

常压高频冷等离子体炬制备的 CH_4/CO_2 重整用 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征

柴晓燕¹, 尚书勇^{1,2}, 刘改焕^{1,3}, 陶旭梅¹, 李祥^{1,4}, 白玫瑰¹, 戴晓雁¹, 印永祥¹

¹ 四川大学化工学院等离子体应用研究中心, 四川成都 610065

² 宜宾学院化学与化工学院, 四川宜宾 644007

³ 中国石油工程公司西南分公司, 四川成都 610017

⁴ 西南科技大学理学院, 四川绵阳 621010

摘要: 分别采用常规焙烧还原(C)、常规焙烧与常压高频冷等离子体炬还原相结合(PR), 以及常压高频冷等离子体炬直接焙烧还原(PC&R)制备了 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 通过 X 射线衍射、 H_2 -程序升温脱附、 CO_2 -程序升温脱附、 N_2 吸附-脱附实验、透射电镜和热重分析等方法对催化剂进行了表征. 并考察了其 CH_4/CO_2 重整反应活性. 结果表明, 催化剂经等离子体处理后低温活性明显增加. 在得到相同 CH_4 和 CO_2 转化率情况下, PC&R 法制备的催化剂与常规催化剂相比, 反应所需温度可以降低 50°C . PC&R 催化剂上 Ni 分散度提高了 100%, Ni 粒子粒径降低了 70%, 达到 5 nm, 催化剂的抗积炭性能显著增强. 所得催化剂较高的低温活性和抗积炭性能得益于常压高频冷等离子体炬对催化剂前驱体还原速率快, 处理时间大为缩短, 避免了由于长时间高温焙烧和还原所引起的对载体的烧结和金属 Ni 的团聚.

关键词: 常压高频冷等离子体炬; 镍; 氧化铝; 负载型催化剂; 甲烷; 二氧化碳; 重整

中图分类号: O643

文献标识码: A

Characterization of $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Prepared by Atmospheric High Frequency Cold Plasma Jet for CO_2 Reforming of CH_4

CHAI Xiaoyan¹, SHANG Shuyong^{1,2,*}, LIU Gaihuan^{1,3}, TAO Xumei¹, LI Xiang^{1,4}, BAI Meigui¹,
DAI Xiaoyan¹, YIN Yongxiang^{1,*}

¹ Center of Plasma Application, School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Yibin University, Yibin 644007, Sichuan, China

³ Southwest Co., China Petroleum Engineering Co., Ltd; Chengdu 610017, Sichuan, China

⁴ College of Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China

Abstract: A series of $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by the conventional calcination and thermal reduction method (C), conventional calcination and atmospheric high frequency cold plasma jet reduction method (PR), and atmospheric high frequency cold plasma jet calcination and reduction method (PC&R). CO_2 reforming of CH_4 was adopted to evaluate the performance of the $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. The results showed that the catalyst prepared by PC&R exhibited better low-temperature activity for CO_2 reforming of CH_4 . At the same conversions of CH_4 and CO_2 , the reaction temperature of the catalyst prepared by PC&R was 50°C lower than that of the catalyst by the conventional method. The samples were analyzed by X-ray powder diffraction, temperature-programmed desorption with H_2 and CO_2 , N_2 adsorption-desorption, transmission electron microscopy, and thermogravimetric analysis. Compared with the conventional catalyst, the nickel dispersion of the $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst prepared by PC&R was enhanced by 100%, Ni particle size about 5 nm on catalyst surface was decreased by 70%, and coking resistance was also improved significantly. The excellent low-temperature activity and structure of the catalysts by PC&R were attributed to short treatment time during the plasma process instead of several hours in conventional calcination for decomposing and reducing the catalyst precursor of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, which effectively avoided sintering and plugging.

收稿日期: 2009-09-22.

联系人: 印永祥. Tel: 13348865689; E-mail: hyyx0675@sina.com

尚书勇. Tel: 13518216536; E-mail: ssyandmltcdj@163.com

基金来源: 国家自然科学基金 (19935010, 10475060).

Key words: atmospheric high frequency cold plasma jet; nickel; alumina; supported catalyst; methane; carbon dioxide; reforming

近年来, CH_4/CO_2 重整反应由于它的工业价值和环保意义引起了国内外学者的广泛兴趣. 由于 CH_4 和 CO_2 二者化学性质极为稳定, 其重整反应通常需要在催化剂作用下进行. 目前, 提高催化剂低温活性和抗积炭性能等, 成为该过程能否工业应用的关键^[1~6]. 镍基催化剂因其高活性和低成本的优点而最有可能成为应用于 CH_4/CO_2 重整反应的催化剂. 研究表明, 助剂^[1,2]、载体^[3,4]和制备方法^[5,6]的选择对催化剂性能影响较大.

