

# Ni-Co 双金属催化剂在二氧化碳重整甲烷反应中的催化活性研究

黎先财, 陈娟荣

(南昌大学理学院化学系, 江西 南昌 330047)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了 Ni/BaTiO<sub>3</sub>、Co/BaTiO<sub>3</sub> 和 Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 催化剂,并在固定床反应装置上考察了在 973 ~ 1 073 K 这些催化剂对 CO<sub>2</sub> 重整 CH<sub>4</sub> 反应的催化活性,且采用程序升温还原技术对催化剂进行表征,发现与单金属催化剂相比, Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 双金属催化剂有更为优越的催化活性。结果表明在 Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 催化剂中 Ni 和 Co 之间产生了一定的协同作用。同时研究了不同的制备方法对 Ni-Co 双金属催化剂催化活性的影响,用溶胶-凝胶法制备的催化剂具有更高的催化活性。

**关键词:** Ni; Co; BaTiO<sub>3</sub>; 催化剂; 重整

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0037-03

## Study of catalytic activity on Ni-Co bimetallic catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming to syngas

LI Xian-cai, CHEN Juan-rong

(Department of Chemistry, School of Sciences, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

**Abstract:** Three catalysts, Ni/BaTiO<sub>3</sub>, Co/BaTiO<sub>3</sub> and Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub>, were prepared by incipient impregnation and evaluated by TPR. Catalytic activities for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming to syngas were studied in a micro-reaction in the temperature range of 973 ~ 1 073 K. It was found that Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> catalyst showed higher catalytic activity than Ni/BaTiO<sub>3</sub> and Co/BaTiO<sub>3</sub>. This may be ascribed to the interaction between Ni and Co in bimetallic catalyst. The effect of preparation methods on catalytic activity of Ni-Co bimetallic catalyst was also studied, and the results showed that the catalytic activity of catalyst prepared by sol-gel was much higher than that by the impregnation.

**Key words:** Ni; Co; BaTiO<sub>3</sub>; catalyst; reforming

甲烷二氧化碳重整制合成气的研究近年来在国内外成为热点,在所报道的催化剂体系中,镍基催化剂由于良好的活性和低廉的价格备受关注<sup>[1-2]</sup>,然而该催化剂积碳严重,这是其工业应用的技术难点之一<sup>[3]</sup>。研究者在添加助剂和载体方面进行了大量研究,但添加第二活性组分的双金属催化剂很少报道。有文献报道 Ni/BaTiO<sub>3</sub> 催化剂对 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 重整反应制合成气具有非常好的催化活性<sup>[4]</sup>,由于 BaTiO<sub>3</sub> 是一种优良的铁电材料,耐高温,因而以它作为载体的催化剂在高温下不易失活。也有报道称 Ni-Co/SiO<sub>2</sub> 双金属催化剂与单金属催化剂相比,具有更优越的催化活性和抗积碳性能<sup>[5]</sup>。但以 BaTiO<sub>3</sub> 为载体的双金属催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应尚未见报道。笔者制备并考察了 Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 双金属催化剂,并与单金属催化剂相比较,同时考察了 2 种不同制备方法对双金属催化剂的影响,以期获得活化条件温和、催化性能良好的非贵金属催化剂。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

浸渍法制备催化剂:用溶胶-凝胶法合成的纳米 BaTiO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>作为载体,分别采用硝酸钴、硝酸镍为金属前驱体。Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 催化剂的制备采用共浸法, Ni 质量分数为 5%、10%; Co 质量分数为 5%。若未特殊说明, Ni/BaTiO<sub>3</sub> 和 Co/BaTiO<sub>3</sub> 催化剂金属负载量均为 5% (质量分数)。载体均用前驱体溶液等体积浸渍 24 h 后,经红外灯烘烤至干,分别于 650℃ 在马弗炉中焙烧 3 h。

溶胶-凝胶法制备 Ni-Co 催化剂:与用溶胶-凝胶法合成纳米 BaTiO<sub>3</sub> 的过程相似,即将反应混和物置于 343 K 的水浴中凝胶化,在溶胶转化成透明的凝胶体之前,充分搅拌,然后慢慢滴加醋酸镍和醋酸钴的混合溶液,继续搅拌至均匀混合,陈化后在干燥箱中于 333 K 干燥,碾碎成细粉后,置于箱式电阻炉中于 973 K 下煅烧 2 h,取出冷却后,即得 Ni-Co 双

