

不同硅基载体对甲烷部分氧化反应的影响

陈 垒*, 王书洋, 陈振宇

(河南工程学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要:以二氧化硅、柱层析硅胶、气凝胶 SiO₂ 为载体,采用常规浸渍法和聚乙烯吡咯烷酮添加浸渍法制备负载金属镍 Ni/SiO₂ 催化剂,并考察其在甲烷部分氧化制合成气过程中的催化反应性能,同时采用比表面积分析仪、红外光谱仪、X-射线衍射仪对催化剂结构和形貌进行表征。结果表明,以气凝胶 SiO₂ 为载体,采用聚乙烯吡咯烷酮添加浸渍法制备的负载量为 10% 金属镍的催化剂的催化反应效果较好,甲烷转化率较高,选择性较好。比表面积分析表明,气凝胶 SiO₂ 载体催化剂具有较大的比表面积和孔体积,尤其是具有较大的微孔比表面积和微孔体积。

关键词:硅基载体;甲烷部分氧化;柱层析硅胶;气凝胶 SiO₂

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0141-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.031

Effects of different silicon-based carriers on partial oxidation of methane

CHEN Lei*, WANG Shu-yang, CHEN Zhen-yu

(College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Ni-supporting Ni/SiO₂ catalysts are prepared separately through conventional impregnation method and poly-vinyl-pyrrolidone impregnation method with silicon dioxide, column chromatography silica gel and aerogel SiO₂ respectively as carriers. The catalytic performances of samples in partial oxidation of methane to syngas are investigated. The structure and morphology of the catalyst samples are characterized by specific surface area analyzer, infrared spectrometer, X-ray diffraction and laser particle size analyzer. It is shown that the best catalytic effect is given by the catalyst that is prepared through polyvinyl pyrrolidone impregnation method with aerogel SiO₂ as carrier and supports 10% Ni metal. It also gives a higher conversion rate of methane and higher selectivity. Specific surface area analysis shows that aerogel SiO₂ supported catalyst has larger specific surface area and pore volume, especially larger micro-pore specific surface area and micro-pore volume.

Key words: silicon-based carrier; partial oxidation of methane; column chromatography silica gel; aerogel SiO₂

天然气的主要成分甲烷是一种安全清洁的优质能源,主要用作燃料和化工原料。目前,工业上甲烷的综合利用大致上可以划分为直接转化法和间接转化法。直接转化法是将甲烷直接转化为一些相应的化工原料,所需的最终产物在反应过程中很容易被再次深度氧化,存在反应活性差、选择性低等缺点^[1]。间接转化法是目前甲烷化工利用的基本方法,间接转化法的最主要步骤是甲烷制合成气,反应路线主要有:甲烷部分氧化催化制合成气、甲烷水蒸气重整制合成气、甲烷联合重整制合成气和甲烷催化二氧化碳重整制合成气。甲烷部分氧化反应在热力学上是一个放热较小的反应,与传统的甲烷水蒸气重整反应相比,该反应的反应器体积小、耗能低,可以明显降低生产成本。而且该反应效率高,在温度较低、空速较高的条件下,甲烷平衡转化率可达

90%。另外,生成的合成气 H₂/CO 的摩尔比接近于 2,这样可直接用于烃类的费托合成和甲醇合成等工艺过程^[2]。

在甲烷的部分氧化反应中,Ni 金属具有较高的活性和低廉的价格而被较多的应用^[3]。然而,催化剂表面积炭和活性相烧结造成 Ni 基催化剂相对容易失活。在负载型 Ni 基催化剂中,SiO₂ 是较为常用的载体,因为其具有较大的比表面积和较好的热稳定性^[4-6]。但是 SiO₂ 与 Ni 间的相互作用很弱,负载的 Ni 在 POM 反应条件下极易发生团聚、烧结、积碳而失活,故其使用受到很大限制。近期研究表明,可以通过溶胶-凝胶法制备较大比表面积的 SiO₂,可以显著提高催化剂的反应性和稳定性^[7]。

笔者采用不同来源 SiO₂ 材料作为载体,以金属镍为活性组分,对制备出的不同硅基载体金属镍催

收稿日期:2018-03-13;修回日期:2018-10-05

基金项目:河南工程学院博士基金(D2014020)

