

助剂 MgO 对甲烷二氧化碳重整 Co/BaTiO₃ 催化剂催化性能的影响

胡雅琴¹, 吕永康², 王芳²

(1. 山西大同大学化学与化工学院, 山西 大同 037009; 2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用溶胶-凝胶法在 Co/BaTiO₃ 催化剂中引入助剂 MgO, 考察了其对甲烷二氧化碳重整 Co/BaTiO₃ 催化剂的催化反应性能的影响, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 对催化剂进行了表征, 结果表明, 助剂 MgO 使钴催化剂中的活性 Co₂O₃ 组分增多, 还原性和分散性能较好; 在 $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4)$ 为 1:1、气相空速 (GHSV) 为 12 000 h⁻¹、反应温度为 700℃ 的条件下, 催化剂 Co-MgO/BaTiO₃ 表现出良好的催化性能, 且反应初期甲烷转化率可达到 94.87%, CO 选择性可达 85.21%, H₂ 收率可达 74.08%。

关键词: 甲烷二氧化碳重整; 钴基催化剂; 助剂; 氧化镁

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0056-03

Effects of MgO on properties of Co-based catalyst for carbon dioxide reforming of methane

HU Ya-qin¹, LU Yong-kang², WANG Fang²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China;

2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Sol-gel method is used to prepare cobalt-supported catalyst with MgO as addition agent. The influence of addition agent MgO on the catalytic activity of Co/BaTiO₃ catalyst for carbon dioxide reforming of methane is studied. XRD and H₂-TPR experiments show that the MgO leads to the increase of the active component Co₂O₃ in Co/BaTiO₃ catalyst and has best reducibility and dispersity. The excellent catalytical activity of Co-MgO/BaTiO₃ can be obtained at the condition of $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4) = 1:1$ with a GHSV 12 000 h⁻¹ at 700℃. The initial conversion of methane can reach 94.87%. The selectivity of CO and yield of H₂ are 85.21% and 74.08%, respectively.

Key words: carbon dioxide reforming of methane; Co-based catalysts; addition agent; MgO

甲烷二氧化碳重整制取的合成气 H₂/CO 摩尔比约为 1, 是费-托合成制取液体燃料、合成甲醇、合成二甲醚的理想原料。同时这一过程可以有效地利用二氧化碳^[1-2]。因此, 近年来甲烷二氧化碳重整制合成气引起了人们的高度重视, 并成为近 10 年来的研究热点之一^[3-5]。

由于甲烷二氧化碳重整是高温反应, 且原料气中 C/H 摩尔比较高, 催化剂在高温下的积炭、烧结失活是催化剂失活的主要原因。研制活性高、稳定性好的催化剂是甲烷二氧化碳重整反应研究的关键。迄今为止, 国内的研究主要集中在非贵金属催化剂上, 特别是负载型 Ni 基催化剂和 Co 基催化剂^[6-9]。

大量研究^[10-14]表明, 催化剂中加入碱金属、碱土金属及稀土氧化物助剂, 能够提高催化剂的抗积炭性能, 促进催化剂活性及产物的脱附, 从而抑制积炭。严前古等^[15]考察了稀土金属氧化物对 Ni/ α -Al₂O₃ 催化剂的甲烷部分氧化制合成气的影响, 发现添加稀土氧化物可以提高活性组分的分散度和稳

定性。尚丽霞等^[16]考察了添加在镍基催化剂中的碱土金属助剂对甲烷与空气制合成气的催化反应性能的影响。

笔者采用溶胶-凝胶法在 Co/BaTiO₃ 催化剂中引入助剂 MgO, 考查了其对甲烷二氧化碳重整中 Co/BaTiO₃ 催化剂的催化反应性能的影响, 为研制开发高效、稳定实用型甲烷二氧化碳重整催化剂提供一定的理论基础。

