

La 对 CH₄-CO₂ 重整反应催化剂性能的影响

王树平¹, 杨瑞芹^{2a,b}, 崔天放¹, 邢 闯¹, 石 磊¹

(1. 沈阳化工大学 应用化学学院, 沈阳 110142; 2. 浙江科技学院 a. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室; b. 生物与化学工程学院, 杭州 310023)

摘 要: 采用等体积浸渍法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni/La₂O₃- γ -Al₂O₃ 系列催化剂, 通过固定床反应、热重分析方法, 考察了催化剂的性能。结果表明: Ni 质量分数为 10% 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有较高的活性; 稀土元素 La 的加入, 提高了催化剂的抗积炭性能; 在相同的反应条件下, 10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃ 催化剂的积炭量比 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂积炭量降低了 40%, 稳定性大大提高。以 Ni/La₂O₃- γ -Al₂O₃ 催化剂中 Ni 质量分数 10%, 并且 La 质量分数 3% 为最佳, 实验条件下制得的合成气 CO/H₂ 接近 1/1。

关键词: 稀土元素 La; 负载型镍催化剂; CH₄-CO₂; 重整

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2010)03-0170-04

Influences of La on catalytic properties of in CO₂ reforming of CH₄

WANG Shu-ping¹, YANG Rui-qin^{2a,b}, CUI Tian-fang¹, XING Chuang¹, SHI Lei¹

(1. College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2a. Zhejiang Provincial Key Lab for Chem & Bio Processing Technology of Farm Product; b. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: The Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/La₂O₃- γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by equal volume impregnation method, the properties of the catalysts were studied by the fixed bed reaction and the thermogravimetric analysis. The results indicated that the activity of the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst with Ni 10% is higher, and the performance of resistance to carbon deposition of the catalyst is enhanced by adding rare-earth element La in Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. The amounts of the carbon disposition on the 10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃ catalyst are reduced 40% relative to that on 10% Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst under the same reaction conditions, and the stability of the 10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃ catalyst is greatly improved. It is suitable for the Ni/La₂O₃- γ -Al₂O₃ catalyst with 10% Ni and 3% La, and the syngas with CO/H₂ of 1/1 was prepared by using this catalyst in this study.

Key words: rare-earth element La; loading Ni catalysts; CH₄-CO₂; reforming

收稿日期: 2009-12-02

基金项目: 辽宁省教育厅 A 类计划项目(20060665); 浙江科技学院人才引进科研启动基金项目(F501103902)

作者简介: 王树平(1983—), 女, 黑龙江绥化人, 硕士研究生, 研究方向为碳一化合物开发与应用。

通讯作者: 杨瑞芹, 教授, 博士, 主要从事有机合成中间体、碳一化合物开发与应用研究。

CH₄和CO₂是两大主要的温室气体,同时也都是有待开发利用的碳一资源,如何有效利用这两种物质,为世界范围内众多研究者所关注。CH₄-CO₂催化重整制取合成气的过程是CH₄、CO₂利用的一条有效途径,该过程产生的合成气中CO/H₂比值约为1,可直接作为羰基合成及费托合成的原料^[1],具有环境和经济的双重效益。

催化剂由于积炭导致活性降低是CH₄和CO₂重整至今尚未实现大规模工业化的根本原因。目前有大量文献报道:贵金属催化剂^[2]具有较高催化活性和不易积炭的特性,但由于贵金属稀缺及其价格昂贵,寻找具有与贵金属相当的活性和不易积炭特性的非贵金属催化剂是最有应用前景的催化剂。经过多年的研究,在新型催化剂的研制和甲烷活化机理等方面已取得重要的进展^[3-8]。对于非贵金属的研究,国内主要集中在负载镍催化剂的抗积炭性能提高上。Ni/Al₂O₃是CH₄和CO₂重整制取合成气反应的较为理想的催化剂,具有与贵金属相当的初始活性和选择性,是最有应用前景的催化剂^[9]。

La是稀土元素,以含La氧化物为助剂的金属催化剂在汽车尾气净化、水气变换反应、CO氧化、CH₄部分氧化制合成气、CO₂加氢制甲醇等反应中显示出良好的催化活性^[10]。然而,人们对La元素在CH₄与CO₂重整制取合成气反应中所起的作用研究较少。

