

不同气氛下热处理对 CO 甲烷化催化剂性能的影响

刘万洲¹, 霍秀春², 董芸芸², 赖伟坤², 连奕新²

(1. 辽宁大唐国际阜新煤制天然气有限责任公司, 辽宁 阜新 123000;

2. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用液相包裹法制备了 Ni/Al₂O₃ 耐高温甲烷化催化剂, 并分别在静态空气、动态氮气及动态空气气氛条件下程序升温到 550°C, 恒温煅烧, 得到不同气氛下热处理的三种催化剂。通过 BET, H₂-TPR, XPS 等一系列的表征分析结果显示, 经过动态气氛下煅烧的催化剂在高温和低温都具备良好的活性, 其具有较大的比表面积, 且流动性的气体可以有效的降低催化剂中镍与载体的结合力, 主要表现在氧化镍的化学位能降低 0.5eV, 镍更易于还原。

关键词: 液相包裹法; 甲烷化; Ni/Al₂O₃; 煅烧气氛

DOI:10.19566/j.cnki.cn35-1285/tq.2018.11.019

前言

甲烷化反应是由 Sabatier 和 Senderens 在 1902 年首次报道的^[1]。CO 甲烷化反应是燃料电池(PEFC)的重要反应, 目的是从化石燃料蒸汽转化产生的富 H₂ 原料气中去除微量 CO 污染物。同时, 煤基合成天然气已经引起越来越多的关注^[2]。具有甲烷化反应的活性金属主要分布在第 VIII 族的过渡金属, Fe^[3], Co^[4], Ni^[5], Ru^[6], Rh^[7] 等过渡金属都能催化 CO 与氢气反应生成甲烷, 但是镍基催化剂具有高活性、高选择性、价格低廉等优点。经过理论和实验研究发现 γ-Al₂O₃,^[8] TiO₂,^[9] CeO₂^[10], SiO₂^[11], La₂O₃^[12], and ZrO₂^[13], 等做为催化剂载体时, 有利于 Ni 颗粒分散及提高反应的催化活性, 其中以镍负载在氧化铝型催化剂应用最为广泛^[14-16]。氧化镍与载体氧化铝之间的相互作用会降低金属活性位数目从而影响其催化活性, 通常以降低焙烧温度来减少镍铝结晶石(NiAl₂O₄)形成, 但镍铝之间的相互作用对稳定金属 Ni 具有一定的积极作用^[17]。

本研究通过控制 Ni/Al₂O₃ 催化剂在不同气氛下进行热处理, 并运用 XPS、TEM、H₂-TPR、氮气吸脱附实验等手段考察 NiO 与 Al₂O₃ 之间的作用与催化剂 CO 甲烷化反应的活性关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂的制备采用液相包裹法^[18], 先将一定量称好的六水合硝酸镍溶解在稀硝酸溶液中, 待硝酸镍完全溶解后, 加入一定量的拟薄水铝石, 搅拌均匀后静置, 当氧化铝胶体形成后, 加入活性氧化铝粉, 并将该混合物放入捏合机混合均匀并挤条 5mm × 10 mm。挤出成条的催化剂前驱体放入干燥箱中 120°C 下干燥 4h, 干燥完, 分别在静态空气, 动态氮气, 动态空气中焙烧到 550°C, 并恒温 4h, 依次记录为 C-1、C-2、C-3。

1.2 催化剂表征

催化剂的物理结构性质如比表面积、孔容、孔径分布测试在全自动物理化学吸附测试仪(Micromeritics Tristar 3020)上完成。催化剂的晶体结构 Rigaku Ultima IV X射

线衍射仪上进行, 以 Cu-Kα 为激发源(λ=0.15406nm), 工作电压为 40KV, 工作电流为 30mA。催化剂的形貌测试分别在扫描电镜 Zeiss Sigma (发射电压为 10eV, 加速电压为 20KV) 和透射显微镜 JEM1400 (加速电压为 120KV) 上进行。X-射线光电子能谱(XPS)测试是在 PHI-Quantum 2000 X 射线光电子能谱仪上进行。以 Al Kα (hν=1486.6eV) 为激发源, 以 C1s 的结合能(284.6 eV) 为内标。XPS 的解谱采用 Multipak V4.1 软件进行数据处理。程序升温氢气还原实验装置在自建的 TPR-色谱(GC-950)装置上进行, 实验前催化剂先于 573K 下 Ar 气流处理 60min, 待样品降至室温, 在 5%H₂/N₂ 气氛下待基线平稳后, 按 10K·min⁻¹ 的升温速率在 323K~1173K 的温度范围内进行程序升温还原反应, TCD 在线检测尾气。程序升温表面反应, 定量催化剂先在高纯 H₂ (50 ml·min⁻¹) 吹扫下升温到 450°C, 预处理 90min, 冷却到室温, 用 Ar 吹扫 30min, CO (50 ml·min⁻¹) 在室温下吸附 60min, 然后再切换 Ar 吹扫 30min, 切换气体至氢气 (10 ml·min⁻¹) 接入质谱走基线。待基线平稳后, 以按 10K·min⁻¹ 的升温速率在 323K~1173K 的温度范围内进行程序升温还原反应, 反应产物采用质谱仪 QIC-20 检测。