基于等离子体技术在表面处理方面优良性能, 人们致力于将其应用于催化剂的制备. Vissokov 等^[7,8]利用电弧放电等离子体对 CH_4/CO_2 重整用催化剂进行了合成和再生. Zea 等^[9]和 Shim 等^[10]利用等离子体炬制备了 Pd/C 和 Pd/ Al_2O_3 催化剂. 刘昌俊等先利用辉光放电等离子体对催化剂处理, 然后再焙烧, 分别制备了 Ni/ SiO_2 ^[3], Ni/ Al_2O_3 ^[4], Ir/ Al_2O_3 ^[11], Pd/HZSM-5^[12], Pt/NaZSM^[13]与 Rh/ Al_2O_3 ^[14]等催化剂, 结果表明, 催化剂的分散度和低温活性显著增加^[15]. 储伟等研究了等离子体增强 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[16], Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[17]和射频放电等离子体处理 Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[18], 发现其催化活性比常规热处理的明显提高. 其他等离子体处理方法, 如介质阻挡放电^[19]、微波放电^[20]、电晕放电^[21]、感应放电^[22]和等离子体喷射技术^[23]等也有报道.

本课题组曾利用常规焙烧与常压高频冷等离子体炬还原相结合的方法 (PR) 以及常压高频冷等离子体炬直接焙烧还原的方法 (PC&R) 分别制备了 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[5]和 Ni/ SiO_2 ^[6]催化剂. 尽管两者均表现出较高的催化活性, 但 PC&R 法效果更佳. 与其它方法相比, 常压高频冷等离子体炬还原速率快, 使得催化剂热处理时间大为缩短, 因而更能保持催化剂的良好特性.

考虑 SiO_2 载体在重整反应中不稳定^[2,24,25], 因此本文以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体利用常压高频冷等离子体炬直接焙烧还原法制备 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 评价了其催化 CH_4/CO_2 重整反应性能, 并采用 X-射线衍射 (XRD)、 H_2 -程序升温脱附 (H_2 -TPD)、 CO_2 -程序升温脱附 (CO_2 -TPD)、 N_2 吸附-脱附比表面测试 (BET)、透射电镜 (TEM) 和热重分析 (TGA) 等手段对催化剂

样品进行了表征, 以期考察催化剂的结构与性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别采用常规焙烧还原 (C), PR 和 PC&R 方法制备 12%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (下述催化剂的 Ni 含量均为 12%). 首先将 Al_2O_3 载体在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中浸渍 5 h 后, 于 80 °C 水浴锅中蒸干, 然后于 110 °C 干燥 5 h, 得到催化剂前驱体. 将前驱体分为 3 份, 一份用常规法 (C) 处理, 在 550 °C 焙烧 5 h, 然后在 750 °C 氢气气氛下还原 2 h; 另一份用 PR 方法处理, 在 550 °C 焙烧 5 h 后, 用冷等离子体炬还原 10 min; 第三份则用 PC&R 方法处理, 在常压高频冷等离子体炬中直接焙烧还原处理 10 min. 三种方法制备的催化剂分别记为 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (C), Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PR) 和 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PC&R).

常压高频冷等离子体炬处理催化剂装置的描述详见文献[5]. 一根插入中心的铜棒作为高压电极, 同轴的不锈钢外壳作为接地电极. 采用 1.5 m³/h 的 20% H_2 -80%Ar 混合气进行放电, 当 20 kHz 的交流电加至电极上后, 电离气体形成的等离子体射流喷入催化剂床层, 床层温度为 527 °C.

1.2 催化剂的评价

催化剂的评价在自制的固定床石英管 ($\Phi = 6$ mm) 反应器中进行. 反应温度为 600~900 °C, 原料气中 CH_4/CO_2 的摩尔比为 4/6, 空速为 30 L/(g·h), 产物通过 GC 7900 型气相色谱仪 (上海天美科学仪器有限公司) 进行分析.

1.3 催化剂的表征

XRD 实验在 DX-2500 型衍射仪 (中国丹东, 方圆仪器有限公司) 上进行; H_2 -TPD 与 CO_2 -TPD 在 GC102M 型气相色谱仪 (上海精密仪器仪表有限公司) 上进行; 样品的 N_2 吸附-脱附实验在 Quantachrome 公司 Nova1000e 型比表面积和孔径分布仪上进行; 在 TECNAI G² 20 S-Twin 型 TEM (美国 FEI 公司) 上进行样品观察; 反应后催化剂的热重分析 (TGA) 实验在 TGA-Q500 型热重分析仪 (美国 TA 仪器公司) 上进行.

