

载体对合成气制甲烷镍基催化剂性能的影响

李霞, 杨霞珍, 唐浩东, 刘化章*

浙江工业大学工业催化研究所, 浙江杭州 310032

摘要: 考察了 Al_2O_3 -1, Al_2O_3 -2 和 SiO_2 负载的 Ni 基催化剂上合成气制甲烷的反应活性和稳定性. 结果表明, Ni/ Al_2O_3 -2 和 Ni/ SiO_2 催化剂表现出较高的催化活性和稳定性, 而 Ni/ Al_2O_3 -1 催化剂稳定性极差. 采用 X 射线衍射、透射电镜、程序升温还原、 N_2 吸附-脱附和热重分析等技术对催化剂进行了表征. 结果显示, 影响催化剂稳定性的主要因素不是积炭, 而可能是反应过程中载体结构的破坏和 Ni 的迁移聚集.

关键词: 合成气; 甲烷合成; 镍基催化剂; 氧化铝; 氧化硅; 稳定性

中图分类号: O643 文献标识码: A

收稿日期: 2011-04-07. 接受日期: 2011-05-09.

*通讯联系人. 电话/传真: (0571)88320063; 电子信箱: cuihua@zjut.edu.cn

Effect of Supports on Catalytic Performance of Nickel-Based Catalyst for Methanation

LI Xia, YANG Xiazhen, TANG Haodong, LIU Huazhang*

Institute of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China

Abstract: Catalytic behavior for syngas methanation over nickel-based catalysts with different supports (Al_2O_3 -1, Al_2O_3 -2, and SiO_2) was investigated. The results showed that the catalyst prepared by Al_2O_3 -2 or SiO_2 support possessed higher activity and stability, while the stability of Ni/ Al_2O_3 -1 catalyst was extremely poor. The catalysts were characterized by X-ray powder diffraction, transmission electron microscopy, temperature-programmed reduction, N_2 adsorption-desorption, and thermogravimetry. Characterization results showed that carbon deposition is not a key factor in determining the catalyst stability, while the destruction of support structure and the migration and agglomeration of Ni particles during the reaction may be the main reasons for the rapid deactivation of the Ni/ Al_2O_3 -1 catalyst.

Key words: syngas; methanation; nickel-based catalyst; alumina; silica; stability

Received 7 April 2011. Accepted 9 May 2011.

*Corresponding author. Tel/Fax: +86-571-88320063; E-mail: cuihua@zjut.edu.cn

天然气是三大化石能源之一, 主要应用于发电、化工、民用燃料和工业燃料等重要领域, 目前乃至将来, 天然气在我国都会有较大的市场缺口^[1]. 天然气的主要成分甲烷可由合成气催化转化(甲烷化反应)得到, 而合成气则可以由储量更丰富、分布更广泛和价格更低廉的煤炭资源来生产.

与煤相比, 天然气具有热值高、燃烧完全和环境友好等优点, 因而煤制天然气可以促进煤的清洁、高效、安全利用. 另外, 由于不同煤炭转化方式的热能有效利用率为煤制油 (26.9%~28.6%) < 煤制甲醇

(28.4%~50.4%) < 煤发电 (40%~45%) < 煤制合成天然气 (53%) < 煤制合成气 (82.5%)^[2], 所以煤制天然气热效率较高且可以借助已有的管道运输, 极大地减少了运输成本. 因此煤制天然气具有良好的环境效益和经济效益.

Ni 基催化剂上甲烷化反应活性较高, 选择性好, 且价廉易得, 是最具工业应用前景的催化剂^[3-6], 它一般以 γ - Al_2O_3 和 SiO_2 为载体制得. 目前, 国内合成气制甲烷催化剂正处于研发阶段, 稳定性普遍较差^[7-11]. 本文较为详细地考察了三种载体对甲烷化

Ni基催化性能的影响,并探讨了催化剂失活原因.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液为NiO前体,采用等体积浸渍法将Ni负载到 Al_2O_3 -1和 Al_2O_3 -2(温州精品氧化铝厂, Al_2O_3 -1和 Al_2O_3 -2均为 γ - Al_2O_3 晶相,区别在比表面积和孔结构上)以及 SiO_2 (青岛海洋化工厂)载体上,浸渍12h后在 110°C 干燥过夜, 350°C 焙烧4h即得 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2和 NiO/SiO_2 催化剂,Ni负载量均为10%.