1 实验部分

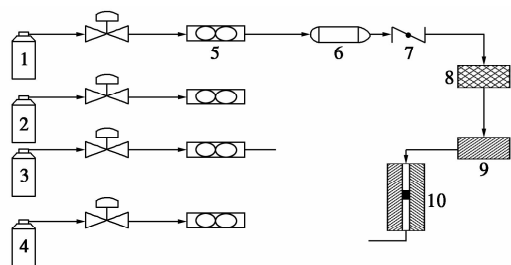
1.1 采用溶胶-凝胶法制备 Co-MgO/BaTiO₃ 催化剂

将 0.0147 mol 钛酸丁酯溶于 10 mL 无水乙醇中, 搅拌 20 min 后, 在室温及搅拌条件下, 滴加 10 mL 冰醋酸, 滴加完毕后, 继续搅拌 20 min, 得到透明的钛酸酐型化合物溶液。在强烈搅拌及室温下, 滴加一定量的醋酸钡、硝酸钴和硝酸镁的混合溶液 (Ba 和 Ti 摩尔比为 1:1), 滴加完毕后, 继续搅拌约

30 min,将反应混合物置于70℃的水浴中凝胶化,使溶胶转化成透明的凝胶体,凝胶老化后,在干燥箱中于60℃干燥24 h,碾碎成细粉后,置于马弗炉中于700℃(升温速率5℃/min)下煅烧3 h,取出冷却后,研磨即得Co-MgO/BaTiO₃催化剂。钴的担载量为7%(文中担载量均指质量分数),助剂MgO的担载量为1.0%、3.0%、5.0%。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价是在天津鹏翔科技有限公司制造的常压固定床连续流动式反应装置上进行。实验流程如图1所示。



1—N₂;2—H₂;3—CH₄;4—CO₂;5—流量计;6—过滤器;
7—单向阀;8—混合器;9—预热器;10—反应釜

图1 催化剂活性评价流程图

本实验中反应器采用内径为8 mm的石英玻璃管,催化剂用量为0.45 g左右,将准确称取的催化剂预置于反应器的恒温区。催化剂床层温度由K型热电偶测量。本装置的反应器体积较小,故催化剂的颗粒度选择在40~80目。反应进料流速在30~100 mL/min,反应器最高反应温度为800℃。

1.3 程序升温还原

称取0.1 mg左右的催化剂装于U型玻璃石英管内,在H₂和N₂流量分别为6 mL/min和54 mL/min的混合气氛中,10℃/min升温速率进行程序升温还原实验。

1.4 XRD表征

使用日本Rigaku D/max 2500型X射线衍射仪进行催化剂表征,操作参数为Cu靶射线($\lambda = 0.154056$ nm)、管电压40 kV、管电流100 mA、扫描速度为8°/min、扫描范围为10°~80°。

2 结果与讨论

2.1 活性评价

在反应温度为700℃、压力为0.1 MPa、 $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4)$ 为1:1、GHSV为12 000 h⁻¹条件下,考察了在7% Co催化剂上,添加5%的助剂MgO对Co催化剂催化性能的影响。结果见表1所示。表1结果

显示,与不添加助剂的Co/BaTiO₃催化剂相比,添加助剂MgO的催化剂在反应温度为700℃时甲烷转化率显著增大,且氢气的收率及CO的选择性也比不添加助剂的Co/BaTiO₃催化剂大。可以推断出,加入助剂MgO可以提高甲烷二氧化碳重整反应的催化活性。

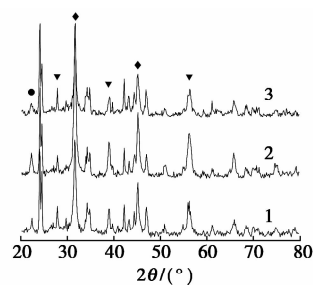
表1 助剂对催化剂甲烷二氧化碳重整活性的影响

催化剂	CH ₄ 转化率 x/%	CO 选择性 S/%	H ₂ 收率 Y/%
Co/BaTiO ₃	87.68	75.37	68.31
Co-5% MgO/BaTiO ₃	94.87	85.21	74.08

注:反应条件为 $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4) = 1:1$,GHSV为12 000 h⁻¹,温度700℃。