2 结果与讨论

2.1 催化剂催化 CH_4/CO_2 重整反应结果

图 1 为三种方法制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CH_4 和 CO_2 重整反应活性. 由图可见, 当温度由 650 $^{\circ}\text{C}$ 升至 850 $^{\circ}\text{C}$ 的过程中, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PR})$ 和 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$ 两种催化剂的 CH_4 和 CO_2 转化率及 H_2 和 CO 收率均优于 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ 催化剂. 可见催化剂经等离子体炬处理后表现出良好的催化性能, 尤

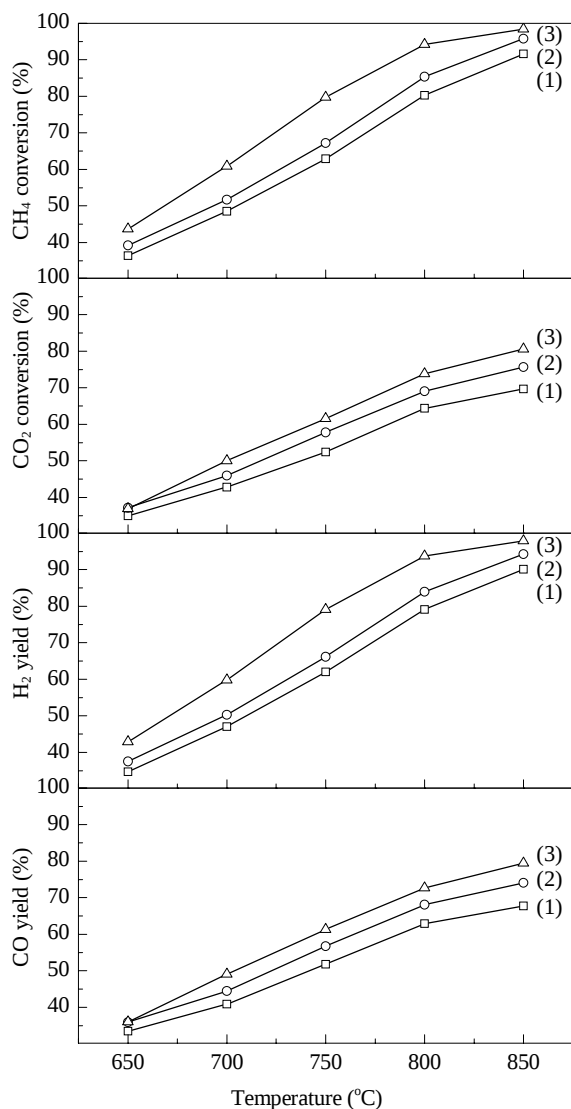


图 1 不同方法制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CH_4/CO_2 重整反应结果

Fig. 1. CO_2 reforming of CH_4 over different $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. (1) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$; (2) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PR})$; (3) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$. Reaction conditions: catalyst 200 mg, GHSV = 30 L/(g·h), $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2) = 4/6$. C: conventional calcination and thermal reduction method; PR: conventional calcination and atmospheric high frequency cold plasma jet reduction method; PC&R: atmospheric high frequency cold plasma jet calcination and reduction method.

其是 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$ 催化剂的低温活性更高. 与常规方法制备的催化剂相比, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$ 催化剂在得到相同的 CH_4 和 CO_2 转化率时, 反应温度可以降低 50 $^{\circ}\text{C}$.

2.2 催化剂的表征结果

2.2.1 XRD 结果

三种方法制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱如图 2 所示. 由图可见, 在三种样品上均可观察到 Ni 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰. 在常规法制备的催化剂上, 金属 Ni 特征峰的相对半宽^[12]分别为 2.04 $^{\circ}$, 1.76 $^{\circ}$ 和 1.25 $^{\circ}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰相对半宽分别为 2.41 $^{\circ}$, 1.99 $^{\circ}$, 1.52 $^{\circ}$ 和 1.41 $^{\circ}$. 而在等离子体制备的两种样品上金属 Ni 的衍射峰较宽, 利用 Scherrer 方程^[12]计算 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PR})$ 和 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$ 催化剂 Ni 粒子粒径分别为 17.8, 5.4 和 5.0 nm. 可见, 等离子体方法制备的催化剂上 Ni 粒径是常规催化剂的 1/3. 由此可推测, 等离子体制备加强了催化剂 Ni 的分散度.

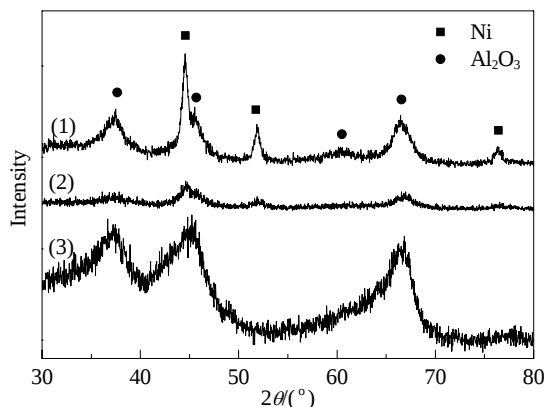


图 2 不同方法制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品的 XRD 谱
Fig. 2. XRD patterns of the $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by different methods. (1) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$; (2) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PR})$; (3) $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$.