1.2 催化剂的评价

合成气制甲烷反应在固定床流动反应装置(内径8mm)上进行,催化剂装填量为0.850g,用同粒度石英砂按体积比1:1稀释,并置于反应器等温区.反应前催化剂在 450°C 用 H_2 还原4h.反应条件为:原料气 $V(\text{H}_2):V(\text{CO})=3$,空速 10000h^{-1} , 2.0MPa , 350°C .反应产物用气相色谱在线分析,TDX201色谱柱,TCD检测器.

1.3 催化剂的表征

催化剂中Ni含量在美国Perkin Elmer公司Elan DRC-e电感耦合等离子体质谱仪上测定.准确称取0.100g催化剂置于250ml烧杯中,再加入20ml HNO_3 和1mlHF,放在电炉上缓慢加热,待样品完全溶解后,冷却至室温,然后移入1000ml容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,待测定.

X射线衍射(XRD)测定在瑞士Thermo ARL公司SCINTAG X'TRA型X射线衍射仪上进行. $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源,管电压45kV,管电流40mA,扫描速度 $1.20^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$.

透射电镜(TEM)测试在JEOL JEM-1200EX型透射电子显微镜上进行.测试前将少量样品加入到无水乙醇中,超声10min使待测样品的粒子尽可能分散,然后用洁净的滴管取样置于覆有碳膜的铜网上,干燥后进行观察,操作电压为60kV.

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)实验在自制仪器上进行,将0.050g催化剂于 200°C 用Ar吹扫60min,然后降至室温,通入5% H_2 -95%Ar混合气(30ml/min),以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 850°C ,TCD检测耗氢量.

样品比表面积及孔结构的测定在Micromeritics公司ASAP 2010型吸附仪上进行.样品经 200°C 脱

气处理后,在液氮温度下进行 N_2 吸脱附实验.由BET方程求得比表面积,用BJH法算得样品孔径.

热重-差热(TG-DTG)实验在德国耐驰公司STA 449C型综合热分析仪上进行.将反应后的催化剂(约20mg)置于氧化铝坩埚内,在空气(30ml/min)气氛中,先由室温升至 120°C 进行脱水,然后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 800°C .

2 结果与讨论

2.1 催化剂的甲烷合成反应性能

图1为各Ni基催化剂上CO加氢制甲烷反应的性能.可以看出,三种催化剂的初活性相近,CO转化率均接近100%, CH_4 选择性在95%左右,但三种催化剂稳定性差距较大: $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2和 Ni/SiO_2 催化剂在100h内活性无衰减,而 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1催化剂活性在反应30h时开始急速下降.一般认为,Ni基甲烷化催化剂活性下降的主要原因有活性组分流失或聚集烧结、载体结构破坏和催化剂积炭.虽然在CO气氛中Ni在常温下就有可能因生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 而挥发流失,但ICP测得反应前后催化剂中Ni含量几乎无变化,表明可以排除这种可能.

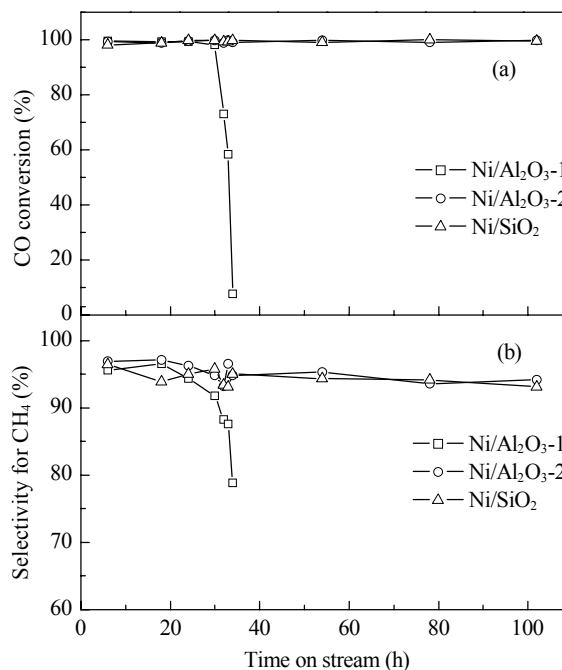


图1 不同Ni基催化剂的甲烷合成反应性能

Fig. 1. Performance of methane synthesis over different Ni-based catalysts. (a) CO conversion; (b) Selectivity for CH_4 . Reaction conditions: 350°C , 2.0MPa , $V(\text{H}_2):V(\text{CO})=3$, GHSV = 10000h^{-1} .

