

溶液燃烧法制备的 Ni 基催化剂及其浆态床甲烷化催化性能

吉可明 孟凡会 高 源 李 忠*

(太原理工大学,煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

摘要: 分别以硝酸铝、硝酸氧锆、硝酸镧和硝酸铈为载体前驱体,与硝酸镍和尿素配制水溶液,采用溶液燃烧法制备了 Ni-Al₂O₃、Ni-ZrO₂、Ni-La₂O₃ 和 Ni-CeO₂ 催化剂,研究了浆态床 CO 甲烷化催化性能,并进行了低温 N₂ 吸附-脱附、XRD、SEM、TEM、H₂-TPR 和 H₂ 化学吸附等表征分析。结果表明,以硝酸铝为前驱体制备 Ni-Al₂O₃ 催化剂时燃烧火焰稳定且持续时间长,达 23 s,样品比表面积(468 m²·g⁻¹)和金属 Ni 表面积(10 m²·g⁻¹)均较大,Ni 粒径小(3~5 nm)且分散度高,CO 甲烷化催化活性和稳定性好,CO 转化率和 CH₄ 选择性分别达到 94% 和 95%,在 100 h 的甲烷化反应中未出现明显失活;以硝酸氧锆和硝酸镧为前驱体制备样品时未出现明显的燃烧火焰,持续时间仅为 12 s 和 5 s,催化剂比表面积、金属表面积及催化活性均较低;以硝酸铈为前驱体制备样品时燃烧过程迅速而剧烈,样品比表面积(22 m²·g⁻¹)和金属 Ni 表面积(5 m²·g⁻¹)小、Ni 粒径大且分散性差,甲烷化催化性能最差,CO 转化率仅为 41%,CH₄ 选择性仅为 89%。

关键词: 催化; 催化剂制备; 浆态床反应器; CO 甲烷化; 溶液燃烧法; 镍催化剂; 载体

中图分类号: O614; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)02-0267-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.050

Solution Combustion Prepared Ni-Based Catalysts and Their Catalytic Performance for Slurry Methanation

Ji Ke-Ming MENG Fan-Hui GAO Yuan LI Zhong*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Ni-Al₂O₃, Ni-ZrO₂, Ni-La₂O₃ and Ni-CeO₂ catalysts were prepared by solution combustion method using Al(NO₃)₃, ZrO(NO₃)₂, La(NO₃)₃ and Ce(NO₃)₃ (mixed with Ni(NO₃)₂ and urea in aqueous solution) as the support precursor, respectively. The CO methanation performances of catalysts were studied in slurry-bed reactor, and the catalysts were characterized by low temperature N₂ adsorption-desorption, XRD, SEM, TEM, H₂-TPR and H₂ chemisorption. The results show that the combustion preparation process of Ni-Al₂O₃ catalyst using Al(NO₃)₂ as the precursor is stable for long-duration (up to 23 s) and the catalyst has larger surface area (468 m²·g⁻¹) and metal surface area (10 m²·g⁻¹), smaller Ni particle (3~5 nm), excellent dispersion of Ni, and the catalyst has good catalytic performance, whose CO conversion and CH₄ selectivity are 94% and 95%, respectively, and no catalyst deactivation is observed in 100 h. The preparation process for catalysts using ZrO(NO₃)₂ and La(NO₃)₃ as precursors does not show obvious flame and burning time is also shorter (12 s and 5 s), the surface areas, metal surface areas and catalytic performances are lower than that of Ni-Al₂O₃ while that for the catalyst using Ce(NO₃)₂ as the precursor has high intensity combustion. The catalyst obtained from Ce (NO₃)₂ precursor shows lower surface area (22 m²·g⁻¹) and metal surface area (5 m²·g⁻¹), larger Ni particle and worse dispersion of Ni and the

收稿日期:2014-08-04。收修改稿日期:2014-11-07。

国家“973”计划(No.2012CB723105)、山西省青年基金(No.2013021007-4)、中国博士后科学基金(2013M541210)和太原理工大学校青年团队基金(No.2013T091)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn, Tel/Fax: 0351-6018526; 会员登记号: S06N4167M1005。

worst methanation catalytic performance with CO conversion and CH₄ selectivity of 41% and 89%, respectively.