1.3 催化活性测试

甲烷化反应是在连续流动固定床石英玻璃反应器中进行的。将 0.5ml 催化剂填于反应器的等温区, 反应前催化剂在 450°C 用 5%H₂ 还原 4h。原料气的组成为 2%CO、72.5%H₂ 和 25.5%N₂, 空速(GHSV) 10000 h⁻¹, 压力 2.0 MPa, 反应尾气用上海锐敏仪器有限公司生产的 GC 2060 气相色谱仪在线分析, TDX-01 色谱柱, TCD 检测器。水蒸汽被冷阱分离出产品气体。以未参加反应的氮气作为内标物, CO 的转化率、CH₄ 选择性公式分别为以下(1), (2)所示:

$$X_{CO} = (C_{CO}^0/C_{N_2}^0 - C_{CO}^1/C_{N_2}^1) / C_{CO}^0/C_{N_2}^0 \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{CH_4} = (C_{CH_4}^1/C_{N_2}^1) / (C_{CO}^0/C_{N_2}^0 - C_{CO}^1/C_{N_2}^1) \quad (2)$$

C_{CO}⁰, C_{N₂}⁰-----反应入口 CO, N₂ 的浓度;

C_{CO}¹, C_{N₂}¹, C_{CH₄}¹-----反应出口 CO, N₂, CH₄ 的浓度;

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物理结构性质

从表 1 所示结果可以看出在空气气氛下焙烧形成的 C-3 催化剂的比表面积 ($96 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔容 ($0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$) 较大。如图 1a 所示, 吸附等温线为典型的 IV 型等温吸附线和 H1 型迟滞, 回线表明形成均匀的介孔, 且三种催化剂的等温线和滞后环的形状没有明显差异。图 1b 显示, C-2 和 C-3 催化剂表现出更窄的孔径分布, 孔径峰值在 6nm 附近, 而 C-1 样品显示较宽的孔径分布。

表 1 不同气氛焙烧 NiO/Al₂O₃ 催化剂的比表面积

catalyst	S_{BET} (m^2/g)	V_{pore} (cm^3/g)	D_{pore} (nm)
C-1	96	0.20	8.3
C-2	101	0.22	8.8
C-3	119	0.24	8.5

