

煤层气转化制合成气 Ni 基催化剂的研究

周迎春¹, 孙婷婷^{1,2}, 张启俭¹, 李昊¹, 齐平¹

(1. 辽宁工业大学材料与化学工程学院, 辽宁锦州 121001;
2. 盘锦恒生塑料改性制品有限公司, 辽宁盘锦 124000)

摘要:采用 10% Ni/4% MgO-Al₂O₃ 催化剂, 在常压固定床反应器上进行 CO₂ 重整 CH₄ 制合成气反应的研究; 系统考察了载体制备方法、MgO 含量、焙烧温度及焙烧方式等因素对催化剂性质的影响; 并采用 N₂ 物理吸附、XRD 等检测手段对催化剂进行了表征。结果表明, 采用共沉淀法, MgO 质量分数为 4%, 在 FAir 中 550℃ 下焙烧 4 h 的 10% Ni/4% MgO-Al₂O₃ 的催化活性较好, CH₄ 和 CO₂ 的转化率可以达到 82% 和 92%。

关键词:煤层气; 合成气; CH₄-CO₂ 重整; 催化剂制备; MgO 含量; 焙烧

中图分类号: TE665.3; TE624.42

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)08-0065-05

Investigation of coal bed gas to produce synthetic gas

ZHOU Ying-chun¹, SUN Ting-ting^{1,2}, ZHANG Qi-jian¹, LI Hao¹, QI Ping¹

(1. School of Chemical and Materials Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China;
2. Panjin Hengsheng Plastic Products Co. Ltd. Material Modification, Panjin 124000, China)

Abstract: The study on the CH₄-CO₂ reforming reaction to produce synthetic gas is carried out over 10% Ni/4% MgO-Al₂O₃ catalyst in a normal pressure fixed-bed reactor. The influence factors on the catalyst performance has been systematically investigated, which includes carrier preparation method, the content of MgO, calcination temperature and calcination modes. The catalyst is characterized by N₂ physical adsorption and X-ray diffraction(XRD). The results show that the catalyst of 10% Ni/4% MgO-Al₂O₃ has good activity, which is prepared by coprecipitation and calcinated at 550℃ in flowing air for 4 h, and the conversion rate of CH₄ and CO₂ can reach 82% and 92%, respectively.

Key words: coal bed gas; synthetic gas; CH₄-CO₂ reforming; catalyst preparation; MgO content; calcination

煤层气作为一种新型的能源,开发和利用的比较晚,因其主要成分(CH₄)与天然气基本相同^[1],因此利用途径也很相似,大多用在民用燃气和发电上,有一小部分用作化工原料开发煤层气化工、一碳化工等系列产品^[2-5]。但由于受到开采条件的限制,井下抽取的煤层气成分比较复杂,除了CH₄以外,还有一部分的CO₂和O₂,因此如何进一步高效利用这些气态碳氢资源已成为制约我国能源工业发展的重要环节。目前,利用煤层气制氢的生产工艺已经较为成熟^[6-9];煤层气也可以作为燃料电池的燃料,尤其是磷酸盐燃料电池和高温固体燃料电池,可以减少能量的损失,但此工艺还需要克服很多的技术难题^[10];另外,开采中发现某些气田中CH₄和CO₂的浓度很相近,可以直接作为CO₂重整CH₄反应的原料气制合成气,再生产甲醇等一系列的化工产品^[11-12],此工艺不仅生产成本低、能耗小,而且利用了廉价的煤层气,对减轻全球性温室效应也具有一定的作用,因此引起了各国科学家的关注,但该工艺在反应过程中存在催化剂积炭严重、易失活等问题。

因此,目前煤层气重整的研究工作主要集中于开发具有抗积炭能力、催化活性较高的催化剂上^[13-16]。

本文中采用 10% Ni/4% MgO-Al₂O₃ (催化剂成分含量均指质量分数,下同) 催化剂,对煤层气转化制合成气进行研究,系统考察了制备方法、MgO 含量、焙烧温度及焙烧方式等影响因素对载体催化剂性质的影响,并根据表征结果和其产物转化率的高低,确定优化工艺条件,从而得到一种催化活性较高的催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别采用沉淀-沉积法、共沉淀法和分步浸渍法制备 4% MgO-Al₂O₃ 载体,以体积比 1:5 的氨水为沉淀剂,过程中控制 pH 在 10.5 左右,连续搅拌 2 h,静置陈化 5 h,得到水凝胶,经过水洗和醇洗,抽滤之后得到醇凝胶,将所得的醇凝胶于 110℃ 下干燥 12 h 以上,焙烧制得载体;再改变 MgO 含量、焙烧方式等实验条件,制备出不同的载体。

