文章编号：1001-3555(2008)05-0449-05

助剂调变对 CoO/γ- Al_2O_3 催化性能的影响

邓　存
(宁德师范高等专科学校　化学系，福建 宁德 352100)

摘　要： 采用 XRD、TPR 和催化活性评价等技术，考察了负载型 CoO 催化剂的表面特征和其对 CH_4 与 CO_2 重整制合成气反应的催化性能. 实验结果表明，采用浸渍法和焙烧温度为 400 ℃时制备的 11.0 % CoO/γ- Al_2O_3 催化剂，在反应温度为 750 ℃和空速(GHSV)为 2 500 h^{-1}下，对 CH_4 和 CO_2 转化反应具有最佳的催化初活性，而大量的 Co_3O_4 晶粒的存在能导致催化剂因积炭而快速失去活性. CaO、MgO 和 La_2O_3 助剂的添加能有效地改善其催化剂的抗积炭能力和还原性能，CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) 催化剂显示出最佳的催化反应稳定性，在 750 ℃、GHSV = 2 500 h^{-1}、CH_4/CO_2 原料比为 1∶1 下，连续反应 100 h 催化剂活性较为稳定. CoO/(CaO-γ- Al_2O_3) 和 CoO/γ- Al_2O_3 催化剂的表面特性本质上是不相同的.

关　键　词： 助剂；CoO/γ- Al_2O_3 催化剂；CoO/(CaO-γ- Al_2O_3) 催化剂；合成气；催化反应稳定性
中图分类号： O643.37　　**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、低碳含氧化合物和烯烃的 C_1 化学的研究工作，已日益受到人们的关注[1~4]. 将 CH_4 和 CO_2 催化重整制得的 H_2/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[2~8]. 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[9,10]，就实验发现的具有优良重整催化性能的经改性的 γ-Al_2O_3 负载型 CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) 等催化剂作些讨论，以期为研制高效重整 Co 系催化剂探索实验条件.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

TiO_2-γ-Al_2O_3、CaO-γ-Al_2O_3 复合载体分别采用气相吸附法[11]、共沉淀法[9] 制备，MgO-La_2O_3-γ-Al_2O_3、MgO-γ- Al_2O_3 和 La_2O_3-γ-Al_2O_3 复合载体则分别采用分步浸渍法[9] 制备. 制得的复合载体组成分别为 0.1874 g TiO_2/g γ-Al_2O_3、1.0 g CaO/g γ-Al_2O_3、0.0051 g MgO/0.023 g La_2O_3/g γ-Al_2O_3、0.0051 g MgO/g γ-Al_2O_3 和 0.023 g La_2O_3/g γ-Al_2O_3，其中 S_{BET}(γ-Al_2O_3) = 211.6 m^2/g γ-Al_2O_3. 采用分步浸渍法、400 ℃焙烧 24 h，分别制得活性组分质量分数为 11.0%（或 8.0% mol）的 NiO/γ-Al_2O_3、CoO/γ-Al_2O_3、CoO/(TiO_2-γ-Al_2O_3)、CoO/(CaO-γ-Al_2O_3)、CoO/(MgO-La_2O_3-γ-Al_2O_3)、CoO/(MgO-γ-Al_2O_3) 和 CoO/(La_2O_3-γ-Al_2O_3) 等负载型催化剂.

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[9]. 原料气 V_{CH4}/V_{CO2} = 1，GHSV(空速) = 2 500 h^{-1}，样品 300 mg，反应前在 H_2 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 CH_4 和 CO_2 转化率、CO 和 H_2 的选择性、及 H_2/CO 比来考察 CH_4 和 CO_2 重整反应初活性，常以 CH_4 转化率随反应时间变化来考察催化反应稳定性.

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[9]. 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.

2 结果与讨论

2.1 调变 γ-Al_2O_3 对重整反应初活性和积炭量影响

在 GHSV = 2 500 h^{-1}、反应温度 750 ℃和活性

收稿日期：2007-12-18；修回日期：2008-04-06.
作者简介：邓　存，男，生于 1938 年，教授. Tel：0593-2931823；E-mail：dengcun666@163.com.