2.2 催化剂的物相及 Ni 粒径大小

图 2 为 Al_2O_3 载体和反应前后 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, Al_2O_3 -2 和 Al_2O_3 -1 载体的主要衍射峰均出现在 $2\theta = 37.3^\circ, 46.0^\circ$ 和 66.7° , 表明均为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相. 反应前的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 催化剂在 $2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ, 76.4^\circ$ 处出现了 Ni 衍射峰, 对应于 Ni(111), (200) 和 (220) 晶面, 但 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 催化剂上 Ni 衍射峰并不明显, 这可能是因为 Al_2O_3 -1 载体比表面积较大, Ni 高度分散于其上, 同时该催化剂位于 $2\theta = 46.0^\circ$ 处的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰略向低角度偏移, 说明有镍铝尖晶石形成. 反应后的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 催化剂在 $2\theta = 26.5^\circ$ 处均有明显石墨碳衍射峰, 表明反应过程中催化剂上均有碳沉积. 由谢乐公式估算得各样品的 Ni 粒径及其分散度见表 1. 可以看出, 反应后 Ni 粒径增加, 尤以 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 催化剂为甚, Ni 粒径和分散度分别由反应前的 7.4 nm 和 13.5% 变化到

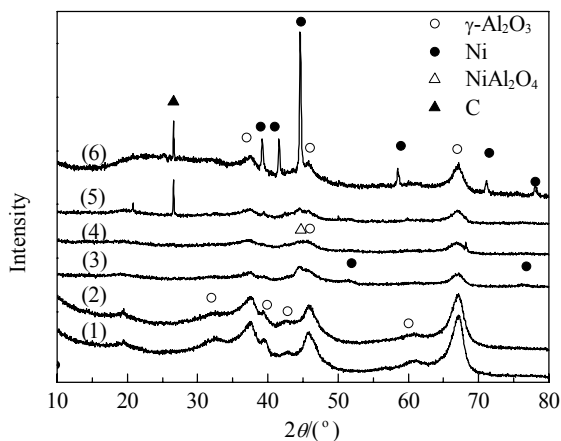


图 2 Al_2O_3 载体及 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应前后的 XRD 谱

Fig. 2. XRD patterns of Al_2O_3 supports and fresh and used $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. (1) Al_2O_3 -2; (2) Al_2O_3 -1; (3) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2(fresh); (4) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1(fresh); (5) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2(used); (6) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1(used).

表 1 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的平均 Ni 晶粒大小和分散度

Table 1 The crystallite size of nickel and its dispersion in $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

Sample	Ni crystallite size ^a (nm)	Dispersion ^b (%)
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1(fresh)	7.4	13.5
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1(used) ^c	43.2	2.3
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2(fresh)	10.8	9.3
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2(used) ^d	18.5	5.4

^aEstimated by Scherrer formula using full width at half maximum of Ni(200).

^bEstimated by dispersion = $1/d_{\text{XRD}}^{12}$.

^cAfter running the reaction for 34 h.

^dAfter running the reaction for 102 h.

反应后的 43.2 nm 和 2.3%, 这可能是该催化剂活性快速下降的原因.

图 3 为反应前后 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 催化剂的 TEM 照片. 可以看出, 反应前催化剂表面 Ni 颗粒较小, 粒径在 6~8 nm 之间, 分散较好, 无团聚现象; 反应后, Ni 粒径增大至 30~100 nm, 且催化剂表面出现晶粒团聚. 这与 XRD 结果一致.

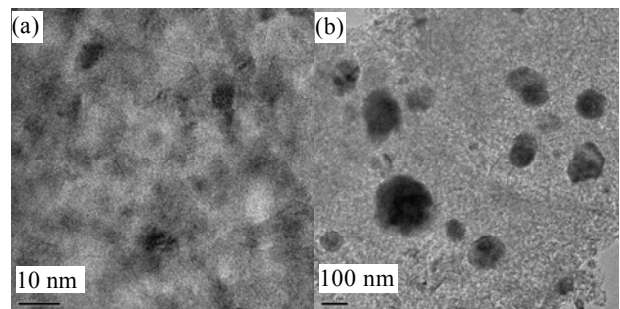


图 3 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 催化剂反应前后的 TEM 照片

Fig. 3. TEM images of fresh (a) and used (b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1 catalysts.