收稿日期:2010-03-26;修回日期:2010-06-29

基金项目:辽宁省博士启动基金(20030185)

作者简介:孙婷婷(1985-),女,硕士,从事能源与纳米催化剂的研究,0427-3593886, suntingting13@sina.com;周迎春(1962-),女,博士,教授,硕士生导师,从事能源化学与纳米催化、纳米材料的研究,通信联系人,0416-4199590, zych701@sina.com。

采用浸渍法将适量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, 开原化学试剂厂) 浸渍到相应的载体上。催化剂于 110°C 干燥 12 h 以上, 焙烧, 经压片, 破碎, 过筛至 20~40 目备用。

1.2 催化剂的性能评价

催化剂性能评价在常压固定床反应装置 MRCS-2000 A 上进行。催化剂的用量为 200 mg, 放入石英反应管中(内径 6 mm)。先通入惰性气体 (N_2) 使催化剂床层温度升至设定温度。待温度稳定后通入体积比为 1:9 的 H_2/N_2 , 在 800°C 下还原催化剂 1 h, 然后再用氮气吹扫石英反应管 15 min, 将管中的还原性气体吹扫干净。反应前先将气路阀拨至旁路以一定比例通入原料气, 打开工作站检测气体比例是否正确。检查完毕后将气路旋转至反应管, 通过皂泡流量计测量无水尾气的流量, 催化剂床层温度即反应温度通过插入催化剂床层的热电偶测量, 反应尾气经冷凝除水后, 进入 1790 型气相色谱仪, 用 Ar 作为载气, TCD 检测器, 柱温 80°C , 进样温度 120°C , 检测器温度 110°C 。待反应稳定后, 每隔 20 min 取样一次, 用 N-2000 双通道色谱工作站进行数据的处理和分析。

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积及孔结构由 ASAP-2020 物理吸附仪(美国 Micromeritics 公司)测定。样品预先在 350°C 脱气 5 h, 然后在 -196°C 进行 N_2 吸附。比表面积用 BET 方程求得, 孔体积取 $p/p_0 = 0.995$ 时 N_2 吸附量对应的体积, 孔径分布根据脱附曲线利用 BJH 法求得。XRD 谱图在 BDX-2000 型 X 射线衍

射仪(北大青鸟仪器设备公司)上进行, 光源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 管电流 20 mA, 管电压 36 kV, 扫描范围 $2\theta = 20^\circ \sim 75^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 载体的制备方法对催化剂性能的影响

分别采用沉积-沉淀法(DP)、浸渍法(Imp)和共沉淀法(CP)制备了 4% $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体。制备方法对载体性质的影响结果见表 1。

表 1 不同制备方法制备 4% $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体的物理性质

制备方法	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm
沉积-沉淀法	174	0.7012	16.1
浸渍法	229	0.7387	12.9
共沉淀法	431	2.2020	20.4

从表 1 中可以看出, 用不同方法制备的载体的比表面积明显不同, 用共沉淀法制备的载体的比表面积最大, 可达到 $431 \text{ m}^2/\text{g}$, 沉积-沉淀法和浸渍法制备的载体的比表面积都较小。

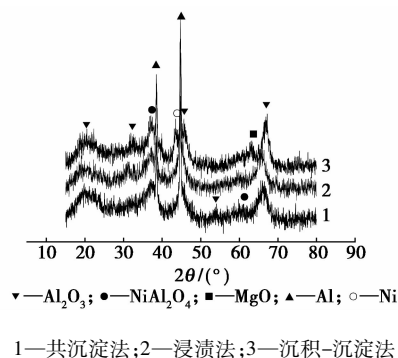


图 1 不同方法制备载体的催化剂的 XRD 图

(上接第 64 页)

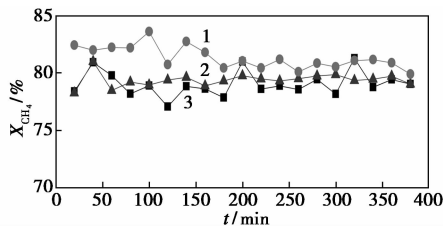
基建投资少、运行管理方便等优点, 因此, 高锰酸盐-生物活性炭联用技术是一项适合我国国情、可经济低耗地提高饮用水水质的强化常规除污染技术。

