

制备方式对 Ni-ZrO₂ 催化剂在 甲烷二氧化碳重整中催化性能的影响

张小平*

(太原工业学院化学与化工系, 山西 太原 030001)

摘要:分别采用浸渍法、共沉淀法和 P123 改性的共沉淀回流法制备了不同的 Ni-ZrO₂ 催化剂,并利用 BET、XRD、TPR、TG-DTA 和 TEM 对催化剂的性质进行表征,同时考察了不同方法制备的 Ni-ZrO₂ 催化剂的甲烷二氧化碳重整催化性能。结果表明,采用 P123 改性的共沉淀回流法制备的催化剂(Ni-ZrO₂-C-96)具有无定形的介孔结构,促进了 Ni 的高度分散,在甲烷二氧化碳重整反应中表现出良好的催化活性和稳定性,甲烷的转化率达到 86%,并且在 10 h 的反应过程中活性高度稳定。

关键词:甲烷二氧化碳重整;无定形氧化锆;介孔

中图分类号:TQ426.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0189-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.040

Influence of preparation methods on catalytic property of Ni-ZrO₂ catalyst in CO₂ reforming of CH₄

ZHANG Xiao-ping*

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Ni-ZrO₂ catalysts are respectively prepared by the impregnation method, the coprecipitation method and the P123 modified coprecipitation reflux method. The structure and morphology of the catalysts are characterized by BET, XRD, TPR, TG-DTA and TEM. The catalytic performances of Ni-ZrO₂ catalysts are evaluated through carbon dioxide reforming of methane. It is shown that the catalyst (Ni-ZrO₂-C-96) prepared by P123 modified coprecipitation reflux method owns an amorphous mesoporous structure that can promote the high dispersion of Ni, which exhibits the highest catalytic activity and excellent stability in carbon dioxide reforming of methane. The conversion rate of methane can reach 86% over Ni-ZrO₂-C-96, which can still remain a high stable activity during 10 h of reaction.

Key words: carbon dioxide reforming of methane; amorphous ZrO₂; mesoporous structure

随着人们对全球气候变暖问题的日益关注,二氧化碳减排、转化、封存和利用技术得到广泛地研究^[1-2]。中国政府在 2015 年巴黎第 21 届联合国气候变化大会上做出重要承诺:2020 年之前中国的二氧化碳排放量比 2005 年要减少 40%~45%^[3]。严峻的形势对二氧化碳的减排利用技术提出了更高的要求。甲烷二氧化碳重整反应是目前二氧化碳转化利用的重要途径之一。该过程以温室气体甲烷和二氧化碳为原料制备合成气(H₂+CO)。而合成气是生产许多化学品如氨、甲醇、二甲基醚和合成油的重要原料或中间体。此外,甲烷二氧化碳重整反应得到的合成气 H₂/CO 比率接近 1,更适用于 F-T 合成^[4-5]。

Rh、Pt、Pd 和 Ir 等贵金属作为催化剂在甲烷二氧化碳重整反应中表现出高活性和稳定性^[6]。但是,由于成本太高不适合工业应用。Ni 基催化剂也具有较高的催化活性,但是 Ni 粒子的烧结和催化剂表面的积碳较为严重,造成催化剂活性的迅速下

降^[7-9]。因此,探索制备高稳定性和高活性的镍基催化剂是甲烷二氧化碳重整过程的关键。

二氧化锆(ZrO₂)是一种过渡金属氧化物,具有弱碱性、氧化还原性和高热稳定性,在催化领域具有广泛的应用^[10-11]。研究表明,ZrO₂作为载体负载的 Ni 催化剂在甲烷二氧化碳重整反应中具有较好的抗积碳性能。这主要是由于 ZrO₂表面的碱性位和氧空穴有利于 CO₂的吸附和活化,生成了活泼的氧物种,有利于积碳的消除,提高了催化剂的稳定性。但是 ZrO₂的表面性质与制备方法有很大的关系,传统浸渍法制备的 ZrO₂呈单斜晶相,表面碱性基团较弱,氧化还原性能不明显,因此在重整反应中作为载体表现较差。此外,ZrO₂的比表面积较小,作为载体不利于 Ni 的分散。

笔者采用浸渍法、共沉淀法和 P123 改性的共沉淀回流法制备了不同的 Ni-ZrO₂ 催化剂,考察了制备方法对催化剂表面性质、晶体结构和形貌的影响,并对催化剂的甲烷二氧化碳重整催化性能和积

