

# 甲烷部分氧化制合成气 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表征及其反应性能评价

陈国华 刘德云 李兴民

(聊城职业技术学院基础部 山东省聊城市花园北路 133 号 252000)

**摘要** 采用浸渍法制备了 3 种不同负载量的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 考察了催化剂的甲烷选择氧化性能, 并用程序升温还原技术, 程序升温脱附技术以及微型脉冲催化色谱技术对催化剂进行表征。结果表明, 随着 Pt 的负载量升高, 甲烷催化氧化的性能也越好, 对 CO 与 H<sub>2</sub> 的选择性也越高。其中, 在 750 °C 原料气组成 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> 为 2:1, 4% Pt 负载量的催化剂, 甲烷转化率达到 98% 以上。

**关键词** Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 甲烷; 合成气; 甲烷部分氧化; 催化剂表征

中图分类号: O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2009)04-1027-05

## 1 前言

从世界能源发展趋势看, 随着石油资源的日益减少, 天然气在能源生产和消费结构中的比例正逐年增加<sup>[1]</sup>。天然气主要成分为甲烷, 甲烷部分氧化制合成气所用的催化剂目前都基本是金属的负载复合物。其中铂是应用最广也是最早的贵金属催化剂之一<sup>[2,3]</sup>, Pt 作为催化剂有着制备昂贵的缺点, 因此要充分对其进行研究, 以期使单位质量的 Pt 获得最好的催化效果。本文采用浸渍法制备了三种不同负载量 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 考察了催化剂的甲烷选择氧化性能并对催化剂进行了一定的表征<sup>[4,5]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 催化剂的制备

取一定量的 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O 配成适当浓度的水溶液, 取适量溶液与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (40—60 目) 载体搅拌均匀后于室温下放置 3 天以上。将上述样品放入烘箱中于 80 °C 烘干, 再转入马弗炉中于 600 °C 灼烧 6h 即得催化剂。用此方法制备出 3 种不同负载量的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

### 2.2 催化剂的性能评价

催化剂的性能评价在固定床石英微型反应器中进行反应, 催化剂用量为 20mg, 预处理过程在 H<sub>2</sub> 流中升温至 600 °C, 还原 30min 后恒温。反应时调整 CH<sub>4</sub> 与 O<sub>2</sub> 的流速分别为 40mL/min 和 20mL/min 并分析原料气组成, 接着将原料气切入反应器, 反应开始 3—5min 后定时采样分析反应尾气。

联系人, 手机: (0)13780718135; E-mail: chenguohuachg@163.com

作者简介: 陈国华(1979—), 女, 内蒙古呼伦贝尔市人, 助教, 双学士学位, 在读研究生, 主要从事应用化学方面的研究工作。

刘德云(1964—), 男, 山东省聊城市人, 副教授, 学士学位, 在读研究生, 主要从事无机化学、有机化学的研究工作。

李兴民(1976—), 男, 山东省聊城市人, 助理实验师, 学士学位, 主要从事化学实验的研究工作。

收稿日期: 2009-04-09; 接受日期: 2009-04-17

### 2.3 催化剂的表征

采用程序升温还原技术对不同负载量的催化剂进行表征,先将催化剂进行氧化处理,氧化结束后,即可开启色谱工作站,待基线平稳后,样品在  $H_2/Ar$  气流中以  $15 \text{ mL/min}$  升至  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  进行还原,热电偶和热导检测器输出的电信号 (mV) 由色谱工作站 (CDM C-3 0) 或 X-Y 记录仪采集、记录。采样结束后,记录室温 ( )。气相色谱仪的型号是 Shimadzu GC-8A, 日本, 岛津公司。

### 2.4 氮气静态吸附法测定比表面积

表面孔径分布测定仪在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下抽真空,把一定量的催化剂置于其中,待水气抽净后升温至  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,用液氮进行吸附,开启记录仪进行数据采集与处理。

### 2.5 CO 脉冲-吸附法测定金属催化剂金属分散度

样品先在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$   $H_2/Ar$  气流下还原  $30 \text{ min}$ ,待温度降至  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  以下用  $H_2$  吹扫至基线平稳。通  $He/CO$  气流,进样,取样至相邻的 CO 的脉冲色谱峰强度不再变化,关闭载气结束。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂的催化性能(图略)

随着反应的进行,原料气  $CH_4$  与  $O_2$  逐渐被消耗,在混合气中所占比例减少,同时  $H_2$ 、CO 含量增大,其中 CO 的生成速率大于  $H_2$ ,  $H_2$  与 CO 的体积比逐渐变小。在主产物生成的同时,副产物  $CO_2$  逐渐减少,反应选择性变强。