作者简介:陈垒(1984-),男,博士,讲师,主要研究方向为能源化工及新材料,通讯联系人,chenlei904@126.com。

化剂的活性进行评价,同时结合分析仪器对催化剂结构和形貌进行表征,探索不同硅基载体对甲烷部分氧化反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂载体的制备

选用的不同来源 SiO_2 为高纯石英砂 (SiO_2 的质量分数 ≥ 99.5 , 40~80 目,命名为 $\text{SiO}_2\text{-QS}$); 柱层析硅胶(青岛海洋化工有限公司生产,试剂级,60~100 目,命名为 $\text{SiO}_2\text{-SG}$); 实验室制备的气凝胶硅(命名为 $\text{SiO}_2\text{-AG}$)。

1.1.1 SiO_2 气凝胶的制备^[7-8]

采用酸碱两步水解法制备 SiO_2 气凝胶:(1)将正硅酸乙酯、草酸、水、乙醇按摩尔比 $1.00:6.23 \times 10^{-5}:3.75:8.00$ 配置溶液,搅拌 15 min 后,室温下密封水解 12 h;(2)缓慢加入 H_2O 与 NH_4OH 摩尔比为 2.25×10^{-2} 的氨水,出现凝胶;(3)将凝胶在 50°C 下浸泡于乙醇中老化 1 h,置于正己烷中进行溶剂置换 24 h(多次更换溶剂);(4)将所得凝胶在 50°C 下烘干,得 SiO_2 凝胶,记为 $\text{SiO}_2\text{-AG}$ 。

1.1.2 Ni- SiO_2 催化剂的制备

常规浸渍法制备 Ni- SiO_2 催化剂:称取一定量的商品硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 5%~10% 的水溶液并置于烧杯中,将一定量的载体置于硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中,浸渍后烘干放到坩埚中,移入马弗炉中于 650°C 下持续焙烧 5 h。高纯石英砂 ($\text{SiO}_2\text{-QS}$)、柱层析硅胶 ($\text{SiO}_2\text{-SG}$)、实验室制备气凝胶硅 ($\text{SiO}_2\text{-AG}$) 催化剂分别标记为 Ni/ $\text{SiO}_2\text{-QS}$ 、Ni/ $\text{SiO}_2\text{-SG}$ 、Ni/ $\text{SiO}_2\text{-AG}$ 。

聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 添加浸渍法制备 Ni- SiO_2 催化剂:将硝酸镍置于一定量的无水乙醇中进行溶解,按 PVP 与 Ni 摩尔比为 1:1 加入 PVP 超声 0.5 h 后,加入一定量的实验室制备气凝胶 SiO_2 ,室温下等体积浸渍 12 h,置于烘箱中 50°C 下干燥 10 h,置于马弗炉中以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 650°C 并焙烧 5 h,过筛,备用。催化剂标记为 Ni-PVP/ $\text{SiO}_2\text{-AG}$ 。

1.2 催化剂性能评价

催化剂在常压固定床反应器内进行性能评价,催化剂的质量为 0.1 g,催化剂置于内径为 10 mm 的石英反应管内。反应前, 650°C 下以 H_2 预还原催化剂样品 1 h。经冷阱除水后的反应产物由 TDX-02 型分子筛色谱柱分离和热导检测器 (TCD) 在线

分析。

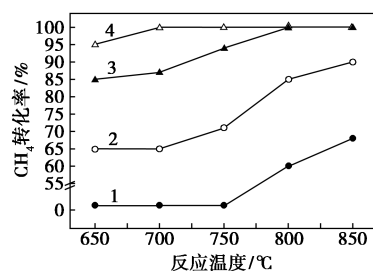
1.3 催化剂的表征

利用美国康塔仪器公司生产的 Autosorb-iQ 型物理吸附仪测定催化剂的比表面积和孔径分布。X 射线衍射 (XRD) 分析采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, Cu 靶 $K\alpha$ (0.154 nm), 扫描范围为 $10 \sim 80^\circ$, 连续扫描速率为 $2(^\circ)/\text{min}$, 扫描步长为 0.02° 。红外光谱分析采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 分辨率为 4.0 cm^{-1} , 扫描次数 16 次。