组分载量为11.0%的较佳实验条件[9]下，负载型CoO、NiO催化剂在CH_4和CO_2重整反应开始后30 min内重复取得的初活性数据和部分经反应后催化剂积炭量测定结果如表1所示. 由表1可见，

表1 助剂对负载型催化剂催化重整反应初活性和积炭量的影响

Table 1 Effect of promoters on the initial activity and amount of carbon deposition of supported catalysts for CO_2-reforming of CH_4 to syngas

Catalysts	Conversion (%)		Selectivity (%)		H_2/CO	Amount of carbon
	CH_4	CO_2	CO	H_2	Vol. ratio	deposition (wt%)
$NiO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	88.03	90.68	98.53	98.49	0.97	7.08
$CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$	89.74	91.83	98.87	98.84	0.98	8.08
$CoO/(TiO_2\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$	84.08	91.62	95.89	95.53	0.91	12.04
$CoO/(CaO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$	89.87	88.60	97.97	97.26	1.00	2.60
$CoO/(MgO\text{-}La_2O_3\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$	86.54	92.01	96.49	97.41	0.95	2.40
$CoO/(MgO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$	86.23	91.82	96.95	96.76	0.94	–
$CoO/(La_2O_3\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$	85.01	90.56	96.62	95.76	0.93	–

$CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$催化剂的初活性略优于$NiO/\gamma\text{-}Al_2O_3$催化剂；除$TiO_2$外，CaO、MgO和$La_2O_3$助剂调变的CoO催化剂，其$CH_4$、$CO_2$转化率都在85%以上，CO、$H_2$选择性也都在95%以上，有良好催化重整反应初活性，尤以$CoO/(CaO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$催化剂表现较佳，$H_2$/CO比达1.00. 若从改性后载体实际比表面积下降，按单位表面积计算得催化剂的比活性还会高些.

一般认为[12]，催化初活性不同的原因在于活性组分和载体的结构、性质及其间相互作用情况不同所致. 不同弱碱性氧化物CoO、NiO和两性氧化物$\gamma\text{-}Al_2O_3$间相互作用情况会有所差别；两性偏酸的有SMSI (strong metal-support interaction)效应的TiO_2的添加[10]，可能使其催化剂的初活性降低；碱性强度由强到弱的适量的CaO、La_2O_3、MgO助剂的添加[9,13]，能不同程度地调节CoO和其复合载体间相互作用，改善CoO在其表面的分散状态. 活性组分与助剂间协同作用不同，催化初活性也将相应地得以调变或改善. 但催化剂的初活性与其载体的碱性变化间不存在简单对应关系.

在相同反应条件下，催化剂积炭量测定结果(表1)表明，与催化初活性评价结果不尽相同的是，$NiO/\gamma\text{-}Al_2O_3$比$CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$催化剂有较低的积炭量；而具有较佳催化初活性的$CoO/(CaO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$、$CoO/(MgO\text{-}La_2O_3\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$催化剂积炭量确是远低于$CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$催化剂，下降幅度均超过65%. 积炭反应比重整反应对载体性质更敏感，碱性载体具有较明显的抗积炭能力[14].

2.2 载体助剂对负载型钴催化剂稳定性的影响

在GHSV为2 500 h^{-1}、反应温度750 ℃下，CoO载量同为11.0%的$CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$和助剂调变的负载型CoO催化剂重整反应中，以$CH_4$转化率随反应时间变化如图1所示. 由图1可见，在$CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$

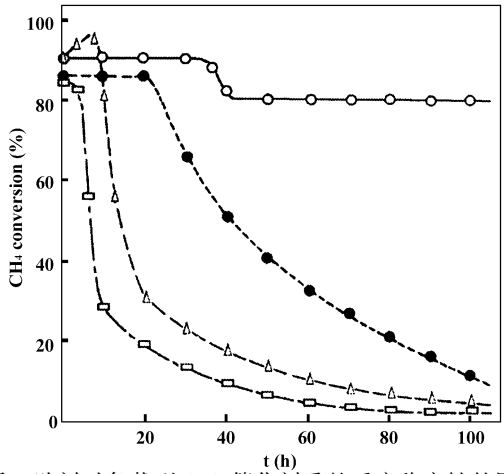

图1 助剂对负载型CoO催化剂重整反应稳定性的影响

Fig. 1 Effect of promoters on the stability of supported CoO catalysts for CO_2- reforming of CH_4 to syngas

△ $CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$; □ $CoO/(TiO_2\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$;

● $CoO/(MgO\text{-}La_2O_3\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$; ○ $CoO/(CaO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$