对于不同 Pt 负载量的催化剂,在相同的温度下,随着 Pt 负载量的升高,催化活性与 CO 与  $H_2$  的选择性都相应的提高;对于相同 Pt 负载量的催化剂,随着温度的升高,催化剂的活性基本上都升高,CO 与  $H_2$  的选择性也更好。其中,  $4w t\%$  的 Pt/ $Al_2O_3$  的催化剂在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  下,催化选择性可接近 99%。

但是很明显  $1w t\%$  Pt/ $Al_2O_3$  在  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  时活性与对 CO 选择性出现了最低点,与我们的预期不相符,究其原因有可能是催化剂中混有杂质。

从表 1 的数据知,反应后原料气  $CH_4/O_2$  的比例比反应前的比例更接近  $2:1$ 。主要是由于反应前体系内的空气并未完全排出,反应后体系中的空气已基本被排除,因而比例更加趋于  $2:1$ 。

表 1 原料气在反应前后的组成

	1w t%	2w t%	4w t%
反应前( $V_{CH_4}/V_{O_2}$ )	1.89364	1.94639	1.95241
反应后( $V_{CH_4}/V_{O_2}$ )	1.95907	1.96938	1.97560

### 3.2 程序升温还原法表征催化剂

本实验采用双通道色谱工作站同时记录  $H_2$  浓度样品温度变化的电信号,以 B 通道所记录电信号,利用公式  $y = 23.946x + 4.423 + \text{室温}$ ,计算出相应的温度变化值。以此温度值为横坐标,A 通道所记录电信号为纵坐标作出曲线如图 1 所示。

$1w t\%$  与  $2w t\%$  的 Pt/ $Al_2O_3$  都只有一个还原峰在  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  附近,  $4w t\%$  的 Pt/ $Al_2O_3$  在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  附近与  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  附近各有一个还原峰。  $4w t\%$  的 Pt/ $Al_2O_3$  在高温处的还原峰温度与前两种相比往低温移动。

由所得曲线分析得知,  $1w t\%$  与  $2w t\%$  的 Pt/ $Al_2O_3$  中 Pt 只有一种氧化态,而  $4w t\%$  的 Pt/ $Al_2O_3$  中 Pt 有两种氧化态。产生此现象的原因可能是  $1w t\%$  与  $2w t\%$  的 Pt/ $Al_2O_3$  中 Pt 的浓度较低,能够很好的分散在载体上, Pt 与 Pt 之间的相互作用较弱因而形成比较均一的氧化态;而  $4w t\%$  的

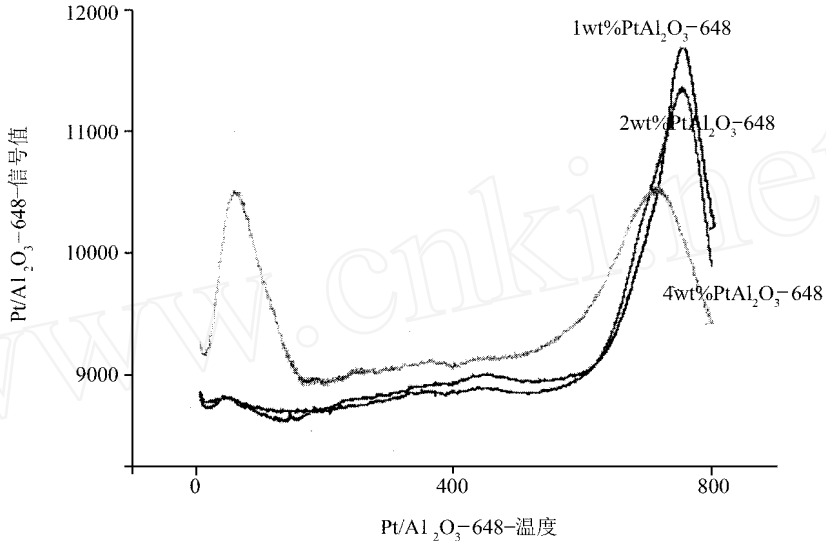


图 1 不同 Pt 负载量催化剂的程序升温还原曲线

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Pt 的浓度偏高, Pt 与 Pt 之间的相互作用较强烈而导致形成两种氧化态。4wt% 的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温处的还原峰温度与前两种相比往低温移动也有可能是由于以上的原因。

还原峰温度落在 700 以上说明此种 Pt 氧化态与载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用强烈, 使得此种 Pt 氧化态不易被还原; 而还原峰温度落在 100 附近说明此种 Pt 氧化态与载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相互作用较为微弱而容易被还原。