2.2.2 H_2 -TPD 结果

不同方法制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPD 谱如图 3 所示. 由图可见, 三种样品都有一个低温脱附峰 A 和两个高温脱附峰 B 和 C. 脱附峰面积按照 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C}) < \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PR}) < \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$ 的顺序递增, 即 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{PC\&R})$ 催化剂的储氢能力最强, 而 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ 催化剂的储氢能力最弱. 可见, 冷等离子体炬的应用提高了催化剂的储氢能力, 增加了催化剂表面的活性物种数目.

表 1 为根据催化剂的 H_2 -TPD 结果, 假设 $\text{Ni}-\text{H}$

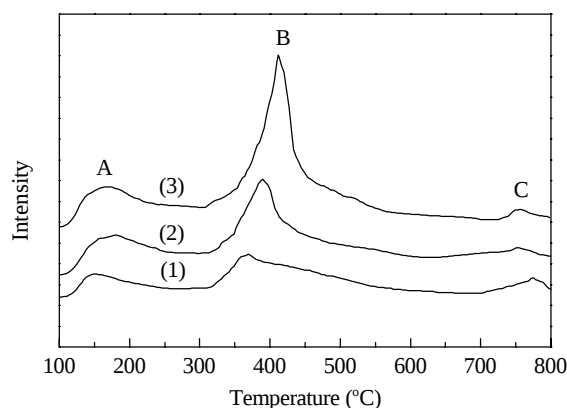


图3 不同方法制备的 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPD 谱

Fig. 3. H₂-TPD profiles of the Ni/γ-Al₂O₃ samples prepared by different methods. (1) Ni/γ-Al₂O₃(C); (2) Ni/γ-Al₂O₃(PR); (3) Ni/γ-Al₂O₃(PC&R).

表1 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂样品的分散度

Table 1 H₂-TPD results of Ni/γ-Al₂O₃ samples prepared by different methods

Sample	H ₂ desorbed (μmol/g)	Dispersion (%)
Ni/γ-Al ₂ O ₃ (C)	150.7	14.7
Ni/γ-Al ₂ O ₃ (PR)	225.8	22.1
Ni/γ-Al ₂ O ₃ (PC&R)	312.5	30.6

吸附计量比为 1:1, 计算得催化剂表面 Ni 分散度. 由表可见, Ni/γ-Al₂O₃(C), Ni/γ-Al₂O₃(PR) 和 Ni/γ-Al₂O₃(PC&R) 催化剂上 Ni 分散度分别为 14.7%, 22.1% 和 30.6%. 可见, 经等离子体处理后, Ni 分散度较常规法催化剂提高了一倍, 与 XRD 结果一致. 这主要是由于制备方法不同造成的. 对于常规 Ni/γ-Al₂O₃(C) 样品, 长时间的高温处理, 使得金属 Ni 很容易烧结和团聚, 而对于 Ni/γ-Al₂O₃(PC&R) 样品, 等离子体炬中有大量的 H 原子和其他高能粒子, 它们能在较短的时间内, 适当的温度条件下迅速裂解前驱体 Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ 和还原 NiO/γ-Al₂O₃, 有效避免了金属 Ni 的烧结和团聚. 另一方面, 等离子体炬中的高能粒子碰撞催化剂表面, 也可能溅射金属 Ni 粒子, 从而增加了 Ni 分散度. 较小的 Ni 粒径或较高的 Ni 分散度有利于提高催化剂活性和抗积炭能力.

2.2.3 CO₂-TPD 结果

图 4 是不同方法制备的 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的 CO₂-TPD 曲线. 其中 A 表示 CO₂ 在低温 100 °C 左右的脱附峰, 相应于弱 Lewis 碱性位, 而 B 表示 CO₂ 在高温 400~500 °C 的脱附峰, 相应于强 Lewis 碱性位.

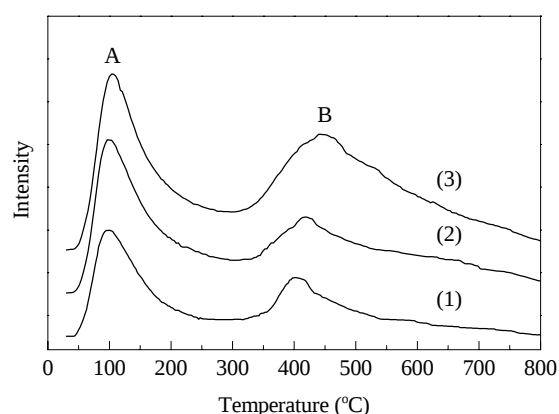


图4 不同方法制备的 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的 CO₂-TPD 谱

Fig. 4. CO₂-TPD profiles of the Ni/γ-Al₂O₃ catalysts prepared by different methods. (1) Ni/γ-Al₂O₃(C); (2) Ni/γ-Al₂O₃(PR); (3) Ni/γ-Al₂O₃(PC&R).

