

复合载体对 Ni 基甲烷化催化剂性能的影响

张新堂¹, 杨 影¹, 李振兴², 孙淼元²

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 昌邑凯特新材料有限公司, 山东 潍坊 261303)

摘 要:通过对 Ni 基甲烷化催化剂的不同复合载体进行研究发现:与纯 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体相比,由 ZrO_2 , MgO , SiO_2 , TiO_2 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合形成的复合载体,均对 CO 甲烷化催化性能有一定影响,而以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 两种复合型载体对 CO 甲烷化活性和选择性促进最为明显。同时, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 复合载体表现出良好的热稳定性,催化剂活性衰减减小。

关键词:复合载体; 甲烷化; 催化; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2014)01-0053-06

The Influence of Composite Support on the Methanation Activity of Nickel-based Catalysts

Zhang Xintang¹, Yang Ying¹, Li Zhenxing², Sun Miaoyuan²

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

2. Changyi Kate New Materials Co. Ltd, Weifang, Shandong 261303, China)

Abstract: Zirconia-alumina, magnesium-alumina, silica-alumina, titanium-alumina composite supports were prepared for the study. Ni-based catalysts supported on the different composite supports were evaluated for methanation. The findings include the following: All the composite supports are better than pure alumina; magnesium-alumina and silica-alumina significantly increase the methanation activity and thermal stability; the magnesium-alumina show the smallest catalyst activity attenuation.

Key words: composite carrier; methanation; catalytic; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

煤制天然气技术(synthetic nature gas, SNG)^[1-2]是通过煤炭转化工艺制取高热值天然气的高效洁净煤化工工艺技术,该项技术可以有效解决我国天然气供需矛盾问题,并对合理利用资源、节能减排具有重大意义。目前国内还没有成熟掌握该工艺技术,尤其是对甲烷化催化剂的研制还处于探索阶段。因此,开发优良的甲烷化催化剂对于我国煤制天然气工艺的发展将起到关键性的作用。

甲烷化催化剂通常以 NiO 为活性组分,氧化铝为载体。甲烷化反应为强放热反应,催化剂要具有良好的热稳定性,因此耐热性能是选择载体的一个重要指标^[3]。传统的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的催化剂在高温下会由于载体不稳定而造成催化剂的失活。Underwood 等^[4]研究表明高温会引起 Al_2O_3 载体发生相变, O 原子向内扩散而 Al 原子向外扩散,由原来的 γ 相转变为 α 相,此过程加速了界面空洞的形成和长大,从而大大降低了氧化铝与基体金属的结合,并导致表面粘附性的降低,引起了 Ni 粒子的大量聚合(650 °C 以上),造成 9.5% 的催化剂损失。因此,单一的氧化铝载体往往不能满足催化反应的要求,需要向载体中添加一些助剂或采用复合载体进行改性,通过对载体的改性可以提高催化剂的热稳定性、抗积碳性能和使用寿命。

收稿日期: 2013-06-20

作者简介: 张新堂(1963—),男,山东聊城人,教授,主要从事工业催化方面的教学与科研工作, E-mail: zhangxt3@126.com

本研究采用悬浮沉淀法分别制备了 ZrO_2 , MgO , SiO_2 , TiO_2 与 $\gamma-Al_2O_3$ 不同配比的复合载体,研究了复合载体对 Ni 基甲烷化催化剂催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 复合氧化物载体及负载 Ni 催化剂的制备

复合氧化物载体采用悬浮沉淀法^[5]制备,将 ZrO_2 (MgO , SiO_2 , TiO_2) 悬浮于一定浓度的硝酸铝溶液中,控制一定温度,搅拌条件下加入沉淀剂沉淀、过滤洗涤、干燥、粉碎成型,焙烧。