催化剂上，连续反应的前8 h内催化活性随反应时间增加略有上升，CH_4转化率可达95.0%，8 h后催化剂开始积炭活性下降，20 h后活性降低了近2/3；TiO_2的添加却能促使$CoO/(TiO_2\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$催化剂在反应中更快地积炭失活，在连续反应10 h后催化活性就下降了近2/3. 这可能亦与有SMSI效应的氧化物TiO_2的添加或与其表面酸性较强有关[10]；在$CoO/(MgO\text{-}La_2O_3\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$催化剂上，连续反应20 h内$CH_4$转化率一直保持在85.0%左右，然后催化活性随之降低. 这可能与适量MgO、La_2O_3助剂的添加对活性组分起到了较好的隔离、稳定作用[9,10]，

改善了 CoO 催化剂的抗烧结和抗积炭性能有关；值得欣喜的是，CoO/(CaO-γ-Al_2O_3)催化剂是一种稳定性好的重整催化剂，活性很稳定，在连续 100 h 的反应过程中，CH_4转化率在 35 h 之前保持在 90% 左右，随反应时间增加略有下降后一直稳定在 79% 左右直至实验结束. 这可能与 CaO 调变后的 CoO 催化剂在反应过程中能延缓高温下 Co 晶粒迁移和长大[9]有关. 活性组分与载体之间适宜的相互作用可提高催化剂的稳定性[13]. 此外，CaO 的添加还增强了催化剂表面碱性，强化了对酸性气体 CO_2的吸附，在重整反应中增强 CO_2与催化剂表面的亲和力也是提高催化剂稳定性的一个因素[15]. 值得注意的是，反应后催化剂积炭量(表 1)是与其稳定性(图 1)相关联，存在一定的关系.

2.3 XRD 测定结果

负载型 CoO 催化剂的 XRD 测定结果如图 2 所示. 由图 2 可见，在 400 ℃焙烧的 11.0% CoO/γ-Al_2O_3 催化剂的XRD谱图(图2(1))中，出现了晶

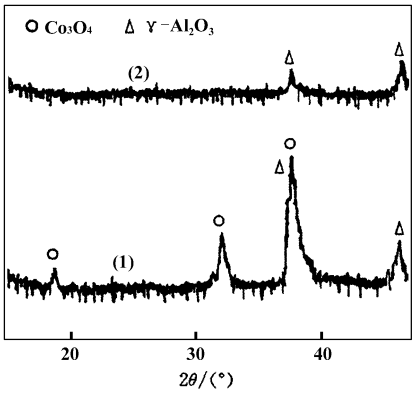

图 2 11.0% CoO/γ-Al_2O_3 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of 11.0% CoO/γ-Al_2O_3 catalysts

(1) catalysts at calcination temperature of 400 ℃;

(2) reduced catalyst (1) reacted at 750 ℃ for 3 h

相 Co_3O_4和载体 γ-Al_2O_3的衍射峰，未发现有尖晶石相 $CoAl_2O_4$ 的衍射峰，也难以检测到单层分散态 CoO 的 XRD 峰(可采用 LRS 等技术检测). 较大量晶相 Co_3O_4的存在能导致还原态较大 Co 微晶的形成，有助于积炭中心在 Co 微晶晶界处生成[16]，使 CoO/γ-Al_2O_3催化剂易积炭失活. 而在 750 ℃重整反应 3 h 后已还原的 Co 催化剂的 XRD 谱图(图 2(2))中，没有观察到 Co 氧化物的 XRD 峰，说明在反应气氛下金属 Co 未被氧化，这表明较低温度(如 400 ℃)焙烧的催化剂可用于高温重整反应，还原态高分散的 Co 微晶可能是催化剂的活性相，催化剂制备条件的选择是合理的.

XRD 测定结果还表明，制备条件相同、CoO 载量同为 11.0% 的 CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) 相对于 CoO/γ-Al_2O_3催化剂，具有不完全相同的晶相结构，前者除出现较后者为弱的晶相 Co_3O_4的衍射峰外，还出现较强的晶相 CaO 和强的晶相 $CaCO_3$ 的衍射峰(XRD 谱图从略). 这表明在 CoO/(CaO-γ-Al_2O_3)催化剂中，适量 CaO 的引入可促进 CoO 在载体表面的分散，活性组分 CoO 主要是以二维表面化合物形式高分散在复合载体表面，单层分散态 CoO 可视为催化活性相的主要贡献者；CaO 相的存在不仅阻止了晶相 Co_3O_4的生成，也使得还原态 Co 微晶晶界处的氧化性增强[9]，有助于降低催化剂的积炭速率；而 $CaCO_3$相的大量存在还可能将还原后 Co 微晶有效地隔离[9]，抑制其迁移和长大，改善了催化剂的稳定性.

