

科研与开发

甲烷氧化制合成气 LaFeO_3 催化剂的 制备条件考察

苑慧敏, 张永军, 王凤荣, 张志翔

(中国石化大庆化工研究中心, 黑龙江 大庆 163714)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了钙钛矿型复合氧化物 LaFeO_3 , 考察了合成过程中 LaFeO_3 凝胶形成温度、催化材料焙烧温度、焙烧时间、络合剂种类、镧源种类以及氨基乙酸与硝酸根离子比对催化剂结构及性能的影响。结果发现催化剂最佳制备条件为: 凝胶形成温度 $75 \sim 85^\circ\text{C}$; 焙烧温度在 900°C ; 焙烧时间 10 h; 氨基乙酸作络合剂; La_2O_3 作为镧源; 氨基乙酸与硝酸根离子比 4:3。

关键词: 晶格氧; 溶胶-凝胶法; 钙钛矿; 催化

中图分类号: TQ426.8

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)08-0035-03

Optimization of LaFeO_3 catalyst preparation for oxidation of methane to syngas

YUAN Hui-min, ZHANG Yong-jun, WANG Feng-rong, ZHANG Zhi-xiang

(Daqing Petrochemical Research Center, PetroChina Company limited, Daqing 163714, China)

Abstract: The perovskite oxide LaFeO_3 is synthesized by sol-gel method. The effect of gel formation temperature, calcinating temperature of the catalytic materials, calcinating time, complexing agent type, the type of La source and the ratio of amino acid and nitrate ion on the structure and performance of the formed catalyst is examined. The results indicate that the best preparation conditions is shown as follows: $75 \sim 85^\circ\text{C}$ of gel formation temperature, 900°C of calcination temperature, 10 hours of calcination time, amino acid as complexing agent, 4:3 of the ratio of amino acid and nitrate ion.

Key words: lattice oxygen; sol-gel; perovskite; catalysis

目前 80% 以上的天然气转化利用过程是基于先将天然气转化为合成气的间接转化过程^[1], 而制合成气的投资和操作费用一般占整个间接转化过程的 60% 左右^[2], 因此, 天然气制合成气技术一直被视为天然气转化利用的核心技术。 LaFeO_3 催化剂利用晶格氧作为甲烷催化氧化制合成气的氧源, 并在这种催化剂上直接将甲烷高选择性地氧化为合成气, 反应后催化剂供出氧而被还原为较低价态, 再利用空气将其氧化为高价态, 空气中的分子氧就以晶格氧的形式在催化剂中被固定下来, 同时将氮气放空, 由此以化学的方法制得纯氧, 实现非空分制氧。该方法既保留了甲烷部分氧化制合成气高效、高选择性的优点, 又不需要昂贵的空分制氧装置, 有可能大幅度降低合成气的生产成本, 具有重要的应用前景。笔者考察了 LaFeO_3 合成条件对催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

1.1.1 催化剂制备原料

催化剂制备原料 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、柠檬酸、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Sm_2O_3 质量分数均 $\geq 99.9\%$, 铝溶胶质量分数为 21.5%, 硅溶胶质量分数为 25%。

1.1.2 催化剂评价实验原料

Ar 、 He 、 CH_4 、 O_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 , 均为纯度 99.9% 的钢瓶气。

1.2 催化剂制备方法

钙钛矿型复合氧化物采用溶胶-凝胶法制备, 具体步骤如下: 按化学计量比称取分析纯试剂 $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 分别配制成 0.3 ~ 0.5 mol/L 的溶液, 混合后加入按化学计量比计算的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 充分搅拌至完全溶解; 随后加入定量的

氨基乙酸溶液,使混合溶液中 $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^- = 1.05$ 。将所得溶液在室温搅拌 30 min 后,升至 70 ~ 80℃,继续搅拌使水慢慢蒸发,直至形成黏稠的玻璃状物质。将所得物质置于 250 ~ 300℃ 的马弗炉中保持 30 min,使其发生快速的反应,得到粉末状的催化材料前体。催化材料前体在 900℃ 的空气中焙烧 4 h,压片、筛分至 40 ~ 80 目。

