

Ce 助剂对负载型 Ni/TiO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响

王煜炎¹, 吴刚强^{1,2*}, 郎中敏¹, 王亚雄¹, 徐绍平²

(1. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 大连理工大学化工与环境生命学部化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:通过浸渍法制备了一系列 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂。考察了助剂 Ce 对于 NiO/TiO₂ 催化剂甲烷化性能的影响, 并对 Ce 助剂的最佳添加量进行了研究。对所制得催化剂进行了活性评价、还原条件测试、寿命测试, 并利用 SEM 对其进行了表征。结果表明, 添加助剂 Ce 可以增加催化剂的使用寿命, 提高催化剂分散性, 减小催化剂晶粒大小, 增加反应活性区间, 提高 CH₄ 的选择性。通过对助剂 Ce 不同添加量的研究发现, 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂的活性较好, CO 转化率可达 88.8%, CH₄ 收率可达 99.3%。对 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂还原条件的研究表明, 在 500℃ TPR 还原条件下活性较高。

关键词: 催化剂; 甲烷化; 天然气; 氧化铈; 二氧化钛

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0107-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.024

Influences of Ce additive on CO methanation performance of supported Ni/TiO₂ catalyst

WANG Yu-yan¹, WU Gang-qiang^{1,2*}, LANG Zhong-min¹, WANG Ya-xiong¹, XU Shao-ping²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology,

Baotou 014010, China; 2. Faculty of Chemical, Environmental and Biological Science and Technology,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A series of 20 Ni/xCe-TiO₂ catalysts are prepared by the impregnation method. The effects of promoter Ce on the catalytic performance of 20 Ni/xCe-TiO₂ catalysts for CO methanation are studied. The optimal dosage of promoter Ce is detected. Evaluation of activity, detection of reduction conditions and service life test are carried out for the prepared catalysts, and SEM is used to characterize the catalysts. The results show that adding additives Ce can help the catalyst increase service life, improve dispersion, reduce grain size, increase the reaction activity zone and improve the CH₄ selectivity. The study on different dosage of promoter Ce shows that the activity of 20Ni/6Ce-TiO₂ catalyst is better, which can make CO conversion rate reach 88.8% and CH₄ yield reach 99.3%. The study on the reduction conditions of 20Ni/6Ce-TiO₂ shows that under the condition of TPR and 500℃, the catalyst has a better activity.

Key words: catalyst; methanation; natural gas; cerium oxide; titanium dioxide

天然气具有高热值和易完全燃烧的特点而被作为一种高效清洁能源^[1]。由于我国的天然气储备量较少, 所以煤或生物质合成天然气引起了广泛的兴趣。近年来 CO 甲烷化合成天然气的关键技术引起了人们广泛的关注^[2-4]。

目前, 人们已发现 Ru、Co、Fe、Ni 等可作为 CO 甲烷化催化剂的活性组分^[5-6], 但由于 Ru 基催化剂价格较高且在反应过程中活性组分易流失等缺点^[7-8]; Co 基催化剂 CO 甲烷化反应的选择性较差; Fe 基催化剂较低的催化活性, 容易积碳; 而镍基催化剂在低温下 (200~300℃) 和较低的氢碳比下容易生成羰基镍导致镍粒子烧结^[9-10]。在 500℃ 下有可

能生成高分子碳^[11], 大于 500℃ 时活性降低, 这是由于载体的热烧结, 积碳的形成, 或者是由于粒子的迁移和减少导致镍晶体生长^[12]。

CeO₂ 具有抗积碳、提高金属热稳定性和促进金属分散等性能^[13], 通常在多相催化中被用作助剂或载体。

Barrientos 等^[14] 研究表明, 不同载体负载 Ni 的催化剂生成碳的数量和种类也不同。金属载体的相互作用也影响形成碳的数量和种类^[15]。载体烧结和发生晶相转变的条件也会随着中间产物的改变而改变^[16]。Ouaguenouni 等^[17] 发现, 在低温下 Ni/TiO₂ 催化剂展现出良好的抗积碳和抗烧结性能。

