

CO₂ 在高分散 Ni/La₂O₃ 催化剂上的甲烷化

宋焕玲, 杨建, 赵军, 丑凌军

中国科学院兰州化学物理研究所碳基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃兰州 730000

摘要: 以 La₂O₃ 为载体, 采用浸渍法制备了 10%Ni/La₂O₃ 催化剂, 考察了该催化剂的 CO₂ 甲烷化反应性能。结果表明, 在较低的温度 (350 °C) 和高空速 (约 30000 h⁻¹) 下, 甲烷时空收率可大于 3000 g/(kg·h), 无论转化率高, 甲烷选择性始终保持在 100%。X 射线衍射和 H₂-程序升温还原等表征结果表明, CO₂ 在 Ni/La₂O₃ 催化剂上的加氢机理可能与 Ni/γ-Al₂O₃ 上不同, 并且 La₂O₂CO₃ 的形成有利于提高催化剂活性。

关键词: 二氧化碳; 甲烷化; 镍; 氧化镧; 负载型催化剂; 氧化碳酸镧

中图分类号: O643

文献标识码: A

Methanation of Carbon Dioxide over a Highly Dispersed Ni/La₂O₃ Catalyst

SONG Huanling, YANG Jian, ZHAO Jun, CHOU Lingjun*

State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China

Abstract: The methanation of carbon dioxide on a Ni/La₂O₃ catalyst containing 10 wt% Ni prepared by the impregnation method was studied. The space-time yield of methane was 3000 g/(kg·h) at conditions of 350 °C, GHSV of 30000 h⁻¹, 1.5 MPa pressure, and H₂/CO₂ molar ratio of 4/1. The selectivity for methane was 100% with different CO₂ conversions. Combined with X-ray diffraction and H₂ temperature-programmed reduction analyses, this suggested that the reaction mechanism on Ni/La₂O₃ may be different from that on Ni/γ-Al₂O₃. The formation of lanthanum oxycarbonate (La₂O₂CO₃) can play an important role in the activation of CO₂.

Key words: carbon dioxide; methanation; nickel; lanthana; supported catalyst; lanthanum oxycarbonate

CO₂ 加氢甲烷化过程在工业上有着非常重要的用途, 如合成代用天然气及合成氨工业中合成气脱除碳氧化物等^[1,2]。近年来, 随着 CO₂ 排放增加导致全球气候变暖, CO₂ 的甲烷化反应重新引起了人们的关注^[3]。过去几十年里, Ni 基催化剂作为活性最高的甲烷化非贵金属类催化剂得到广泛的研究^[4~6]。由于载体对 Ni 基催化剂活性和吸附性能影响很大, 因此人们一直致力于以多种氧化物 (如氧化铝、氧化锆、氧化镁和氧化钛等) 为载体制备高分散 Ni 催化剂。最近, Du 等^[7]报道在低 Ni 含量 (1%~3%) 的 Ni/MCM-41 催化剂上实现了 CO₂ 甲烷化反应, 400 °C 下反应时, 甲烷时空收率可达 633 g/(kg·h)。另外, 添加助剂也是改善 Ni 分散度的有效方法。La₂O₃ 具

有高的介电常数^[8]和良好的分散 Ni 的能力, 常作为电子助剂加入到 Ni 催化剂中, 但是加入量一般不超过 6%^[9,10], 同时还需要较高的 Ni 负载量 (>15%)。研究表明, 采用等离子处理技术也可以显著提高 Ni-La/Al₂O₃ 催化剂低温甲烷化活性^[11]。但目前有关以 La₂O₃ 为载体的 Ni 催化剂用于 CO₂ 甲烷化尚未见报道。因此, 本文研究了 Ni/La₂O₃ 催化剂上的 CO₂ 甲烷化反应, 结果显示该催化剂具有优异的 CO₂ 催化加氢性能。

采用浸渍法制备 10%Ni/La₂O₃ 催化剂。首先将 La₂O₃ 粉末 (纯度 99.95%, 上海化学试剂厂) 在 750 °C 焙烧 5 h 以将 La₂O₃ 与环境中水分反应生成的 La(OH)₃ 全部分解为氧化物, 然后在 80 °C 等体积浸

收稿日期: 2009-09-30。

联系人: 丑凌军。Tel: (0931)4968066; Fax: (0931)4968129; E-mail: ljchou@licp.cas.cn

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

渍于一定浓度的硝酸镍水溶液中, 搅拌蒸发至干, 于 120 °C 干燥过夜, 450 °C 焙烧 4 h. 为便于比较, 同法制备了 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂.