2.2 催化剂的XRD分析

图2是未进行反应的催化剂样品的XRD谱图,从XRD谱图可以看出,存在有一定聚集程度的Co₂O₃结晶物相。其中2个主要衍射峰归属于BaTiO₃,还有3个Co₂O₃的衍射峰,这3个衍射峰在助剂MgO引入后并没有发生明显的变化,在Co-MgO/BaTiO₃催化剂谱图上并没有发现MgO的晶相特征峰,说明MgO在催化剂表面分散性较好,Co₂O₃衍射峰却出现一定程度的弥散,说明MgO的存在使得Co₂O₃更加分散。通过比较不同含量助剂催化剂的XRD图可以得出,随着MgO含量的增加,活性组分与载体的相互作用减弱,Co₂O₃衍射峰越来越弥散。



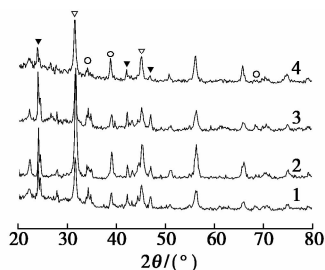
▼—Co₂O₃;◆—BaTiO₃;●—BaCoO

1—7% Co-1% MgO/BaTiO₃;2—7% Co-3% MgO/BaTiO₃;
3—7% Co-5% MgO/BaTiO₃

图2 催化剂反应前的XRD谱图

图3为反应后的催化剂样品的XRD谱图,在谱图上并未发现Co₂O₃的衍射峰,在2 θ 为33.98°、39.34°以及69.75°处出现了金属Co的衍射峰,其中Co/BaTiO₃和Co-MgO/BaTiO₃催化剂的金属Co衍射峰的峰形相对比较尖锐,说明金属Co的结晶度较强,在反应过程中金属Co发生了烧结而聚集成

了较大的颗粒。其中 7% Co-5% MgO/BaTiO₃ 催化剂上金属 Co 晶相的衍射峰相对比较弥散,说明其烧结程度相对较弱。



○—Co; ▽—BaTiO₃; ▼—C

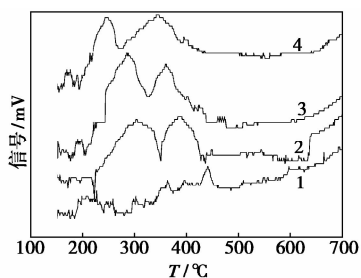
1—7% Co/BaTiO₃; 2—7% Co-1% MgO/BaTiO₃;

3—7% Co-3% MgO/BaTiO₃; 4—7% Co-5% MgO/BaTiO₃

图 3 催化剂反应后的 XRD 谱图

2.3 助剂对催化剂还原性能的影响

图 4 为新鲜的 Co/BaTiO₃、Co-MgO/BaTiO₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图。还原峰的峰温越低,说明催化剂上的 Co 物种越容易还原。比较添加助剂量不同的催化剂 TPR 图可以看出:加入助剂 MgO 以后 Co 催化剂表面的低温 Co₂O₃ 还原峰明显增强,而弱结合态的 Co₂O₃ 耗氢峰向低温方向逐渐移动,同时加入助剂的催化剂其还原峰个数增加,低温处出现的 2 个还原峰可以看作是颗粒小的弱结合态 Co₂O₃ 的耗氢峰。



1—7% Co/BaTiO₃; 2—7% Co-1% MgO/BaTiO₃;

3—7% Ni-3% MgO/BaTiO₃; 4—7% Ni-5% MgO/BaTiO₃

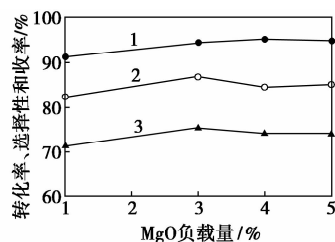
图 4 7% Co-MgO/BaTiO₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