2.4 载体助剂对负载型钴催化剂还原性能的影响

H_2还原处理起着活化催化剂的作用，制备条件相同、CoO 载量同为 11.0% 的负载型 CoO 催化剂的 TPR 谱图如图 3 所示. 由图 3 可见，CoO/γ-Al_2O_3催

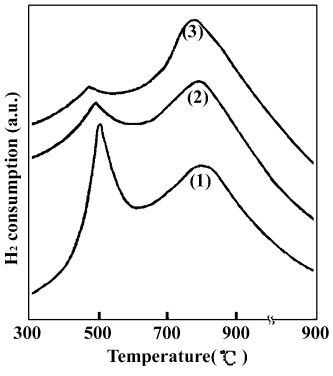

图 3 CoO 催化剂的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR profiles of CoO catalysts

(1) CoO/γ-Al_2O_3;

(2) CoO/(MgO-La_2O_3-γ-Al_2O_3);

(3) CoO/(CaO-γ-Al_2O_3)

化剂的 TPR 谱线在 500 ℃和 800 ℃附近出现两个还原峰. 500 ℃附近较尖锐的还原峰可归属于与载体作用较弱的已为 XRD 检出的晶相 Co_3O_4的还原；800 ℃附近较宽的还原峰则应归属于单层分散相 CoO 的还原，这是由于 CoO 与 γ-Al_2O_3间发生较强相互作用，形成相应的高分散表面化合物，较难被 H_2还原所致[12]. CoO/(MgO-La_2O_3-γ-Al_2O_3)催化剂的 TPR 谱线中，Co_3O_4相的还原峰略移向低温、峰强度有所减小，单层分散相的还原峰也略移向低温、

峰强度有所增大，按还原峰总面积积分得总耗氢量会略为增大. 而 CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) 催化剂的 TPR 谱线中，Co_3O_4 和单层分散相还原峰也都出现在较低温度，其峰强度的减增幅度及总还原耗氢量的增幅都十分明显，为还原性能优良的催化剂. 晶相 Co_3O_4 还原峰强度减弱和单层分散相 CoO 还原峰强度增大，与前述 XRD 实验结果相关联. 这表明适量助剂的添加，确能调节 CoO 与相应载体间的相互作用，促进 CoO 在载体表面的分散. CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) 催化剂较低的还原温度、较大的总还原耗氢量，也显示出 CoO 与载体间有适宜的相互作用强度，致使其具有良好的催化稳定性[13].

3 结　　语

3.1 在 GHSV 为 2 500 h^{-1}、反应温度 750 ℃、CoO 载量为 11.0% 的较佳实验条件下，负载型 CoO/γ-Al_2O_3 催化剂具有良好的 CH_4 和 CO_2 催化重整反应初活性，助剂调变 γ-Al_2O_3 的 CoO/(CaO-γ-Al_2O_3)、CoO/(MgO-La_2O_3-γ-Al_2O_3) 催化剂都具有良好的重整反应初活性和低积炭量，CoO/(TiO_2-γ-Al_2O_3) 催化剂则表现欠佳.

3.2 在相同实验条件下，CoO 载量同为 11.0% 的 CoO 催化剂重整反应稳定性大小次序为：CoO/(CaO -γ-Al_2O_3) > CoO/(MgO-La_2O_3-γ-Al_2O_3) > CoO/γ-Al_2O_3 > CoO/(TiO_2-γ-Al_2O_3)，其中 CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) 催化剂在连续 100 h 的反应过程中，CH_4 转化率在 35 h 之后还一直稳定在 79% 左右直至实验结束，是一种稳定性好的重整催化剂.

3.3 制备条件相同、CoO 载量同为 11.0% 的 CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) 相对于 CoO/γ-Al_2O_3 催化剂，具有不完全相同的晶相结构，前者除出现较后者为弱的晶相 Co_3O_4 XRD 峰外，还出现较强的晶相 CaO 和强的晶相 $CaCO_3$ XRD 峰，CoO 主要以二维表面化合物形式高分散在复合载体表面.