2 结果与讨论

2.1 凝胶的形成温度的考察

通过实验考察了 LaFeO_3 凝胶形成温度对催化剂结构及性能的影响,结果发现在 60 ~ 85℃ 的温度下,所制备的催化材料均为单一的钙钛矿结构,并且反应性能无明显差异,因此凝胶的形成温度对催化材料的影响不大。为避免使溶液中的物质分解,而得不到黏稠状的凝胶,不应采用更高的温度,为尽快地蒸发出溶液中的水,一般采用的适宜温度为 75 ~ 85℃。

2.2 催化材料焙烧温度的考察

将制成的 LaFeO_3 前体粉末分别在 600、700、800、900、950、1 100、1 200℃ 下焙烧,得到的新鲜催化剂,经 X 射线衍射仪(XRD)分析,结果见图 1。根据 XRD 结果对催化剂(121)晶面($2\theta = 32.2$)间距和颗粒大小进行了计算,并对比了催化剂比表面积(表 1)。从表 1 中数据可以看到,随 LaFeO_3 催化剂焙烧温度的升高,催化剂颗粒大小明显逐渐增大,表明了催化剂的结晶度提高,高温有利于这种钙钛矿结构的形成。相应的比表面积逐渐减小。

表 1 不同温度焙烧的 LaFeO_3 催化剂(121)晶面间距、颗粒大小和比表面积

焙烧温度/℃	晶面间距 $d_{121}/\text{Å}$	颗粒大小/ Å	BET 面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
600	2.772	488.8	16.34
700	2.769	447.5	14.91
800	2.775	514.1	12.93
900	2.773	547.3	10.17
950	2.773	651.1	7.72
1000	2.786	506.8	4.14
1100	2.786	534.6	2.36
1200	2.774	651.6	1.35

将制成的 LaFeO_3 前体粉末分别在 800、900、1 000、1 100、1 200℃ 下焙烧,得到的新鲜催化材料,再进行 $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ 反应,实验结果见图 1。从反应结果可以看出,甲烷转化率随焙烧温度的升高而下降,

在 900℃ 时出现峰值,CO 选择性随焙烧温度的升高而不断下降(800 ~ 1200℃),但两者变化幅度并不大,在反应后的补氧过程中均未发现有 CO 和 CO_2 ,说明在这些反应过程中催化剂表面无积炭。

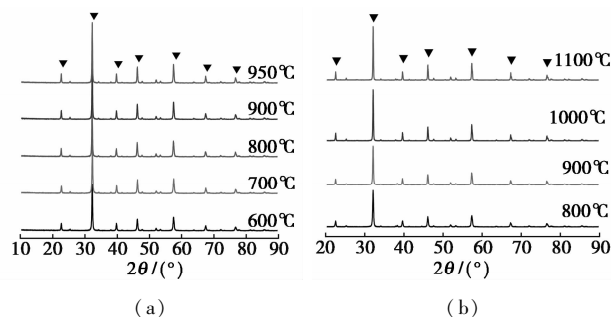
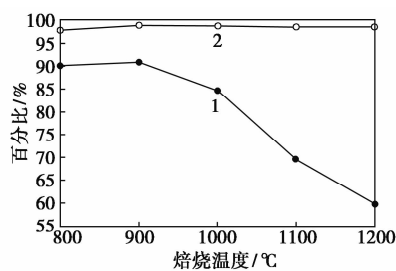