参考文献

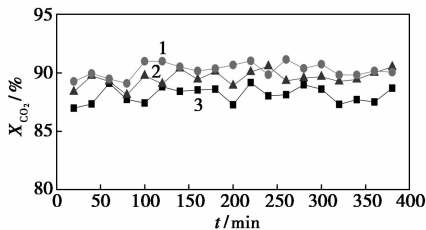
- [1] Urfer D, Huck P M, Booth S D J, et al. Biological filtration for BOM and particle removal: A critical review[J]. AWWA, 1997, 89(12): 83-98.
- [2] 李德生, 黄晓东, 王占生. 微污染源水净化新工艺-生物强化过滤研究[J]. 中国给水排水, 2000, 16(10): 18-20.
- [3] Carson K H, Amy G L. Ozone and biofiltration optimization for multiple objectives[J]. AWWA, 2001, 93(1): 88-98.
- [4] 任芝军, 马军, 曹晓春. 高锰酸盐预氧化对后续生物活性炭工艺去除有机物的影响[J]. 环境科学, 2006, 27(10): 2045-2049.
- [5] 王蕾, 范国翔. 臭氧-生物活性炭工艺在直饮水厂中的应用[J]. 天津城市建设学院学报, 2006, 12(3): 211-214.
- [6] 马军. 高锰酸盐预氧化与生物活性炭联用除污染工艺: 中国, 03107814. 1[P]. 2004-07-21.
- [7] Ma J, Li G B. Laboratory and full-scale plant studies of permanganate oxidation as an aid to the coagulation[J]. Water Sci Tech, 1993, 27: 47-54.
- [8] Ma J, Graham N, Li G B. Effect of permanganate preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters-laboratory case studies[J]. Water SRT Aqua, 1997, 46(1): 1-10.
- [9] Ma J, Graham N. Controlling the formation of chloroform by permanganate preoxidation destruction of precursors[J]. Water SRT Aqua, 1996, 45(6): 308-315.
- [10] 张金松. 臭氧接触装置的传质与吸收试验研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1997, 30(2): 75-79.
- [11] 马军, 鞠然, 刘桂芳. 化学预氧化/生物活性炭去除微污染原水中氨氮[J]. 水处理技术, 2005, 10(10): 37-41.
- [12] 张立珠, 马军, 陈忠林, 等. 新生态铁锰氧化物的混凝及强化混凝效能分析[J]. 中国给水排水, 2008, 24(5): 94-97. ■

图 1 为不同方法制备的 4% MgO-Al₂O₃ 载体制成的催化剂的 XRD 谱图。通过与标准谱图进行对比可以得知这 3 种催化剂中都存在 Ni、Al、MgO、Al₂O₃、NiAl₂O₄ 相,其中,在 2θ = 36° 处存在 NiAl₂O₄ 尖晶石的衍射峰,共沉淀法制备的载体催化剂的 NiAl₂O₄ 衍射峰最弱,而其他 2 种方法 NiAl₂O₄ 的衍射峰逐渐增强,说明 Ni 与 Al₂O₃ 的相互作用较强,使活性中心 Ni 的含量较少,进而影响其催化剂的催化活性。

图 2 为用不同方法制备 4% MgO-Al₂O₃ 载体,用浸渍法负载 Ni,制备成的 10% Ni/4% MgO-Al₂O₃ 催化剂在常压固定床反应器中测得 CH₄ 和 CO₂ 的转化率。



1—CP;2—Imp;3—DP
(a) CH₄ 的转化率



1—CP;2—Imp;3—DP
(b) CO₂ 的转化率

图 2 不同方法制备的催化剂对 CH₄ 和 CO₂ 转化率的影响

从图 2(a)、(b) 中可以看出,在反应开始阶段共沉淀法制备的载体催化剂的初始活性较高,可以达到 82% 和 90% 以上,高于沉积-沉淀法和浸渍法的催化活性,随着反应时间的进行,CH₄ 和 CO₂ 的转化率始终保持较高,但反应进行了 4 h 后,催化剂发生了积炭,催化活性有所降低,说明稳定性不是很好。

2.2 载体中 MgO 含量对催化性能的影响

采用共沉淀方法制备了 4% MgO-Al₂O₃、7% MgO-Al₂O₃、10% MgO-Al₂O₃ 载体,不同 MgO 含量对载体性质的影响结果见表 2。从表 2 中可以看出,3 种不同含量的载体比表面积差别不是很明显,4% MgO-Al₂O₃ 载体的比表面积最小,7% MgO-