通过比较也可以说明钴物种在加入助剂以后更容易被还原;随着游离态的 Co₂O₃ 的增加,弱结合态的 Co₂O₃ 与载体的作用减弱。

对 TPR 实验结果与重整反应活性结果相关联可以看到,添加助剂 MgO 使得游离态的 Co₂O₃ 增加,弱结合态的 Co₂O₃ 的还原温度降低,而使重整反应的活性增加,助剂 MgO 的添加使较多的 Co₂O₃ 转化为 Co 而促进了催化剂的催化活性。

2.4 不同 MgO 负载量对催化反应性能的影响

采用溶胶-凝胶法制备了不同 MgO 含量的催化剂,催化剂中钴含量为 7% (以质量计),在反应温度为 700℃、压力为 0.1 MPa、 $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4)$ 为 1:1、GHSV 为 12 000 h⁻¹ 条件下,考察了反应初期助剂添加量对催化性能的影响,结果见图 5。由图 5 可知,CH₄ 转化率和 CO 选择性随着 MgO 添加量的增加而升高,当 MgO 添加量为 4% 时,Co-MgO/BaTiO₃ 催化剂获得较好的催化反应效果,CH₄ 转化率达 95.23%,CO 选择性为 84.57%,H₂ 收率为 74.12%;当 MgO 添加量继续增加到 5%,CO 选择性增大,CH₄ 转化率稍微下降,H₂ 收率变化也不大。



1—CH₄ 转化率; 2—CO 选择性; 3—H₂ 收率

反应条件: $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4) = 1:1$; GHSV = 12 000 h⁻¹;

温度 700℃

图 5 7% Co-MgO/BaTiO₃ 催化剂上甲烷二氧化碳重整反应的性能

3 结语

助剂 MgO 采用溶胶-凝胶法添加到 Co/BaTiO₃ 催化剂中,利用 TPR、XRD 对其进行表征,结果表明,助剂 MgO 使钴催化剂中的活性 Co₂O₃ 组分增多,还原性和分散性能较好;在 $n(\text{CO}_2):n(\text{CH}_4)$ 为 1:1、气相空速 GHSV 为 12 000 h⁻¹、反应温度为 700℃ 的条件下,催化剂 Co-MgO/BaTiO₃ 表现出良好的催化性能,且反应初期甲烷转化率可达 94.87%、CO 选择性可达 85.21%、H₂ 收率可达 74.08%。

参考文献

[1] 杨力,董跃,张永发,等. 中国焦炉煤气利用现状及发展前景[J]. 山西能源与节能,2006,40(1):1-4.
 [2] 牛春艳,徐占林. CH₄ 与 CO₂ 催化重整制合成气研究进展[J]. 贵州化工,2006,31(5):14-21.
 [3] 孟和,胡瑞生,张晓菲,等. 稀土烧绿石型催化剂上 CO₂ 重整 CH₄ 制合成气反应研究[J]. 中国稀土学报,2006,24(S2):63-66.

(下转第 60 页)

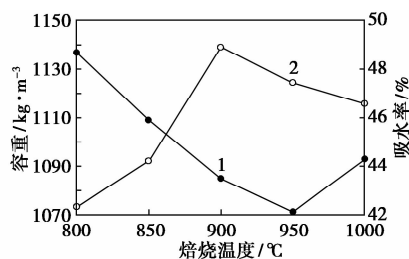
2 结果与讨论

2.1 单因素实验

吸水率、容重是评价陶粒吸附性能的重要指标。在尽可能降低烧结能耗,保证陶粒所需强度的前提下,本实验中以低容重和高吸水率确定烧制煤泥陶粒滤料的最佳工艺条件。

2.1.1 焙烧温度的影响

生料球干燥后,450℃预热 30 min,分别在 800、850、900、950、1 000℃下焙烧 5 min,冷却,测试结果见图 2。



1—容重;2—吸水率

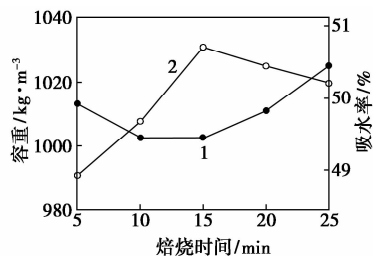
图2 焙烧温度的影响

由图 2 可知,温度高于 900℃时,吸水率降低,由于温度升高,陶粒表面玻化充分,产生的液相物质渗入孔隙结构中,使内部的致密组织增加,气孔较少,孔隙率下降,导致吸水率下降^[9]。在 900℃时,陶粒吸水率较高,容重较低,性能最好,确定最佳焙烧温度为 900℃。