2 结果与讨论

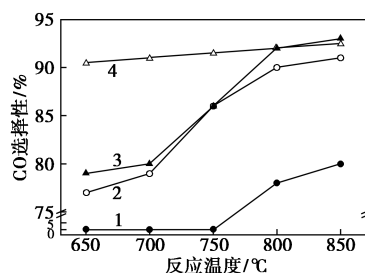
2.1 反应温度的影响

温度是影响甲烷部分氧化反应的主要因素之一。保持甲烷/氧气进料物质的量比为 1、空速为 $4.3 \times 10^6/\text{h}$ 的实验条件下, 考察催化剂在 650 、 700 、 750 、 800 、 850°C 下的甲烷的转化率和一氧化碳选择性, 实验结果如图 1、图 2 所示。由图 1 可以看出, 催化剂 Ni-PVP/ $\text{SiO}_2\text{-AG}$ 的催化反应性能最好, 650°C 下 CH_4 转化率为 95%; 700°C 以上温度, 均达到 100% 的转化率; 由图 2 可以看出, CO 的选择性均在 90% 以上, 随温度升高而缓慢增加。Ni/ $\text{SiO}_2\text{-SG}$ 采用商用柱层析硅胶作为催化剂载体和常规浸



1—Ni/ $\text{SiO}_2\text{-QS}$; 2—Ni/ $\text{SiO}_2\text{-AG}$; 3—Ni/ $\text{SiO}_2\text{-SG}$;
4—Ni-PVP/ $\text{SiO}_2\text{-AG}$

图 1 不同温度下催化剂的反应活性



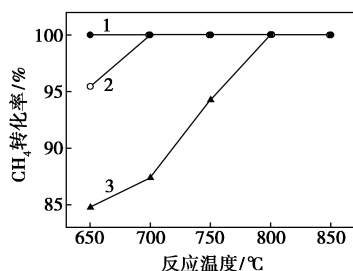
1—Ni/ $\text{SiO}_2\text{-QS}$; 2—Ni/ $\text{SiO}_2\text{-AG}$; 3—Ni/ $\text{SiO}_2\text{-SG}$;
4—Ni-PVP/ $\text{SiO}_2\text{-AG}$

图 2 不同温度下催化剂的选择性

渍法制备,降低催化剂的生产成本和设备费用,其催化反应效果较佳,CH₄ 转化率为 85% 以上,800℃ 以上温度,可以达到 100% 的转化率。其他 2 种硅基载体催化剂 Ni/SiO₂-AG 和 Ni/SiO₂-QS 的催化反应效果较差,温度达到 850℃ 时,CH₄ 转化率仍低于 90%,Ni/SiO₂-QS 仅有 68% 的转化率。

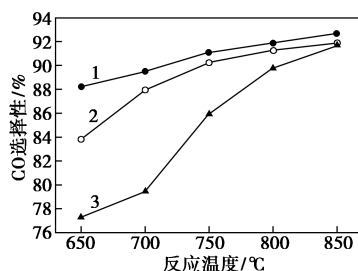
2.2 空速的影响

空速的改变是通过改变原料气的进料流速或改变催化剂的质量来实现。甲烷的部分氧化反应的反应速度比较快,只有在较大空速的条件下才能使反应很好地进行而不会发生完全氧化反应,避免了 H₂ 和 CO 的深度氧化。同时外扩散过程带来的影响可以通过加大空速来消除或减小,使反应速率的控制反应为表面反应,更重要的是还能使反应产物及时从催化剂的表面脱附。在反应温度为 650~850℃、甲烷/氧气摩尔比为 1 的条件下,考察了催化剂 Ni/SiO₂-SG 不同空速时对反应的影响,结果如图 3、图 4 所示。由图 3 和图 4 可以看出,随着空速的增加,CH₄ 的转化率和 CO 的选择性均明显的下降,这是由于空速的增加使催化剂与甲烷的接触时间缩短,反应分子在催化剂上的吸附、活化不完全,致使甲烷的转化率和一氧化碳的选择性降低。



