

# Mo、W 金属氧化物对 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 重整 Ni 基 催化剂性能的影响

柳海涛, 田 宏, 王晓来<sup>1)</sup>

(中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘 要:** 用 XRD、XPS、元素分析、TEM 和活性评价等方法研究过渡金属氧化物 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 对 SiO<sub>2</sub> 负载的 Ni 基催化剂物理化学性质和 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 重整合成气催化性能的影响. 结果表明, 在负载型的镍催化剂中, MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的添加一方面提高了 Ni 的核外电子密度, 减弱了对 CH<sub>4</sub> 深度裂解积炭; 另一方面使催化剂表面镍的相对浓度降低, 结构上起到了隔离、分散金属颗粒的作用, 氧的相对浓度升高, 有效提高了催化剂的抗烧结和抗积炭能力, 显示出较好的催化稳定性.

**关 键 词:** Mo, W 金属氧化物; Ni 基催化剂; 甲烷; 二氧化碳; 重整; 合成气

**中图分类号:** O643.32      **文献标识码:** A

甲烷与二氧化碳重整制合成气, 不仅利用丰富价廉的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 制取富 CO 的合成气, 还由于该反应的强吸热性在化学储能方面有着广阔的应用前景, 因此该过程的研究与开发在有效利用天然气、减轻温室效应、调整能源结构等方面都具有重要的现实意义, 受到人们的广泛关注<sup>[1, 2]</sup>.

现有的研究表明贵金属催化剂 (Ru, Rh, Pd 和 Pt) 对此反应具有较好的活性和抗积炭能力<sup>[3]</sup>. 但由于贵金属催化剂的高成本, 研究人员一直致力于用 Ni, Co 等活性金属组份取代贵金属<sup>[4]</sup>. 就目前研究现状而言, Ni/Ai<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是研究最多的金属活性组份和载体<sup>[5, 6]</sup>, 但该催化剂因积炭现象严重而容易失活<sup>[7]</sup>. 此外, 金属 Ni 与 Ai<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在反应过程中会生成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 化合物, 该化合物对生成合成气反应不利, 并且不易还原再生<sup>[6]</sup>. Rostrup-Nielsen<sup>[8]</sup> 推测烃类在 Ni 催化剂表面上转化为 (CO + H<sub>2</sub>) 需 12 个相邻的活性集团位, 积炭的形成需要 16 个相邻的活性位. 因此, 可以通过控制活性集团大小来提高催化剂的抗积炭性能. 本文通过在 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂中添加第 VI 族过渡金属氧化物作为助剂对其进行改性, 并采用多种测试手段对催化剂体相、表面及催化性质进行了研究, 讨论了 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的添加对催化剂镍晶粒大小、分散度以及抗烧结和抗

积炭性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

SiO<sub>2</sub> 采用水解法制备, 焙烧破碎后取粒径 0.675 ~ 0.080 mm 颗粒. Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂采用一次浸渍法制备. 添加助剂的 Ni 基催化剂采用共浸渍法制备. WO<sub>3</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 的前驱物分别为 (NH<sub>4</sub>)<sub>5</sub>H<sub>5</sub>[H<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>] · H<sub>2</sub>O 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O. 浸渍前先将计量硝酸镍水溶液配成氨配合物溶液, 然后再加入用氨水促溶的上述钨或钼盐的溶液, 配成的混合物浸渍载体. 浸渍过夜后于 120 °C 烘干, 600 °C 焙烧 5 h, 自然冷却后备用. 催化剂镍担载量为 9%, W、Mo 与 Ni 的摩尔比为 1: 9.

### 1.2 催化剂活性评价

催化剂活性测定在常压固定床反应系统中进行. 石英反应器内径为 6 mm, 催化剂装量 0.3 g. 催化剂活性测定前, 在 700 °C 用氢气还原 1 h 后, 通入氮气吹扫. 反应原料气 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分别采用质量流量计控制计量, 其体积比控制在 1: 1, 空速为 8 400 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>. 产物用两台 PE GC-XL 型气相色谱仪进行在线分析, Porapak-Q (用于 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的分离) 和 Porapak-N (用于 CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 的分

收稿日期: 2006-08-17; 修回日期: 2006-09-28.

作者简介: 柳海涛, 男, 生于 1976 年, 博士生. Tel: 0931-4968308; E-mail: htliu@lzb.ac.cn.