收稿日期: 2017-03-18

基金项目: 内蒙古自然科学基金 (2016MS0514); 内蒙古自然科学基金 (2017MS0219); 内蒙古高校科研项目 (NJZY13131)

作者简介: 王煜炎 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为煤化工催化剂, 519658945@qq.com; 吴刚强 (1978-), 男, 博士研究生, 副教授, 研究方向为煤化工催化剂, 通讯联系人, 0472-5953321, wgqiang_78@sohu.com。

此外, Ni/TiO₂ 催化剂比 Ni/SiO₂ 催化剂呈现出更好的抗碳基镍性能。

笔者利用浸渍法制备了 Ni/xCe-TiO₂ 催化剂, 考察了助剂 Ce 及其添加量对 Ni/TiO₂ 甲烷化性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 二氧化钛 (TiO₂), 分析纯, 天津光复精细化工研究所生产; 硝酸铈 (Ce(NO₃)₃·6H₂O), 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司生产。

1.2 实验仪器

蔡司 SIGMA 500/VP 高分辨率场发射扫描电镜; STA 2500 Regulus 同步热分析仪; 安捷伦 7890B GC 气相色谱仪; 电子天平, FA1104 型, 上海越平科学仪器有限公司生产; 控温磁力加热搅拌器, SH-2 型, 宁波市鄞州群安实验仪器有限公司生产; 循环式多用真空泵, SHB-III 型, 郑州长城科工贸有限公司生产; 电热鼓风干燥箱, WGL-230B 型, 天津泰斯特仪器有限公司生产; 马弗炉, SXW-3-2 型, 上海实研电炉有限公司生产; 催化剂评价装置, 天津奥展科技有限公司生产。

1.3 催化剂的制备

将 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 g 硝酸铈加入到适量水中得到其溶液。取 10 g TiO₂ 载体放入助剂溶液中, 搅拌并室温静置 8 h 后, 在 80℃ 下干燥 6 h, 在 500℃ 下焙烧 4 h。将 2 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于适量水中得到硝酸镍溶液。将助剂改性后的载体放入硝酸镍溶液中搅拌并在室温下静置 8 h 后, 在 80℃ 下干燥 6 h, 在 500℃ 下焙烧 4 h 得到催化剂。

2 结果与讨论

2.1 催化剂 SEM 表征

反应前催化剂的 SEM 图如图 1 所示。

从图 1(a) 中可以看出, TiO₂ 为 100 nm 左右的均匀颗粒。通过比较图 1(b)、图 1(c) 发现, 添加助剂 Ce 后 NiO 颗粒变小, 分散的更加均匀。比较图 1(c)、图 1(d) 发现, 20Ni/8Ce-TiO₂ 催化剂比 20Ni/6Ce-TiO₂ 颗粒分散更均匀、细密, 说明 Ce 助剂的添加有利于提高 20Ni/TiO₂ 催化剂的分散性, 且 Ce 助剂添加量越多, 分散性越好。

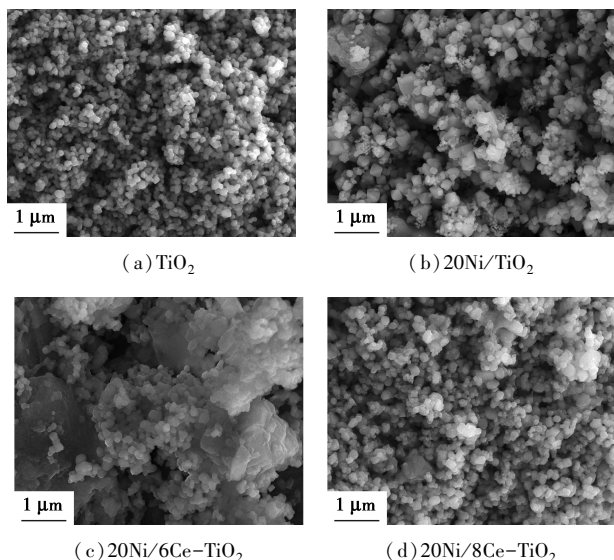
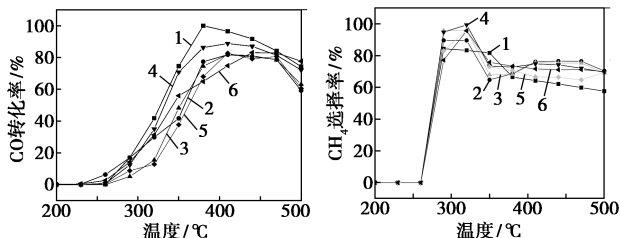