以上述复合氧化物为载体,采用浸渍法制备 Ni 基甲烷化催化剂。

1.2 催化剂样品

活性组分金属镍含量定为 12%,制备出了载体分别为 $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $Al_2O_3-ZrO_2$, Al_2O_3-MgO , $Al_2O_3-SiO_2$ 和 $Al_2O_3-TiO_2$ 等系列催化剂样品(表 1)。

1.3 催化剂活性评价

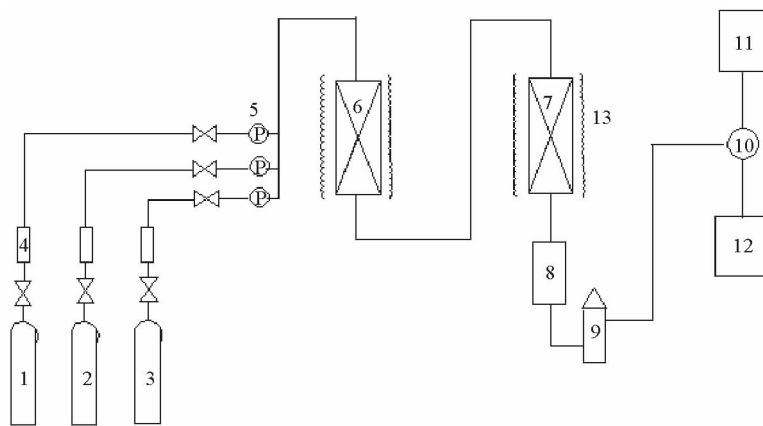
催化剂活性测定是在自行组装设计的常压微型固定床反应装置中进行的,实验装置主要由高压钢瓶、玻璃转子流量计、预热器、反应器、温度控制仪、冷凝器、干燥塔、气相色谱分析仪等组成。催化剂活性评价实验装置如图 1 所示。

反应在常压下进行,体积空速为 $7\ 200\ h^{-1}$,温度范围为 $300\sim 700\ ^\circ C$,反应气为 H_2 和 CO 的混合气(H_2 与 CO 的体积比为 3:1)。反应前催化剂在体积空速为 $1\ 800\ h^{-1}$ 的 H_2 气氛下 $500\ ^\circ C$ 还原 4 h。

表 1 制备的催化剂样品表

Tab. 1 Catalysts prepared in experiment

编号	载体	复合载体组成比例
1	$\gamma-Al_2O_3$	—
2	$\alpha-Al_2O_3$	—
3-1	$Al_2O_3-ZrO_2$	$n(Al):n(Zr)=5:1$
3-2	$Al_2O_3-ZrO_2$	$n(Al):n(Zr)=2:1$
3-3	$Al_2O_3-ZrO_2$	$n(Al):n(Zr)=1:1$
4-1	Al_2O_3-MgO	$n(Al):n(Mg)=5:1$
4-2	Al_2O_3-MgO	$n(Al):n(Mg)=2:1$
4-3	Al_2O_3-MgO	$n(Al):n(Mg)=1:1$
5-1	$Al_2O_3-SiO_2$	$n(Al):n(Si)=5:1$
5-2	$Al_2O_3-SiO_2$	$n(Al):n(Si)=2:1$
5-3	$Al_2O_3-SiO_2$	$n(Al):n(Si)=1:1$
6-1	$Al_2O_3-TiO_2$	$n(Al):n(Ti)=5:1$
6-2	$Al_2O_3-TiO_2$	$n(Al):n(Ti)=2:1$
6-3	$Al_2O_3-TiO_2$	$n(Al):n(Ti)=1:1$



1— H_2 气瓶;2— N_2 气瓶;3— CO 气瓶;4—玻璃转子流量计;5—一定压阀;6—微反装置预热器;7—微反装置反应器;8—冷凝器;
9—气体干燥塔;10—采样六通阀;11—气相色谱分析系统;12—气体放空;13—自动温控管式炉

图 1 催化剂活性评价实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of activity testing