金属催化剂,记为 Ni-Co-BaTiO<sub>3</sub>。

## 1.2 催化剂的活性评估

催化剂活性评估用固定床反应器,催化剂用量为 150 mg(60~80 目),反应前催化剂用 H<sub>2</sub> 在 773 K 下还原 1 h。催化反应分别在 973、1 023、1 073 K 下进行,反应原料为 CH<sub>4</sub>(99.99%)和 CO<sub>2</sub>(99.99%)的混合气(CH<sub>4</sub>与 CO<sub>2</sub>摩尔比为 1:1),空速 12 000 mL/(h·g)(针对每克催化剂,下同);*p* = 0.1 MPa,Ar 气(99.99%)作载气,102M 型色谱仪在线分析,碳分子筛色谱柱,热导(TCD)检测。

## 1.3 催化剂的表征

透射电镜(TEM)为日本日立产,灯丝电流 100 mA,工作电压 75 kV,95%乙醇作分散剂。

程序升温还原(TPR)在内径为 4 mm 的 U 形反应管内进行,催化剂用量为 150 mg。为除去表面杂质,先将催化剂样品在氩气中升温至 873 K 进行预处理,然后在氩气中冷却至室温,改通 H<sub>2</sub>(10%)-N<sub>2</sub>(90%)混合气(60 mL/min)至基线平直后,以 10 K/min 的升温速率升至 1 173 K,用 TCD 检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化活性

#### 2.1.1 单金属与双金属催化剂的催化活性比较

表 1 是单金属与双金属催化剂对甲烷二氧化碳重整反应的催化活性比较结果。

表 1 单金属与双金属催化剂的催化活性比较

催化剂	转化率/%		产率 (CO+H <sub>2</sub> )/%	<i>n</i> (CO): <i>n</i> (H <sub>2</sub> )
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
5.0% Co/BaTiO <sub>3</sub>	80.2	80.3	80.1	1.30
5.0% Ni/BaTiO <sub>3</sub>	80.6	80.4	80.3	1.01
10.0% Ni/BaTiO <sub>3</sub>	81.4	81.2	81.2	1.07
5.0% Ni-5.0% Co/BaTiO <sub>3</sub>	82.4	82.1	82.2	1.13

注:反应条件为 973 K,CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>摩尔比 1:1,空速 12 000 mL/(h·g)。

从表 1 可以看出,Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 双金属催化剂的催化活性要高于 Ni/BaTiO<sub>3</sub> 和 Co/BaTiO<sub>3</sub> 单金属催化剂的催化活性。这可能是由于 Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 双金属催化剂中的 Ni 和 Co 之间产生了一定的协同作用,从而取得了一个相互促进的效果,因而比单金属催化剂更有优势。同时从表 1 中还可以看出,上述催化剂对产物组成的影响也不尽相同,这可能是由于不同的活性组分 CO<sub>2</sub> 的吸附能力的不同导致的结果。文献[5]报道,活性组分 Co 比活性组分 Ni 对

CO<sub>2</sub> 具有更强的吸附能力,故 Co 的添加使对 CO<sub>2</sub> 的吸附增强,有利于 C + CO<sub>2</sub> = 2CO 这一反应,这就使得添加第 2 活性组分 Co 之后的双金属催化剂除了较单金属催化剂的 CO/H<sub>2</sub> 比有所改变以外,可能在提高催化剂的抗积碳性能也有一定的贡献。

#### 2.1.2 制备方法对催化活性的影响

为了考察制备方法对 Ni-Co 双金属催化剂的催化活性的影响。现用溶胶-凝胶法制备了此催化剂,并与浸渍法作比较,表 2 表示了 2 种不同的制备方法对催化剂催化活性的影响。

表 2 不同的制备方法对催化活性的影响

催化剂	转化率/%		产物干基组成/%			
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
5.0% Ni-5.0% Co/BaTiO <sub>3</sub>	88.5	88.2	5.5	6.1	47.1	41.3
5.0% Ni-5.0% Co-BaTiO <sub>3</sub>	92.3	93.3	3.7	3.3	48.1	44.9