表2 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ 脱附峰面积

Table 2 CO₂ desorption peak area over different Ni/γ-Al₂O₃ samples

Sample	CO ₂ desorption peak area (a.u.)	
	Peak A	Peak B
Ni/γ-Al ₂ O ₃ (C)	7.98	6.06
Ni/γ-Al ₂ O ₃ (PR)	11.84	9.66
Ni/γ-Al ₂ O ₃ (PC&R)	13.66	16.10

经计算, 三种样品的 A 和 B 峰面积结果列于表 2 中. 可以看出, 对于常规 Ni/γ-Al₂O₃(C) 样品, 两个脱附峰的峰面积较小, 而采用等离子体制备的两种样品的两个脱附峰 A 和 B 的面积分别增加了 71% 和 166%. 李春林等^[26]研究表明, CO₂ 的吸附是发生在载体表面而不是在金属 Ni 上. CO₂ 脱附峰面积大小代表载体表面碱性的强弱, 可见, 等离子体处理过程使得载体表面的碱性增强. 这有利于消除催化剂表面的积炭, 从而提高催化剂抗积炭能力.

2.2.4 样品织构性质

三种方法制备的 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂及其载体的 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线如图 5 所示, 表 3 列出了载体与三种样品的孔径和比表面积. 由表可见, 三种样品的平均孔径较之载体都有所增加, 比表面积都有所减小, 这是由于在催化剂制备过程中, 部分 Ni 粒子迁移进入载体孔道, 造成一些细孔道出现堵塞, 以及催化剂制备过程中对载体的过分烧结造成大孔道产生, 使各种方法制备的催化剂孔径发生变化所致^[6]. 例如, 常规 Ni/γ-Al₂O₃(C) 催化剂的平均孔径从 5.8 nm 增加到 9.8 nm. 对于 Ni/γ-Al₂O₃

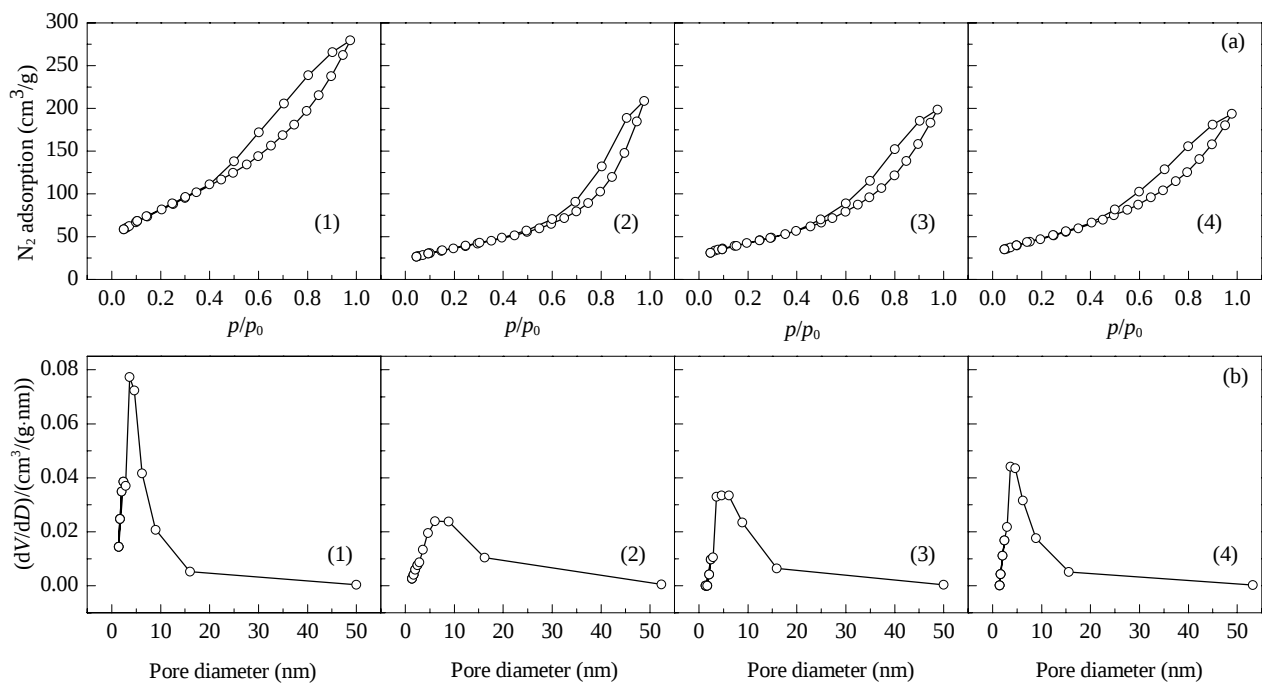


图 5 载体和不同 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂样品 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布

Fig. 5. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of γ -Al₂O₃ support and different Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. (1) pure γ -Al₂O₃ support; (2) Ni/ γ -Al₂O₃(C); (3) Ni/ γ -Al₂O₃(PR); (4) Ni/ γ -Al₂O₃(PC&R).

