

磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 的制备和性能表征*

徐占林** 刘延 李文兴 毕颖丽 甄开吉

(吉林大学化学系催化研究室 长春 130023)

摘要: 制备了一系列磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ ($y=0.3, 0.6, 0.9, 1.0$), 并用 XRD、XPS、TPR 和 TGA 技术对其结构和性能进行了表征。结果表明, 该系列复合氧化物具有相同的晶体结构和相似的还原稳定性, 当 Ni 调变量既 $0 < y \leq 1$, 可以获得磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 晶相, 在 780 °C 二氧化碳重整甲烷制合成气反应过程中, 还原态复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 表现出良好的催化活性和稳定性, 没有因少量积炭而失活, 反应活性明显地受到 Ni 调变量的影响, 在相同反应条件下, 甲烷和二氧化碳转化率随 Ni 调变量增大而提高。

关键词: 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$; 甲烷; 二氧化碳重整; 合成气

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

1 前言

二氧化碳重整甲烷制合成气反应, 在有效利用天然气、减轻温室效应及为 F-T 合成提供原料等方面都具有重要意义^[1, 2], 因此受到人们越来越广泛的关注。贵金属如 Rh、Ru、Pd、Pt 和 Ir 等用于二氧化碳重整甲烷制合成气反应过程, 都表现出较高催化活性和稳定性^[3, 4]。但由于贵金属的市场价格和资源等原因, 制约着这一研究的工业化进程。负载型过渡金属 Ni 催化剂虽然也表现出良好的催化活性, 但由于积炭、烧结及和载体间的固相反应等缺点, 导致催化剂活性很快下降^[4-6]。本文通过晶格取代作用, 制备了一系列磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 催化剂, 并考察了其结构、还原性和对二氧化碳重整甲烷制合成气反应的催化性能。

2 实验部分

2.1 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 的制备

磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 采用高温焙烧硝酸盐分解法制备。将 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 1 : y : $12-y$ 溶解在蒸馏水中配成水溶液, 然后在磁力搅拌下滴加到含聚乙二醇的异丙醇热溶液中均匀分散。滴加结束后, 在 80 °C 水浴中蒸去水和异丙醇溶剂, 移至烘箱中 150 °C 烘干, 研磨, 然后在马福炉中 400 °C 焙烧 2 h, 最后在 1250 °C 焙烧 5 h, 即得磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 。

* 国家自然科学基金资助课题(批准号: 29973012)。

** 通讯联系人, Email: byl@mail.jlu.edu.cn

收稿日期: 1999-09-10; 修回日期: 2000-02-20。

2.2 磁铅石型复合氧化物催化剂的性能表征

催化剂的体相结构和晶相分析采用日本岛津 XD-3A 型 X 射线粉末衍射仪测试, CuK α 辐射, Ni 滤片, 扫描速率 4°/min, 管压 30 kV, 管流 20 mA. X 射线光电子能谱测试在 V.G. ESCA Mark II 型 X 射线光电子能谱仪上进行, AlK α 射线为激发源, 以 Cls(BE=284.6 eV) 为电子结合能校准. 反应后催化剂的积炭量用 PERKIN-ELMER TGA7 型热重分析仪测定, 空气为载气, 以 15 °C/min 的升温速度升温至催化剂的重量不再降低为止.

程序升温还原 (TPR) 实验在固定床石英反应器中进行, 反应管内径 8 mm, 催化剂装量 0.2 g, 粒径 0.45 ~ 0.90 mm, 还原气用 10% H₂/Ar 混合气, 流速 30 mL/min, 温度范围为室温至 1200 °C, 升温速率 20 °C/min, TCD 检测器.

2.3 磁铅石型复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 的活性考察

磁铅石型复合氧化物重整反应活性在常压固定床流动石英反应器中完成. 反应器内径 8 mm, 催化剂装量 0.2 g, 粒径 0.45 ~ 0.90 mm, 原料气组成体积比 CH₄ : CO₂ = 1: 1, 总流速 30 mL/min. 活性实验温度范围在 500 ~ 900 °C, 稳定性实验反应温度为 780 °C. 反应前催化剂用 10% H₂/Ar 混合气于 900 °C 还原 1 h. 岛津 GC-8A 型气相色谱仪分析产物组成, Ar 气为载气, Porapak-Q 和 5A 分子筛为色谱固定相, TCD 检测器.