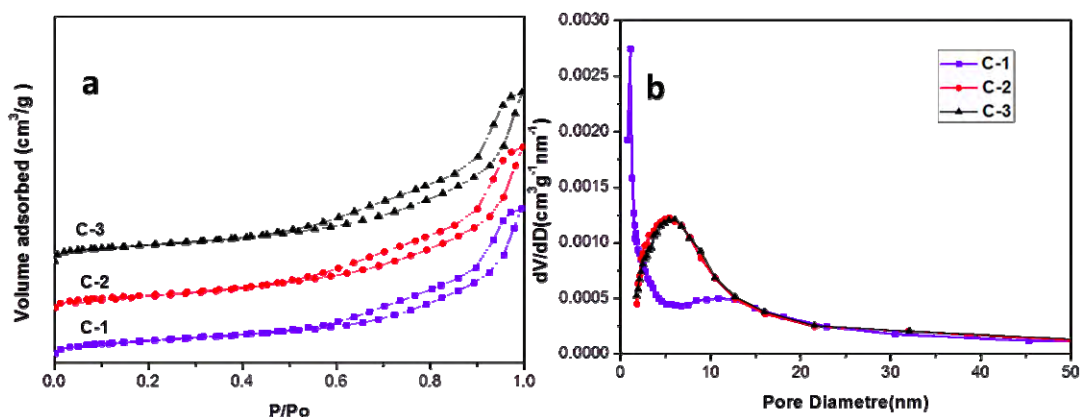


图 1 不同气氛焙烧催化剂 (a) N₂ 吸脱附等温线图和 (b) BJH 孔径分布图

2.2 还原态催化剂的 TEM 表征

图 2 显示了在不同气氛下煅烧的催化剂的还原态的 TEM 图。发现三种催化剂中的还原态的镍没有显著差异, 并且

这三种催化剂中的镍均匀的在氧化铝表面上均匀分布, 且镍和铝的互包裹状态。因此, 随后研究了镍和氧化铝之间的相互作用。

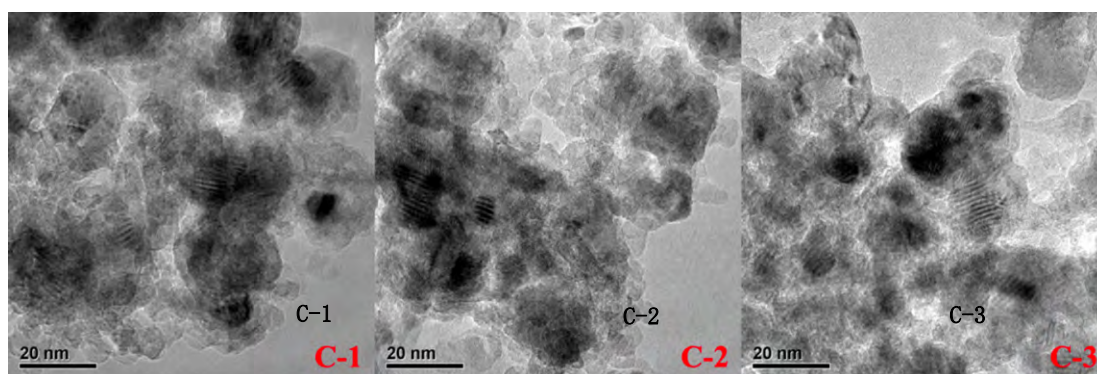


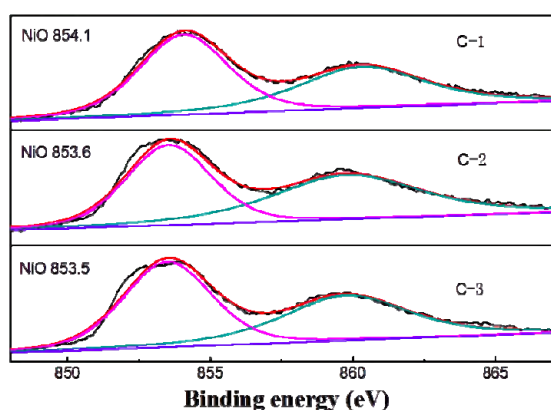
图 2 不同气氛焙烧催化剂 TEM 图

通过 TEM 电镜图可以发现 C-1 催化剂氧化镍与氧化铝能更好的融合在一起, 形成镍与铝相互包裹, 相互渗透, 图中所示 C-2 催化剂中氧化镍以类似棒状的形态聚集附着在氧化铝上, 而 C-3 催化剂氧化镍以球形的形态聚集在氧化铝上, 氧化镍的结晶粒子大小比 C-1 催化剂的要大, 可推断 C-3, C-2 型催化剂氧化镍与载体之间的作用小于 C-1 型, 而如下的 XPS 谱图证明了这一推断。

2.3 还原态催化剂的 XPS 测试分析

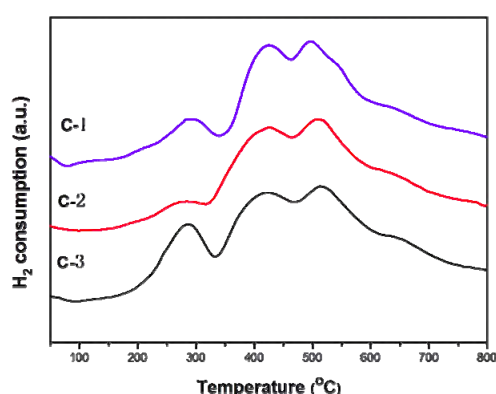
XPS (X 射线光电子能谱) 分析以测量金属组分在催化剂

上的结合能。由图 3 可以看出, Ni 2p_{3/2} 的 XPS 谱图可以看出, 三种催化剂的 Ni 2p_{3/2} 的电子结合能分别为 854.0 eV, 853.5 eV 和 853.4 eV。与 C-1 催化剂相比, C-2 和 C-3 催化剂中的 Ni 2p_{3/2} 结合能降低了 0.5 eV 左右。电子结合能降低表明活性组分镍与载体之间的相互作用的减弱, C-2 和 C-3 催化剂中镍与载体氧化铝之间的相互作用明显比 C-1 催化剂低。因此, 用流动气体煅烧的催化剂似乎可以防止镍活性组分与载体之间强烈的相互作用, 因此减少惰性的镍铝尖晶石的形成。