1.4 催化剂表征

1.4.1 比表面积和孔结构测定

实验采用 SSA-4300 型孔径比表面积分析仪来测定催化剂比表面积、孔容、平均孔径、孔径分布等情况。比表面积计算采用多点参数的 BET(Brunauer-Emmet-Teller)方程计算,孔径和孔容采用 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法进行计算。

1.4.2 X 射线衍射

X 射线衍射分析采用 Burke 公司 D8ADWANCE 型 X 射线衍射仪进行分析。CuK α 靶线,石墨单色器,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$,管压为 40 kV,管流为 30 mA,扫描速率为 $3^\circ/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 复合载体对催化剂活性的影响

2.1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 复合载体对催化剂活性的影响

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂载体的主要成分,将其与 ZrO_2 进行不同比例的复合^[6],得出各个催化剂催化活性如图 2 所示。

由图 2 可以看出,三条催化活性曲线距离较小,说明载体助剂 ZrO_2 的添加对甲烷化催化剂的活性影响不是非常明显。仔细分析可得,当 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})=5 : 1$ 时催化活性最低,活性曲线处于最低位置;当 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})=2 : 1$ 时,催化剂活性曲线处于最高位置;随后当 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})=1 : 1$,催化剂活性曲线在中低温段与最高曲线重合,在高温段与最低曲线接近。即随着载体中 ZrO_2 添加量的增加,催化剂活性呈现出先增大后减小的趋势。

2.1.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复合载体对催化剂活性的影响

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂载体的主要成分,将其与 MgO 进行不同比例的复合^[7],得出各个催化剂催化活性如图 3 所示。

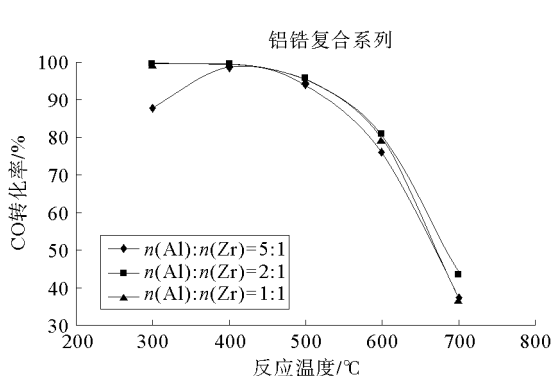


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 载体不同配比对催化剂活性影响曲线图

Fig. 2 The effect of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ supporter ratio on catalyst activity

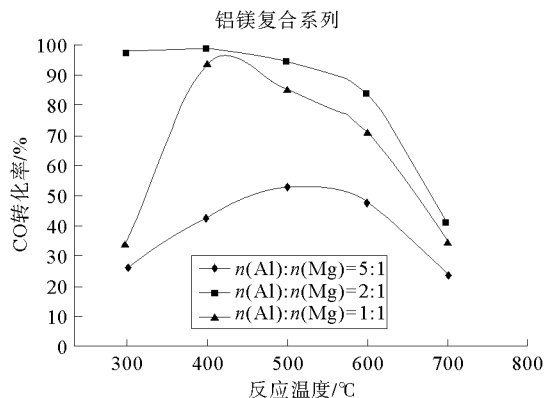


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 载体不同配比对催化剂活性影响曲线图

Fig. 3 The effect of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ supporter ratio on catalyst activity

由图 3 可以看出, $n(\text{Al}) : n(\text{Mg})=5 : 1$ 时催化活性最低,活性曲线处于最低位置,当 $n(\text{Al}) : n(\text{Mg})=2 : 1$ 时,催化剂活性曲线处于最高位置,随后当 $n(\text{Al}) : n(\text{Mg})=1 : 1$,催化剂活性曲线并没有继续上升,而是处于两条活性曲线之间,催化活性居中。即随着载体中 MgO 添加量的增加,催化剂活性呈现出先增大后减小的趋势,表明 Al_2O_3 和 MgO 对甲烷化反应具有相互协同作用。铝镁复合载体中的较优配比为 $n(\text{Al}) : n(\text{Mg})=2 : 1$ 。