1—空速为 $8.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$; 2—空速为 $1.4 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$;
3—空速为 $4.3 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$

图 3 空速对 Ni/SiO₂-SG 催化剂活性的影响



1—空速为 $8.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$; 2—空速为 $1.4 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$;
3—空速为 $4.3 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$

图 4 空速对 Ni/SiO₂-SG 催化剂选择性的影响

2.3 原料配比的影响

不同摩尔比的 CH₄/O₂ 对甲烷部分氧化反应有不同的影响。一方面,配料比增加会降低甲烷的转化率,另一方面,配料比增加会加大一氧化碳的选择性。因此对于 POM 反应,选择一个合适的配料比非常重要。在催化剂为 Ni/SiO₂-SG、反应温度为 700℃、空速为 $4.3 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ 条件下,当 CH₄/O₂ 的摩尔比为 1 时,CH₄ 转化率和选择性分别为 88.24%、79.9%;当 CH₄/O₂ 的摩尔比为 2 时,CH₄ 转化率和选择性分别为 81.98%、100%;但当 CH₄/O₂ 的摩尔比为 0.67 时,催化剂将不表现出活性。转化率随着配料比的增大而下降,但合成气(H₂ 和 CO)的选择性却随之而增大。原因是随着原料 CH₄/O₂ 摩尔比的增加,增加了甲烷在原料气中的含量,根据反应平衡原理,反应将会向正方向移动,从而使产物增加,氧气也将会尽可能的被消耗,这也使产物一氧化碳与氢气不容易被深度氧化,一氧化碳的选择性也就随之增加。

2.4 催化剂的比表面积及孔隙度分析

催化剂的活性与活性相的比表面有关,合适的催化剂孔隙结构对反应具有较好的活性和选择性。不同硅基载体催化剂的比表面积、孔体积、微孔比表面积等参数如表 1 所示。由表 1 可以看出,以气凝胶 SiO₂ 作为载体的催化剂的比表面积较大,尤其是催化剂 Ni-PVP/SiO₂-AG 的微孔比表面积最大。常规浸渍法制备的金属镍催化剂,柱层析硅胶、气凝胶 SiO₂ 作为载体的催化反应效果较好,这与其具有较大的微孔比表面积有关。以气凝胶 SiO₂ 为载体,添加聚乙烯吡咯烷酮制备的金属镍催化剂的催化反应效果较好。

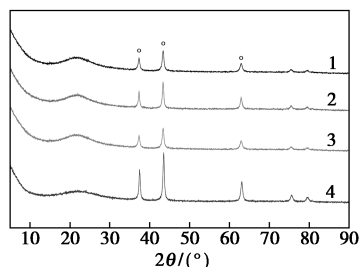
表 1 比表面积及孔体积参数

样品名	Ni/SiO ₂ -QS	Ni/SiO ₂ -SG	Ni/SiO ₂ -AG	Ni-PVP/SiO ₂ -AG
$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	227.515	210.274	361.563	369.217
$S_{\text{mic}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	0.000	17.871	34.825	38.573
$S_{\text{ext}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	227.515	192.403	326.738	330.644
$V_{\text{total}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	18.800	15.157	29.877	30.509
$V_{\text{mic}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.000	0.008	0.251	0.388
$V_{\text{ext}} / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	18.800	15.149	29.626	30.121

2.5 催化剂的 XRD 表征

不同催化剂的 XRD 谱图如图 5 所示。由图 5

可以看出, 22.4° 是 SiO_2 的特征峰, 其他 37° 、 43° 和 63° 的峰都属于 NiO 。其中, NiO 特征峰强度顺序为: $\text{Ni-PVP/SiO}_2\text{-AG} > \text{Ni/SiO}_2\text{-SG} > \text{Ni/SiO}_2\text{-AG} > \text{Ni/SiO}_2\text{-QS}$, 这与催化剂的催化反应活性相一致。

