

Ni/Al₂O₃/C 的合成及催化 CO 甲烷化反应性能研究

张 敏¹ 王 晓¹ 孙红梅¹ 拜科·诺夫² 杨 超¹ 宿新泰^{1*}

(1.新疆大学化学化工学院,石油天然气教育部重点实验室,乌鲁木齐 830046;

2.卡拉干达国立大学,哈萨克斯坦 卡拉干达 470061)

摘 要 采用两步溶剂热法成功制备出 Ni/Al₂O₃/C 催化剂,并将其应用于催化 CO 甲烷化反应。与其他方法制备的催化剂相比,采用溶剂热法制备的催化剂六方片更薄,尺寸较为规整,镍的加入量对产物的组成和形貌有较大影响。在连续流动固定床装置上考察了镍加入量不同的催化剂对 CO 甲烷化反应的影响,并通过 CO 的转化率和甲烷的收率来评价其性能。

关键词 两步溶剂热法, Ni/Al₂O₃/C 催化剂, 一氧化碳, 甲烷化

Synthesis of Ni/Al₂O₃/C and its catalytic performance for methanation of carbon monoxide

Zhang Min¹ Wang Xiao¹ Sun Hongmei¹ M.I.Baikenov² Yang Chao¹ Su Xintai¹

(1.Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046;

2.Ye.A.Buketov Karaganda State University, Kazakhstan Karaganda 470061)

Abstract Ultrathin Ni/Al₂O₃/C catalyst were successfully prepared through a simple two-step strategy, and its catalytic performance for methanation of carbon monoxide were discussed. Compared with other methods, the product synthesized with solvothermal method was ultra-thin and relatively uniform. The phase composition and morphology of as-obtained products were influenced by various amount of nickelous nitrate. Finally, different contents of nickel catalyst for methanation of carbon monoxide were investigated in a continuous flow fixed bed device, and its catalytic performance was evaluated through CO conversion rate and yield of methanation.

Key words two-step solvothermal method, nickel/alumina/carbon catalyst, carbon monoxide, methanation

近年来,我国经济进入快速发展时期,但是石油资源匮乏,天然气供给不足,煤炭分布西多东少、北多南少,资源储备区与居民消费区并不协调^[1],而且大部分煤炭都是直接燃烧,导致资源浪费,严重地破坏了环境^[2]。因此,相关学者开展了利用混合气(H₂和CO)技术制备甲烷气体的研究^[3],以便更加清洁、高效、安全地利用煤炭资源。CO重整反应是一种重要的制备合成气的反应,要让该反应能够顺利进行,并且兼顾到CO转化率、甲烷产率,就必须考虑催化剂的作用。

然而,这类催化剂通常使用多孔材料负载金属,

由载体(Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂)^[4-6]、活性组分(Ni、Fe、Ru、Rh、Pd等金属)^[7-9]和相关助剂组成。考虑到催化剂必须具备热稳定性好、活性高、抗积碳性能好和经济适用性等特点,目前主要使用γ-Al₂O₃负载型催化剂,活性组分主要为过渡金属镍^[10-11]。

在以往的研究中,常采用共沉淀法、浸渍法和研混法等^[12-13]制备催化剂,用这些方法制备的催化剂活性组分分散性不好、活性位点少、稳定性差、重复性不好,导致催化剂活性较低^[14]。因此有必要开发性能稳定、催化活性高的催化剂制备方法。

本研究以硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O]作为铝源、

基金项目:国家自然科学基金(NSFC21566037)

作者简介:张敏(1991-),男,硕士研究生,研究方向为两相溶剂热法合成纳米材料及其性能研究。

联系人:宿新泰(1973-),男,教授,研究方向为纳米材料的调控合成与性能研究。

硝酸镍 $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 作为镍源,采用两步溶剂热法成功地制备出 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂,通过调整镍的用量来探究其催化性能,在连续流动固定床装置上考察了催化剂对 CO 甲烷化反应的影响。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市红岩试剂厂; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,天津市红岩试剂厂;油酸钠($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$),分析纯,Aladdin 化学试剂公司;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市百世化工有限公司;正己烷,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;乙醇,分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;实验用水为自制蒸馏水。

磁力搅拌高压反应釜(CJF-1L/0.5L 型),大连通达反应釜厂;数显直流恒速搅拌器(JJ-6 型),金坛市医疗仪器厂;台式离心机(TCL16C 型),上海安亭科学仪器厂;真空干燥箱(DZF-6020 型),上海博讯仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A 型),上海一恒科学仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD,DX-1000 型),丹东方圆仪器有限公司;透射电子显微镜(TEM,Hitachi H-600 型),日本日立建机株式会社;冷场发射扫描电子显微镜(FESEM,SU8010 型),日本日立建机株式会社;X 射线能谱仪(EDS,Thermo Ns7 型),美国 Thermo FisherScientific。