本研究在已有的Ni/Al₂O₃催化剂研究的基础上,探讨稀土元素La对Ni/γ-Al₂O₃催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备催化剂。先将一定量的Ni(NO₃)₂·6H₂O和La(NO₃)₃·6H₂O溶解于蒸馏水中,将一定量经过预处理的20~40目的γ-Al₂O₃作为载体放入坩埚中,分多次将Ni(NO₃)₂·6H₂O和La(NO₃)₃·6H₂O的混合液滴入γ-Al₂O₃中,并不断搅拌,使硝酸镍和硝酸镧均匀浸渍在载体上。把浸渍后的催化剂前驱体放入真空干燥器内,真空干燥1 h,然后将其放进鼓风干燥箱内393 K恒温干燥12 h,最后将其放入马弗炉中773 K下焙烧2 h,取出备用。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂活性评价在常压固定床流动反应装置中进行,反应器为石英管,内径6 mm。将催化剂0.2 g装入石英管内,室温下用N₂吹扫30 min,773 K下用H₂还原1 h,之后切换成N₂,将温度升高到973 K,然后切换成反应气(CH₄/CO₂/Ar=44.0/47.2/8.8),973 K、常压下反应一定时间,反应过程中每隔一定时间取样,用2台气相色谱仪(TCD)对产物进行在线分析,计算CH₄、CO₂和碳的总转化率。

1.3 催化剂的热分析表征

使用STA 449C型综合热分析仪对反应后催化剂上的积炭行为进行了表征。

2 实验结果与讨论

2.1 不同Ni质量分数对催化剂性能的影响

用CH₄/CO₂/Ar为反应气,不同Ni质量分数的Ni/γ-Al₂O₃催化剂,973 K常压下重整反应8 h,使用不同Ni/γ-Al₂O₃催化剂进行反应时,CH₄、CO₂和C_{total}转化率随Ni质量分数的变化情况见表1。

由表1可知,随Ni/γ-Al₂O₃催化剂中Ni质量分数的增加,CH₄的转化率增加,CO₂的转化率稍下降,碳的总转化率(C_{total})随Ni质量分数增加而增加,但当Ni质量分数达到10%时C_{total}达到最高;Ni质量分数再增加,C_{total}开始下降。图1表明,随催化剂中Ni质量分数增加,催化剂积炭增加,因此当催化剂中Ni质量分数超过10%时,催化剂上积炭明显增加。因此,使用Ni质量分数10%的Ni/γ-Al₂O₃催化剂较合适,使用10%的Ni/γ-Al₂O₃催化剂,实验条件下制得的合成气CO/H₂接近1/1。

表 1 Ni 质量分数对 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂活性的影响

Table 1 Influence of Ni loading on activity of Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts			
催化剂	转化率/%		
	CH_4	CO_2	C_{total}
5% Ni/ γ - Al_2O_3	59.20	82.28	71.04
7% Ni/ γ - Al_2O_3	59.82	81.95	71.19
10% Ni/ γ - Al_2O_3	61.26	81.63	71.57
15% Ni/ γ - Al_2O_3	64.72	81.87	68.83

2.2 La 质量分数对 Ni/ La_2O_3 - γ - Al_2O_3 性能的影响

在 10% Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂中添加助剂 La_2O_3 , 制备了不同 La 质量分数的 10% Ni/ La_2O_3 - γ - Al_2O_3 系列催化剂。以 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ 为反应气, 在 973 K 常压下进行重整反应 8 h, 不同 La 质量分数对催化剂性能的影响如图 2、图 3 所示。

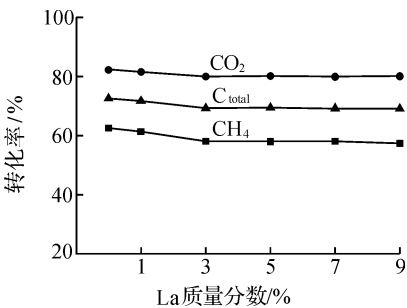


图 2 La 质量分数对 Ni/ La_2O_3 - γ - Al_2O_3 活性的影响

Fig.2 Influence of the Lanthanum loading on activity of Ni/ La_2O_3 - γ - Al_2O_3