3 结果与讨论

3.1 磁铅石型复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 的晶体结构和晶相组成

图 1 为磁铅石型复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} (y=0.3, 0.6, 0.9, 1.0) 的 XRD 谱图. 由图可见, 复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 的 X 射线粉末衍射峰数目和位置 2θ 相同, 特征衍射峰 2θ 为 35.9°, 33.8° 和 31.9°. 因此, 该系列复合氧化物具有完全相同的磁铅石型晶体结构, 与文献报道的结果^[7, 8]一致. 此外, 从图 1 的 XRD 谱图还可以看出, 在 Ni 调变量即 $0 < y \leq 1$, 磁铅石型复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 的 X 射线衍射峰强度随 y 值的增大而增强. 实验还表明, 该系列复合氧化物相当稳定, 18 h 重整反应后样品的 XRD 谱图与 900 °C 还原 1 h 后样品的 XRD 谱图基本相同, 即在长时间高温反应条件下, 催化剂的体相结构和过渡金属活性组分 Ni 的状态保持不变, 是稳定的甲烷二氧化碳重整制合成气反应催化剂.

表 1 给出了不同 Ni 调变量时经过 1250 °C

焙烧 5 h 所得样品的 X 射线粉末衍射晶相组成和 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 相衍射峰强度. 由表可见, 只有当 Ni 调变量即 $0 < y \leq 1$, 才能获得纯磁铅石型复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 晶相. 当 $y > 1$ 时, 磁铅石型复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 相衍射峰强度随着 y 值的增大而相对减弱, 相反 NiO, NiAl₂O₄ 和 CaAl₂O₄ 相的衍射峰强度随着 y 值的增大而增强. 意味着随着 y 值增大有越来越多

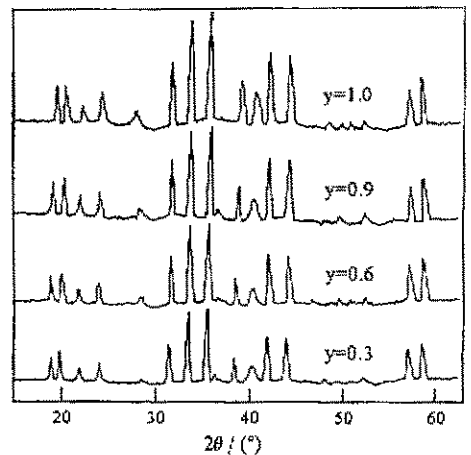


图 1 磁铅石型复合氧化物 CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ} 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of magnetoplumbite oxides
CaNi_yAl_{12-y}O_{19- δ}

的 NiO 、 NiAl_2O_4 和 CaAl_2O_4 相产生, 而 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 晶相则相对减少。当 $y > 4$ 时, 几乎检测不到 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 晶相。因此, Ni 作为活性组分只能部分取代磁铅石型复合氧化物晶格中的 Al 形成 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 。

表 1 1250 °C 焙烧所得样品的晶相组成和 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 相 X 射线衍射峰相对强度

Table 1 Crystallographic phases and intensity of the diffraction peaks of magnetoplumbite oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ phase observed by XRD after calcination at 1250 °C

y	Crystallographic phase	Intensity of the diffraction peaks of $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ phase
$0 < y \leq 1$	$\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$	Strong
$1 < y \leq 3$	$\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$, NiO , NiAl_2O_4 , CaAl_2O_4	Weak
$y > 4$	NiO , NiAl_2O_4 , CaAl_2O_4	Not detected

3.2 复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 表面相元素结合能和 Ni 的价态

表 2 给出了 XPS 测定的磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 表面相元素特征光电子结合能数值, 从所测定数据可以看出, 表面相元素 Ca 、 Al 和 O 的特征光电子结合能几乎不受 Ni 调变的影响, 也就是它们的价态基本不变, 从结合能数据可以判断它们的价态分别为 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 和 O^{2-} 。从调变 Ni 在复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 表面相的 XPS 谱图观察到, $\text{Ni}2p_{3/2}$ 谱峰强度随调变 Ni 量增大而增大, 但 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 谱峰位置保持不变, 也就是 Ni 的特征光电子结合能 ($\text{Ni}2p_{3/2}$ 能量值为 856.4 eV) 基本不变。因此, 调变 Ni 本身的价态不随调变量的改变而改变。基于结合能数据可以推断 Ni 的价态为 Ni^{2+} 。另外, XPS 分析还表明, 调变 Ni 在磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 表面相中的原子百分含量远远低于其在体相中的百分含量, 即 Ni 晶格取代发生了表面偏析现象。因此通过晶格取代作用, 使 Ni 被镶嵌在磁铅石型复合氧化物晶体的晶格中, 处于高度分布状态, 使其在复合氧化物表面相中的配位环境与体相存在重大差异。这可能是导致 Ni 基磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 具有特殊还原稳定性的原因之一。