1) 通讯联系人, Tel: 0931-4968072; E-mail: fprerc@lzb.ac.cn.

离)为色谱固定相,载气分别为氮气和氢气,热导检测(TCD).

### 1.3 催化剂表征

X 射线粉末衍射(XRD)分析在 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu-K $\alpha$  射线,  $\lambda = 0.15418$  nm. 催化剂表面组成的 XPS 分析在英国 VG Scientific ESCALAB 210 型电子能谱仪上进行. 主真空室真空度为  $4.5 \times 10^{-9}$  Pa, 用 200 W MgK $\alpha$  线为激发源, 通能(Pass Energy)为 20 eV, 步长 0.06 eV. 积炭测定在德国 elementar vario EL 元素分析仪上进行. 积炭的形貌分析在日本 H-600 透射电镜上进行. 催化剂样品用乙醇分散后涂在覆有碳膜的铜网上以进行 TEM 观察.

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲烷与二氧化碳重整反应稳定性

从图 1 可以看出, Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂在连续反应的

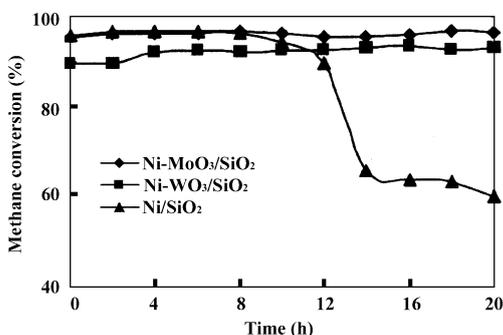


图 1 添加助剂负载型镍基催化剂的短期稳定性试验结果

Fig. 1 Stability test of Ni loaded catalysts for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming reaction  
(T = 1 053 K; GHSV = 8 400 mL · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>, W<sub>cat</sub> = 0.3 g, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1)

前 10 h 内, 具有较好的活性, CH<sub>4</sub> 的转化率保持在 90% 以上, 10 h 之后, 催化剂活性迅速下降, 20 h 后活性降低了约 38%. 添加 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂在 20 h 的连续反应过程中, CH<sub>4</sub> 的转化率分别一直保持在 96% 和 92% 左右, 由此可见它们具有较好的稳定性.

### 2.2 助剂对催化剂镍晶粒的影响

从图 2 可以看出, 添加 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 Ni 晶粒衍射峰宽而弥散. 表明助剂 MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub> 的添加, 使得镍的晶粒细化, 促进了 Ni 晶粒在 SiO<sub>2</sub> 载体表面的分散. 这可能是由于 MoO<sub>3</sub> 和

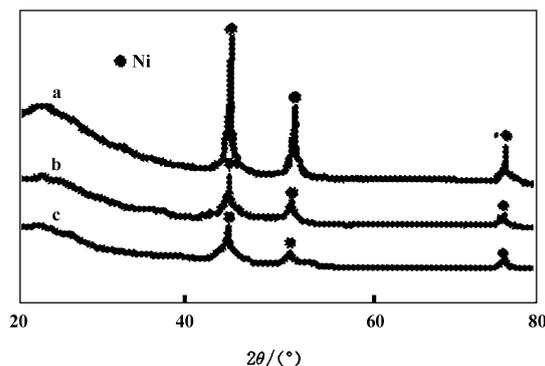


图 2 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

a. Ni/SiO<sub>2</sub>; b. Ni-MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>; c. Ni-WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

WO<sub>3</sub> 对镍晶粒具有隔离作用而阻碍其迁移和长大, 从而提高了镍晶粒的分散度<sup>[9]</sup>.

### 2.3 催化剂的 XPS 分析

从表 1 可知, 对制备的新鲜催化剂, MoO<sub>3</sub> 和

表 1 不同催化剂的 Ni2P<sub>3/2</sub> 结合能

Table 1 Ni2P<sub>3/2</sub> binding energy of different catalysts (eV)

Catalyst	Ni(2p <sub>3/2</sub> )	ΔBE
Ni/SiO <sub>2</sub>	856.65	-
Ni-MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	856.11	-0.54
Ni-WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	856.15	-0.50

WO<sub>3</sub> 的添加改变了镍所处的化学环境, 使催化剂的 Ni2p<sub>3/2</sub> 结合能均减小, 镍有较多机会处于富电子状态, 从而减弱了对 CH<sub>4</sub> 深度裂解积炭, 促进了二氧化碳分子的活化, 从而提高了催化剂的抗积炭性能.