Key words: catalysis; catalyst preparation; slurry-bed reactor; CO methanation; solution combustion method; Ni-based catalyst; support

0 前言

煤气化制天然气是煤炭清洁利用的重要途径之一,其中 CO 加氢甲烷化是核心技术^[1-2]。甲烷化反应是强放热反应^[3],由于传热性差,固定床反应器易导致催化剂过热烧结或积炭。采用浆态床反应器能及时移除反应热,并可以使用富 CO 反应气提高单程转化率^[4-5]。

甲烷化催化剂一般选用催化活性较好且价格低廉的 Ni 为活性组分,载体以 Al₂O₃、ZrO₂、La₂O₃ 或 CeO₂ 等金属氧化物为主^[6-9]。研究发现,工业甲烷化催化剂和传统浸渍法制备的 Ni 催化剂在浆态床反应器中催化活性较低^[10-11]。近年来,采用溶液燃烧法制备催化剂的研究日益增加^[12-15],该法制备的催化剂具有比表面积大、颗粒小且活性金属组分分散均匀等特点^[16]。Pfeil 等^[12]采用 Co(NO₃)₂ 为前驱体,甘氨酸为燃料,制备得到蜂窝状泡沫结构的纳米 Co₃O₄ 材料,比表面积达 92 m²·g⁻¹,催化 NaBH₄ 水解的效果比商业 Co₃O₄ 催化剂提高约 40%。Dinka 等^[13]采用 Fe(NO₃)₃ 作为活性组分前驱体,甘氨酸为燃料,并加入 Al₂O₃(或 ZrO₂)作为载体,通过溶液燃烧制备的 Fe₂O₃/Al₂O₃ (或 Fe₂O₃/ZrO₂) 催化剂活性组分分散均匀,在重质烃类自热重整反应中 12 h 内总碳转化率接近 100%。Sharma 等^[14]采用 RuCl₃ 和 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 为前驱体,草酸二酰肼为燃料,制备了 Ru-CeO₂ 催化剂用于 CO₂ 甲烷化反应,CO₂ 转化率比浸渍法制备的催化剂提高约 30%,CH₄ 选择性达 99%。Colussi 等^[15]采用 Pd(NO₃)₂ 和 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆(或 Al(NO₃)₃)为前驱体、草酸二酰肼为燃料,制备出 Pd-CeO₂(或 Pd-Al₂O₃)催化剂,其中 Pd-CeO₂ 催化剂因 Pd 和 Ce 相互作用较强、Pd 分散性好且晶粒小,在丙烷和二甲醚的催化燃烧反应中催化反应速率高于 Pd-Al₂O₃ 催化剂,且达到浸渍法制备的 Pd/CeO₂ 催化剂的 2 倍以上。然而,以不同金属硝酸盐为前驱体,并采用溶液燃烧法制备 Ni 催化剂进而研究其浆态床 CO 甲烷化催化性能的报道较少。

本工作采用硝酸铝、硝酸氧锆、硝酸镧和硝酸铈为载体前驱体,与硝酸镍和尿素共燃烧制备了

Ni-Al₂O₃、Ni-ZrO₂、Ni-La₂O₃ 和 Ni-CeO₂ 催化剂,并对其进行了低温 N₂ 吸附-脱附、XRD、SEM、TEM、H₂-TPR 和 H₂ 化学吸附等表征,探讨了硝酸盐前驱体对催化剂微观结构及催化浆态床 CO 甲烷化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验所用试剂:硝酸镍(上海国药,>98%),硝酸铝(天津光复,>99%),硝酸氧锆(天津光复,>99%),硝酸镧(天津光复,>99%),硝酸铈(天津光复,>99%),尿素(天津风船,>99%)。

根据溶液燃烧法投料计算方法^[17],按照总氧化价和总还原价化学计量比 1:1 配制硝酸镍、硝酸铝和尿素的水溶液,然后放入 300 °C 的马弗炉中,溶液逐步浓缩,然后自行燃烧,待燃烧自动熄灭后,冷却并收集固体产物,记为 Ni-Al₂O₃ 催化剂。以同样方法制备 Ni-ZrO₂、Ni-La₂O₃ 和 Ni-CeO₂ 催化剂。作为对比,先采用溶液燃烧制备 γ-Al₂O₃ (比表面积 295 m²·g⁻¹),然后浸渍一定量的硝酸镍,并经过 450 °C 焙烧后得到 Ni/Al₂O₃ 催化剂。以上所有样品金属 Ni 质量百分含量均为 25%。

1.2 催化剂活性评价

将 3 g 催化剂放置在固定床还原装置中采用 V_{H₂}/V_{N₂}=1/4 还原气,气体流速 125 mL·min⁻¹,在 550 °C 常压还原 4 h。将还原后的 2 g 催化剂和 120 mL 液体石蜡放入 250 mL 高压反应釜中,反应温度 280 °C,反应压力 1.0 MPa,原料气为 V_{H₂}/V_{CO}=3/1,气体体积空速为 3 000 mL·g⁻¹·h⁻¹,反应釜搅拌速率为 750 r·min⁻¹。反应釜排出的气体经过 5 °C 的冷水冷凝脱除反应生成水,然后将不凝性气体通过自动取样阀取样。在三阀四柱气相色谱(Agilent 7890A)在线分析组成,以 He 为载气,采用毛细管 HP-AL/S 柱(30 m×530 μm×15 μm)和氢火焰离子检测器(FID)分析 C₁₋₄ 烃类;以 He 为载气,填充柱 PORAPAK Q 为预分离柱,采用毛细管柱 HP-PLOT/Q (30 m×530 μm×40 μm)、HP-MOLESIEVE (30 m×530 μm×25 μm)和热导率检测器(TCD)分析 CO、CO₂、CH₄ 和 N₂