4wt% 的 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在低温处的还原峰面积太大, 似乎有点不合常理。

### 3.3 催化剂比表面积和分散度的测定

#### 3.3.1 比表面积

根据实验所得数据  $p/p^0, V$ , 计算得出  $p/(p^0 - p)V$ , 然后以  $p/(p^0 - p)V$  为纵坐标, 以  $p/p^0$  为横坐标做图<sup>[6,7]</sup>, 负载量为 1wt%、2wt%、4wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂所得直线分别如图 2、3、4 所示。

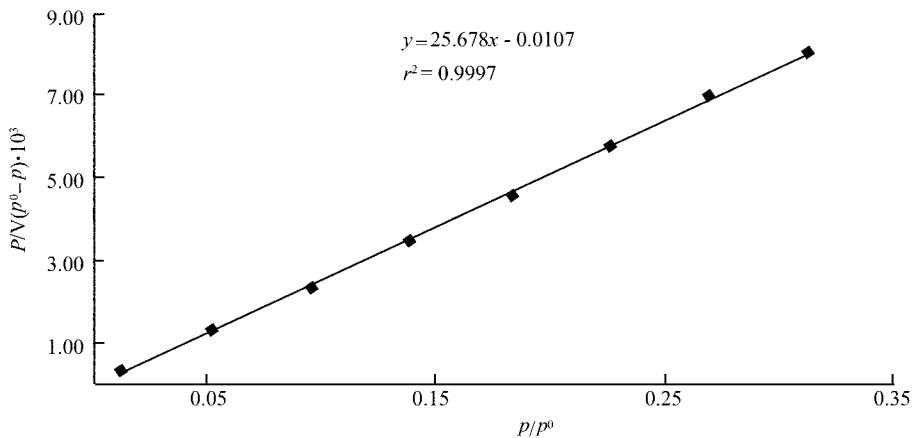


图 2 1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂  $p/(p^0 - p)V$  对  $p/p^0$  曲线

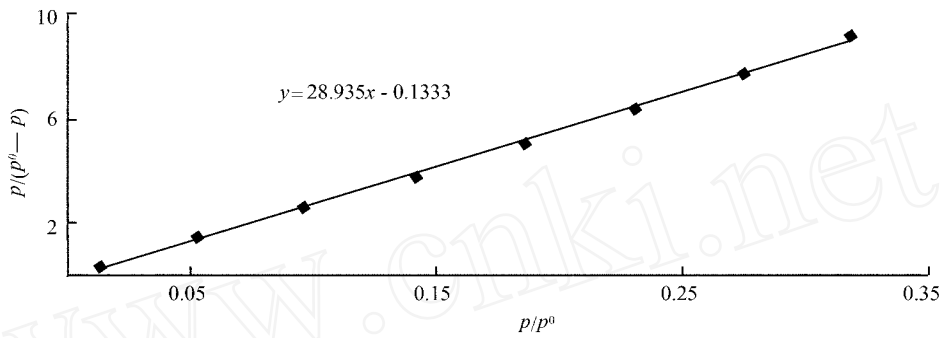


图 3 2w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 催化剂  $p/(p^0 - p)V$  对  $p/p^0$  曲线

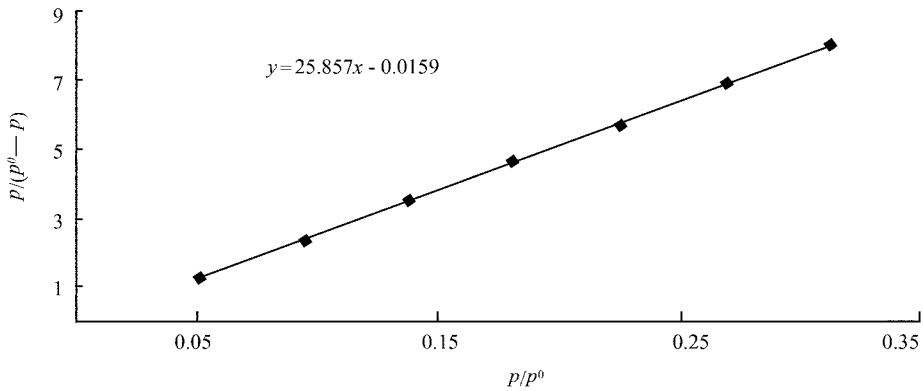


图 4 4w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 催化剂  $p/(p^0 - p)V$  对  $p/p^0$  曲线