CO₂ 甲烷化反应在直径为 15 mm 的不锈钢固定床反应器中进行, 催化剂 (20~40 目) 装量为 1.0 g. 反应条件为 200~400 °C, 1.5 MPa, H₂/CO₂ = 4, 并在反应气中加入 10 ml/min 的 N₂ 用作内标. 反应之前, 催化剂经 50 ml/min 的 20% H₂/N₂ 混合气在 400 °C 还原 6 h. 原料气及产物以气相色谱仪在线分析, 以 TDX-01 填充柱 (3 mm × 2 m) 分析 N₂, CO, CH₄ 和 CO₂, TCD 检测器.

不同温度下 CO₂ 在 10%Ni/La₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂上的甲烷化反应结果列于表 1. 由表可见, 在 10%Ni/La₂O₃ 催化剂上, 原料气总空速为 3250 h⁻¹ 时, 随着反应温度从 208 °C 升至 320 °C, CO₂ 转化率由 4.5% 提高到 97.1%, 而甲烷选择性一直保持在 100%. 而在 380 °C, 空速 11000 h⁻¹ 时, CO₂ 转化率达到 100%, 甲烷时空收率可达 1180.0 g/(kg·h). 对于 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 在相同反应条件下, CO₂ 转化率仅为 6.9%, 且甲烷时空收率也仅为 130.0 g/(kg·h). 可见, 10%Ni/La₂O₃ 催化剂具有很高的低温反应活性, 280 °C 即可实现 CO₂ 显著转化 (76.6%).

表 1 反应温度对 10%Ni/La₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂 CO₂ 甲烷化性能的影响

Table 1 The effect of reaction temperature on CO₂ methanation over the 10%Ni/La₂O₃ and 10%Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts

<i>t</i> /°C	GHSV (h ⁻¹)	Conversion of CO ₂ (%)	Selectivity for CH ₄ (%)	STY of CH ₄ (g/(kg·h))
208	3250	4.5	100	14.1
230	3250	13.4	100	41.9
252	3250	33.0	100	103.4
280	3250	76.6	100	240.0
300	3250	90.0	100	281.7
320	3250	97.1	100	304.2
380	11000	100	100	1180.0
380 ^a	11000	6.9	88.9	130.0

Reaction conditions: H₂/CO₂ = 4, 1.5 MPa after stable reaction for 2 h.

^aUsing the 10%Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst.

为进一步考察反应条件对 10%Ni/La₂O₃ 催化剂性能的影响, 在 100~500 ml/min 范围内考察了气体流量对 CO₂ 转化率和甲烷时空收率的影响, 结果见图 1. 可以看出, 随着气体流量从 100 ml/min 增加

至 500 ml/min, CO₂ 转化率由 99% 降至 81%, 而甲烷选择性仍保持在 100%, 甲烷时空收率却几乎呈线性增加, 在实验考察的范围内, 最高可达 3000 g/(kg·h) 以上.

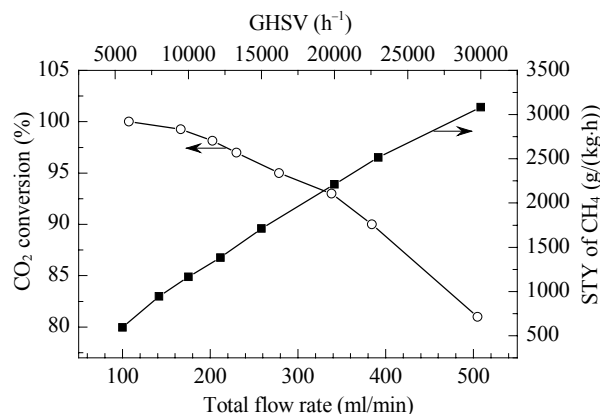


图 1 原料气空速对 10%Ni/La₂O₃ 催化剂 CO₂ 甲烷化活性的影响

Fig. 1. The effect of total flow rate of feed gas on the activity of 10% Ni/La₂O₃ for CO₂ methanation. Reaction conditions: H₂/CO₂ = 4, 350 °C, 1.5 MPa, catalyst 1.0 g.