注:反应条件为 1 023 K,CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>摩尔比 1:1,空速 12 000 mL/(h·g)。Ni-Co/BaTiO<sub>3</sub> 表示用浸渍法制备,Ni-Co-BaTiO<sub>3</sub> 表示用溶胶-凝胶法制备,下同。

由表 2 的结果可知,采用溶胶-凝胶法制备的 Ni-Co 双金属催化剂的催化活性要比相应的用浸渍法制备的好。这可能是由于物理和化学因素共同作用的结果:浸渍法制备的催化剂要用溶液浸渍载体且要经过再次焙烧,这样就可能会导致催化剂比表面积的降低,催化剂的孔结构也可能被破坏;而溶胶-凝胶法由于避免了浸渍与焙烧过程,因而可能具有更高的比表面积和更多的孔结构。此外据文献[6]报道,采用溶胶-凝胶法制备的催化剂中活性组分物种相对更为单一,颗粒更小,且表面活性元素相对含量更低,活性物种分散度更高,这使催化剂中的镍物种和钴物种更容易还原为 Ni<sup>0</sup> 和 Co<sup>0</sup>。

#### 2.1.3 反应温度对不同催化剂的催化活性影响

表 3 是反应温度对不同催化剂的催化活性影响。

表 3 反应温度对催化活性的影响

催化剂	转化率/%					
	973K		1023K		1073K	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
5.0% Ni/BaTiO <sub>3</sub>	80.6	80.4	87.2	86.9	93.6	93.7
5.0% Co/BaTiO <sub>3</sub>	80.2	80.3	87.4	87.0	94.8	94.7
5.0% Ni-5.0% Co/BaTiO <sub>3</sub>	82.4	82.1	88.5	88.2	96.4	96.5
5.0% Ni-5.0% Co-BaTiO <sub>3</sub>	84.5	86.0	92.3	93.3	98.0	98.5

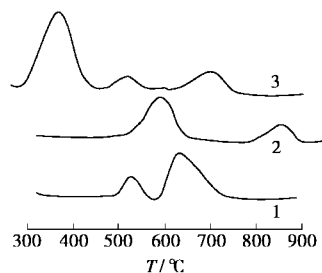
注:反应条件为 CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>摩尔比 1:1,空速 12 000 mL/(h·g)。

从表 3 可以看出,温度在 973~1 073 K 内,随着反应温度的升高,CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub> 的转化率不断增大,表

明催化剂的催化活性不断增大。文献结果表明<sup>[7]</sup>,  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应的活性中心为单质金属物种, 催化剂低温时活性较低, 受热力学平衡和催化剂表面活性中心的限制较少。此外随着反应温度的提高, 一方面由于  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应为吸热过程, 升温以后对热力学平衡有利; 另一方面升温可能促使表面的镍物种和钴物种逐步还原为  $\text{Ni}^0$  物种和  $\text{Co}^0$  物种, 使活性中心数增多, 从而使催化剂的催化活性得以提高。反应  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$  是独立的吸热反应, 高温对反应有利, 且其自由能  $\Delta G^\ominus = 61.70 \sim 67.32 T(\text{kJ/mol})$ , 指出只有温度  $T \geq 645^\circ\text{C}$  才是热力学上可行的反应。高温下  $\Delta S^\ominus = 257 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ , 很大的熵变意味着反应可以进行得很彻底。但过高的反应温度不仅会造成高能耗, 而且会造成副反应增多, 导致催化剂失活。