图 1 反应前催化剂 SEM 图

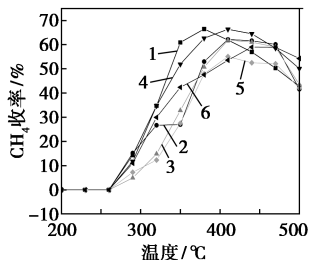
2.2 催化剂活性评价

2.2.1 温度对催化剂活性的影响

温度对 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响如图 2 所示。



(a) 温度对 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂 CO 转化率的影响 (b) 温度对 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂 CH₄ 选择率的影响



(c) 温度对 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂 CH₄ 收率的影响
1—0Ce; 2—2Ce; 3—4Ce; 4—6Ce; 5—8Ce; 6—10Ce

图 2 温度对 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响

由图 2 可以看出, 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂的 CO 甲烷化催化活性随着温度的升高先上升后降低, 加入助剂 Ce 后催化剂的活性区间明显增加, 热稳定性明显增强, 且 CH₄ 的选择性显著提高, 从而提升了 CH₄ 的收率。

为了更直观地对比不同催化剂的性能, 将图 2

中各个催化剂最佳的 CO 甲烷化性能列于表 1 之中。由表 1 可以看出,随着 Ce 质量分数的增加,催化剂的性能先上升后下降,在 6% 时达到最佳,CH₄ 选择性提高了 15%,达到 99.3%。

表 1 20Ni/xCe-TiO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能一览表

样品	MaxCH ₄ 选择率/%	样品	MaxCH ₄ 选择率/%
20Ni/0Ce-TiO ₂	84.3	20Ni/6Ce-TiO ₂	99.3
20Ni/2Ce-TiO ₂	89.6	20Ni/8Ce-TiO ₂	95.9
20Ni/4Ce-TiO ₂	96.1	20Ni/10Ce-TiO ₂	95.6

2.2.2 还原条件对催化剂活性的影响

选取 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂,在不同还原温度(400、500、600℃)和不同还原方式(TPR、TIR)下还原后在 380℃ 下对其进行测试,结果如图 3、图 4 所示。

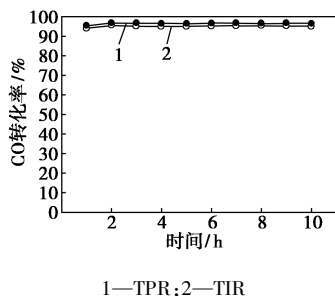


图 3 还原方式对 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂的影响

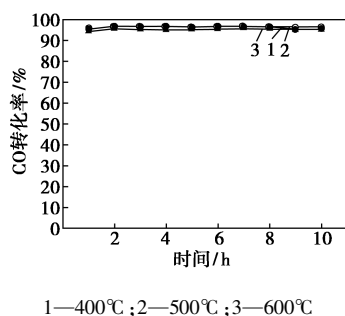


图 4 还原温度对 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂的影响

由图 3、图 4 可以看出,500℃ 下还原的 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂 CO 转化率最高,TPR 还原催化剂略优于 TIR,在测试温度区间还原温度对催化剂活性的影响十分微弱。