10%Ni/La₂O₃ 表现出如此优异的 CO₂ 甲烷化性能, 可能与催化剂结构及表面化学性质有关. 因此, 本文采用程序升温还原 (H₂-TPR) 考察了 10%Ni/La₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的还原性能, 结果见图 2. 由图可见, 10%Ni/La₂O₃ 催化剂在 350 °C 出现一还原峰, 并于 380 °C 处伴随一肩峰. 由于未负载的 NiO 大约在 280 °C 开始还原^[12], 因此 NiO 与载体 La₂O₃ 发生了较强的相互作用, 由此产生的表面活性位可能与 10%Ni/La₂O₃ 催化剂的高催化活

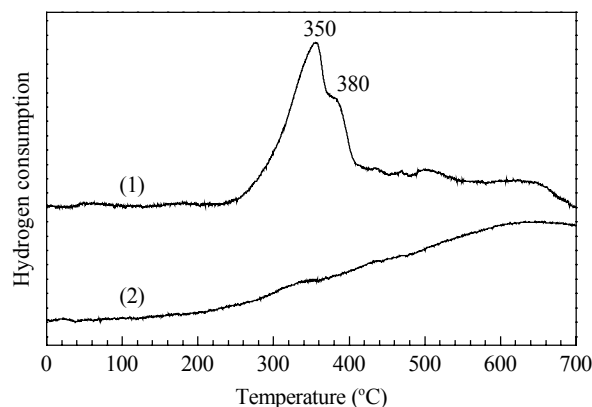


图 2 10%Ni/La₂O₃ 和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱
Fig. 2. H₂-TPR profiles of the 10%Ni/La₂O₃ (1) and 10%Ni/ γ -Al₂O₃ (2) catalysts.

性有关. 而 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂起始还原温度虽与 10%Ni/La₂O₃ 相近, 但直至 600 °C 仍未还原完全, 表明低 Ni 含量的 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 Ni 与载体的相互作用更强, 使得 NiO 难以还原, 因而甲烷化活性很低.

图 3 示出了载体 La₂O₃ 和新鲜的及反应后的 10%Ni/La₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, 载体呈六方 La₂O₃ 结构, 而负载活性组分 Ni 之后, La₂O₃ 全部转变为四方 La₂O₂(NO₃); 未检测到游离的 NiO 物相, 这与 H₂-TPR 结果一致. La₂O₂(NO₃) 的形成可能是由于在催化剂制备过程中 La₂O₃ 与水反应生成 La(OH)₃^[13] 并进一步与硝酸根反应所致, 同时导致 NiO 的重新分布. 经过 CO₂ 甲烷化反应后, 催化剂中主要有 LaCO₃OH 和六方 La₂O₂CO₃ 两种新物相生成, 后者在空气中通常需要在 525 °C 以上才能形成, 并且其形成与所用的初始原料密切相关^[14]. 在 CO₂ 甲烷化反应条件下, 六方 La₂O₂CO₃ 在低于 400 °C 即可生成则应归因于反应气氛中存在 CO₂ 和 H₂O.

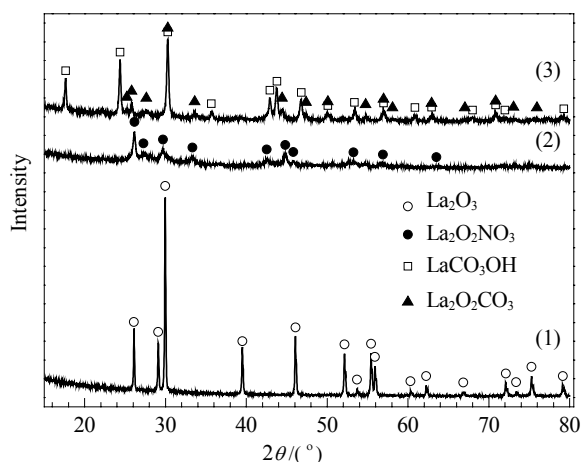


图 3 La₂O₃ 载体与 10%Ni/La₂O₃ 催化剂的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of the La₂O₃ support (1), fresh 10%Ni/La₂O₃ (2), and used 10%Ni/La₂O₃ (3).