图3 不同气氛焙烧催化剂Ni 2p_{3/2}XPS图

2.4 催化剂H₂-TPR分析

从图2中可看出三种催化剂的主要还原峰在600 °C之前,且C-3催化剂的还原峰处在350 °C之前的面积明显较其他两种的高,还原峰的温度略有微降低。H₂-TPR表征可以直观地得到镍、铝及助剂三者相互作用的重要信息,H₂-TPR图上不同温度的耗氢峰归属与与载体间具有不同相互作用的NiO物种的还原,通常有三种相形成:单纯氧化镍物种相,镍铝相互作用相,镍铝尖晶石相。与载体间无相互作用的自由相NiO的H₂-TPR还原峰约在250~350 °C间,并且高度分散于Al₂O₃载体表面,而与载体间具有较强相互作用的NiO物种的还原峰则出现在350~600 °C的区域内,而镍铝尖晶石的还原峰会在600 °C以上出现^{[18] [19]}。镍铝氧化物之间的作用高低决定了氧化镍被还原的温度的高低,低的镍铝氧化物的相互作用使催化剂更易于还原。对于C-1催化剂,低温还原峰位于300 °C,而C-3和C-2催化剂的第一个氢消耗峰出现在较低温度275 °C附近。且由H₂-TPR图可推断C-3催化剂中镍铝之间的作用力比另外两种催化剂的镍铝之间作用力要小,该份催化剂表面具有大量可在低温下还原的物种,在催化剂活性测试阶段所设定的450 °C还原温度下,能够更多的活性组分Ni单质生成以催化甲烷化反应,由此可看出其低温活性较好。

图4 不同气氛焙烧催化剂H₂-TPR图

2.5 TPSR 测试分析

TPSR反应可以确定催化剂甲烷化反应的温度峰值,通过质谱监测吸附在催化剂载体的CO与H₂程序升温生成甲烷,确定开始生成甲烷的温度。TPSR反应起始峰值温度的高低可以表示催化剂表面金属甲烷化反应的难易程度,因为经常使用峰值温度来评估催化性能。如图5所示,对于催化剂C-1,甲烷的形成始于475 °C,远高于C-2和C-3催化剂(225 °C)。说明低温下C-2,C-3催化剂具有催化活性,且C-3催化剂在250~400 °C的催化活性最好。在585 °C左右,三种催化剂都发现甲烷释放峰,这可能是由于表面吸附的CO和H₂物质的完全消耗造成的;所有这三种催化剂在高温下都具有优异的活性。如上所述,TPSR结果与图6中的催化性能进行很好的关联。

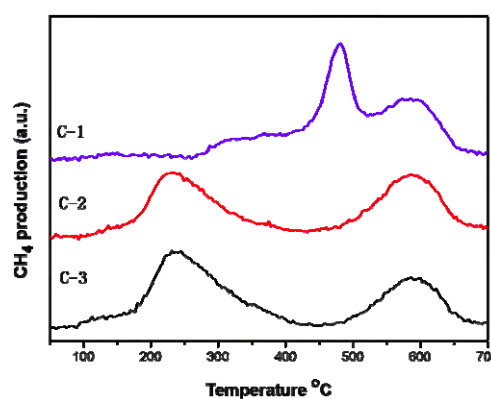


图5 不同气氛下焙烧催化剂TPSR图

2.6 活性测试

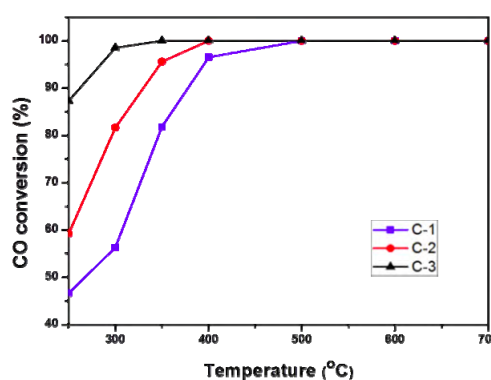


图6 不同气氛焙烧的催化剂活性
(反应条件: CO/H₂/N₂=2/72.5/25.5, 2.0 MPa, GHSV=10,000)

在不同温度下,将催化剂C-1,C-2和C-3的催化活性进行测试。反应条件:GHSV为10,000 h⁻¹,压力2.0 MPa,如图6所示。对于三种催化剂,可明显看出三种催化剂在到达高温段400~700 °C时,均能将CO完全转化,催化剂具有