通过 XPS 测定的 3 种催化剂样品表面元素的相对含量示于表 2. 由此表可以看出, MoO<sub>3</sub> 和 WO<sub>3</sub>

表 2 几种催化剂样品表面元素的相对含量

Table 2 Relative content of surface elements of the samples

Sample	Surface atom ratio		
	Ni/Si	M/Ni	O/Si
Ni/SiO <sub>2</sub>	0.810	-	3.011
Ni-MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.071	0.005	3.573
Ni-WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	0.113	0.004	3.447

的添加使镍的相对浓度降低, 氧的相对浓度升高. 表面镍浓度的降低有利于防止镍晶粒的长大与烧结, 表面氧浓度的升高有利于加快消除催化剂表面的积炭<sup>[10]</sup>.

### 2.4 催化剂积炭分析

元素分析测得反应 20 h 后催化剂的积炭量见

表3. Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂积炭量为0.59%, 而Ni-MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>和Ni-WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂积炭量分别为0.47%和

表3 反应后催化剂上积炭量

Table 3 The amount of carbon deposits over the used catalysts

Catalyst (%)	Reaction time on stream (h)	The amount of carbon deposits (%)
Ni/SiO <sub>2</sub>	20	0.59
Ni-MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	20	0.47
Ni-WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	20	0.54

0.54%. 但Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂反应10 h后却活性急剧

下降. 这表明催化剂积炭并不是导致Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂失活的主要原因.

## 2.5 催化剂积炭的TEM形貌分析

TEM形貌分析结果如图3所示, 在进行了20 h反应后, 纯Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂中的Ni晶粒度大于添加了Mo和W的Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂的晶粒度, Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂的Ni晶粒较大且不均匀, 在较大的Ni晶粒末端连有与其直径相当的中空管状结构的丝状碳, 从Ni/SiO<sub>2</sub> (Mo/Ni = 1/9) 和Ni/SiO<sub>2</sub> (W/Ni = 1/9) 催化剂的TEM图上观察到明显的积炭块. 由此我们

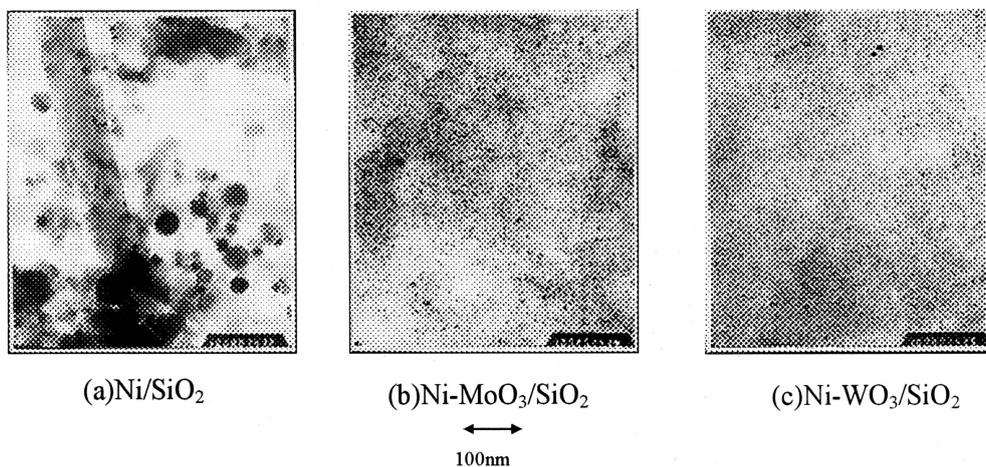


图3 Ni催化剂反应20 h后的TEM图

Fig. 3 TEM images of catalysts after reaction for 20 h

可以推测, 导致Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂失活的主要原因不是积炭, 而是Ni晶粒增长与烧结. 同时XPS分析表明(表4): Ni/SiO<sub>2</sub> (Mo/Ni = 1/9) 催化剂表面无

表4 XPS测定的催化剂表面的积炭量

Table 4 amount of the deposited carbon on the surface of catalysts measured by XPS