2.1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合载体对催化剂活性的影响

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂载体的主要成分,将其与 SiO_2 进行不同比例的复合,得出各个催化剂催化活性如图 4 所示。

由图 4 可知, $n(\text{Al}) : n(\text{Si})=5 : 1$ 时催化活性最低,活性曲线处于最低位置,当 $n(\text{Al}) : n(\text{Si})=2 : 1$ 时,催化剂活性曲线处于居中位置,随后当 $n(\text{Al}) : n(\text{Si})=1 : 1$,催化剂活性曲线处于最高位置,即催化活性最高。即随着载体中 SiO_2 添加量的增加,催化剂活性呈现出逐渐增长的趋势。由于 SiO_2 在高水蒸气分

压条件下稳定性较差, 尽管 $n(\text{Al}) : n(\text{Si}) = 1 : 1$ 的载体活性好, 但对于甲烷化催化剂来说意义不大。

2.1.4 Al_2O_3 - TiO_2 复合载体对催化剂活性的影响

以 γ - Al_2O_3 为催化剂载体的主要成分, 将其与 TiO_2 进行不同比例的复合, 得出各个催化剂催化活性如图 5 所示。

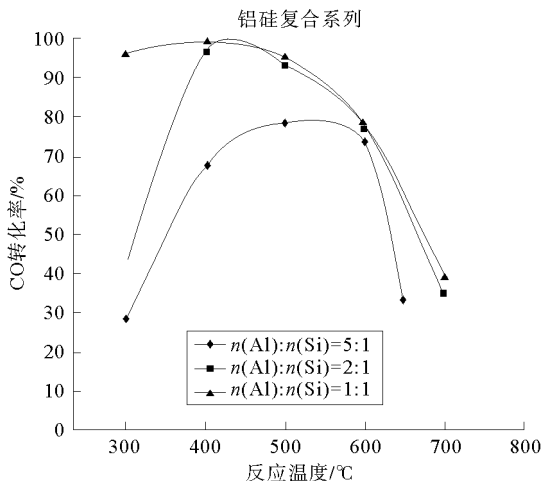


图 4 Al_2O_3 - SiO_2 载体不同配比对催化剂活性影响图
Fig. 4 The effect of Al_2O_3 - SiO_2 supporter ratio on catalyst activity

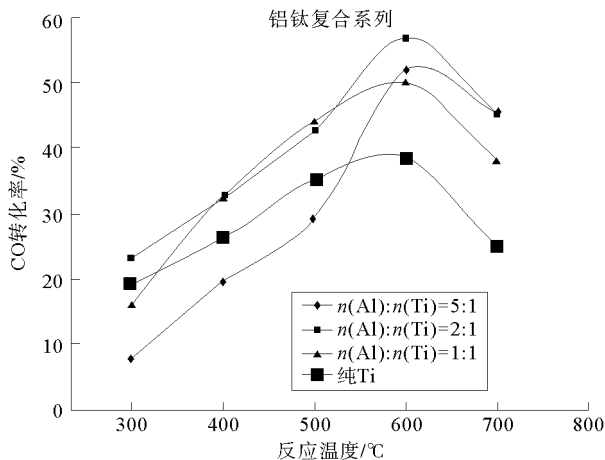


图 5 Al_2O_3 - TiO_2 载体不同配比对催化剂活性影响图
Fig. 5 The effect of Al_2O_3 - TiO_2 supporter ratio on catalyst activity