等气体。采用标准气体为参照物,外标法计算尾气中各组分的含量。

1.3 催化剂表征

N_2 吸附采用 3H-2000PS2 型静态容量法比表面及孔径分析仪进行,样品在 30 Pa, 130 °C 脱气 1 h。在液氮温度吸附 N_2 , 用 BET 公式计算比表面积。

X 射线衍射(XRD)采用 DX-2007 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$), 石墨单色器, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 85^\circ$ 。

扫描电镜 SEM 采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜, 最高加速电压 30 kV, 将样品粉末粘附于导电胶上制样。

透射电镜 TEM 采用 GG314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜, 加速电压 200 kV, 将样品分散在乙醇中超声 10 min 后, 将悬浮液滴在铜网上制样。

程序升温还原 H_2 -TPR 采用 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪进行分析。将约 20 mg 样品置于 U 型石英反应管中, 通入 Ar 气, 流速为 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 350 °C, 恒温吹扫 40 min, 降温至 100 °C, 切换 $V_{H_2}/V_{Ar}=1/9$ 混合气体, 流速 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 待基线稳定后, 以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 800 °C, H_2 的消耗用 TCD 检测。

H_2 化学吸附采用 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪。将约 500 mg 样品置于 U 型石英反应管中, 通入 $V_{H_2}/V_{Ar}=1/9$ 气氛, 流速 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 550 °C, 恒温

还原 4 h, 降温至 120 °C, Ar 气氛吹扫 1 h, 降温至 50 °C, 基线平稳后, 每 3 min 进行一次 $V_{H_2}/V_{Ar}=1/9$ 气氛的脉冲吸附, 进行 15 次脉冲, 脉冲吸附信号用 TCD 检测。根据 H_2 吸附量结果分别计算得到催化剂金属 Ni 分散度(D)和金属 Ni 表面积($S_{Ni}, \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), 其计算公式如下:

$$D=0.2QM_{Ni}/x \quad (1)$$

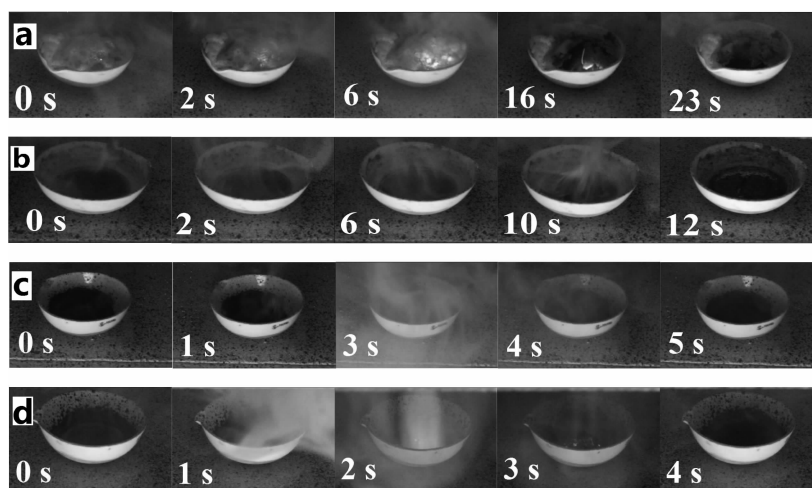
$$S_{Ni}=2N_0S_AQ\times 10^{-21} \quad (2)$$

式(1~2)中物理量表示如下: Q , H_2 吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; M_{Ni} , Ni 相对原子质量, 58.71; x , 催化剂 Ni 含量, %; N_0 , 阿伏伽德罗常数, 6.02×10^{23} ; S_A , Ni 原子横截面积, $0.064\ 9\ \text{nm}^2$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂共燃烧过程分析

对硝酸铝、硝酸氧锆、硝酸镧和硝酸铈四种金属硝酸盐与硝酸镍和尿素共燃烧制备催化剂的过程进行观察, 如图 1 所示。由图 1(a)可以看出, 以硝酸铝为前驱体的样品出现了明显的起泡现象, 随后出现烟雾及明亮的火焰, 火焰在粘稠液体之间蔓延燃烧, 燃烧过程平缓连续, 时间长达 23 s, 产物呈疏松的棉花状。图 1(b)和图 1(c)分别为以硝酸氧锆和硝酸镧为前驱体制备催化剂过程, 其样品燃烧不充分, 属无焰阴燃^[18], 其中以硝酸氧锆为前驱体的样品燃烧过程释放大量烟雾, 持续时间 12 s, 产物为多孔块状固体, 极易破碎; 以硝酸镧为前驱体的样品燃烧过程短暂并伴有烟雾释放, 用时仅 5 s, 产物为