收稿日期:2019-03-12;修回日期:2019-11-04

作者简介:张小平(1981-),男,博士,讲师,主要从事甲烷重整合成气方面的研究,zhangxp@tit.edu.cn。

碳性质进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 浸渍法制备 Ni-ZrO₂-I 催化剂

载体 ZrO₂ 采用共沉淀法制备。首先将适量的 ZrOCl₂·8H₂O 通过搅拌溶于水中,然后通过蠕动泵向烧杯中滴加氨水。该过程中控制沉淀液的温度为 60℃,终点 pH 为 9 左右。沉淀结束后,老化 1 h。然后过滤,洗涤数次。把滤饼干燥,马弗炉中 500℃ 下焙烧 4 h。研磨待用。

Ni 采用等体积浸渍法负载在载体上。称取一定量上述方法制备的 ZrO₂ 粉末置于烧杯中。称取一定量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 并用水溶解。把溶液缓慢滴加入 ZrO₂ 粉末的烧杯中,超声处理 20 min。然后过滤干燥,700℃ 下焙烧 2 h 制得 Ni-ZrO₂-I 催化剂。

1.1.2 共沉淀法制备 Ni-ZrO₂-C 催化剂

按照计量比称取一定量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 配制成水溶液,搅拌溶解。称取适量的 KOH 配置成 10% 的溶液作为沉淀剂。用蠕动泵同时向烧杯中滴加 KOH 和盐溶液。控制沉淀液的温度为 70℃,保持 pH 在 11 左右。沉淀结束后,老化 1 h。然后经过滤、洗涤、干燥,700℃ 下焙烧制得 Ni-ZrO₂-C 催化剂。

1.1.3 P123 改性的共沉淀回流法制备 Ni-ZrO₂-C-96 催化剂

称取适量的表面活性剂 P123 (EO20PO70EO20) 溶于去离子水中。按计量比称取 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 ZrOCl₂·8H₂O 搅拌溶于上述溶液中。以质量分数为 10% 的 KOH 溶液作沉淀剂。用蠕动泵同时向烧杯中滴加 KOH 和盐溶液。控制沉淀液的温度为 70℃,保持 pH 在 11 左右。沉淀结束后,转移沉淀液至圆底烧瓶中,在油浴锅中保持沸腾状态,回流老化 96 h。然后经过滤、洗涤、干燥,700℃ 下焙烧制得 Ni-ZrO₂-C-96 催化剂。

3 种催化剂 Ni 的负载量均为 15%。

1.2 催化性能评价

催化剂性能评价在常压固定床反应器中进行。称取 100 mg 粒度为 30~50 目的催化剂粉末并装入玻璃管反应器中,两端用石英棉固定。反应前,催化剂用 H₂/Ar 混合气在 700℃ 下预还原 1 h。反应前后的气体浓度组成采用气相色谱仪 GC-4000A 进

行检测。

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔结构采用 TriStar 3000 静态吸附仪进行测试。催化剂的晶体结构利用 Rigaku MiniFlex 进行检测,Cu 靶射线,扫描范围为 20~80°,操作电压为 40 kV。程序升温还原(TPR)在 TP5080 物理吸附仪上进行,还原气体为 10% 的 H₂/Ar 混合气,升温速率为 10℃/min。样品的形貌在 JEM-2011F 透射电镜上进行观测。反应后催化剂表面的积碳采用 Rigaku TG-8120 型热重-差热分析仪(TG-DTA)进行测定。

2 结果与讨论

2.1 BET 分析

不同方法制备的催化剂及氧化锆载体的比表面积和孔结构如表 1 所示。

表 1 Ni-ZrO₂ 催化剂的表面物理性质

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
Ni-ZrO ₂ -C-96	158	0.32	6.5
Ni-ZrO ₂ -C	92	0.21	8.2
Ni-ZrO ₂ -I	20	0.11	26.5
ZrO ₂	25	0.13	28.1