(PC&R) 催化剂样品, 由于等离子体处理缩短了制备时间, 避免了长时间的常规焙烧和高温热还原而导致的烧结, 其孔径变化较小, 因此保持了较大的比表面积, 有利于提高催化剂的 CH₄/CO₂ 重整反应活性。

表 3 Al₂O₃ 载体以及 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂样品的孔结构
Table 3 Texture of pure γ -Al₂O₃ support and different Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts

Sample	Average pore diameter (nm)	Specific surface area (m ² /g)
γ -Al ₂ O ₃	5.8	299.3
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (C)	9.8	131.6
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (PR)	8.0	153.4
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (PC&R)	6.9	173.6

2.2.5 TEM 观察结果

图 6 为载体和各催化剂样品的 TEM 照片. 可以看出, 经等离子体活化后的催化剂上 Ni 粒子粒径明显变小, 以 Ni/ γ -Al₂O₃(PC&R) 催化剂上 Ni 分散度最高, 且没有明显的烧结和团聚现象. 这都有力地证实了前面的结果。

2.2.6 TGA 结果

Zhang 等^[27]的 TGA 分析结果表明, Ni/Al₂O₃ 催化剂表面存在三种积炭: C _{α} (150~220 °C), C _{β} (530~600

°C) 和 C _{γ} (> 650 °C). C _{α} 是一种活泼炭, 主要参与生成合成气的反应; 而 C _{γ} 的存在是导致催化剂失活的主要因素; C _{β} 在低温 (< 530 °C) 下是毒物, 但在高温 (> 600 °C) 下有小部分可参与生成 CO 的反应, 然而, 暴露时间超过 2 h 后 C _{β} 将转化为 C _{γ} .

将反应后三种催化剂在空气中进行烧炭分析, 其积炭量变化见表 4. 由表可见, 常规催化剂总积炭量为 17.4%, 而 Ni/ γ -Al₂O₃(PR) 和 Ni/ γ -Al₂O₃(PC&R) 催化剂总积炭量分别降至 8.0% 和 5.84%. 在 Ni/ γ -Al₂O₃(PC&R) 催化剂上主要为 C _{α} , 只有 0.89% 的 C _{β} ; 而在常规 Ni/ γ -Al₂O₃(C) 催化剂上, C _{α} 和 C _{β} 分别为 3.87% 和 13.53%; 三种催化剂上均未发现 C _{γ} . Martinez 等^[28]研究表明, 当催化剂表面 Ni 粒子尺寸小于 9 nm 时, 将有利于催化剂抗积炭性能的提高. 而本文得到的催化剂表面金属 Ni 粒子的粒径只有 5

表 4 反应后 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂上的积炭量
Table 4 The carbon amount on used Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts

Used catalyst	Carbon amount (%)			Total coke formation (%)
	C _{α}	C _{β}	C _{γ}	
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (C)	3.87	13.53	0	17.40
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (PR)	4.08	3.92	0	8.00
Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (PC&R)	4.95	0.89	0	5.84

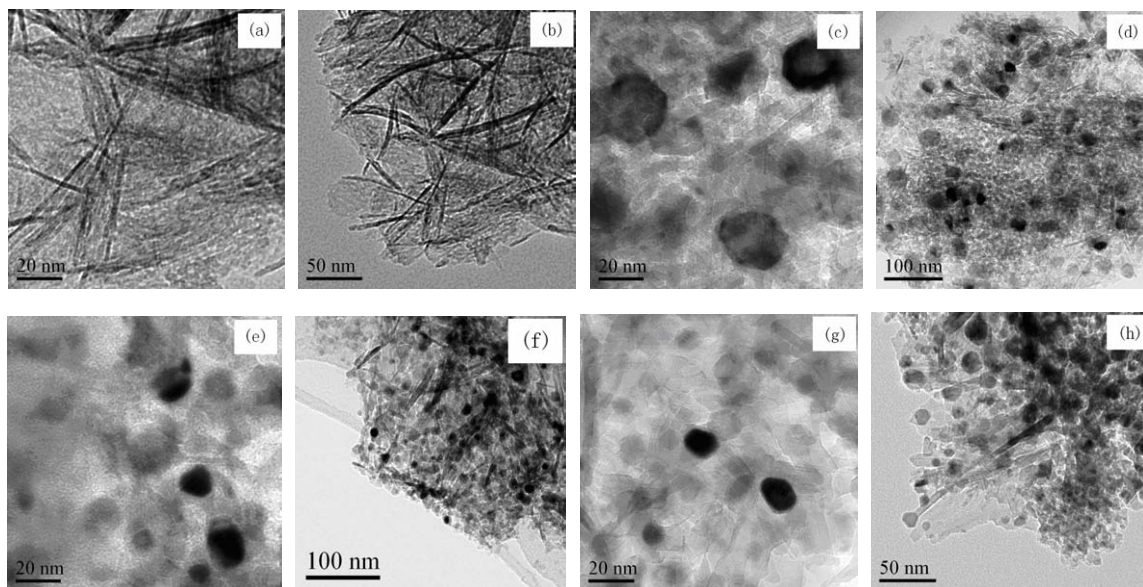
图 6 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的 TEM 照片