由图 5 可以看出, 四条催化活性曲线分离较为明显, 说明载体助剂 TiO_2 的添加对催化剂性能的影响比较显著。 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti}) = 5 : 1$ 时, 在中低温段催化活性最低, 高温段催化活性处于次位; $n(\text{Al}) : n(\text{Ti}) = 2 : 1$ 时, 催化剂活性曲线基本上一直处于最高位置; 当 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti}) = 1 : 1$, 催化剂活性曲线在中低温段处于居中位置, 在高温段则与最低曲线接近, 而纯 TiO_2 载体催化剂在中低温段催化活性最差, 高温段其处于次等位置, 但其机械强度太差。整体来看, 随着载体中 TiO_2 添加量的增加, 催化剂活性呈现出先增大后减小的趋势。因此, 铝钛复合载体的较优配比为 $n(\text{Al}) : n(\text{Ti}) = 2 : 1$ 。

通过对各复合载体的考察, 各自较优复合配比分别为 $n(\text{Al}) : n(\text{Mg}) = 2 : 1$, $n(\text{Al}) : n(\text{Si}) = 1 : 1$, $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 2 : 1$, $n(\text{Al}) : n(\text{Ti}) = 2 : 1$ 。在同系列内部之间配比不同催化活性不同, 这是因为载体助剂与 Al_2O_3 或活性组分 Ni 之间形成一定的相互作用, 这种相互作用的强弱影响到催化剂的还原难易、活性组分颗粒分散程度等方面, 从而影响到催化剂的催化活性。适当的载体助剂加入量能够使这种相互作用处于一种平衡状态, 而载体助剂加入的过多或过少会打破这种平衡, 从而导致催化活性的降低。

2.2 不同复合载体对催化剂活性的影响

较优配比各自复合载体催化剂样品 ($n(\text{Al}) : n(\text{Mg}) = 2 : 1$, $n(\text{Al}) : n(\text{Si}) = 1 : 1$, $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 2 : 1$, $n(\text{Al}) : n(\text{Ti}) = 2 : 1$)。在相同工艺条件下对其进行了催化性能对比评价, 其结果如图 6、图 7 所示。

由图 6 数据对比可知, 复合载体催化剂的活性大部分高于纯 γ - Al_2O_3 载体催化剂, 因此复合载体

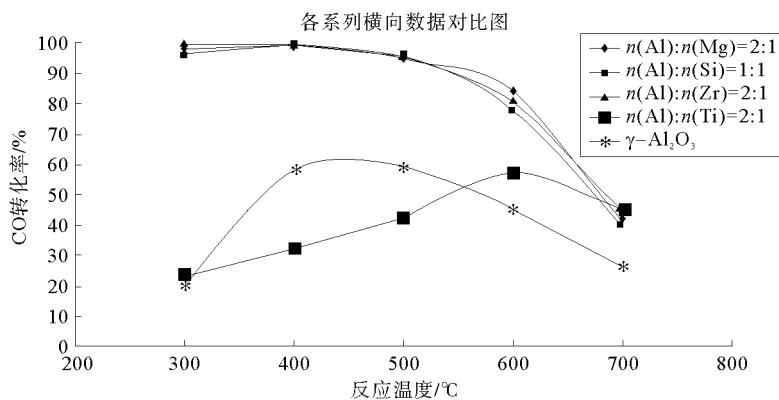


图 6 不同复合载体对催化剂活性影响曲线图

Fig. 6 The effect of different supporter additives on catalyst activity

催化性能优于纯 γ - Al_2O_3 载体催化剂。在复合载体中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合载体催化剂活性曲线明显处于最低位置。另外三条复合载体催化剂活性曲线均基本上处于互相穿插的状态,在不同温度段均有各自的优势。参考图 7 催化剂 CH_4 选择性数据,纯 γ - Al_2O_3 载体催化剂选择性在低温处于最差位置,在高温段处于居中位置, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合载体催化剂的选择性处于中等位置,而选择性较好的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合载体仍处于相互穿插的关系,二者催化活性和选择性相差不大。

又分别对两种 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 复合载体催化剂在高温段 600 °C 和 700 °C 下进行 72 h 的热稳定性实验,实验结果如图 8 所示。