1.2 催化剂制备

采用两步溶剂热法制备 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂,具体步骤如下:首先,将 20mmol 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (7.503g)和 6mmol 的 $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$ (1.217g)加入到水/乙醇/正己烷的混合溶液中(10mL 水,20mL 乙醇,30mL 正己烷),在 70℃ 回流搅拌 2h 后,将 6mmol 的 NaOH (0.24g)加入混合溶液中,再回流搅拌 1h。随后,将得到的油酸铝混合溶液快速转移到反应釜,放在烘箱中 200℃ 反应 12h。冷却至室温后,将溶液转移置于三颈烧瓶中,分别加入 2,3,4mmol 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,在 70℃ 回流搅拌 1h,然后将所得到的混合溶液再次转移到反应釜,放在烘箱中 180℃ 反应 24h。反应结束后,用大量的乙醇和正己烷离心洗涤产物,在 60℃ 干燥处理。最后在氩气氛围下焙烧,所制样品分别标记为 S1、S2、S3。

1.3 CO 甲烷化催化性能评价

称取 0.5g 的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂(粒径 58.8~88.2 μm),装入甲烷化反应器石英反应管内,常压

评价其性能。首先,甲烷化评价需要活化处理,将氧化镍(NiO)还原为镍单质。反应前将催化剂在氢气气氛下预处理,以 10℃/min 的升温速率升到 700℃,然后保温 2h。待温度降至反应所需的温度 550℃后,将进气组分切换为 $n(\text{H}_2):n(\text{CO})=3$ 的混合气进行反应。每隔 30~50min 取一次样,通过气相色谱展示各组分的含量,由甲烷关联归一法得到产物组成分布。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂的表征

对两步溶剂热法合成的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂进行了 XRD、EDS、TEM 和 SEM 表征,产物的物相和形貌特征见图 1—图 4。从图 1 可以看出, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂中镍是以 Ni 和 NiO 的形式共同存在。图 2 的 EDS 谱图结果表明,随着 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加,Ni 元素的峰强度明显增强。从图 3 和图 4 可以看出:当 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量为 2mmol 时,产物均为边长 100nm 左右的超薄纳米片,产物为边界清晰的六方片;逐渐增加 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 用量时,薄片的棱角不再分明,同时存在四边形和圆形形状。样品 SEM 图与 TEM 图对应得比较好,催化剂由薄片堆积而成,并且分散性较好。

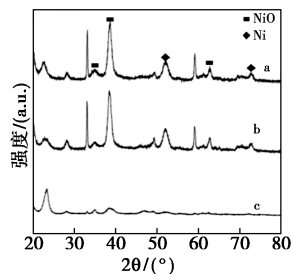


图 1 不同 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量所制 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂的 XRD 谱图
[(a) 2mmol; (b) 3mmol; (c) 4mmol]

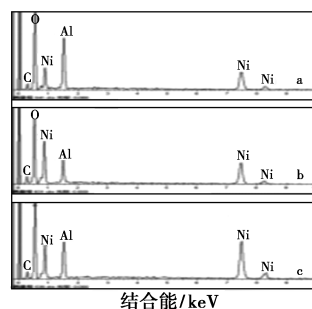


图 2 不同 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量所制 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂的 EDS 能谱图
[(a) 2mmol; (b) 3mmol; (c) 4mmol]

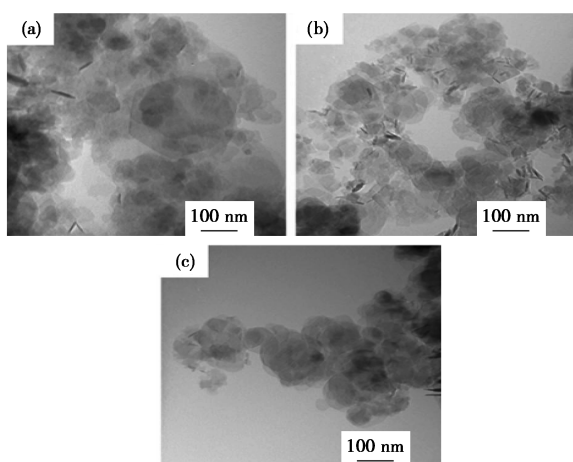


图 3 不同 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量所制 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂的 TEM 图
[(a) 2mmol; (b) 3mmol; (c) 4mmol]