表 2 不同 Pt 负载量催化剂的比表面积

W t%	比表面积(m <sup>2</sup> /g)
1	169.7
2	151.1
4	168.6

计算得出的比表面积 1w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 最大, 4w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 次之, 2w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 最小, 如表 2 所示。

对于同组成的催化剂, 制备条件对比表面积有很大的影响, 如采用的原料, 反应过程的温度和 pH 值, 洗涤温度和洗涤液的 pH 值, 另外焙烧过程的温度、气氛等也影响比表面积的大小。

由测得的比表面积数据发现, 1w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 比表面积较大, 出现反常, 这可能与制备条件有关, 另外由于其负载量较小, 测定过程中也易出现误差。

### 3.3.2 金属分散度

表 3 不同 Pt 负载量催化剂的金属分散度

项目	1w t% Pt/A lO <sub>3</sub>	2w t% Pt/A lO <sub>3</sub>	4w t% Pt/A lO <sub>3</sub>
A 饱和	83184.5	80481.45	81832.2
A 吸收	120989.8	151809.6	298255.4
nco	120989.8	1.886268	3.644719
分散度 D	0.2802	0.2274	0.2777

A —— 峰面积。

金属与载体之间存在相互作用, 是许多金属能够在载体表面上自动分散开来的根本原因。由实验所得结果可知: 4w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 分散度最大, 因其负载量最高, 金属与 A lO<sub>3</sub> 发生强烈的相互作用, 导致分散度大, 加之 4w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 有较大的比表面积, 所以其催化性能良好, 对合成气反应有最好的选择性。

计算得出的催化剂金属分散度, 预期是随着 Pt 负载量的增加, 金属分散度应呈现不断增大, 这是因为测定金属分散度中使用的脉冲气体为 CO, CO 易被 Pt 所吸附, 而不易被载体 A lO<sub>3</sub> 吸附, 因而随着 Pt 负载量的增大, 金属分散度也不断增大, 如表 3 所示。但是求得的 1w t% Pt/A lO<sub>3</sub> 的金属分散度比预期的大, 造成这种现象的原因可能为称量的误差, 转移催化剂上造成的误差或者是催化剂含有杂质。

## 4 结论

本文用浸渍法制备了 3 种不同负载量的 Pt/A lO<sub>3</sub> 催化剂, 并对其催化性能进行评价。研究发现, 金属负载量的大小对催化剂的性能有很大的影响, 通过对比表面积、分散度的比较和分析, 我们初步得出结论, 适当提高催化剂的分散度及比表面积可以有效提高催化剂活性, 改善其性能。

## 参考文献

- [1] 闵恩泽著. 工业催化剂的研制与开发-我的实践与探索[M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.
- [2] 商登喜编著. 气相色谱仪的原理及应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 1989.
- [3] 顾蕙祥, 阎宝石主编. 气相色谱实用手册[M]. 北京: 北京工业出版社, 1990.
- [4] (美)戴维(David D. J.)著. 气相色谱检测器[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 1979.
- [5] Hickman D A, Schmidt L D. In Situ Infrared Study of the Catalytic Ignition of Methane on Pt/A lO<sub>3</sub>[J]. *Science*, 1993, **259**: 343—346.
- [6] 严继民等. 吸附与凝聚—固体的表面与孔[M]. 第 2 版. 北京: 北京科学出版社, 1986.
- [7] 杨锡尧, 侯镜德编著. 物理化学的气相色谱研究法[M]. 北京: 北京大学出版社, 1989.

## Synthesis and Characterization of Pt/A lO<sub>3</sub> Catalyst for Methane Partial Oxidation System Synthetic gas

CHEN Guo-Hua L U De-Yun L I Xing-M in

(L iaocheng Vocational and Technical College, L iaocheng, Shandong 252000, P. R. China)

**Abstract** In the present work, three Pt/A lO<sub>3</sub> catalysts were synthesized by the impregnation method for the oxidation selectivities of the catalysts. The temperature programmed reduction, temperature programmed desorption and the technology of micro-pulse were used to investigate the characteristics of the catalysts. As a result, we observe that the oxidation characteristic of the catalyst increases as the amount of the Pt increases. In addition, at the 4w t% Pt/A lO<sub>3</sub>, and the ratio of the feed gas is CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>= 2 / 1, the conversion of the methane reaches nearly 98%.

**Key words** Pt/A lO<sub>3</sub>; Methane; Synthesis Gas; Partial Oxidation of the Methane; Catalyst Characterization

### 本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录, 全文上网, 因此, 读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://epss.chinajournal.net.cn>