2.2.3 催化剂稳定性测试

为了考察助剂 Ce 对 Ni/TiO₂ 催化剂甲烷化稳定性的影响,在 500℃ TPR 还原的条件下,于 380℃ 对 20Ni/TiO₂、20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂进行稳定性对比实验,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,20Ni/TiO₂ 催化剂在使用 22 h 后 CO 转化率出现下降,而

20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂依然稳定,说明添加助剂 Ce 可以延长 20Ni/TiO₂ 催化剂的使用寿命。

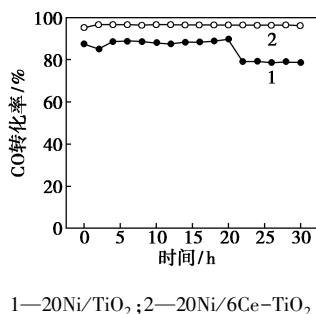


图 5 助剂 Ce 对 20Ni/TiO₂ 催化剂稳定性的影响

3 结语

(1) 添加助剂 Ce 可以提高催化剂分散性,减小催化剂晶粒大小,增加了反应活性区间,抑制其他副反应的发生,从而提高 CH₄ 的选择性。

(2) 通过对不同 Ce 添加量的研究发现,20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂的活性较好,CO 转化率可达 88.8%,CH₄ 收率可达 99.3%。

(3) 通过对 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂还原温度和还原方式的研究表明,对于 20Ni/6Ce-TiO₂ 催化剂 500℃ 下 TPR 还原活性较优。

参考文献

- [1] Ma S, Tan Y, Han Y. Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. Energy Chemistry, 2011, 20(4): 435-440.
- [2] Gao J, Jia C, Li J, et al. Ni/Al₂O₃ catalysts for CO methanation: Effect of Al₂O₃ supports calcined at different temperatures[J]. Energy Chemistry, 2013, 22(6): 919-927.
- [3] Gao J, Liu Q, Gu F, et al. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas[J]. Rsc Advances, 2015, 5(29): 22759-22776.
- [4] Tian D, Liu Z, Li D, et al. Bimetallic Ni-Fe total-methanation catalyst for the production of substitute natural gas under high pressure[J]. Fuel, 2013, 104: 224-229.
- [5] Kustov A L, Frey A M, Larsen K E, et al. CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization[J]. Applied Catalysis A General, 2007, 320(3): 98-104.
- [6] Panagiotopoulou P, Kondarides D I, Verykios X E. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance[J]. Applied Catalysis A General, 2008, 344(1/2): 45-54.
- [7] Görke O, Pfeifer P, Schubert K. Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor[J]. Catalysis Today, 2005, 110(1): 132-139.

的速度测定衍射角,布鲁克仪器有限公司生产;全自动气体吸附系统,QCA-1型,美国康塔公司生产。

1.2 多孔氧化镍和多孔 Au@NiO 的制备

反应条件如表 1 所示。

表 1 反应条件

硝酸镍	模板剂	还原剂	金属溶液 前驱体浓度 与还原剂 浓度比	氯金酸
1 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	0.5 g NaBH ₄	1:2	—
2 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	1 g NaBH ₄	1:4	—
3 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	2 g NaBH ₄	1:8	—
4 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL CTAB	1 g NaBH ₄	1:4	—
5 10 mL 0.3000 mol/L	—	1 g NaBH ₄	1:4	—
6 10 mL 0.3000 mol/L	10 mL PVP	5.3 g 色氨酸	1:4	—
7 10 mL 0.3000 mol/L	15 mL PVP	1 g NaBH ₄	1:4	0.0050 mol/L

多孔氧化镍的制备:取 10 mL 0.3000 mol/L 硝酸镍溶液,置于 100 mL 烧杯中,然后向烧杯中加入模板剂(单体浓度为 0.0025 mol/L),轻微震荡 5 s 后向锥形瓶中一边均匀加入还原剂,一边不断用玻璃棒搅拌,直至反应液中无气泡冒出,25℃下静置 40 min 后移入圆底离心管中离心,转速设定为 10 000 r/min。离心 15 min 后,倒掉离心管内的液体,加入少量无水乙醇,在超声机中超声使得多孔结构型载体在无水乙醇中重新分散,在 10 000 r/min 下离心分离 15 min,以此方法用乙醇洗涤 2 次。干燥后 200℃下焙烧 2 h 得到多孔结构型载体,再将多