(a) $Al(NO_3)_3$; (b) $ZrO(NO_3)_2$; (c) $La(NO_3)_3$; (d) $Ce(NO_3)_3$

图 1 不同前驱体制备催化剂过程的照片

Fig.1 Images of catalysts prepared with different precursors

致密颗粒,放在空气中极易潮解。图 1(d)以硝酸铈为前驱体制备样品时,燃烧过程迅速且剧烈,用时仅 4 s,产物为致密颗粒。

2.2 催化剂的 N_2 吸附表征

不同催化剂还原前和还原后的 N_2 吸附表征结果见表 1。可以看出,不同载体前驱体制备的催化剂比表面积差异很大,其中 $Ni-Al_2O_3$ 催化剂的比表面积最大,达到 $468\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,这是由于采用硝酸铝为前驱体制备催化剂时,样品燃烧持续时间长,且燃烧过程中形成的大量孔道有利于增大产物的比表面积; $Ni-ZrO_2$ 催化剂比表面积为 $150\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; $Ni-La_2O_3$ 催化剂燃烧过程持续时间短,比表面积为 $54\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; $Ni-CeO_2$ 催化剂燃烧过程短暂而剧烈,容易引起产物的高温烧结,燃烧后制备的催化剂比表面积仅为 $22\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。从表中还可以看出,所有催化剂经 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 还原后,比表面积和孔容均出现不同程度下降,其中 $Ni-ZrO_2$ 催化剂比表面积下降 48%, $Ni-La_2O_3$ 比表面积下降 39%。表中 $Ni-La_2O_3$ 催化剂的孔径由还原前的 16.0 nm 降为 13.2 nm ,其他催化剂的孔径则介于 $2.2\sim 3.6\text{ nm}$ 之间,还原前后变化不大。

2.3 催化剂的 XRD 表征

不同前驱体制备的催化剂还原前及还原后的 XRD 图见图 2。从图 2(a)中可以看出, $Ni-Al_2O_3$ 催化剂出现了 $\gamma-Al_2O_3$ (PDF No.10-0425) 的特征衍射峰,未检测到明显的 NiO (PDF No.65-5745) 特征衍射峰,表明 Ni 物种分散均匀。 $Ni-ZrO_2$ 催化剂出现 NiO 的衍射峰。 $Ni-La_2O_3$ 催化剂出现了 $LaONO_3$ (PDF No.31-0665) 的特征衍射峰,表明在溶液燃烧过程中硝酸镧热分解为 $LaONO_3$, 这是 $Ni-La_2O_3$ 催化剂在空气中很容易潮解的原因^[9],图中没有观察到 Ni 物种的衍射峰。 $Ni-CeO_2$ 催化剂存在明显的 CeO_2 (PDF No.34-0394) 和 NiO 特征衍射峰,表明硝酸铈和硝酸铝在溶液燃烧过程中热分解为 CeO_2 和 NiO 晶体。

从图 2(b)中可以看出,还原后的 $Ni-Al_2O_3$ 催化剂出现了微弱的金属 Ni (PDF No.65-2865) 特征衍射峰; $Ni-ZrO_2$ 催化剂还原后出现了金属 Ni 和 Zr_2O_3 (PDF No.65-0461) 的特征衍射峰; $Ni-La_2O_3$ 催化剂中仍然存在 $LaONO_3$ 衍射峰,未发现金属 Ni 的特征衍射峰;还原后的 $Ni-CeO_2$ 催化剂仍然出现了 CeO_2 的衍射峰,并检测到强度较弱的金属 Ni 衍射峰。

表 1 不同催化剂还原前及还原后的结构性质

Table 1 Textural property of different catalysts before and after reduction

Catalyst	Before reduction			After reduction		
	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm	BET area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore diameter / nm
$Ni-Al_2O_3$	468	0.284	2.4	427	0.267	2.2
$Ni-ZrO_2$	150	0.084	2.2	78	0.065	2.3
$Ni-La_2O_3$	54	0.075	16.0	33	0.052	13.2
$Ni-CeO_2$	22	0.049	3.6	20	0.040	3.3