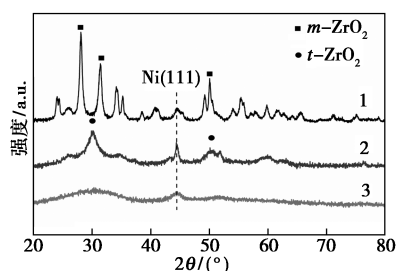
不同催化剂的比表面积的顺序为: Ni-ZrO₂-C-96>Ni-ZrO₂-C>Ni-ZrO₂-I。Ni-ZrO₂-C-96 催化剂比表面积最大,经过高温焙烧后依然达到了 158 m²/g。Ni-ZrO₂-I 催化剂的比表面积最小,这是由于沉淀法制备的 ZrO₂ 比表面积较小(25 m²/g),在浸渍 Ni 的过程中,部分 Ni 颗粒占据的 ZrO₂ 表面的孔道,造成比表面积进一步缩小。Ni-ZrO₂-C 催化剂比表面积有所增加,达到了 92 m²/g。通过表 1 还可以看出,Ni-ZrO₂-C-96 催化剂明显具有较大的孔容,表明其形成了丰富的孔道结构。此外,与 Ni-ZrO₂-C 和 Ni-ZrO₂-I 相比,其平均孔径收缩至 6.5 nm。

Ni-ZrO₂-C-96 催化剂具有较大的比表面积和发达的孔道结构,有利于 Ni 的分散,提供更多的表面活性位。

2.2 XRD 表征

不同催化剂还原后的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,Ni-ZrO₂-C-96 催化剂在 2θ =

30°的位置有1个非常宽的馒头状衍射峰。由于衍射峰的强度很低且范围较宽,表明氧化锆没有形成晶体,而是以无定形的状态存在。对于 Ni-ZrO₂-C 催化剂,在 $2\theta=30.3$ 、 50.4° 和 60.2° 的位置出现的衍射峰可以归属于四方相氧化锆。而对于 Ni-ZrO₂-I, 在 $2\theta=28.2^\circ$ 和 31.5° 等位置出现的衍射峰属于单斜相氧化锆的特征峰。结果表明,制备方法对 Ni-ZrO₂ 催化剂中氧化锆的晶型有影响。采用 P123 改性的共沉淀回流法形成了无定形的氧化锆。



1—Ni-ZrO₂-I; 2—Ni-ZrO₂-C; 3—Ni-ZrO₂-C-96

图1 不同催化剂还原后的 XRD 谱图

无定形金属氧化物通常具有很高的比表面积,可以有效提高活性组分的分散度,提供更多的活性位,从而提高负载型催化剂的催化活性。但是 ZrO₂ 的无定形结构不稳定,只能在较低的温度下稳定存在。当温度高于 500℃ 时就会逐步转变为单斜相或者四方相。采用 P123 改性的共沉淀回流法制备的催化剂在 700℃ 焙烧后 ZrO₂ 仍然是无定形结构,说明无定形 ZrO₂ 的热稳定性能有显著提高。

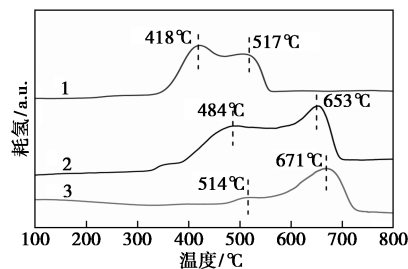
从图 1 中还可以看出,3 个谱图在 $2\theta=44.5^\circ$ 处都有明显的归属于 Ni 的衍射峰。其中 Ni-ZrO₂-C-96 催化剂归属于 Ni 的衍射峰的强度最低,说明该催化剂还原后得到了粒径较小的镍颗粒。说明 P123 改性的共沉淀回流法不但稳定了氧化锆的无定形结构,而且有利于形成较小的 Ni 颗粒,提高了 Ni 的分散度。

2.3 催化剂的 H₂-TPR 表征

不同催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,3 种催化剂都出现了 2 个 H₂ 的消耗峰,说明催化剂中存在 2 种结合状态的 NiO。Ni-ZrO₂-C-96 催化剂在 671℃ 出现了 1 个主要的还原峰,并且在 514℃ 伴有 1 个小的肩峰。其中,514℃ 的峰归属于分散在氧化锆表面的 NiO 颗粒的还原,而 671℃ 的还原峰归属于与载体 ZrO₂ 有强相互作用的 NiO 的还原。其中低温还原峰的面积很小,说明在 Ni-ZrO₂-C-96 催化剂上,大部分 NiO 颗粒都