由图 2 可知, La 的加入对 CH_4 、 CO_2 、 C_{total} 转化率影响不大, 但是图 3 表明, La 的加入使催化剂积炭明显减少, 并且随 La 质量分数增加, 催化剂上积炭量逐渐下降, 在相同的反应条件下, 10% Ni/3% La_2O_3 - γ - Al_2O_3 催化剂的积炭量比 10% Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂积炭量降低了 40%。当 La 的质量分数大于 3% 时, 催化剂的积炭减少趋势不大, 因此 La 的质量分数以 3% 为宜。

2.3 La 对镍基催化剂稳定性的影响

以 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ 为原料气, 分别用 10% Ni/ γ - Al_2O_3 和 10% Ni/3% La_2O_3 - γ - Al_2O_3 催化剂, 在 1 073 K 常压下进行重整反应 8 h, 不同催化剂对反应的影响结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 在初始反应阶段 10% Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂总碳(C_{total}) 转化率高于 10% Ni/3% La_2O_3 - γ - Al_2O_3 催化剂, 但是随着反应的进行, 10% Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂活性下降较快, 反应到 8 h 的 C_{total} 转化率比反应开始时下降了约 16.3%; 随着反应的进行, 10% Ni/3% La_2O_3 - γ - Al_2O_3 催化剂的 C_{total} 转化率基本维持在 87% 左右, 几乎没有下降趋势。分析其原因是因为 La_2O_3 颗粒分散于 γ - Al_2O_3 的表面, 并且 La_2O_3 与 Ni 相互作用, 提高了 Ni 晶粒的分散度, 活性比表面积增大, 催化剂的抗积炭性能提高。由此可见, 稀土氧化物 La_2O_3 的加入改善了镍基催化剂的稳定性, 延长了催化剂的使用寿命。

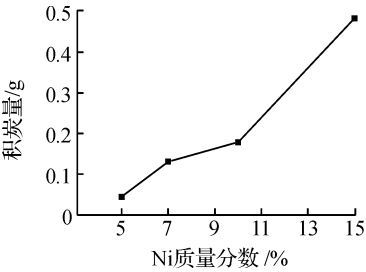


图 1 Ni 质量分数对 Ni/ γ - Al_2O_3 积炭的影响

Fig.1 Influence of Ni content on the carbon deposition on Ni/ γ - Al_2O_3

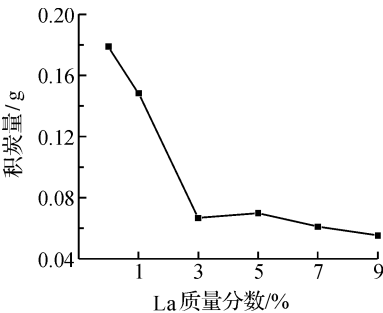


图 3 La 质量分数对 Ni/ La_2O_3 - γ - Al_2O_3 积炭的影响

Fig.3 Influence of the Lanthanum loading on carbon deposition on Ni/ La_2O_3 - γ - Al_2O_3 catalysts

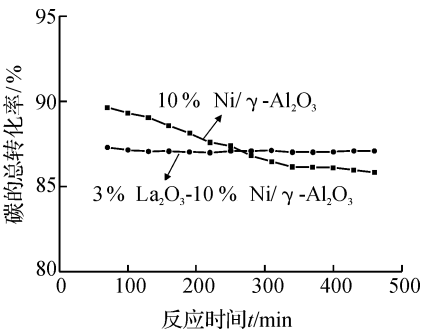


图 4 CH_4 - CO_2 重整反应中碳的总转化率随时间变化

Fig.4 Variations of total carbon conversions with reaction time for the continuous reaction of the carbon dioxide reforming reaction of methane

命,使用3% La₂O₃10% Ni/ γ -Al₂O₃催化剂,实验条件下制得的合成气CO/H₂接近1/1。

2.4 催化剂的热分析表征

为准确衡量催化剂积炭情况,应用TG-DTG技术对重整反应8 h后催化剂的积炭量进行考察。10% Ni/ γ -Al₂O₃催化剂TG-DTG曲线如图5所示,10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃催化剂TG-DTG曲线如图6所示。