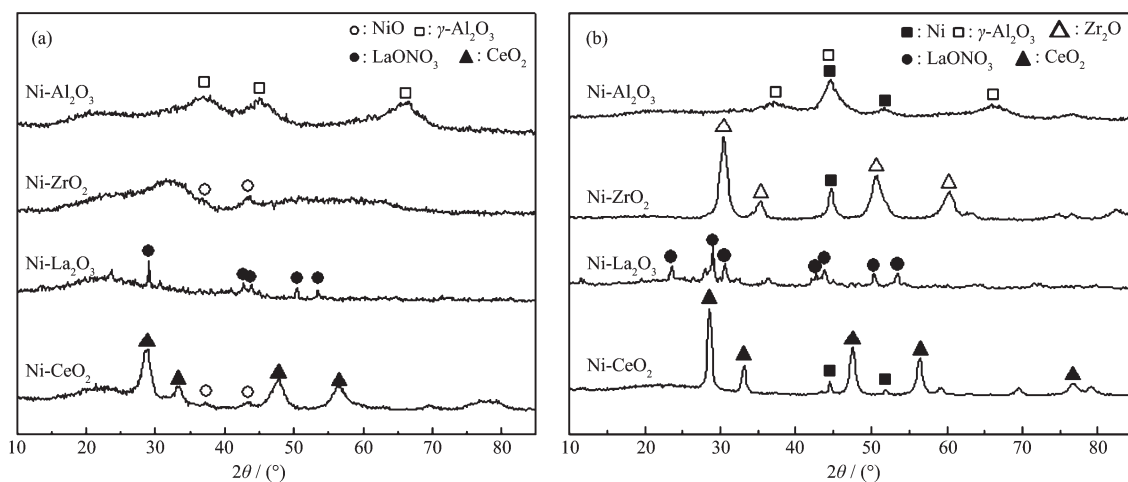


图 2 不同催化剂还原前(a)和还原后(b)的 XRD 图

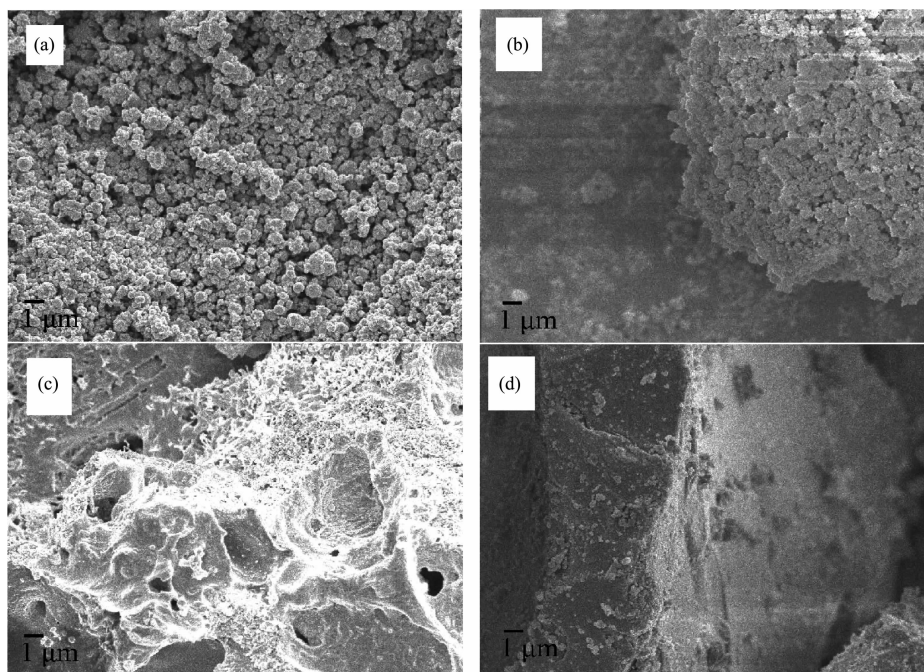
Fig.2 XRD patterns of different catalysts before (a) and after (b) reduction

2.4 催化剂的形貌表征

催化剂还原前的 SEM 表征图片示于图 3。从图中可以看出, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂为不规则的球状颗粒, 不同尺寸的颗粒堆积聚集后形成较大疏松状的颗粒; Ni-ZrO_2 催化剂形貌与 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相差不大, 但 Ni-ZrO_2 催化剂表面的小颗粒堆积形成较大

的团聚体; $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$ 催化剂燃烧过程中形成 LaONO_3 , 因而样品容易潮解, 样品表面出现不规则形状的空隙; Ni-CeO_2 催化剂样品表面致密, 为较大的块状。