与载体形成了较强的相互作用,几乎没有在表面聚集的、与载体 ZrO₂ 形成弱相互作用的 NiO 的存在。Ni-ZrO₂-C 催化剂在 484℃ 和 653℃ 分别出现了 1 个耗氢峰。其中位于 484℃ 的耗氢峰归属于在 ZrO₂ 表面发生聚集的 NiO 的还原。而位于 653℃ 的耗氢峰是与载体 ZrO₂ 形成较强相互作用的 NiO 的还原。与 Ni-ZrO₂-C-96 的谱图相比,其还原峰都向低温方向移动,说明 2 种状态的 NiO 与载体的相互作用都有所减弱。此外, Ni-ZrO₂-C 催化剂的低温还原峰面积较大,表明 NiO 在表面聚集,分散度降低。观察 Ni-ZrO₂-I 催化剂的谱图可以发现,2 个还原峰的温度进一步降低,说明 NiO 与载体相互作用减弱。此外,其低温还原峰(418℃)的面积大于高温还原峰(517℃)的面积,说明载体表面 NiO 的聚集更为严重, Ni 颗粒直径变大。

H₂-TPR 的分析结果表明,采用 P123 改性的共沉淀回流法制备的 Ni-ZrO₂ 催化剂,金属与载体之间形成了很强的相互作用,并且 Ni 颗粒在载体表面几乎没有聚集,处于高度分散状态。



1—Ni-ZrO₂-I; 2—Ni-ZrO₂-C; 3—Ni-ZrO₂-C-96

图2 不同催化剂的 H₂-TPR 谱图

2.4 催化剂的形貌表征

不同催化剂还原后的表面结构和形貌如图 3 所示。

由图 3(a)可以看出,在 Ni-ZrO₂-C-96 催化剂上, Ni 颗粒在载体表面的分布比较均匀,直径大约在 10 nm 左右。载体氧化锆形成了典型的蠕虫状介孔结构。这种结构有利于在 Ni 和 ZrO₂ 之间形成丰富的接触界面,增强两者之间的作用力,从而抑制 Ni 颗粒迁移聚集而导致的烧结,同时,丰富的介孔结构也有利于气体产物的扩散^[12]。从图 3(b)中可以看出, Ni-ZrO₂-C 催化剂中, Ni 颗粒有所聚集,颗粒增大,分散不均匀。载体氧化锆的形貌比较复杂,但仍可观察到大量纳米氧化锆颗粒,说明催化剂整体由纳米颗粒堆积而成,颗粒间相互聚集并形成一些不规则的孔道。由图 3(c)可以看出, Ni-ZrO₂-I

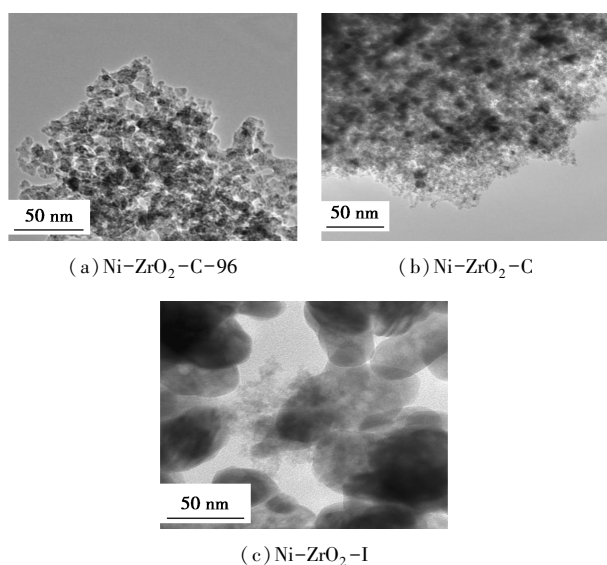
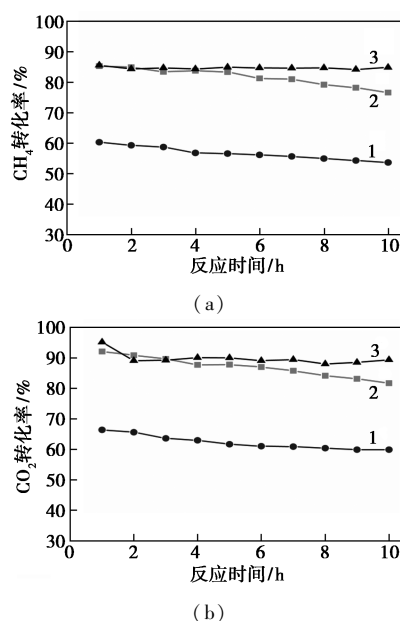