Fig. 6. TEM images of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts. (a) and (b) γ-Al₂O₃; (c) and (d) Ni/γ-Al₂O₃(C); (e) and (f) Ni/γ-Al₂O₃(PR); (g) and (h) Ni/γ-Al₂O₃(PC&R).

nm, TGA 结果表明 Ni/γ-Al₂O₃(PC&R) 催化剂具有良好的抗积炭性能。

2.3 催化剂活性稳定性考察

Ni/γ-Al₂O₃(C) 和 Ni/γ-Al₂O₃(PC&R) 催化剂的稳定性考察结果如图 7 所示。由图可见, 常规法催化剂活性在反应初期略微增加, 然后迅速降低。14 h 后, CH₄ 和 CO₂ 转化率分别由最初的 80.3% 和 64.4% 降

至 31.5% 和 28%, H₂ 和 CO 产率也分别由 79.1% 和 62.9% 降至 30.0% 和 22.1%。而 Ni/γ-Al₂O₃(PC&R) 催化剂在 44 h 的稳定性实验中, 只有轻微的失活。这主要是由于在 CH₄/CO₂ 重整反应中, 积炭是导致催化剂失活的重要因素, 而 TGA 烧炭分析结果表明, Ni/γ-Al₂O₃(PC&R) 催化剂积炭量最低, 因此具有更高的稳定性。

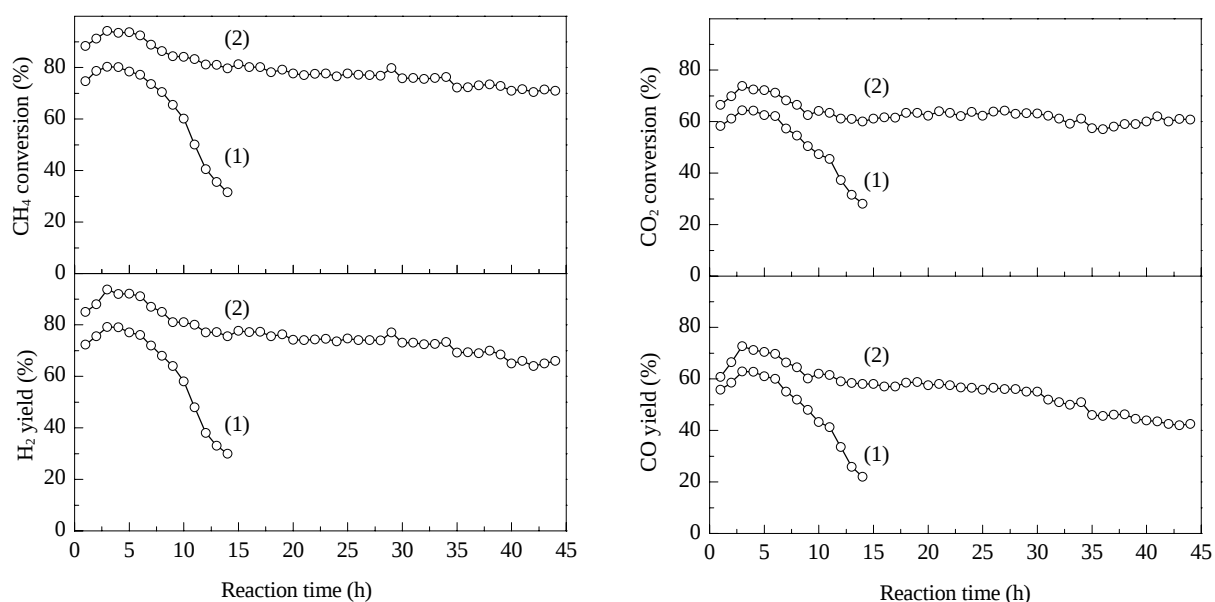
图 7 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的活性稳定性测试结果