Al₂O₃ 载体的比表面积较大,可以达到 591 m²/g,说明少量的 MgO 的加入可以提高复合载体的比表面积,但随着加入量的增加,比表面积反而降低。

表 2 不同 MgO 含量的 MgO-Al₂O₃ 载体的物理性质

载体	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	比孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径/ nm
4% MgO-Al ₂ O ₃	431	2.2020	20.4
7% MgO-Al ₂ O ₃	591	2.4025	16.2
10% MgO-Al ₂ O ₃	494	2.3108	18.7

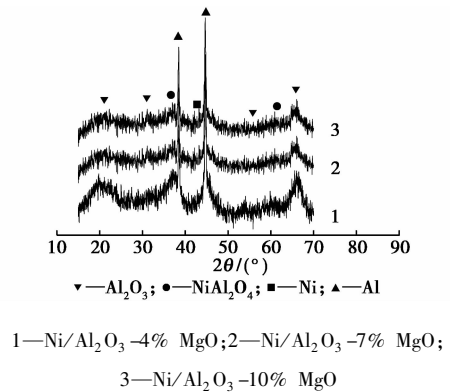
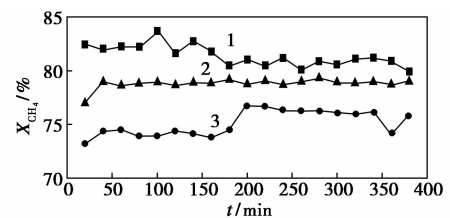
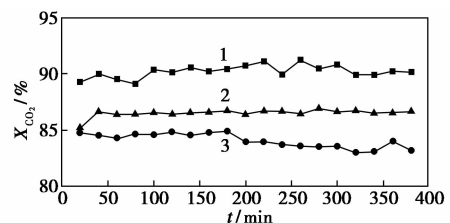


图 3 不同 MgO 含量的催化剂的 XRD 图

图 3 为不同含量的载体催化剂的 XRD 谱图,通过与标准谱图对比可以看出,在 2θ = 36° 和 62° 两处出现 NiAl₂O₄ 尖晶石的衍射峰,4% MgO-Al₂O₃ 载体曲线中 NiAl₂O₄ 的衍射峰很弱,但随着 MgO 加入量的增加,NiAl₂O₄ 的衍射峰逐渐增强,说明 Ni 与 Al₂O₃ 的相互作用增强,活性中心 Ni 逐渐减少,而且 4% MgO-Al₂O₃ 载体的曲线比较漫散,表明粒径分布较为均匀,使得催化活性较好。



(a) CH₄ 的转化率



(b) CO₂ 的转化率

MgO 质量分数:1—4%;2—7%;3—10%

图 4 不同 MgO 含量时,催化剂对 CH₄ 和 CO₂ 转化率的影响

图4为不同含量的MgO-Al₂O₃载体制成10% Ni/MgO-Al₂O₃催化剂在反应中CH₄和CO₂转化率。从图4中可以看出,在反应过程中10% Ni/4% MgO-Al₂O₃催化剂的催化活性最高,CH₄和CO₂转化率为82%和90%左右。随着反应的进行,10% Ni/4% MgO-Al₂O₃催化剂的催化活性略有浮动,但其转化率仍然较高,在整个反应过程中催化剂的催化活性变化都不是很大,表明其稳定性较好。

2.3 载体的焙烧温度对催化剂性质的影响

分别采用550、650℃和750℃三种不同的温度对4% MgO-Al₂O₃载体进行焙烧,不同焙烧温度时的载体的物理性质见表3。由表3中可以看出,随着焙烧温度的逐渐升高,载体的比表面积呈下降的趋势,550℃焙烧下的载体比表面积最大,可以达到353 m²/g,这可能是由于,随着焙烧温度的增加,载体中小孔烧结现象越来越严重,导致小孔塌陷或堵塞而造成比表面积减小。

表3 不同焙烧温度的4% MgO-Al₂O₃载体的物理性质

焙烧温度/ ℃	比表面积/ m ² ·g ⁻¹	比孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径/ nm
550	353	0.8808	112.5
650	321	0.9519	108.8
750	218	0.8377	150.4

图5为不同温度焙烧的载体制备10% Ni/4% MgO-Al₂O₃催化剂的XRD谱图,从图5中可以看出,几种不同温度焙烧的催化剂中均含有Al₂O₃和NiAl₂O₄的相,550℃时的催化剂的曲线较为平缓,尖晶石NiAl₂O₄的衍射峰比较小,随着温度的升高,其衍射峰逐渐增强,表明催化剂的结晶作用较强。