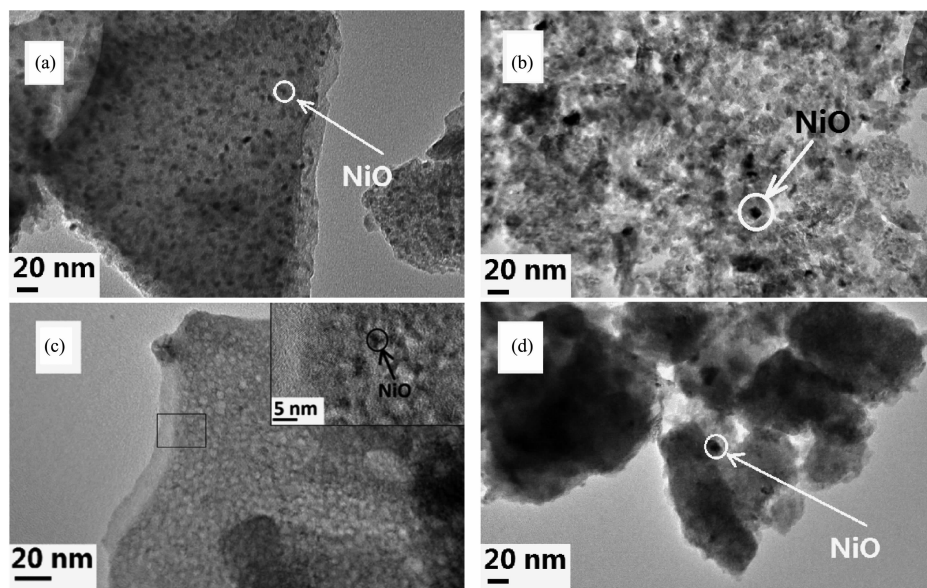
催化剂还原前的 TEM 表征图片示于图 4。从图中可以看出, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 NiO 晶粒尺寸约 3~



(a) $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$; (b) Ni-ZrO_2 ; (c) $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$; (d) Ni-CeO_2

图 3 催化剂的 SEM 图

Fig.3 SEM images of catalysts



(a) $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$; (b) Ni-ZrO_2 ; (c) $\text{Ni-La}_2\text{O}_3$; (d) Ni-CeO_2

图 4 催化剂的 TEM 图

Fig.4 TEM images of catalysts

5 nm, 晶粒小且分散均匀; Ni-ZrO₂ 催化剂中 NiO 晶粒较大, 约 10 nm 左右; Ni-La₂O₃ 催化剂质地均匀, 局部放大后可以观察到粒径约 2~3 nm 的 NiO 粒子; Ni-CeO₂ 催化剂也具有 10 nm 左右的较大的 NiO 粒子, 这是由于燃烧过程短暂而剧烈, 催化剂的晶粒烧结长大而成。

2.5 催化剂的 H₂-TPR 表征

不同催化剂的 H₂-TPR 表征结果见图 5。由图可以看出, Ni-Al₂O₃ 催化剂在 280 °C 和 480 °C 左右出现了较强的低温和高温还原峰, 分别对应于自由态 NiO 和分散态 NiO 的还原, 其中自由态 NiO 与载体无相互作用或相互作用较弱^[20-22], 还原后形成的 Ni 粒子较大^[23], 而分散态 NiO 与载体的相互作用较强, 还原后颗粒较小, 是催化反应中的主要活性物种^[23], 从图中可以看出, Ni-Al₂O₃ 催化剂的高温峰峰面积较大, 表明 Ni 物种大多均匀分散在 Al₂O₃ 载体上。Ni-ZrO₂ 催化剂在 270 °C 和 430 °C 也出现了自由态和分散态 NiO 的还原峰, 相比于 Ni-Al₂O₃ 催化剂, Ni-ZrO₂ 催化剂的 2 个还原峰均向低温方向偏移, 归因于 Ni 物种与载体的相互作用较弱。Ni-La₂O₃ 催化剂在 260 °C 也出现了低温还原峰, 高温峰出现在 500 °C 左右。Ni-CeO₂ 催化剂仅在 270 °C 出现 1 个低温还原峰, 这是由于 Ni-CeO₂ 催化剂比表面积小, Ni 物种主要以自由态 NiO 形式存在, 因而与载体相互作用弱, 催化剂还原温度低。

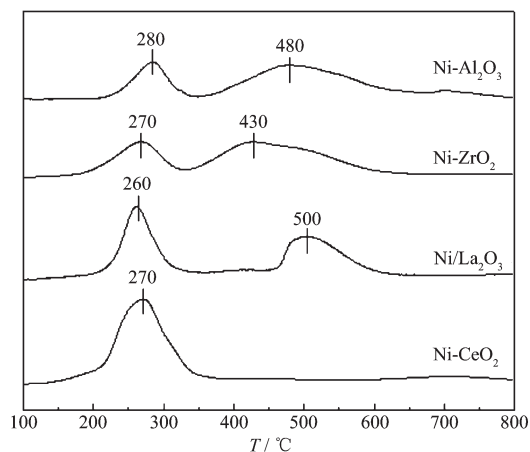


图 5 不同催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.5 H₂-TPR profiles of different catalysts