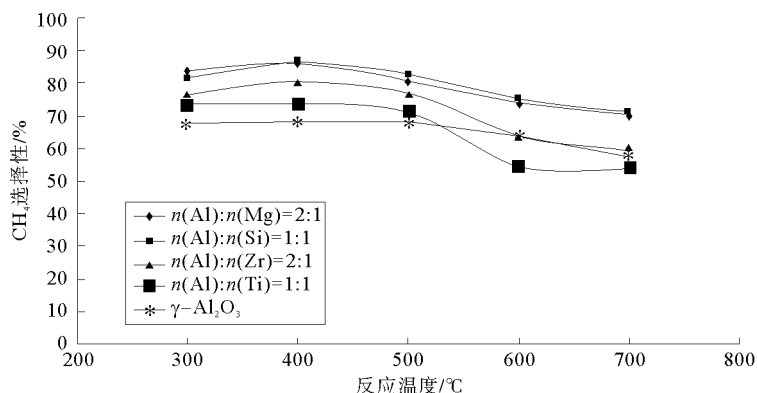


图 7 不同复合载体对 CH_4 选择性影响图

Fig. 7 The effect of different supporter additives on CH_4 selectivity

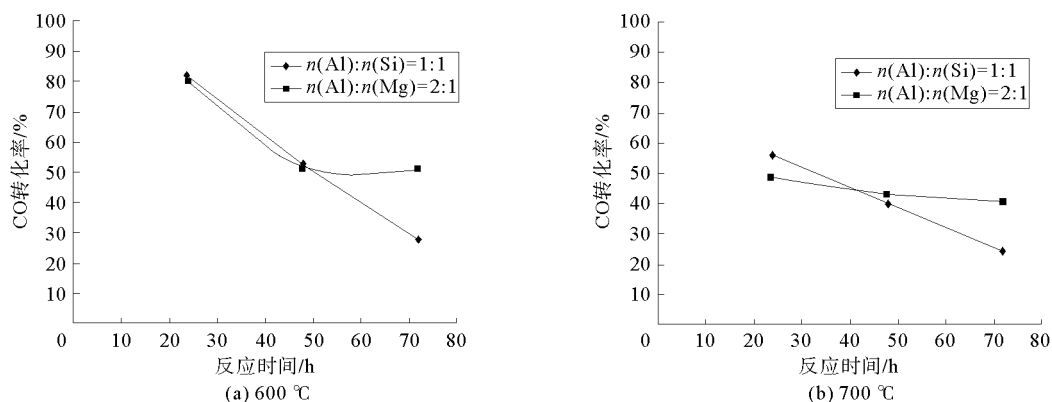


图 8 不同复合载体对催化剂热稳定性影响图

Fig. 8 The effect of different supporter additives on catalyst thermal stability

由图 8 可以看出,经过 72 h 热稳定性实验, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合载体催化剂在 600 °C 和 700 °C 催化活性均呈现出直线下降的趋势,而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 虽然在 24~48 h 实验过程中也呈现出下降趋势,但无论是 600 °C 还是 700 °C 下,催化剂活性表现稳定,没有出现大幅度下降趋势,表现出相对较好的稳定性。这与 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 在高水蒸气分压下稳定有关。

2.3 催化剂表征

$\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 甲烷化催化剂进行了 BET 和 XRD 的物理结构表征。

2.3.1 催化剂比表面积

表 2 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 催化剂比表面积及孔容

Tab. 2 The parameter of catalyst specific surface area and pore volume

比表面积/(m^2/g)	总孔容/(cm^3/g)	微孔容($r<10\text{ nm}$)/(cm^3/g)	平均孔半径/nm
117.716	0.457 756	0.049 946	7.78

如表 2 所示,催化剂比表面积和孔容较大,孔径主要以中小孔为主,其中约有 10% 的微孔存在,对于甲烷化反应的原料而言,该类型孔道适宜 CO, H₂ 和 CH₄ 分子的出入。