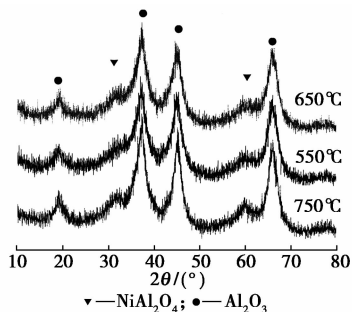


图5 不同温度焙烧的载体制备10% Ni/4% MgO-Al₂O₃催化剂的XRD谱图

图6为不同温度焙烧的MgO-Al₂O₃载体制备的Ni/Al₂O₃-MgO催化剂在反应中CH₄和CO₂的转化率。从图6中可以看出,在550℃下焙烧的催化剂在CO₂重整CH₄的反应中,原料气CH₄和CO₂

的转化率分别可以达到85%和90%左右,表明该催化剂的催化效果较好。随着焙烧温度的升高,甲烷的转化率越来越小,这可能是由于在焙烧的过程中,由于温度过高,造成了小孔坍塌,堵塞孔道,载体表面负载的活性中心Ni的量较少,其催化活性降低。

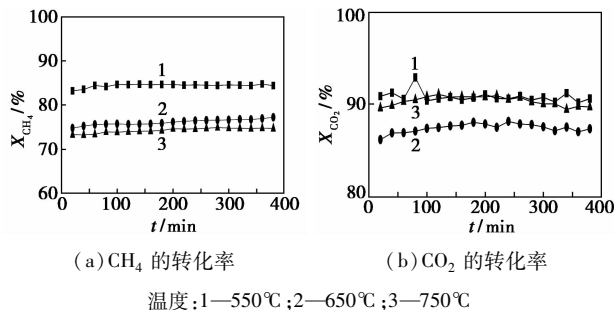


图6 不同温度焙烧的载体对CH₄和CO₂转化率的影响
温度:1—550℃;2—650℃;3—750℃

2.4 载体的焙烧方式对催化剂性质的影响

分别采用静态空气(SAir)、流动空气(FAir)、流动氮气(FN₂)焙烧4% MgO-Al₂O₃载体。不同焙烧方式对载体性质的影响结果见表4。从表4中可以看出,用流动空气焙烧的载体的比表面积最大,可以达到537 m²/g,静态空气焙烧的载体的比表面积最小。

表4 不同焙烧方式的4% MgO-Al₂O₃载体的物理性质

焙烧方式	比表面积/m ² ·g ⁻¹	比孔容/m ³ ·g ⁻¹	平均孔径/nm
静态空气	431	2.2020	20.4
流动空气	537	1.9436	14.5
流动氮气	489	1.8757	15.4

图7为不同方式焙烧4% MgO-Al₂O₃载体的孔径分布曲线。从图7中可以看出,3种不同焙烧方式所得到的载体的孔径分布主要集中在13 nm,在FAir和FN₂焙烧方式下所得到的孔径和孔体积差不多,而在静态空气方式下焙烧的载体的孔径和孔体积较小,但其孔径的分布较为松散。

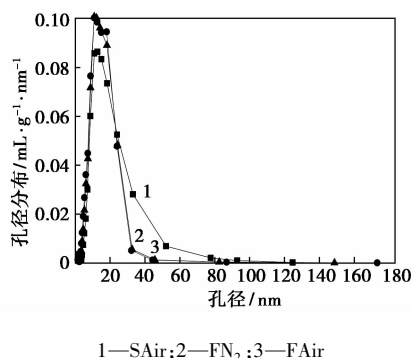


图7 不同焙烧方式的MgO-Al₂O₃载体的孔径分布
1—SAir;2—FN₂;3—FAir

图8为不同方式焙烧 MgO-Al₂O₃ 载体制备 10% Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂在反应中 CH₄ 和 CO₂ 的转化率。从图8中可以看出,在 FAir 中 550℃ 的温度下焙烧的载体催化剂的催化活性较好,CH₄ 和 CO₂ 的转化率可以达到 82% 和 92% 左右,随着反应的进行,流动空气焙烧的催化剂的催化活性一直较为稳定,表明催化剂的稳定性较好。