2.6 催化剂的 H₂ 化学吸附表征

不同催化剂还原后的 H₂ 化学吸附结果列于表 2。由表可见, Ni-Al₂O₃ 催化剂的金属表面积和金属分散度最大, 分别为 10 m²·g⁻¹ 和 8%, 这是由于 Ni-

Al₂O₃ 催化剂比表面积大, 有利于活性组分 Ni 的分散, 从而有利于提供更多的催化活性位并进而提高催化剂甲烷化活性。Ni-ZrO₂ 和 Ni-La₂O₃ 催化剂的金属表面积和金属分散度居中。Ni-CeO₂ 催化剂的金属表面积和金属分散度最小, 分别为 5 m²·g⁻¹ 和 4%, 这是由于 Ni-CeO₂ 催化剂比表面积小, 金属 Ni 分散性差。金属表面积和金属分散度按递减顺序依次为 Ni-Al₂O₃>Ni-ZrO₂>Ni-La₂O₃>Ni-CeO₂。

表 2 不同催化剂还原后的 H₂ 化学吸附数据

Table 2 Data of H₂-chemisorption of different catalysts

Catalyst	Metal surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Metal dispersion / %
Ni-Al ₂ O ₃	10	8
Ni-ZrO ₂	9	7
Ni-La ₂ O ₃	7	6
Ni-CeO ₂	5	4

2.7 催化剂的浆态床甲烷化催化性能

不同催化剂的浆态床 CO 甲烷化催化性能见表 3, 表 3 同时列出了浸渍法制备的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化结果。表中所有催化剂在 20 h 内的评价过程中未出现明显失活, 所有数据均取自催化剂活性数据的平均值。从表中可以看出, Ni-Al₂O₃ 催化剂的 CO 甲烷化催化性能最佳, CO 转化率和 CH₄ 选择性分别达到 94% 和 95%, CH₄ 产率达到 90%。作为对比, 浸渍法制备的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 CO 转化率和 CH₄ 选择性分别为 86% 和 92%, CH₄ 产率仅为 79%, 明显低于 Ni-Al₂O₃ 催化剂的 CH₄ 产率。这是由于 Ni-Al₂O₃ 催化剂比表面积大, 金属 Ni 在载体上分散性好, 催化活性位多, 因而有利于甲烷化反应的进行。Ni-ZrO₂ 催化剂甲烷化性能次之, 其 CO 转化率和 CH₄ 产率分别为 86% 和 76%。Ni-CeO₂ 催化剂甲烷化性能最差, 其 CO 转化率和 CH₄ 产率仅为 41% 和 37%。从表中还可以看出, Ni-Al₂O₃ 催化剂的副产物 C₂-C₄ 和 CO₂ 选择性仅为 1% 和 4%, 明显低于其他催化剂, 这是由于 Zr、La 和 Ce 能够促进水汽变换反应, 从而在反应中形成较多的 CO₂^[24-26]。表中不同催化剂的甲烷化催化性能按递减顺序依次为 Ni-Al₂O₃>Ni-ZrO₂>Ni-La₂O₃>Ni-CeO₂。

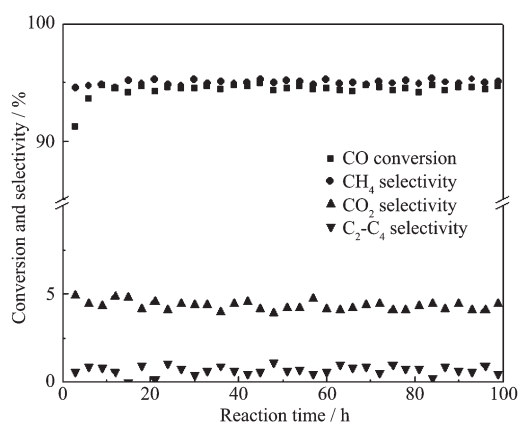
Ni-Al₂O₃ 催化剂 100 h 的浆态床甲烷化性能评价结果如图 6 所示。从图中可以看出, Ni-Al₂O₃ 催化剂在 100 h 的反应时间 CO 转化率和 CH₄、CO₂、C₂-C₄ 烃类选择性没有显著变化, 催化剂稳定性较好。从 TEM 和 H₂-TPR 表征结果可以看出, 催化剂 Ni

表 3 不同 Ni 基催化剂的浆态床 CO 甲烷化催化性能

Table 3 Catalytic performance of different Nickel-based catalysts for slurry CO methanation

Catalyst	Conversion / %		Selectivity / %			Yield / %	
	CO	CH ₄	C ₂ -C ₄	CO ₂		CH ₄	
Ni-Al ₂ O ₃	94	95	1	4		89	
Ni-ZrO ₂	89	86	4	10		76	
Ni-La ₂ O ₃	71	85	7	9		61	
Ni-CeO ₂	41	89	2	10		37	
Ni/Al ₂ O ₃	86	92	3	5		79	