3.3 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 的还原稳定性

磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 的 TPR 实验结果如图 2 所示。由图可见, 复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 相当稳定, 在温度达 870 °C 时才开始出现还原峰, 到 1100 °C 时还原峰才开始下降, 说明被镶嵌在复合氧化物晶格中的过渡金属 Ni 受到了周围相邻其它

表 2 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 表面相元素结合能

Table 2 Binding energy of surface elements in magnetoplumbite oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$

y	Binding energy/eV			
	$\text{Ca}2p_{3/2}$	$\text{Ni}2p_{3/2}$	$\text{Al}2p$	$\text{O}1s$
0.3	347.3	856.4	74.1	531.0
0.6	347.3	856.4	74.1	531.1
0.9	347.4	856.5	74.1	531.1
1.0	347.3	856.4	74.1	531.0

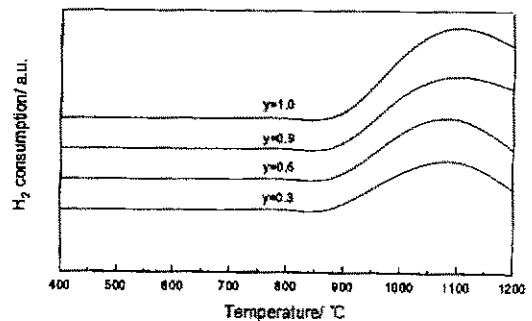


图 2 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$ 的 TPR 谱

Fig. 2 TPR profiles of magnetoplumbite oxides

$\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-3}$

离子较强键和能力的影 响,是相当稳定的,还原温度远远高于一般 Ni 的氧化物还原温度。而且还原温度和还原峰形状相同,这与它们相同的磁铅石型晶体结构密切相关。但同时也看出,在相同实验条件下各样品还原峰强度不同,还原峰强度随 y 值的增大而增大,意味着随 y 值的增大,样品中有更多的 Ni 被还原,这与复合氧化物化学组成基本一致。此外,实验还表明,每一个样品在室温至 1200 °C 还原温度范围内只有一个还原峰,因此过渡金属 Ni 在磁铅石型复合氧化物晶体的晶格中只有一种可能氧化态即 Ni^{2+} 。

3.4 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 的催化活性考察

图 3 给出了磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 催化二氧化碳重整甲烷制合成气反应随温度变化的实验结果。由图 3 可见,还原态复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 展示了良好的催化活性,在 500 ~ 900 °C,甲烷和二氧化碳转化率随温度的升高而迅速增大。在相同反应条件下,对不同 Ni 调变量催化剂,其催化活性随 y 值的增大而显著提高。

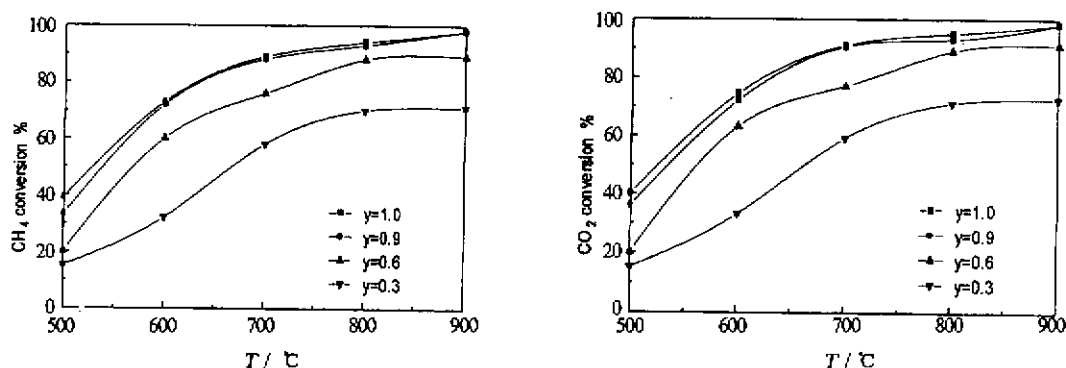


图 3 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 上反应温度对 CH_4 和 CO_2 转化率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on conversions of CH_4 and CO_2 over magnetoplumbite oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$

$\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$, flow rate: 30 mL/min, catalyst: 0.2 g.