2.3 催化剂的还原性能

图 4 为不同 Ni 基催化剂的 H_2 -TPR 谱. 可以看出, NiO/SiO_2 催化剂只出现单一耗氢峰, 峰温为 393°C . $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TPR 曲线较为复杂, 特别是高温部分较为弥散, 其中 280°C 和/或 265°C 处还原峰可归属为与载体相互作用较弱的表面游离 NiO 的还原, 这部分 Ni 在反应中虽然表现出较好的初活性, 但是容易发生迁移和聚集, 影响催化剂的稳定性^[13]. 354°C 和/或 389°C 及 478°C 处的还原峰归属为与载体相互作用较强的 NiO 的还原; 551°C 处的还原峰可归

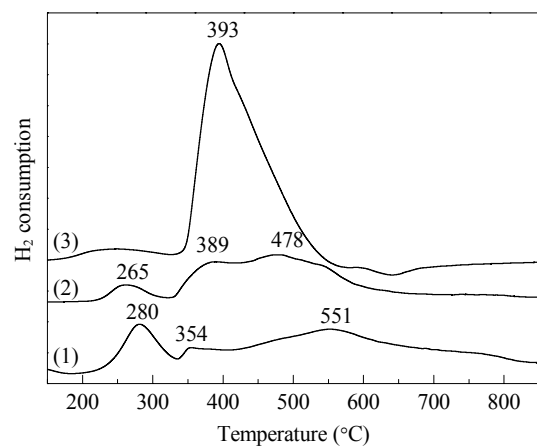


图 4 不同 Ni 基催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 4. H_2 -TPR profiles of different Ni-based catalysts. (1) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1; (2) $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -2; (3) NiO/SiO_2 .

属为类镍铝尖晶石的还原,这类活性物种较难被还原,对催化剂活性贡献不大。另外, NiO/SiO₂ 和 NiO/Al₂O₃-2 催化剂的还原峰温和还原峰面积均大于 NiO/Al₂O₃-1。还原峰向高温方向移动表明活性物种与载体间的相互作用较强,还原峰面积增加表明被还原的 Ni 物种数量增多,催化剂的活性位增加,有利于提高催化剂活性。结合图 4 和 XRD 结果可以认为,活性组分与载体相互作用强弱是影响 Ni 粒子迁移聚集的重要因素。

2.4 催化剂的织构性质

表 2 为载体和反应前后催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径,相应的孔径分布曲线见图 5。由表 2 和图 5 可见,三个载体的织构性质差别较大: SiO₂ 载体比表面积最大,平均孔径最小; Al₂O₃-2 载体比表面积最小,平均孔径最大; Al₂O₃-1 载体比表面积

和平均孔径居中。负载活性组分后,样品的比表面积和孔体积均有所减小。这是由于催化剂制备过程中, Ni 粒子分布在载体内表面以及载体部分小孔被 Ni 粒子堵塞所致^[14]。反应后三种催化剂比表面积均降低,可能是反应过程中的高温条件、生成的产物水以及催化剂表面积炭所致^[15]。由孔径分布图可见,反应前后催化剂孔结构参数变化大小的顺序为: Ni/Al₂O₃-1 > Ni/SiO₂ > Ni/Al₂O₃-2,这与催化剂稳定性的变化趋势相似。可见,反应前后催化剂织构性质的变化是影响催化剂稳定性的一个因素。