## 2.2 催化剂的程序升温还原 (TPR) 结果

催化剂的 TPR 结果示于图 1,  $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$  催化剂有 2 个还原峰, 分别位于  $531^\circ\text{C}$  和  $626^\circ\text{C}$ , 低温还原峰归属为游离氧化镍的还原, 高温还原峰归属为镍与载体相互作用产生的结合态氧化镍的还原。 $\text{Co}/\text{BaTiO}_3$  催化剂除了在  $602^\circ\text{C}$  处有 1 个还原峰外, 在  $850^\circ\text{C}$  处还出现了 1 个高温还原峰, 这可能是金属-载体作用较强导致的结果。与上述 2 种催化剂不同, 在  $\text{Ni-Co}/\text{BaTiO}_3$  催化剂上, 其 TPR 有 3 个还原峰,  $369^\circ\text{C}$  左右的 1 个峰面积很大的还原峰可能是由于双活性组分之间发生了相互作用, 形成了更优越的具有协同催化功能的催化活性中心。其他 2 个还原峰分别位于  $511^\circ\text{C}$  和  $680^\circ\text{C}$ , 这可能是由于在双金属催化剂中, 一种活性组分的加入在某种程度上可以削弱另一种活性组分与载体的相互作用, 从而使得各自的还原峰温有所下降。这也进一步说明了  $\text{Ni-Co}/\text{BaTiO}_3$  双金属催化剂中的 Ni 和 Co 之间产生了一定的协同作用, 使催化剂的还原性能得以提高。这与上面所得出的结论是一致的。



1— $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ ; 2— $\text{Co}/\text{BaTiO}_3$ ; 3— $\text{Ni-Co}/\text{BaTiO}_3$

图 1 不同催化剂的 TPR 谱图

## 2.3 催化剂的透射电子显微镜 (TEM) 观察

将用 2 种不同方法制备的  $\text{Ni-Co}$  双金属催化剂, 经焙烧后进行透射电子显微镜 (TEM) 分析, 观察其粒径的大小和颗粒的形貌, 其结果如图 2 所示。

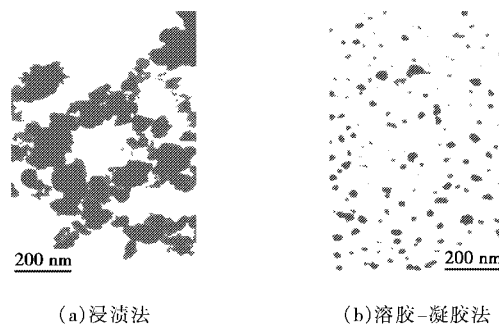


图 2 催化剂焙烧后的 TEM 照片

从图 2 的 TEM 照片中可以看出, 浸渍法制备的催化剂颗粒较大, 且有大量的团聚现象, 见图 2(a)。而溶胶-凝胶法制备的催化剂颗粒较小, 平均粒径为  $33 \text{ nm}$ , 且分布很均匀, 见图 2(b), 此时金属活性组分是高度均匀分散的。且有文献报道金属的分散度对催化剂催化活性的影响可能来自两方面: 一是金属分散度影响催化剂活性相的表面积, 二是反应对催化剂结构的敏感性<sup>[8]</sup>。可见溶胶-凝胶法在提高活性组分的分散度方面较浸渍法是有优势的, 它可以直接影响催化剂的催化活性, 这进一步证实了前述结论。

## 3 结语

以二氧化碳重整甲烷反应为探针反应, 与单金属催化剂  $\text{Ni}/\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Co}/\text{BaTiO}_3$  相比  $\text{Ni-Co}/\text{BaTiO}_3$  双金属催化剂有更为优越的催化活性。与浸渍法比较, 发现溶胶-凝胶法制备的催化剂具有更高的催化活性。而反应温度也直接影响着催化剂的催化活性, 在所考察的  $973 \sim 1073 \text{ K}$  温度内, 反应温度越高,  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的转化率越大。

## 参考文献

- [1] 严前占, 于军胜, 于作龙, 等. [J]. 应用化学, 1997, 14(3): 19-23.
- [2] 吕绍洁, 邱发礼. [J]. 应用化学, 1998, 15(4): 62-64.
- [3] Rostrup-Nielsen J R. [J]. Catal Today, 1993, 18: 305-311.
- [4] 黎先财, 罗来涛, 刘康强. [J]. 无机材料学报, 2003, 18(3): 686-690.
- [5] 黄传敬, 郑小明, 费金华. [J]. 应用化学, 2001, 18(9): 741-744.
- [6] 许峰, 张彦, 张继炎, 等. [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 234-238.
- [7] Ruckenstein E, Hu Y H. [J]. J Catal, 1996, 161(1): 55-61.
- [8] 黄传敬, 郑小明, 费金华. [J]. 催化学报, 2001, 22(2): 138-142. ■