2.3.2 XRD 表征

如图 9 所示,通过催化剂 XRD 表征图谱可以看出: NiO 出现了四个衍射峰, 2θ 值分别为 37.1°, 45.0°, 63.7° 和 75.2°; Al₂O₃ 出现了三个衍射峰, 2θ 值分别为 37.1°, 45.0° 和 66.3°; MgO 出现了两个衍射峰, 2θ 值分别为 37.1° 和 66.3°; 以上几种物质的衍射峰属于催化剂中可预见的主要成分。此外,在 2θ 值为 37.1° 和 43.6° 出现的 NiAl₂O₄ 衍射峰说明催化剂在焙烧过程中 γ-Al₂O₃ 与活性组分物质 Ni 发生了作用, 相互结合形成了 NiAl₂O₄, 该物质的形成对活性组分的催化作用产生不利影响。在催化剂 XRD 图谱上并没有出现载体助剂 MgO 与活性组分相互作用的产物, 说明该载体助剂具有较强的化学稳定性, 提高催化剂载体热稳定性的同时, 不会对活性组分分布产生不利影响。

3 结论

通过对甲烷化催化剂的不同复合载体进行研究, 发现采用悬浮法制备的 γ-Al₂O₃/MgO 和 Al₂O₃/SiO₂ 复合型载体, 均对甲烷化的活性和选择性有明显的促进作用。但 γ-Al₂O₃/MgO 复合载体催化剂的热稳定性优于 Al₂O₃/SiO₂, 且含量比为 n(Al) : n(Mg) = 2 : 1 时的复合载体催化剂表现出了良好的催化性能, 热稳定性好, 催化剂活性衰减小。

参考文献:

- [1] 黄艳辉, 廖代伟, 林国栋. 煤制合成天然气用甲烷化催化剂的研发进展[J]. 厦门大学学报, 2011, 50(9): 21-23.
Huang Yanhui, Liao Daiwei, Lin Guodong. Research and development of coal seam gas by methanation catalyst[J]. Journal of Xiamen University, 2011, 50(9): 21-23.
- [2] 钱卫, 黄于益, 张庆伟, 等. 煤制天然气技术(SNG)现状[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 27-32.
Qian Wei, Huang Yuyi, Zhang Qingwei, et al. Actuality of SNG[J]. Clean Coal Technology, 2011, 17(1): 27-32.
- [3] Zhao A M, Ying W Y, Zhang H T, et al. Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation [J]. Catalysis Communication, 2011(10): 1-21.
- [4] Underwood R P, Bennett C O. The CO/H₂ reaction over nickel-alumina studied by the transient method[J]. Journal of Catalysis, 1984, 86(2): 245-253.
- [5] Kruissink E C, Doesburg E B M, van Reijen L L, et al. The preparation and pretreatment of coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperatures[J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1979(3): 143-157.
- [6] Wu R, Zhang Y, Wang Y, et al. Effect of ZrO₂ promoter on the catalytic activity for CO methanation and adsorption performance of the Ni/SiO₂ catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(5): 578-582.
- [7] 邱业君, 陈吉祥, 张继炎. MgO 助剂对甲烷部分氧化 Ni/Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4): 450-455.
Qiu Yejun, Chen Jixiang, Zhang Jiyan. This effect of magnesia to Ni/Al₂O₃ catalyst structure and performance in partial oxidation of methane[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(4): 450-455.

(责任编辑: 吕海亮)

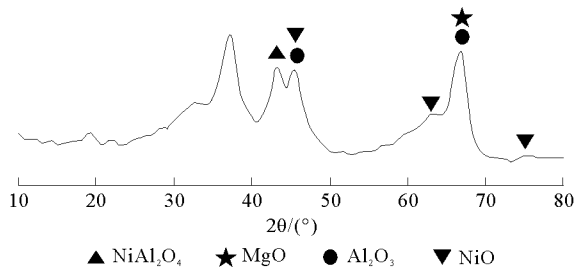


图 9 催化剂晶型图

Fig. 9 XRD patterns of catalyst