表 3 为磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 催化二氧化碳重整甲烷制合成气于 780 °C 反应 18 h 实验结果。由表可见,高温反应条件下磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 保持了较高的催化活性和稳定性,催化剂积炭量也较低,表现出明显的抗积炭性能。对不同 Ni 调变量的催化剂,积炭量随 y 值的增大而升高,催化剂未因少量积炭而失活,在 18 h 反应过程中甲烷和二氧化碳转化率基本保持不变。在高温反应条件下也未发现活性组分 Ni 烧结而引起的催化剂失活。但催化剂的活性明显地受到 Ni 调变量的影响,随 y 值的增大而增强,甲烷和二氧化

表 3 磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 的催化活性

Table 3 The catalytic activities of magnetoplumbite oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$

y	Distribution of products%				Conversions%		
	CH_4	CO_2	H_2	CO	CH_4	CO_2	C%
1.0	3.7	3.3	46.4	46.6	92.6	93.4	1.618
0.9	4.5	3.7	45.7	46.1	91.0	92.6	1.613
0.6	6.9	6.1	43.0	44.0	86.2	87.8	0.679
0.3	15.6	15.0	34.5	34.9	68.8	70.0	0.525

碳的转化率分别保持在 68.8% 和 70% 以上。因此, Ni 基磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 具有良好的催化活性和稳定性, 可以作为二氧化碳重整甲烷制合成气反应催化剂进行深入研究。

4 结 论

通过高温焙烧硝酸盐分解法可以制备磁铅石型复合氧化物 $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ 催化剂。由于晶格取代, 过渡金属活性组分 Ni 被镶嵌在复合氧化物晶体的晶格中, 处于高度分布和特殊的配位状态, 使复合氧化物表现出特殊的还原稳定性和较高的催化活性。这对改进 Ni 基催化剂的存在状态, 扩大复合氧化物应用研究领域, 推进甲烷转化和二氧化碳利用都具有一定参考价值。

参 考 文 献

- [1] Ashcroft A T, Cheetham A K, Green M L H, et al. . *Nature (London)*, 1991, 252: 225
- [2] Gadalla A M, Bower B. *Chem. Eng. Sci.* , 1988, 43: 3049
- [3] Vernon P D F, Green M L H, Cheetham A K. *Appl. Catal.* , 1990, 61: 293
- [4] Rostrum-Nielsen J R, Bake Hansen J H. *J. Catal.* , 1993, 144: 38
- [5] Eli Ruckenstein, Yun Hang Hu. *Appl. Catal.* , 1995, 133: 149
- [6] Qin D, Lapszewicz J. *Catal. Today*, 1994, 21: 551
- [7] Masato Machida, Koichi Eguchi, Hiromichi Arai. *J. Catal.* , 1990, 123: 477
- [8] Koichi Eguchi, Hiroshi Inoue, Koshi Sekizawa, et al. . 11th International Congress on Catalyst-40th Anniversary Studies in Surface Science and Catalysis, 1996, 101: 417

Preparation and Characterization of Magnetoplumbite Oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ *

Xu Zhanlin** Liu Yan Li Wenxing Bi Yingli Zhen Kaiji

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract A series of magnetoplumbite oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ ($y=0.3, 0.6, 0.9, 1.0$) were prepared and characterized using XRD, XPS, TPR and TGA techniques. The results showed that the series of oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ exhibited almost the same crystal structure and similar reduction stability. A pure magnetoplumbite oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ phase could be formed only when y value is at $0 < y \leq 1$. The reduced oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ exhibited significant catalytic activities and stability during the reaction of CO_2 reforming of methane to synthesis gas at 780°C , no deactivation due to a little carbon deposition was found. The catalytic activities were obviously affected by the modifier Ni in the lattices, under the same reaction condition, the conversions of CH_4 and CO_2 increased with an increase in the amount (y value) of the modifier Ni.

Key words Magnetoplumbite oxides $\text{CaNi}_y\text{Al}_{12-y}\text{O}_{19-\delta}$ Methane, CO_2 -reforming, Synthesis gas

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.