图 3 不同催化剂还原后的 TEM 图

催化剂是由较大的颗粒堆积而成,多数颗粒的直径都大于 50 nm,因此几乎没有形成孔道结构。而 Ni 颗粒不规则地附着在氧化锆颗粒的表面或颗粒之间堆积的夹角处。通过对比发现,Ni-ZrO₂-C-96 催化剂由于制备过程中表面活性剂的添加和长时间的热回流,促使形成了蠕虫状的介孔结构,促进了 Ni 的高度分散。

2.5 Ni-ZrO₂ 催化剂的催化性能

催化剂催化甲烷二氧化碳重整活性测试在常压固定床反应器中进行,反应温度为 750℃,空速为 24 000 mL/(g·h),原料气 CH₄/CO₂ 的体积比为 1。不同催化剂的 CH₄ 和 CO₂ 转化率随时间的变化情况如图 4 所示。从图 4 中可以看出,Ni-ZrO₂-C-96 催化剂具有很高的催化活性和稳定性。CH₄ 和 CO₂ 的初始转化率分别达到了 86% 和 95%,并且在 10 h 的反应中甲烷的转化率几乎没有变化。CO₂ 的转化率高与 CH₄ 的转化率是因为发生了逆水煤气变换反应(CO₂+H₂ = CO+H₂O)。Ni-ZrO₂-C 催化剂同样具有很高的初活性,但是随着反应的进行活性逐步下降,说明有积碳的形成。而 Ni-ZrO₂-I 催化剂催化活性很低,CH₄ 和 CO₂ 的初始转化率分别仅达到 61% 和 66%,并且随着反应的进行转化率逐步下降。研究表明,Ni 颗粒的粒径是影响催化剂活性的关键因素。高度分散的 Ni 可以提供更多的活性位,从而提高催化活性。Ni-ZrO₂-C-96 催化剂较大的比表面积和独特的无定形蠕虫状介孔结构有效促进了 Ni 的分散,提高了催化剂的甲烷二氧化碳重整活性。



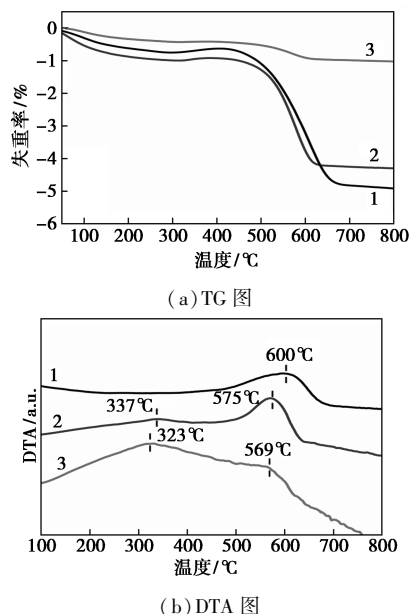
1—Ni-ZrO₂-I; 2—Ni-ZrO₂-C; 3—Ni-ZrO₂-C-96

图 4 不同催化剂的甲烷转化率、二氧化碳转化率随时间的变化

此外,Ni-ZrO₂-C 和 Ni-ZrO₂-I 催化剂的甲烷和二氧化碳转化率随着反应时间的增长逐步下降,说明催化剂的活性位 Ni 在高温下迁移烧结或表面形成了积碳。

2.6 催化剂的积碳分析

在甲烷二氧化碳重整反应中,积碳是导致催化剂失活主要原因。因此研究催化剂的积碳情况对提高催化剂的稳定性有重要作用。不同催化剂的甲烷二氧化碳重整反应 10 h 后的 TG-DTA 谱图如图 5 所示。



(b) DTA 图

1—Ni-ZrO₂-I; 2—Ni-ZrO₂-C; 3—Ni-ZrO₂-C-96

图 5 不同催化剂反应后的 TG、DTA 谱图

从图5(a)可以看出,3种催化剂的失重顺序为: Ni/ZrO₂-I>Ni-ZrO₂-C>Ni-ZrO₂-C-96。催化剂的失重是由于表面积碳被氧气氧化,因此失重量代表了催化剂的积碳程度。Ni/ZrO₂-I和Ni-ZrO₂-C催化剂反应后积碳量分别为4.9%和4.3%。由于形成了大量的积碳导致这2种催化剂在重整反应中也出现了较快的失活速率。而Ni-ZrO₂-C-96催化剂的失重只有1%,表明该催化剂具有良好的抗积碳性能。

