 气流中程序升温脱附, 升温速率为 30℃/min. XPS(X-射线光电子能谱)测定的实验方法和条件参见文献[10].

2 结果与讨论

2.1 碱性载体对重整反应初活性和积炭量的影响

在 GHSV = 2 500 h⁻¹、反应温度 750℃ 和活性组分载量(ω) 为 11.0% 的较佳实验条件^[5] 下, 负载型 CoO、NiO 催化剂在 CH₄ 和 CO₂ 重整反应开始后 30