3.4 在相同实验条件下，CoO 载量同为 11.0% 的 CoO 催化剂还原性能大小次序为：CoO/(CaO-γ-Al_2O_3) > CoO/(MgO-La_2O_3-γ-Al_2O_3) > CoO/γ-Al_2O_3，CaO，MgO 和 La_2O_3 助剂能不同程度地改善 CoO 催化剂的 H_2 还原性能.

参考文献：

[1] Solymosi F, Kutsan Gy, Erdohelyi A. *Catal. Lett.* [J], 1991, **11**: 149 ~ 156

[2] Ahmed M G, Michael E S. *Chem. Eng. Sci.* [J], 1989, **44**(12): 2 825 ~ 2 829

[3] Richardson J T, Paripatyadar S A. *Appl. Catal.* [J], 1990, **61**: 293 ~ 309

[4] Rostrup-Nielsen J R, Bak Hansen J H. *J. Catal.* [J], 1993, **144**: 38 ~ 49

[5] Yang Ji-hai(杨继海), Wang Yi-ping(王一平), Guo Cui-li(郭翠梨), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2006, **20**(6): 530 ~ 534

[6] Liu Hai-tao(柳海涛), Tian Hong(田　宏), Wang Xi-ao-lai(王晓来). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(4): 304 ~ 307

[7] Chen Yi-fei(陈毅飞), Zhang Min-hua(张敏华), Jiang Hao-xi(姜浩锡). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(4): 351 ~ 355

[8] Jiang Hong-tao(姜洪涛), Li Hui-quan(李会泉), Zhang Yi(张　懿). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(2): 122 ~ 127

[9] Lu Yong(路　勇), Deng Cun(邓　存), Ding Xue-jia(丁雪加), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J], 1995, **16**(6): 447 ~ 452

[10] Lu Yong(路　勇), Yu Chang-chun(余长春), Deng Cun(邓　存), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报)[J],1996, **17**(3): 212 ~ 216

[11] Deng Cun(邓　存), Duan Lian-yun(段连运), Wang Chuan-bao(汪传宝), *et al. J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 1992, **6**(1): 15 ~ 22

[12] Deng Cun(邓　存). *Chem. Bull.*(化学通报)[J], 2007, **70**(12): 900 ~ 907

[13] Ruckenstein E, Wang H Y. *J. Catal.* [J], 1999, **187**(1): 151 ~ 159

[14] Tsipouriari V A, Verykios X E. *J. Catal.* [J], 1999, **187**(1): 85 ~ 94

[15] Jing Qiang-shan(井强山), Lou Hui(楼　辉), Mo Liu-ye(莫流业), *et al. Chem. Bull.*(化学通报)[J], 2004, **67**(8): 599 ~ 605

[16] Rostrup-Nielsen J R. Steam reforming catalysts[M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1975

Effects of Promoters-Modified γ- Al_2O_3 on Catalytic Performance of CoO/γ- Al_2O_3

DENG Cun

(*Department of Chemistry*, *Ningde Teachers College*, *Ningde Fujian* 352100, *China*)

Abstract: The surface features and catalytic performance of supported CoO catalysts for CO_2-reforming of CH_4 to syngas are investigated by using techniques such as XRD, TPR and evaluation of catalytic activity, etc.. Experimental results show that the catalyst with 11.0% CoO/γ- Al_2O_3, which is obtained by using impregnation method and at calcination temperature of 400 ℃, has optimal catalytic initial activity for the conversion of CH_4 and CO_2 when reaction temperature is 750 ℃ and space velocity (GHSV) is 2 500h^{-1}, while lots of large Co_3O_4 crystal particles formed can lead to quick decay in activity due to carbon deposition. It is also found that CaO, MgO and La_2O_3 as promoters doped CoO catalysts can efficiently improve its resistance to carbon deposition and reduction behavior, $CoO/(CaO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$ catalyst exhibits optimal catalytic reaction stability, within, 100 hours on stream with a CH_4/CO_2 feed ratio of 1: 1, at 750 ℃ and GHSV equal to 2 500 h^{-1}. The surface features are essentially different between $CoO/(CaO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$ and $CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalysts.

Key words: Promoters; $CoO/\gamma\text{-}Al_2O_3$ catalyst; $CoO/(CaO\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3)$ catalyst; Syngas; Catalytic reaction stability