良好的高温活性。如图7所示，而在低温段250~400°C之间，C-3催化剂在250°C时的CO的转换率87%，C-2催化剂为59%均高于C-1催化剂的CO转化率46%；且C-3催化剂在300°C时其CO的转换率就达到的100%。由此，从整体角度看在流动气氛中焙烧的催化剂的活性较佳，其中在流动性空气气氛中焙烧的催化剂活性最好，催化剂的活性C-3>C-2>C-1。

3 结论

三种催化剂在高温反应都具有良好的催化活性，在流动性空气中焙烧所得催化剂比表面积大，氧化镍与载体之间的相互作用力，从而使得催化剂在相同还原温度下有更多的活性位点被还原，低温催化活性有显著的提高。

参考文献

- [1] P. Sabatier, J. B. Senderens. *J Chem Soc*[J]. 1902(8): 333.
- [2] Gallagher E F, Euker C A. *Int. J Energ. Res*[J]. 1980(4): 137-147.
- [3] Y. Xu, J. Huang. *Catal Lett*[J]. 1994, 24: 187-195.
- [4] M. Nawdali, D. Bianchi. *Appl. Catal. A*[J]. 2002, 231: 45-54.
- [5] A. Alihosseinzadeh, B. Nemnatollahi, M. Rezaei, et al. *Int J Hydrogen Energ*[J]. 2015, 40: 1809-1819.
- [6] B. Botti, D. Cauzzi, P. Moggi, et al. *Surf Sci Catal*[J]. 2000, 130: 1091-1096.
- [7] M. Nagaia, K. Nakahiraa, Y. Ozawab, et al. *Chem Eng Sci*[J]. 2007, 62: 4998-5000.
- [8] G. Garbarino, D. Bellotti, P. Riani, et al. *Int J Hydrogen Energ*[J]. 2015, 40: 9171-9182.
- [9] N. Shimoda, D. Shoji, K. Tani, et al. *Appl Catal B*[J]. 2015, 174: 486-495.
- [10] M. M. Zyryanova, P. V. Snytnikov, R. V. Gulyaev, et al. *Chem Eng J*[J]. 2014, 238: 189-197.
- [11] B. Liu, N. Yao, S. Li. *Chem Eng J*[J]. 2016, 304: 476-484.
- [12] J. Y. Liu, W. N. Su, J. Rick, et al. *Catal Sci Technol*[J]. 2016(6): 3449-3456.
- [13] P. A. Ussa Aldana, F. Ocampo, K. Kobl, et al. *Catal Today*[J]. 2013, 215: 201-207.
- [14] K. O. Xaviera, R. Sreekalaa, K. K. A. Rashida, et al. *B. Sena Catal Today*[J]. 1999, 49: 17-21.
- [15] I. Czekaj, F. Loviat, F. Raimondi, et al. *Appl Catal A*[J]. 2007, 329: 68-78.
- [16] H. Habazakia, M. Yamasakia, B. P. Zhanga, et al. *Appl Catal A*[J]. 1998, 172: 131-140.
- [17] D. Y. Tian, Z. H. Liu, D. D. Li, et al. *Fuel*[J]. 2013, 104, 224-229.
- [18] H. Zhang, Y. Y. Dong, W. P. Fang, et al. *Chinese J Catal*[J]. 2013, 34: 330-335.
- [19] L. Z. Zhang, X. Q. Wang, B. Tan, J. *Mol Catal A*[J]. 2009, 297: 26-34.
- [20] B. Vos, E. Poels, A. Bliiek, *J Catal*[J]. 2001, 198: 77-88.
- [21] A. L. Kustova, A. M. Freya, K. E. Larsena, et al. *Appl Catal A*[J]. 2007, 320: 98-104.

Effect of heat treatment in different atmosphere on the Properties of CO Methanation Catalyst

Liu Wan-zhuo¹; Huo Xu-chuan²; Dong Yun-yun²; Lai Wei-kuan²; Lian Yi-xin²

(1. Liaoning Datang International Fuxin Coal NaturCal Gas Co., Ltd, Fuxin 123000, Liaoning, China;

2. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: A modified grinding-mixing method was used to the prepare the different precursors of Ni/Al₂O₃ methanation catalysts witch calcined under the static, dynamic nitrogen and dynamic air atmosphere respectively. [1] Results of activity evaluation was that the catalyst calcined by the dynamic atmosphere shows good activity at both high and low temperature. All these aspects are analyzed in this article based on experimental characterization data such as BET, H₂-TPR, XPS et al. The bigger specific surface area and lower binding force between nickel catalyst and carrier were possessed for the catalyst calcined under the dynamic atmosphere from the characterization analysis results.

Key words: modified grinding - mixing method; Methanation; Nickel-based catalyst; atmosphere of calcination