图 1 不同温度焙烧的 LaFeO_3 催化剂的 XRD 图

注:▼为 LaFeO_3 钙钛矿晶相

从图 2 可以得出,根据反应结果,综合考虑选择性、转化率和实际应用情况,焙烧温度在 900℃ 比较适合。



1— CH_4 转化率;2—CO 选择性

图 2 CH_4 转化率和 CO 选择性与催化剂焙烧温度的关系

2.3 催化材料焙烧时间的考察

在催化剂制备过程中,对催化剂前体采用不同的焙烧时间(2、4、6、8、10 h),焙烧温度均为 900℃。各取少量粉状催化剂,进行了 XRD 表征和评价,并根据 XRD 结果对催化剂(121)晶面间距、颗粒大小和晶胞体积进行了计算,结果见表 2, $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ 评价实验结果见表 3。实验结果表明一氧化碳的选择性以 10 h 的较好,其中焙烧 4 h 的催化剂甲烷转化率最高,而焙烧 2 h 的催化剂甲烷转化率最低。结合 XRD 和 BET 的数据进行分析,可以认为焙烧时间长,催化剂比表面积的减小不太显著,而催化剂的结晶度更好。比表面积减小和结晶度变好有利于减少催化剂表面的非选择性的吸附氧,从而使相对较多的晶格氧更容易参与反应。根据上面的结果,说明 10 h 以内焙烧时间对催化剂反应性能的影响很小,可以认为较长的焙烧时间有利于催化剂形成较完美

的晶体结构。

表2 不同时间焙烧 LaFeO_3 催化剂的(121)晶面间距、颗粒大小和比表面积

焙烧时间/h	晶面间距 $d_{121}/\text{Å}$	颗粒大小 $D/\text{Å}$	BET 面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
2	2.777	344.6	10.63
6	2.777	362.8	8.56
10	2.776	399.5	8.26

表3 不同时间焙烧制得新鲜催化剂在 900°C 反应 300 s 的性能评价

焙烧时间/h	CH_4 转化率/%	CO 选择性/%	CO_2 选择性/%
2	90.9	80.4	1.1
4	92.2	78.7	1.1
6	89.1	81.0	1.2
8	90.1	83.3	1.1
10	89.4	90.5	0.9

注: 900°C 下用体积分数 10% CH_4/Ar 处理; 反应条件为 $m_{\text{催}} = 0.50 \text{ g}$, 气体流速 21 mL/min。

2.4 络合剂种类的考察

催化材料的制备采用的是溶胶-凝胶法, 该方法包括 2 个过程: 溶胶的制备和溶胶-凝胶的转化, 其中络合剂与金属离子的配合作用在凝胶的形成过程中很重要, 因此, 通过对比不同络合剂, 筛选出合适的络合剂, 对提高催化材料的氧化性能应很有帮助。实验结果表明, 以柠檬酸为络合剂制得的催化剂反应规律并没有发生变化。实验过程中发现, 制得的凝胶颜色较浅, 黏度较小, 量也较少, 这是由于酸度对凝胶的形成有一定影响: 酸度过小, 会出现氢氧化物沉淀, 酸度过大, 不利于络合产物的生成, 柠檬酸比氨基乙酸酸性强, 所以与金属离子的络合作用不如氨基乙酸的效果好。从表 4 中可以看到, 以柠檬酸为络合剂制得的 LaFeO_3 的甲烷转化率和 CO 选择性明显偏低, 而 CO_2 的选择性则偏高, 结合以往的研究经验, CO 选择性低而 CO_2 的选择性高可能是由于 LaFeO_3 中 Fe^{4+} 和 Fe^{3+} 的比例偏高造成的, 这点有待于通过滴定法来验证; 因此, 柠檬酸不适合作为分散剂制备 LaFeO_3 催化材料。

表4 不同络合剂制得的催化材料 LaFeO_3 的反应性能结果

催化材料 LaFeO_3	CH_4 转化率/%	CO 选择性/%	CO_2 选择性/%
柠檬酸	22.2	85.1	14.9
氨基乙酸	85.6	96.1	3.6

注: 催化材料在 900°C 下用体积分数 10% CH_4/Ar 处理; 反应条件为 $m_{\text{催}} = 0.50 \text{ g}$, 气体流速 21 mL/min。