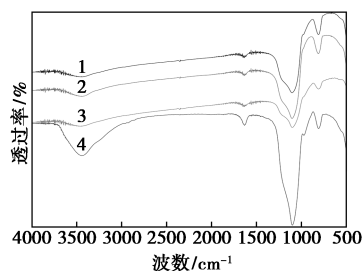


1— $\text{Ni/SiO}_2\text{-QS}$; 2— $\text{Ni/SiO}_2\text{-SG}$; 3— $\text{Ni/SiO}_2\text{-AG}$;
4— $\text{Ni-PVP/SiO}_2\text{-AG}$

图 5 不同催化剂样品的 XRD 谱图

2.6 催化剂的红外光谱分析

2 种催化剂的红外光谱如图 6 所示。由图 6 可以看出, 波数在 1630 cm^{-1} 和 3450 cm^{-1} 处的宽吸收带属于 —OH 的弯曲振动和不对称收缩, 其中 $\text{Ni-PVP/SiO}_2\text{-AG}$ 的峰最强。在波数 800 cm^{-1} 和 1085 cm^{-1} 处出现 Si—O—Si 的对称和反对称伸缩振动吸收峰, 其中 $\text{Ni-PVP/SiO}_2\text{-AG}$ 的峰显著强于其他催化剂, 这是由于添加聚乙烯吡咯烷酮制备的催化剂减弱了金属镍活性组分与载体之间的相互作用, 显著提高了催化剂的催化反应活性。



1— $\text{Ni/SiO}_2\text{-QS}$; 2— $\text{Ni/SiO}_2\text{-SG}$; 3— $\text{Ni/SiO}_2\text{-AG}$;
4— $\text{Ni-PVP/SiO}_2\text{-AG}$

图 6 不同催化剂样品的红外光谱图

3 结论

不同硅基为载体制备的金属镍负载型催化剂在甲烷部分氧化催化反应中的催化反应活性为 $\text{Ni-PVP/SiO}_2\text{-AG} > \text{Ni/SiO}_2\text{-SG} > \text{Ni/SiO}_2\text{-AG} > \text{Ni/SiO}_2\text{-QS}$, 甲烷转化率和一氧化碳选择性随着温度的升高而升高。以商用柱层析硅胶为催化剂载体和常规浸渍法可以降低催化剂的生产成本和设备费用, 其催化反应效果较佳, CH_4 转化率为 85% 以上, 800°C 以上温度, 转化率可以达到 100%。通过比表面积分析表明, 柱层析硅胶和气凝胶 SiO_2 具有较大的微比表面积和微孔体积。红外光谱分析表明, 通过添加聚乙烯吡咯烷酮制备催化剂可减弱金属镍活性组分与载体之间的相互作用力, 提高催化剂的催化反应活性。

参考文献

- [1] 丁传敏. 功能型镍基催化剂用于甲烷部分氧化制合成气抗积碳、抗烧结研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [2] 王润平, 毛树红, 段秀琴, 等. 不同载体 Ni 基负载型催化剂对甲烷部分氧化制合成气催化行为研究[J]. 燃料化学学报, 2015; 43(2): 228-234.
- [3] 余林, 袁书华, 田久英, 等. 甲烷部分氧化制合成气载体及助剂对 Ni 系催化剂活性的影响[J]. 催化学报, 2001; 22(4): 383-386.
- [4] 胡久彪, 余长林, 毕亚东, 等. $\text{Ni/CeO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂的制备、表征及其甲烷部分氧化制合成气性能[J]. 催化学报, 2014; 35(1): 8-20.
- [5] 黄铭湘, 常刚, 李行璐, 等. 硅气凝胶制备及其作为催化剂载体在甲烷部分氧化反应中的应用[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2012; 51(2): 229-234.
- [6] 李雷. 核壳结构纳米催化剂的设计与制备及甲烷选择性氧化制合成气研究[D]. 南京: 南京大学, 2012.
- [7] 李琪, 侯玉慧, 董玲玉, 等. SiO_2 气凝胶负载的 Ni 催化剂在甲烷部分氧化制合成气反应中的催化性能及稳定性[J]. 物理化学学报, 2013; 29(10): 2245-2254.
- [8] 关鲁雄, 张利伟, 区叶秀. 溶胶-凝胶一步溶剂交换与表面改性制备疏水硅气凝胶[J]. 精细化工, 2010; 27(8): 738-742. ■