2.1.2 焙烧时间的影响

生料球干燥后,450℃预热 30 min,900℃下分别

焙烧 5、10、15、20、25 min,冷却,测试结果见图 3。



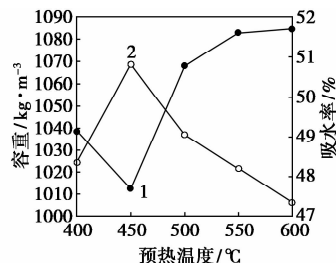
1—容重;2—吸水率

图3 焙烧时间的影响

陶粒在合适的焙烧时间下可达到最佳的膨胀状态,焙烧时间过长,液相填充进气孔中,促使坯体致密化,陶粒收缩,容重升高,吸水率下降。由图 3 可知,在 15 min 时,陶粒的容重较低,吸水率较高,性能最好,确定最佳焙烧时间为 15 min。

2.1.3 预热温度的影响

生料球干燥后,分别在 400、450、500、550、600℃下预热 30 min,900℃焙烧 15 min,冷却后测试结果见图 4。



1—容重;2—吸水率

图4 预热温度的影响

(上接第 58 页)

- [4] 齐凤伟,陶旭梅,李洁,等.热等离子体和催化剂协同作用重整甲烷和二氧化碳制备合成气[J].天然气化工,2007,32(5):32-36.
- [5] Wang Junxia, Liu Yan, Cheng Tiexin, et al. Methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Co-doped Ni-based magnetoplumbite catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 250: 13-23.
- [6] Hayakawa T, Suzuki S, Nakamura J J, et al. CO₂ reforming of CH₄ over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method[J]. Appl Catal, 1999, 183: 273-285.
- [7] 游咏,匡加才.溶胶-凝胶法在材料制备中的研究进展[J].高科技纤维与应用,2002,2(2):12.
- [8] 李素平,上学军,贾晓林,等.溶胶-凝胶法制备 α-Al₂O₃ 纳米粉体[J].金刚石与磨料磨具工程,2009,169(1):62-66.
- [9] 黎先财,刘庚强,罗来涛.纳米 BaTiO₃ 载 Ni 催化剂在 CO₂ 重整 CH₄ 中的活性[J].天然气化工,2002,27(4):3-6.
- [10] 傅利勇,吕绍洁,邱发礼. CH₄, CO₂ 和 O₂ 制合成气反应中载体

对 Ni 催化剂抗氧化性能的影响[J].分子催化,1999,13(5):367-372.

- [11] 傅利勇,吕绍洁,谢卫国.助剂对 CH₄, CO₂ 和 O₂ 制合成气反应催化性能的影响[J].燃料化学学报,1999,27(6):511-516.
- [12] 许峥,李玉敏,张继炎,等.甲烷二氧化碳重整制合成气的镍基催化剂性能: II. 碱性助剂的作用[J].催化学报,1997,18(5):364-367.
- [13] 史克英,徐恒泳,张桂玲,等.天然气-二氧化碳-水蒸气-氧转化制合成气的研究-稀土助剂的作用[J].催化学报,2002,23(1):15-18.
- [14] Biter J H, Hally W, Seshan K, et al. The role of the oxidic support on the deactivation of Pt catalysts during the CO₂ reforming of methane[J]. Catal Today, 1996, 29(1):349.
- [15] 严前古,于作龙,远松月.稀土氧化物对 Ni/α-Al₂O₃ 催化甲烷部分氧化制合成气反应的影响[J].应用化学,1997,14(4):70-73.
- [16] 尚丽霞,谢卫国,吕绍洁,等.碱土金属对甲烷与空气制合成气 Ni/CaO-Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J].燃料化学学报,2001,29(5):422-425. ■