2.5 镧源的考察

LaFeO_3 制备过程存在于凝胶中的 La^{3+} 离子, 可以由 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 直接溶于去离子水制得, 也可以由固体 La_2O_3 溶于硝酸经反应后制得, 由于循环流化床热模实验需要 20 kg 左右的催化剂(以 10% 的负载量计算)和 2.7 kg 的分析纯 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 而试剂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 价格昂贵, 因此, 考察比 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 价格便宜几倍的 La_2O_3 使用效果, 可以节约成本并为该催化剂的未来工业应用提供参考。从表 5 的反应结果来看, 2 种镧源制得的催化材料选择氧化性能没有太大区别, 表明使用 La_2O_3 作为镧源是可行的。

表5 不同镧源制得的 LaFeO_3 的反应性能结果

催化材料 LaFeO_3	CH_4 转化率/%	CO 选择性/%	CO_2 选择性/%
镧源为 La_2O_3	82.0	96.5	3.5
镧源为 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	86.7	96.1	3.9

注: 催化材料在 900°C 下用体积分数 10% CH_4/Ar 处理; 反应条件为 $m_{\text{催}} = 0.50 \text{ g}$, 气体流速 21 mL/min。

2.6 原料纯度对催化剂性能的影响

出于同样的目的, 考察了原料纯度对催化剂性能的影响, 分别以工业级试剂和分析纯试剂进行实验, 实验结果见表 6, 可以看出原料的纯度对催化剂的性能没有造成太大影响, 因此, 工业级的试剂可以应用于催化材料的制备。

表6 不同级别原料制得的 LaFeO_3 的性能评价结果(新鲜催化剂)

催化材料 LaFeO_3	CH_4 转化率/%	CO 选择性/%	CO_2 选择性/%
试剂为工业级	86.3	98.7	1.3
试剂为分析纯	87.8	98.5	1.5

注: 催化材料在 900°C 下用体积分数 10% CH_4/Ar 处理; 反应条件为 $m_{\text{催}} = 0.50 \text{ g}$, 气体流速 21 mL/min。

2.7 氨基乙酸与硝酸根离子比对催化剂性能的影响

溶胶-凝胶法的原理是采用容易通过热分解去除的多齿配合物, 如柠檬酸或氨基乙酸作为络合剂, 通过络合物与不同金属离子的络合作用得到高分散的复合前驱体, 最后再通过热分解的方法去除有机分散剂得到纳米级的复合氧化物, 因此, 催化材料前驱体的质量很大程度上取决于络合效果, 而络合剂浓度是一个重要影响因素。根据经验, 选取了氨基乙酸与硝酸根离子比分别为 1:3、1:2、1:1、4:3 四种实验水平, 进行了评价, 实验结果见图 3 和表 7。

(下转第 39 页)

II,滴速控制在1 h内同时滴加完毕,再恒温反应3即缓蚀阻垢剂 PMASH。

1.3 PMASH 运行性能的评价

1.3.1 临界 pH 法^[5]

配制不同浓度 CaCl_2 和 NaHCO_3 储备液,两者等摩尔混合于烧杯中,插入 pH 计探头和装有一定浓度 NaOH 溶液的滴定管,60℃ 恒温搅拌,用 NaOH 溶液滴定。随着 NaOH 滴入,溶液 pH 逐渐升高,继续滴入,出现 pH 开始下降的那一点就是临界 pH (pHc)。

1.3.2 极限碳酸盐法^[6-7]

取适量 CaCl_2 与 NaHCO_3 溶于水,根据实验要求,配制不同浓度试验用水 I。取试验用水 I 2 000 mL,加入一定量阻垢剂,混匀,配制试验用水 II。量取 1 000 mL 试验用水 II 于 2 000 mL 烧杯中,置于恒温水浴(60℃)中,在烧杯上标注液位刻度。在搅拌条件下,每隔一定时间分析试液中总碱度 M、 Ca^{2+} 和 Cl^- 。由于蒸发作用,应不断向烧杯补充试验用水 I,维持液位恒定。取样分析后,需添加等量的试验用水 II,以维持烧杯中阻垢剂浓度不变。