综上所述, 虽然 Ni 与 La₂O₃ 之间存在着一定的相互作用, 但 XRD 并未检测到任何 Ni-La 复合氧化物, 表明这种作用仅局限于近表面, 并不足以形成体相结构. 我们推测, CO₂ 可能在载体上得到活化, 而

H₂ 的吸附解离可能发生在 Ni 与 La₂O₃ 相互作用形成的活性位上. 甲烷选择性始终为 100%, 似乎说明 10%Ni/La₂O₃ 催化剂和 10%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的反应机理有所不同, 10%Ni/La₂O₃ 催化剂更符合 CO₂ 直接加氢机理, 该机理由最近 Vesselli 等^[15] 的结果加以佐证, 他们发现 CO₂ 和 H₂ 在 Ni(110) 上的反应经历了一种 H-CO₂ 配合物, 该配合物是由 H 与化学吸附的活化 CO₂ 分子形成的.

总之, 10%Ni/La₂O₃ 催化剂表现出优异的 CO₂ 甲烷化催化活性, 即使在低于 350 °C 时也能实现高的甲烷收率, La₂O₂CO₃ 的形成可能较好地促进了 CO₂ 的活化, 该催化剂上 CO₂ 反应机理可能不同于 10%Ni/ γ -Al₂O₃.

参 考 文 献

- 1 Alstrup I. *J Catal*, 1998, **151**: 216
- 2 Sehested J, Dahl S, Jacobsen J, Rostrup-Nielsen J R. *Phys Chem B*, 2005, **109**: 2432
- 3 Hashimoto K, Habazaki H, Yamasaki M, Meguro S, Sasaki T, Katagiri H, Matsui T, Fujimura K, Izumiya K, Kumagai N, Akiyama E. *Mater Sci Eng A*, 2001, **304**: 88
- 4 Darensbourg D J, Bauch C G, Ovalles C. *Revs Inorg Chem*, 1985, **7**: 315
- 5 Schild C, Wokaun A, Koppel R A, Baiker A. *J Phys Chem*, 1991, **95**: 6341
- 6 Weatherbee G D, Bartholomew C H. *J Catal*, 1982, **77**: 460
- 7 Du G A, Lim S Y, Yang Y H, Wang C, Pfefferle L, Haller G L. *J Catal*, 2007, **249**: 370
- 8 Xiong K, Robertson J. *Microelectron Eng*, 2009, **86**: 1672
- 9 魏树权, 李丽波, 商永臣, 徐恒泳, 徐国林. 天然气化工 (Wei Sh Q, Li L B, Shang Y Ch, Xu H Y, Xu G L. *Natur Gas Chem Ind*), 2004, **29**: 10
- 10 邓庚凤, 郭年祥, 罗来涛, 李凤仪. 稀土 (Deng G F, Guo N X, Luo L T, Li F Y. *Chin Rare Earths*), 2002, **23**: 18
- 11 郭芳, 储伟, 徐慧远, 张涛. 催化学报 (Guo F, Chu W, Xu H Y, Zhang T. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 429
- 12 Lai T L, Shu Y Y, Huang G L, Lee C C, Wang C B. *J Alloy Compd*, 2008, **450**: 318
- 13 黄继民, 沈雷军, 韩莉, 谭润华. 稀土 (Huang J M, Shen L J, Han L, Tan R H. *Chin Rare Earths*), 2002, **23**: 72
- 14 Squire G D, Luc H, Puxley D C. *Appl Catal A*, 1994, **108**: 261
- 15 Vesselli E, De Rogatis L, Ding X L, Baraldi A, Savio L, Vattuone L, Rocca M, Fornasiero P, Peressi M, Baldereschi A, Rosei R, Comelli G. *J Am Chem Soc*, 2008, **130**: 11417