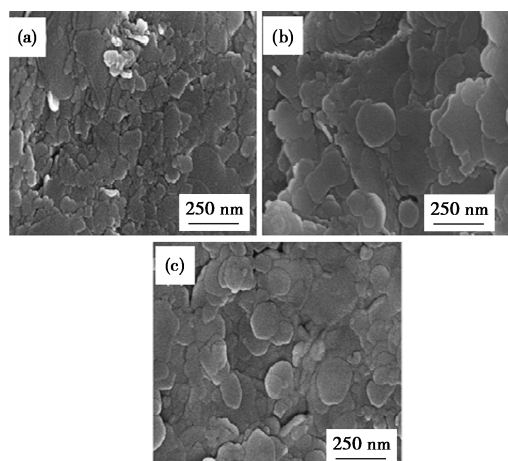


图 4 不同 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量所制 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂的 SEM 图
[(a) 2mmol; (b) 3mmol; (c) 4mmol]

2.2 CO 甲烷化的催化性能

在固定床反应空速为 72000h^{-1} 、反应温度为 550°C 的条件下,考察了镍加入量对催化剂催化性能的影响(见图 5)。由图 5(b)可知,镍加入量为 2mmol 时,反应开始时甲烷收率为 10% 左右,当反应进行 50~100min 时,甲烷收率逐渐递增,100min 后逐渐趋于平稳,甲烷最终收率约为 45%。从图 5(c)可以看出:增加镍的用量,CO 转化率并未提高,镍加入量分别为 3mmol(样品 S2)和 4mmol(样品 S3)时,CO 转化率都较低,而甲烷收率也呈现了类似的规律,当镍加入量为 2mmol(样品 S1)时,甲烷收率达到最高。这说明镍加入量并非越多越好,当 NiO 颗粒在载体上每一层中达到其最大单层负载量时,NiO 具有较高的分散性,粒子比较容易发生扩散,此举有利于甲烷化反应正向进行。镍加入

量增加后有可能超过了最大单层负载量,NiO 粒子不易扩散,载体表面上的高能空位被占据, Ni^{2+} 对低能位的作用较弱,扩散活化能低,容易烧结,从而导致 NiO 活性位点减少,副反应随之增加,产物甲烷选择性下降。综合分析可知,镍加入量为 2mmol 时,催化剂的甲烷化活性最好。

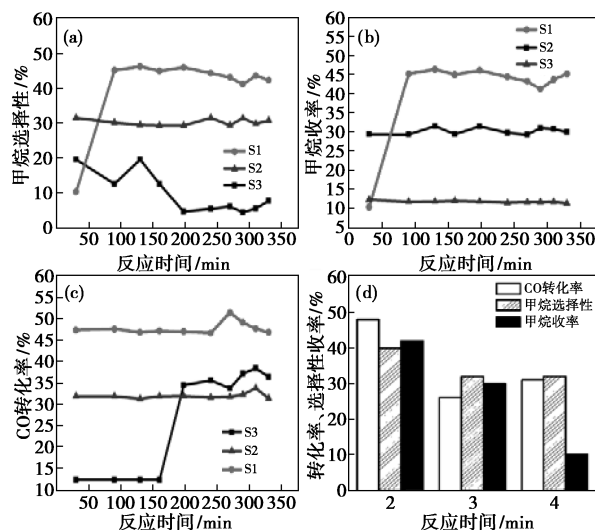


图 5 镍含量对所制备的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂甲烷化性能影响
[(a) 甲烷选择性; (b) 甲烷收率; (c) CO 转化率;
(d) CO 转化率、甲烷选择性、甲烷收率]

3 结论

(1) 采用两步溶剂热法制备了 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂。XRD、EDS、TEM 和 SEM 表征结果表明该催化剂为超薄六方片,尺寸较为规整,镍的加入量对催化剂形貌影响较大。

(2) 在连续流动固定床反应空速为 72000h^{-1} 、反应温度为 550°C 的条件下,当镍加入量为 2mmol 时,催化剂的甲烷化活性最好。

(3) 从 CO 转化率和甲烷收率的考察结果来看, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 催化剂具有一定的催化甲烷化效果。

[致谢:本工作感谢国家自然科学基金(21566037)的支持。]

参考文献

- [1] Karelavic A, Ruiz P. Improving the hydrogenation function of $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst by $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ addition in CO_2 methanation at low temperature[J]. ACS Catalysis, 2013(3): 2799-2812.
- [2] 胡大成, 高加俭, 贾春苗, 等. 甲烷化催化剂及反应机理的研究进展[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 880-893.

(下转第 197 页)