根据DTA曲线放热峰的位置可以判断催化剂表面积碳的类型。由图5(b)可以看出,Ni-ZrO₂-I催化剂在600℃出现了1个放热峰,可以归属于惰性较高的石墨碳(C_γ)的氧化峰。Ni-ZrO₂-C催化剂出现了2个放热峰,分别位于337℃和575℃。其中位于337℃的峰归属于比较活泼的C_α,其可以被CO₂气化生成CO和H₂。而位于575℃的峰为形成惰性较高的石墨碳(C_γ)^[13]。其中低温放热峰的面积很小,说明Ni-ZrO₂-C催化剂表面形成的碳物种主要是以C_γ为主。Ni-ZrO₂-C-96催化剂的DTA曲线也出现了2个放热峰,分别位于323℃和569℃,说明催化剂表面也生成了2种积碳:C_α和C_γ。但是,观察2个峰的面积可以发现,Ni-ZrO₂-C-96催化剂表面的积碳主要是以活性较高的C_α为主,形成的C_γ较少。

从TG-DTA的分析结果可以看出,Ni-ZrO₂-C-96催化剂在反应后积碳很少,并且碳物种以活泼的C_α为主,对催化剂的活性几乎没有影响;Ni-ZrO₂-C和Ni-ZrO₂-I催化剂反应后的积碳量较多,且以惰性较高的C_γ为主,而C_γ是造成催化剂失活的主要积碳物种。

3 结论

采用P123改性的共沉淀回流法制备了Ni-ZrO₂-C-96催化剂。该催化剂高温焙烧后比表面积仍可达到158 m²/g,这主要是因为氧化锆以无定形的状态存在,形成了蠕虫状的介孔结构。丰富的孔道结构促进了Ni的高度分散,暴露出更多的活性位,从而显著提高了催化剂的活性。H₂-TPR的结果表明,Ni与ZrO₂之间形成了强的相互作用,抑制了Ni在高温下的迁移烧结。

甲烷二氧化碳重整反应结果表明,Ni-ZrO₂-C-96催化剂具有优异催化性能。反应温度为750℃时,甲烷的转化率达到86%;在10 h的反应中活性几乎没有发生变化,表现出良好的稳定性。Ni-ZrO₂-C-96催化剂反应后积碳量只有1%,而且积碳物种以活泼的C_α为主,因此具有较强的抗积碳性能。

参考文献

- [1] 姚淑梅,王晓刚,张辉,等.离子液体固定化利用CO₂研究进展[J].化工进展,2008,27(5):640-647.
- [2] 晏水平,陈竞翱,艾平,等.低成本CO₂化学吸收法分离技术的研究进展[J].现代化工,2012,32(10):25-28.
- [3] 巢清尘,张永香,高翔,等.巴黎协定-全球气候治理的新起点[J].气候变化研究进展,2016,12(1):61-67.
- [4] Fan M S, Abdullah A Z, Bhatia S. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas[J]. Chemcatchem, 2009,1:192-208.
- [5] Liu C J, Ye J, Jiang J, et al. Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO₂ reforming of methane[J]. Chem Cat Chem, 2011,3:529-548.
- [6] Pakhare D, Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2014,43(22):7813-7837.
- [7] 李穗玲,李白滔.甲烷二氧化碳催化重整合成气的催化剂研究新进展[J].石油与天然气化工,2008,37(4):285-290.
- [8] L Xiancai, L Shuigen, Y Yifeng, et al. Studies on coke formation and coke species of nickel-based catalysts in CO₂ reforming of CH₄[J]. Catalysis Letters, 2007,118:59-63.
- [9] Natesakhawat S, Watson R B, Wang X, et al. Deactivation characteristics of lanthanide promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming[J]. Journal of Catalysis, 2005,234:496-508.
- [10] 李映伟,贺德华,袁余斌,等.纳米二氧化锆催化剂上一氧化碳加氢合成异丁烯[J].催化学报,2002,23(2):185-190.
- [11] 吉文欣,李永昕. NiO/SnO₂-ZrO₂催化剂的制备及甲烷燃烧催化性能的研究[J].燃料化学学报,2003,31(1):25-29.
- [12] Hu C Q, Gao Z H, Yang X R. Fabrication of mesoporous Ni-8YSZ and its catalytic activity for carbon dioxide reforming of methane[J]. Energy Fuels, 2007,21:2950-2954.
- [13] Xu J, Zhou W, Wang J, et al. Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009,30:1076-1084. ■