孔结构型载体在 600℃下焙烧 2 h。冷却后对样品进行 SEM 测试表征。

多孔 Au@NiO 的制备:分别取 10 mL 0.3000 mol/L 硝酸镍溶液和 0.0050 mol/L 氯金酸水溶液,并先后置于 100 mL 烧杯中,随后在烧杯中加入 15 mL PVP(单体浓度为 0.0025 mol/L),轻微震荡 5 s 后向烧杯中加入 1 g 硼氢化钠粉末,搅拌与洗涤过程同上。最后,将制备的多孔结构负载的金纳米干燥 1 h,研磨成粉末状,分成 2 份,标记为样品 A 和样品 B。样品 A 在 200℃下焙烧 2 h,而样品 B 在 600℃下焙烧 2 h,用 SEM 观察金纳米颗粒的负载情况。

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件下制备多孔氧化镍

不同还原剂浓度下所获得的多孔氧化镍的 SEM 图如图 1 所示。由图 1 可以看出,在反应过程中会产生大量气体,反应体系中液相与数倍体积的气体混合,形成大量空腔,液体被压迫在空腔间的狭小区域,形成细长的液相网络,产物受到反应体系存在状态的约束,生成多孔结构。当还原剂量不足时,还原过程中不能产生足量氢气,空腔间的区域面积变大,形成了如图 1(a)所示的状态,仅在表面产生了少量较浅的空室。当还原剂过量时,纳米晶核的形成速率极快,其表面被 BO²⁻覆盖,过量还原剂带来的大量 Na⁺与其发生中和反应,导致产物之间的静电排斥力减少,出现了聚集生长,如图 1(d)所示。

(上接第 109 页)

- [8] Dagle R A, Wang Y, Xia G G, *et al.* Selective CO methanation catalysts for fuel processing applications [J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 326(2): 213–218.
- [9] Shen W M, Dumesic J A, Hill C G. Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions: Nickel transport and particle size growth via nickel carbonyl [J]. *Catal*, 1981, 68: 152–165.
- [10] Enger B C, Holmen A. Nickel and Fischer-Tropsch Synthesis [J]. *Catal Rev*, 2012, 54: 437–488.
- [11] Nguyen T T M, Wissing L, Skjøth-Rasmussen M S. High temperature methanation: Catalyst considerations [J]. *Catal Today*, 2013, 215: 233–238.
- [12] Rostrup-Nielsen J R, Pedersen K, Sehested J. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity [J]. *Applied Catalysis A General*, 2007, 330(40): 134–138.
- [13] Chen X, Delgado J J, Gatica J M, *et al.* Preferential oxidation of CO

in the presence of excess of hydrogen on Ru/Al₂O₃, catalyst: Promoting effect of ceria-terbia mixed oxide [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 299(2): 272–283.

- [14] Barrientos J, Lualdi M, Boutonnet M, *et al.* Deactivation of supported nickel catalysts during CO methanation [J]. *Applied Catalysis A General*, 2014, 486: 143–149.
- [15] Bartholomew C H, Strasburg M V, Hsieh H Y. Effects of support on carbon formation and gasification on nickel during carbon monoxide hydrogenation [J]. *Applied Catalysis*, 1988, 36(00): 147–162.
- [16] Mirodatos C, Praliaud H, Primet M. Deactivation of nickel-based catalysts during CO methanation and disproportionation [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 107(2): 275–287.
- [17] Ouaguenouni H S, Benadda A, Kiennemann A, *et al.* Preparation and catalytic activity of nickel-manganese oxide catalysts in the reaction of partial oxidation of methane [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2009, 12(6/7): 740–747. ■