物种分散较好且与载体相互作用较强,导致其催化稳定性较好。



Reaction conditions: 280 °C, 1.0 MPa, $V_{H_2}/V_{CO}=3$, 3 000 mL·g⁻¹·h⁻¹

图 6 Ni-Al₂O₃ 催化剂在浆态床甲烷化反应中的稳定性Fig.6 Stability of Ni-Al₂O₃ catalyst for slurry CO methanation

3 结 论

以硝酸铝为前驱体制备 Ni-Al₂O₃ 催化剂时燃烧持续时间长,样品比表面积和金属 Ni 表面积大、Ni 粒径小且分散均匀;以硝酸氧锆和硝酸镧为前驱体制备样品时未出现明显火焰,燃烧持续时间短,催化剂比表面积和催化活性居中;以硝酸铈为前驱体制备样品时燃烧过程迅速而剧烈,样品比表面积和金属 Ni 表面积小、Ni 粒径大且分散性差。各催化剂的浆态床 CO 甲烷化催化性能顺序为 Ni-Al₂O₃>Ni-ZrO₂>Ni-La₂O₃>Ni-CeO₂,Ni-Al₂O₃ 催化剂的甲烷化性能最佳,CO 转化率和 CH₄ 选择性分别达到 94%和 95%,优于浸渍法制备的 Ni/Al₂O₃ 催化剂,并且在 100 h 的甲烷化反应中未出现明显失活。

参考文献:

[1] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. *Fuel*, **2010**,**89**

(8):1763-1783

- [2] Zhang J, Bai Y, Zhang Q, et al. *Fuel*, **2014**,**132**:211-218
- [3] Gao J, Wang Y, Ping Y, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**(6):2358-2368
- [4] CUI Xiao-Xi(崔晓曦), FAN Hui(范辉), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(3):495-502
- [5] CUI Xiao-Xi(崔晓曦), MENG Fan-Hui(孟凡会), HE Zhong(何忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **30**(2):277-283
- [6] Zhao A, Ying W, Zhang H, et al. *Catal. Comun.*, **2012**,**17**: 34-38
- [7] Tada S, Shimizu T, Kameyama H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**,**37**(7):5527-5531
- [8] Cai M, Wen J, Chu W, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2011**,**20** (3):318-324
- [9] SONG Huan-Ling(宋焕玲), YANG Jian(杨建), ZHAO Jun(赵军), et al. *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2010**,**31**(1):21-23
- [10] Meng F H, Zhong P Z, Li Z, et al. *J. Chem*, **2014**,**2014**:1-7
- [11] MENG Fan-Hui(孟凡会), LIU Jun(刘军), LI Zhong(李忠), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2014**,**42**(2): 231-237
- [12] Pfeil T L, Pourpoint T L, Groven L J. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2014**,**39**(5):2149-2159
- [13] Dinka P, Mukasyan A S. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(46): 21627-21633
- [14] Sharma S, Hu Z, Zhang P, et al. *J. Catal.*, **2011**,**278**(2):297-309
- [15] Colussi S, Gayen A, Llorca J, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51**(22):7510-7517
- [16] González-Cortés S L, Imbert F E. *Appl. Catal. A*, **2013**,**452**: 117-131
- [17] Jung C H, Jalota S, Bhaduri S B. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**(19/20):2426-2432
- [18] LU Chang(路长), ZHOU Jian-Jun(周建军), LIN Qi-Zhao(林其钊), et al. *J. Combust. Sci. Technol.*(燃烧科学与技术), **2005**,**11**(1):41-46

- [19]WU Shu-Rong(吴淑荣), XIONG Wei-Miao(熊为淼), HE Ming-An(何明安), et al. *J. Northwest Univ.*(西北大学学报), **1981**,**22**(3):32-38
- [20]Zou X, Wang X, Li L, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2010**, **35**(22):12191-12200
- [21]Yang J, Wang X, Li L, et al. *Appl. Catal. B*, **2010**,**96**(1-2): 232-237
- [22]Koo K Y, Roh H-S, Seo Y T, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2008**,**33**(8):2036-2043
- [23]Zhang J, Xu H, Jin X, et al. *Appl. Catal. A*, **2005**,**290**(1-2): 87-96
- [24]Nagai M, Zahidul A M, Kunisaki Y, et al. *Appl. Catal. A*, **2010**,**383**(1-2):58-65
- [25]Kam R, Selomulya C, Amal R, et al. *J. Catal.*, **2010**,**273**(1): 73-81
- [26]LIU Na(刘娜), DU Xia-Ru(杜霞茹), YUAN Zhong-Shan(袁中山), et al. *J. Chinese Soc. Rare Earths*(中国稀土学报), **2005**,**23**(1):26-30