2.5 催化剂的积炭性质

采用氧化气氛下的 TG 和 DTG 分析法考察了反应后催化剂上积炭的性质,结果见图 6。由图可见, Ni/SiO₂ 和 Ni/Al₂O₃-2 催化剂在 330 °C 左右出现一个增重峰,增重量分别约为 1% 和 0.5%,这可能是表面活泼 Ni 的氧化所致。Ni/Al₂O₃-2 催化剂在 350~700 °C 之间有一较大失重峰出现,说明催化剂上存在积炭,积炭量达 9%,该积炭属于石墨碳或石墨碳前驱物,容易导致催化剂失活^[16],但该催化剂在甲烷化反应过程中仍然保持稳定的活性。这可能是由于甲烷化过程中生成的碳化物等物种与载体的黏附力很弱,且它们的结构比较疏松,不会影响反应气体在催化剂表面的扩散,所以积炭的形成对甲烷化反应的影响很小^[17]。Ni/Al₂O₃-1 催化剂在 320 °C 出现一个特征失重峰,失重量仅 0.8%,此峰归属于表面活泼碳的燃烧^[16]。这种碳加氢活性高,是反应的中间体,它的生成并不影响催化剂的反应活性。

表 2 载体及反应前后催化剂的比表面积和孔结构

Table 2 Surface area and pore structure of the supports and fresh and used catalysts

Sample	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
Al ₂ O ₃ -1	242.9	0.44	7.3
Ni/Al ₂ O ₃ -1(fresh)	203.6	0.35	6.9
Ni/Al ₂ O ₃ -1(used)	74.3	0.25	13.6
Al ₂ O ₃ -2	138.1	0.42	12.2
Ni/Al ₂ O ₃ -2(fresh)	112.1	0.37	13.4
Ni/Al ₂ O ₃ -2(used)	94.2	0.31	13.3
SiO ₂	580.0	0.80	5.5
Ni/SiO ₂ (fresh)	461.5	0.66	5.7
Ni/SiO ₂ (used)	343.7	0.65	7.5

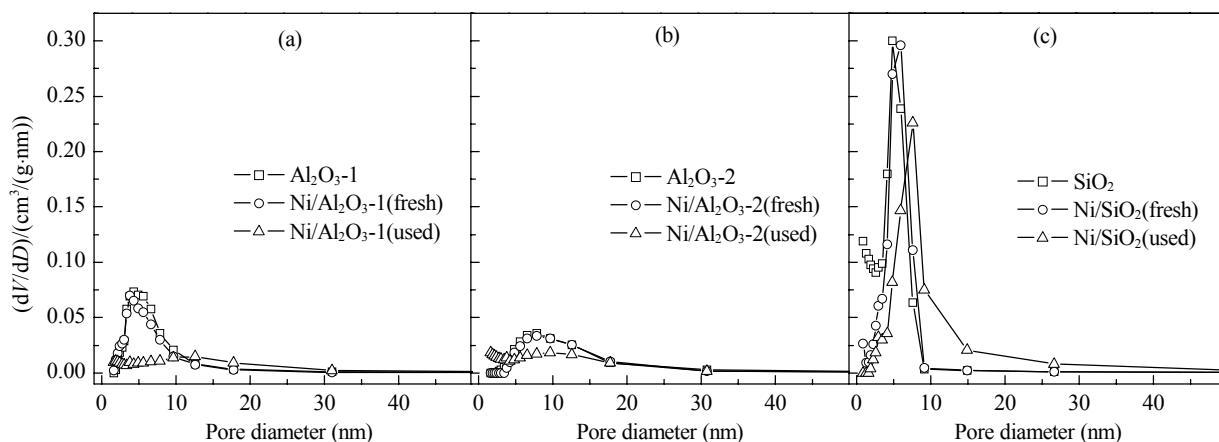


图 5 载体和反应前后催化剂的孔径分布

Fig. 5. Pore size distribution of the supports and fresh and used catalysts. (a) Al₂O₃-1 and fresh and used Ni/Al₂O₃-1 catalyst; (b) Al₂O₃-2 and fresh and used Ni/Al₂O₃-2 catalyst; (c) SiO₂ and fresh and used Ni/SiO₂ catalyst.