Fig. 7. The stability test results of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts. (1) Ni/γ-Al₂O₃(C); (2) Ni/γ-Al₂O₃(PC&R). Reaction conditions: catalyst 100 mg, 800 °C, GHSV = 60 L/(g·h), $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2) = 4:6$

3 结论

采用常压高频冷等离子体炬直接焙烧还原 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 结果表明, 该催化剂在 CH_4/CO_2 重整反应中表现出良好的低温活性和抗积炭性能, 这得益于所制备的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较小的 Ni 粒子粒径和较高的 Ni 分散度. 这主要是由于冷等离子体炬中具有大量的 H 原子和其他高能量粒子, 并且温度适当, 可以迅速裂解催化剂前驱体 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 并还原 NiO , 避免了长时间高温焙烧和还原所引起的对载体和金属 Ni 的烧结与团聚. 该方法不仅可用于制备 CH_4/CO_2 重整反应的 Ni 基催化剂, 对其它负载型催化剂的制备也具有潜在的应用前景.

致谢 感谢四川大学化工学院储伟教授和其课题组在实验过程中给予的帮助和指导, 感谢中南民族大学赵燕熹老师在测试方面的热心帮助和支持.

参 考 文 献

- 1 Srisiriwat N, Therdthianwong S, Therdthianwong A. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 2224
- 2 Therdthianwong S, Therdthianwong A, Siangchin C, Yongprapat S. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 991
- 3 Pan Y X, Liu C J, Shi P. *J Power Sources*, 2008, **176**: 46
- 4 Cheng D G, Zhu X L, Ben Y H, He F, Cui L, Liu C J. *Catal Today*, 2006, **115**: 205
- 5 刘改焕, 储伟, 龙华丽, 戴晓雁, 印永祥. 催化学报 (Liu G H, Chu W, Long H L, Dai X Y, Yin Y X. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 582
- 6 Liu G H, Li Y L, Chu W, Shi X Y, Dai X Y, Yin Y X. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1087
- 7 Vissokov G P, Panayotova M I. *Catal Today*, 2002, **72**: 213
- 8 Vissokov G P. *Catal Today*, 2004, **98**: 625
- 9 Zea H, Chen C K, Lester K, Phillips A, Datye A, Fonseca I, Phillips J. *Catal Today*, 2004, **89**: 237
- 10 Shim H, Phillips J, Fonseca I M, Carabinerio S. *Appl Catal A*, 2002, **237**: 41
- 11 Zhao Y, Pan Y X, Xie Y B, Liu C J. *Catal Commun*, 2008, **9**: 1558
- 12 Liu C J, Yu K, Zhang Y P, Zhu X L, He F, Eliasson B. *Catal Commun*, 2003, **4**: 303
- 13 Zhang Y P, Ma P S, Zhu X L, Liu C J, Shen Y T. *Catal Commun*, 2004, **5**: 35
- 14 Wang Z J, Zhao Y, Cui L, Du H, Yao P, Liu C J. *Green Chem*, 2007, **9**: 554
- 15 Liu C J, Cheng D G, Zhang Y P, Yu K L, Xia Q, Wang J G, Zhu X L. *Catal Surv Asia*, 2004, **8**: 111
- 16 郭芳, 储伟, 石新雨, 张旭. 高等学校化学学报 (Guo F, Chu W, Shi X Y, Zhang X. *Chem J Chin Univ*), 2009, **30**: 746
- 17 Zhang Y, Chu W, Cao W M, Luo C R, Wen X G, Zhou K L. *Plasma Chem Plasma Proc*, 2000, **20**: 137
- 18 Chen M H, Chu W, Dai X Y, Zhang X W. *Catal Today*, 2004, **89**: 201
- 19 Kim S S, Lee H, Na B K, Song H K. *Catal Today*, 2004, **89**: 193
- 20 Dittmar A, Kosslick H, Herein D. *Catal Today*, 2004, **89**: 169
- 21 Li Z H, Tian S X, Wang H T, Tian H B. *J Mol Catal A*, 2004, **211**: 149
- 22 Oukacine L, Gitzhofer F, Abatzoglou N, Gravelle D. *Surf Coat Technol*, 2006, **201**: 2046
- 23 Petitpas G, Rollier J D, Darmon A, Gonzalez-Aguilar J, Metkemeijer R, Fulcheri L. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**: 2848
- 24 Horng R F, Lai M P, Huang H H, Chang Y P. *Energy Convers Manage*, 2009, **50**: 2632
- 25 Jing Q S, Zheng X M. *Energy*, 2006, **31**: 2184
- 26 李春林, 伏义路, 卞国柱. 物理化学学报 (Li Ch L, Fu Y L, Bian G Zh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2003, **19**: 902
- 27 Zhang Z L, Verykios X E. *Catal Today*, 1994, **21**: 589
- 28 Martinez R, Romero E, Guimon C, Bilbao R. *Appl Catal A*, 2004, **274**: 139