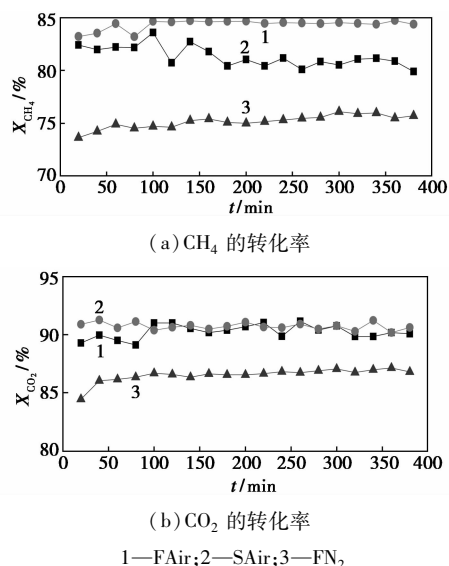


图8 不同方式焙烧制备的催化剂对 CH₄ 和 CO₂ 转化率的影响

3 结论

通过对煤层气转化制合成气催化剂制备工艺的研究发现:当载体采用共沉淀方法制备, MgO 质量分数为 4%, 在 550℃ 流动空气环境中焙烧 4 h 所得到的催化剂 10% Ni/MgO-Al₂O₃ 在反应中,其催化活性较好,CH₄ 和 CO₂ 的转化率分别达到 82% 和 92%,且在反应的 6 h 内二者的转化率均没有降低,未发生催化剂积炭的现象。研究中发现 CO₂ 重整 CH₄ 是一个强吸热反应,在反应过程中需要提供大量的热,若能将放热的甲烷催化部分氧化和吸热的甲烷二氧化碳重整结合起来制备合成气,不仅可以

实现能量的耦合,降低反应能耗;而且能充分利用煤层气中的氧气,减少分离氧气的生产工艺过程,降低生产成本。但由于时间的原因,这方面的工作有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 陈永武. 中国天然气的发展和利用[J]. 当代石油石化, 2004, 12(11): 25-26.
- [2] 蒋孝兵, 谢海英. 煤层气利用新方案[J]. 天然气工业, 2006, 26(10): 144-146.
- [3] 孙万禄. 我国煤层气资源勘探开发前景与对策[J]. 天然气工业, 1999, 19(5): 125.
- [4] 林金贵. 我国煤层气研究开发的历史现状与趋势措施[J]. 工业技术, 2006(7): 17.
- [5] Lom W L. Liquefied natural gas [M]. New York: HALSTED Press, 1974: 31-36.
- [6] 陶鹏万, 古共伟. 利用煤层气制氢[J]. 天然气化工, 2006, 31(2): 52-55.
- [7] 唐晓东, 孟英峰. 变压吸附技术在煤层气开发中的应用探讨[J]. 中国煤层气, 1995(1): 46.
- [8] 杨克剑. 含氧煤层气的分离与液化[J]. 中国煤层气, 2007, 4(4): 21-22.
- [9] 张志翔, 苑慧敏, 王凤荣, 等. 煤层气的化工利用进展[J]. 现代化工, 2007, 27(8): 26-29.
- [10] 张强, 徐益谦. 以煤层气作为燃料的燃料电池发电技术[J]. 能源研究与利用, 2000(6): 32-34.
- [11] 李琼玖, 杜世权, 廖宗富, 等. 实现零排放的煤层气利用最佳途径[J]. 中外能源, 2006, 11(6): 15-20.
- [12] 徐东彦, 李文钊, 葛庆杰, 等. 抽放煤层气(CH₄-CO₂-Air)制合成气的研究-固溶体的形成对 NiO-MgO 催化剂性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(5): 580-583.
- [13] 欧阳朝斌, 赵月红, 郭占称. 合成气制备工艺研究进展及其利用技术[J]. 现代化工, 2004, 24(6): 10-13.
- [14] 魏树权, 周汉, 李丽波, 等. 天然气二氧化碳空气和水蒸气制合成气的热力学研究[J]. 化学工程师, 2003, 95(2): 21-23.
- [15] 徐东彦, 李文钊, 陈燕馨, 等. 煤层甲烷部分氧化与 CO₂-H₂O 重整联合制合成气研究[J]. 煤炭学报, 2004, 29(3): 468-471.
- [16] 郑小明, 莫流业, 井强山, 等. 甲烷部分氧化与二氧化碳重整耦合制合成 Co 系催化剂研究[J]. 复旦大学学报: 自然科学版, 2003, 42(3): 253-256. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向, 或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨, 以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者, 请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系, 以确定合适的主题和格式。联系电话: 010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)