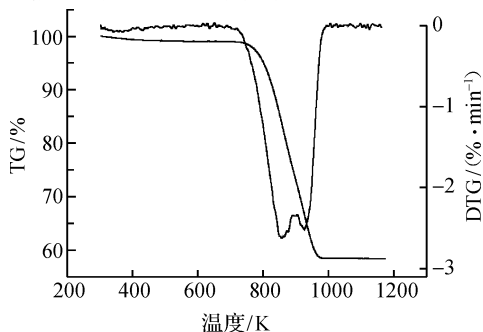


图5 10% Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的TG/DTG曲线

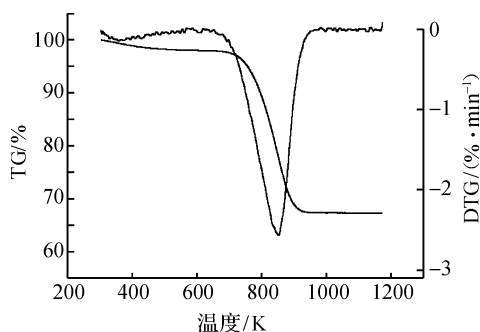


图6 10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃催化剂TG-DTG曲线

Fig.5 TG/DTG curve of 10% Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst

Fig.6 TG/DTG curve of 3% La₂O₃-10% Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst

由图5和图6的TG-DTG曲线可知,热重分析前后10% Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的剩余质量为58%,经计算得重整反应后催化剂的积炭量为0.145 6 g;10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃催化剂的剩余质量为67%,经计算得重整反应后催化剂的积炭量为0.087 0 g。另外,对比2条曲线的开始失重温度可知,10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃催化剂比10% Ni/ γ -Al₂O₃催化剂失重温度稍低,分析原因是助剂La₂O₃加入促进了积炭的分散,易于消炭,使积炭量大大减低了。

3 结 语

以CH₄/CO₂/Ar为原料,Ni/ γ -Al₂O₃为催化剂,973 K常压下进行重整反应制得合成气,Ni质量分数为10%的Ni/ γ -Al₂O₃催化剂较适宜,并且制得的合成气CO/H₂接近1/1。在10% Ni/ γ -Al₂O₃催化剂中添加稀土元素La,虽然催化剂活性没有提高,但是相同反应条件下,催化剂上的积炭量减少了,10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃催化剂的积炭量比10% Ni/ γ -Al₂O₃催化剂积炭量降低了40%,催化剂稳定性明显提高。使用10% Ni/3% La₂O₃- γ -Al₂O₃催化剂,实验条件下制得的合成气CO/H₂接近1/1。

参考文献:

- [1] BRADFORD M C J, VANNICE M A. CO₂ reforming of CH₄ over supported Pt catalysts[J]. J Catal,1998,173(1): 157-171.
- [2] 魏永刚,王华,何方,等.甲烷与二氧化碳催化重整制取合成气的研究进展[J].应用化工,2005,34(12):721-730.
- [3] LI X C, HU Q H, YANG Y F, et al. Effect of sol-gel method and lanthanum addition on catalytic performances of nickel-based catalysts for methane reforming with carbon dioxide[J]. Journal of Rare Earths,2008,26(6):864-868.
- [4] 李艳,叶青,魏俊梅,等.制备高效稳定CO₂重整甲烷Ni/ZrO₂催化剂的新方法[J].催化学报,2004,25(4):326-330.
- [5] JUAN-JUAN J, ROMÁN-MARTÍNEZ M C, ILLÁN-GÓMEZ M J, et al. Effect of potassium content in the activity of K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane[J]. Appl Catal A: General,2006,301(1):9-15.
- [6] GUO J J, LOU H, ZHAO H, et al. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels[J]. Appl Catal A: General,2004,273(1/2):75-82.
- [7] 刘炳泗,巩家志,区泽棠.La₂NiO₄/Al₂O₃催化剂上CH₄/CO₂的重整[J].催化学报,2004,25(1):16-18.
- [8] 陈吉祥,邱业君,张继炎,等.La₂O₃和CeO₂对CH₄-CO₂重整Ni/MgO催化剂结构和性能的影响[J].物理化学学报,2004,20(1):76-80.
- [9] POMPEO F, GAZZOLI D, NICHIO N N. Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2009,34(5):2260-2268.
- [10] O'CONNELL M, MORRIS M A. New ceria-based catalysts for pollution abatement[J]. Catal Today,2000,59(3/4):387-393.