以 Cl^- 浓缩倍率为横坐标, M 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 为纵坐标,绘制曲线;随着实验进行, Cl^- 浓缩倍率逐渐升高, M、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 数值呈线性增加;当 M、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 数值

增长与浓缩倍数升高不再呈线性关系时,该点对应的 M、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 值,即为极限碳酸盐碱度、极限碳酸盐硬度。

1.3.3 热重分析

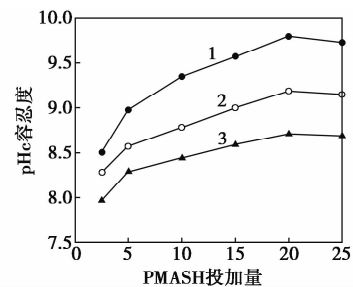
采用 DTG-60AH 微机差热天平测定热失重性能。

2 结果与讨论

2.1 PMASH 的 pHc

2.1.1 PMASH 加入量与 pHc 关系

60℃ 运行温度下,在不同 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度的模拟循环冷却水中, PMASH 质量浓度与 pHc 关系见图 1。



1— Ca^{2+} 、 HCO_3^- :4 mmol/L; 2— Ca^{2+} 、 HCO_3^- :5 mmol/L;
3— Ca^{2+} 、 HCO_3^- :6 mmol/L

图 1 PMASH 投加量与 pHc 关系

(上接第 37 页)

表 7 不同氨基乙酸与硝酸根离子比制得新鲜催化剂的性能评价

催化材料 LaFeO_3	CH_4 转化率/%	CO 选择性/%	CO_2 选择性/%
离子比为 1:3	82.7	88.0	3.1
离子比为 1:2	72.1	88.7	4.1
离子比为 1:1	76.4	95.1	4.9
离子比为 4:3	74.3	98.3	1.7

注:催化材料在 900℃ 下用体积分数 10% CH_4/Ar 处理;反应条件为 $m_{\text{催}}=0.50$ g, 气体流速 21 mL/min, 反应 3 min。

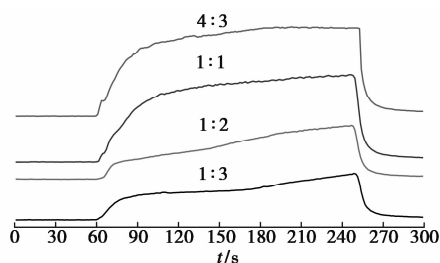


图 3 不同氨基乙酸与硝酸根摩尔比制得 LaFeO_3 催化剂上甲烷反应过程的 H_2 曲线

从表 7 可以看出,当氨基乙酸过量,与硝酸根离子比为 4:3 时,催化材料的选择氧化性能最好,但甲烷转化率较低,当氨基乙酸与硝酸根离子之比最小时,甲烷转化率最高。笔者把这一系列催化剂上甲烷反应过程生成 H_2 的曲线放在一起进行了对比,见图 3。定性地来讲,从图 3 可以看出随着制备过程氨基乙酸与硝酸根摩尔比的增加,甲烷选择氧化反应过程中的催化剂初始供氧速率增大。氨基乙酸量不足时,制得的催化剂的初始供氧速率较小。

3 结语

催化剂最佳制备条件为:凝胶形成温度 75 ~ 85℃;焙烧温度在 900℃;焙烧时间 10 h;氨基乙酸作络合剂; La_2O_3 作为镧源;氨基乙酸与硝酸根离子比 4:3。

参考文献

- [1] 李孔斋,王华,魏永刚,等. 晶格氧部分氧化甲烷制合成气[J]. 化学进展,2008,20(9):1306-1314.
- [2] 尹学交. 甲烷制合成气工艺进展[J]. 中国医药卫生,2005,6(8):96-97. ■