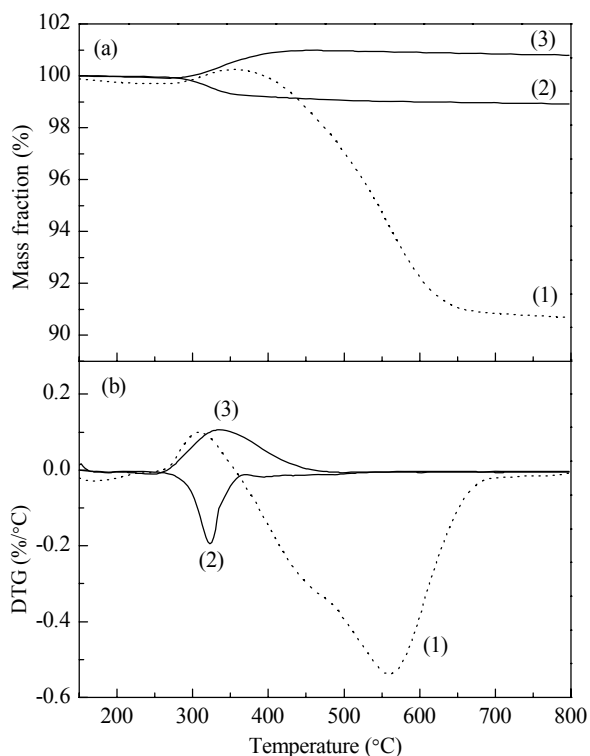


图6 反应后催化剂于空气气氛下的TG和DTG曲线

Fig. 6. TG (a) and DTG (b) curves under air atmosphere of the used catalysts. (1) Ni/Al₂O₃-2 after reaction for 102 h; (2) Ni/Al₂O₃-1 after reaction for 34 h; (3) Ni/SiO₂ after reaction for 102 h.

综上所述,在合成气制甲烷反应中,影响Ni基催化剂稳定性的主要因素是活性镍组分的聚集烧结和载体结构的破坏,而积炭不是导致Ni/Al₂O₃-1催化剂失活的主要原因。

3 结论

Al₂O₃-2和SiO₂载体在合成气制甲烷反应条件下(高温、有水生成)稳定性高,且与Ni物种作用较强,抑制了Ni组分的迁移聚集,因而其负载的Ni催

化剂具有较高的稳定性.而在反应条件下Al₂O₃-1稳定性极差,与Ni活性物种作用较弱,使得Ni迁移聚集导致晶粒显著增大,因而Ni/Al₂O₃-1催化剂快速失活。

参 考 文 献

- 1 赵钢炜,肖云汉,王钰. 陶瓷(Zhao G W, Xiao Y H, Wang Y. *Ceramics*), 2009, (11): 21
- 2 潘连生,张瑞和,朱曾惠. 煤化工(Pan L Sh, Zhang R H, Zhu C H. *Coal Chem Ind*), 2008, (2): 1
- 3 Kustov A L, Frey A M, Larsen K E, Johannessen T, Norskov J K, Christensen C H. *Appl Catal A*, 2007, **320**: 98
- 4 Panagiotopoulou P, Kondarides D I, Verykios X E. *Appl Catal A*, 2008, **344**: 45
- 5 Takenaka S, Shimizu T, Otsuka K. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, **29**: 1065
- 6 Xavier K O, Sreekala R, Rashid K K A, Yusuff K K M, Sen B. *Catal Today*, 1999, **49**: 17
- 7 蒋建明,李金来,常俊石,郭迎秋(Jiang J M, Li J L, Chang J Sh, Guo Y Q). CN 200710146033.7. 2009
- 8 郭向荣,靳国强(Guo X R, Jin G Q). CN 200910074262.1. 2009
- 9 Sehested J, Gelten J A P, Remediakis I N, Bengaard H, Norskov J K. *J Catal*, 2004, **223**: 432
- 10 Seemann M C, Schildhauer T J, Biollaz S M A, Stucki S, Wokaun A. *Appl Catal A*, 2006, **313**: 14
- 11 Wang M L, Weng W Zh, Zheng H Zh, Yi X D, Huang C J, Wan H L. *J Nat Gas Chem*, 2009, **18**: 300
- 12 Wei J M, Iglesia E. *J Catal*, 2004, **224**: 370
- 13 Oh Y S, Roh H S, Jun K W. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, **28**: 1387
- 14 李凝,罗来涛,欧阳燕. 催化学报(Li N, Luo L T, Ouyang Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 775
- 15 郭芳,储伟,黄丽琼,谢在库. 合成化学(Guo F, Chu W, Huang L Q, Xie Z K. *Chin J Synth Chem*), 2008, **16**: 495
- 16 Bartholomew, Calvin H. *Catal Rev*, 1982, **24**: 67
- 17 Czekaj I, Loviat F, Raimondi F, Wambach J, Biollaz S, Wokaun A. *Appl Catal A*, 2007, **329**: 68