Catalyst	Situation	$n(C)/n(Si)$
Ni/SiO <sub>2</sub>	Fresh	0.00
	Used	0.28
Ni/SiO <sub>2</sub> (Mo/Ni = 1/9)	Fresh	0.00
	Used	0.00
Ni/SiO <sub>2</sub> (W/Ni = 1/9)	Fresh	0.00
	Used	0.03

石墨炭生成, Ni/SiO<sub>2</sub> (W/Ni = 1/9) 催化剂表面有极少量的石墨炭生成. 由此可见, MoO<sub>3</sub>和WO<sub>3</sub>的添加在催化剂结构上起到了隔离、分散金属颗粒的作用. 一方面使金属颗粒尺寸减小, 提高了催化剂活性组份的分散度; 另一方面提高了催化剂的催化性能<sup>[11]</sup>.

## 3 结 论

**3.1** 添加MoO<sub>3</sub>和WO<sub>3</sub>的Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂具有较好的稳定性. MoO<sub>3</sub>和WO<sub>3</sub>的添加促进了Ni微晶在SiO<sub>2</sub>载体表面的分散, 提高了催化剂活性组份的分散度.

**3.2** MoO<sub>3</sub>和WO<sub>3</sub>的添加使催化剂的Ni2P<sub>3/2</sub>结合能均出现了降低, 镍有较多机会处于负价态.

**3.3** MoO<sub>3</sub>和WO<sub>3</sub>的添加使表面镍的相对浓度降低, 氧的相对浓度升高.

**3.4** 导致Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂失活的主要原因是Ni晶粒的迁移和长大.

## 参考文献:

- [1] Ashcroft A T, Cheetham A K, Green M L H, *et al.* *Nature* [J], 1991, **352**(6 332): 225 ~ 226
- [2] Tokunaga O, Osada Y, Ogasawara S. *Fuel*. [J], 1989, **68**(8): 990 ~ 994
- [3] Dong W S, Jun K W, Roh H S, *et al.* *Catal. Lett.* [J],

- 2002, **78**(1~4): 215~222
- [4] Wang H Y, Ruckenstein E. *J. Catal.* [J], 2001, **199**(2): 309~317
- [5] Nakagawa K, Ikenaga N, Teng Y, *et al.* *Appl. Catal. A.* [J], 1999, **180**(1~2): 183~193
- [6] Olsbye U, Moen O, Slagtern A, *et al.* *Appl. Catal. A.* [J], 2002, **228**(1~2): 289~303
- [7] Dissananayake D, Rosenek M P, Kharas K C C, *et al.* *J. Catal.* [J], 1991, **132**(1): 117~127
- [8] Rostrup-Nielsen J R. *Catal. Sci. Technol.* [J], 1984, **5**(1): 1~6
- [9] Li Wen-ying (李文英), Feng Jie (冯杰). *J. Fuel. Chem. Technol.* (China) [J], 1997, **25**(5): 460~464
- [10] Gadalla A M, Sommer M E. *Chem. Eng. Sci.* [J], 1989, **44**(12): 2 825~2 829
- [11] Fu Li-yong (傅利勇), Lv Shao-jie (吕绍洁), Qiu Fa-li (邱发礼). *Nature Gas Chem. Indus.* (China) [J]. 1999, **24**(6): 48~53

## Effects of Mo、W Metal Oxide on the Performance of Ni-based Catalysts for CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>

LIU Hai-tao, TIAN Hong, WANG Xiao-lai

(State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Addition of WO<sub>3</sub> or MoO<sub>3</sub> to Ni/SiO<sub>2</sub> improves the stability of the catalysts in CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>. The role of WO<sub>3</sub> or MoO<sub>3</sub> was studied by XRD、XPS、TEM、elementary analysis and test of catalytic performance. The results show that the addition of promoters enhances the electron density of Ni and reduces the deep decomposition of methane. Meanwhile, the surface relative content of nickel reduced and the content of oxygen increased. Lower nickel content is benefit to suppress nickel's sinter and higher oxygen content can remove surface carbon deposit of the catalysts, and that appear good stability of the catalyst. The results of TEM and XRD indicate that the addition of WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> is benefit of isolation and dispersion of the metallic Ni.

**Key words:** Mo, W metal oxide; Ni-based catalyst; Methane; Carbon dioxide; Reforming; Synthetic gas