

文章编号: 1001-3555(2016)03-0243-10

柠檬酸凝胶法合成 Ni-ZrO₂ 催化剂及其 低温浆态床甲烷化性能研究

宋燕, 孟凡会, 李忠*

(太原理工大学 煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 采用柠檬酸凝胶法制备不同温度焙烧的 Ni-ZrO₂ 催化剂, 考察了催化剂的表面性质和结构对低温浆态床 CO 甲烷化性能的影响. 结果表明, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面积和孔容逐渐减小, 金属 Ni 分散度先增加后减小, Ni 晶粒先减小后增大. 450 °C 焙烧的 Ni-ZrO₂ 催化剂金属 Ni 分散度最高、Ni 物种与载体 ZrO₂ 的相互作用最强、对反应物 CO 分子的吸附作用适中且脱附量大, 在 260 °C、1.0 MPa 和 H₂/CO 摩尔比为 3 的条件下, CO 转化率达到 61.6%, 且催化活性稳定, 750 °C 焙烧的催化剂反应后金属 Ni 团聚且晶粒长大, 导致催化剂失活.

关键词: 浆态床反应器; CO 甲烷化; Ni-ZrO₂ 催化剂; 焙烧温度

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

煤制天然气技术是将高碳的煤炭资源转化为低碳、富氢且便于长距离输送的合成天然气(SNG), 是煤炭清洁高效利用的一条重要途径, 是缓解局部大气污染的一种有效手段^[1]. 甲烷化技术是煤制天然气的关键, 该技术目前虽已工业化, 但是固定床反应器传热差、反应热难以及时移除, 无法避免催化剂床层局部高温导致的催化剂烧结和积炭问题^[2-3]. 浆态床反应器传热性能好, 能维持反应体系接近恒温, 且工艺简单、设备投资少, 已在费托合成中得到广泛应用^[4]. 采用浆态床进行甲烷化反应可提高原料气中 CO 含量, 且由于浆态床反应温度低(一般不超过 350 °C), 可避免催化剂的烧结和积炭^[5-6].

Ni 基催化剂甲烷化反应活性高、CH₄ 选择性好, 且原料廉价易得, 受到广泛关注^[7-8]. 工业甲烷化催化剂一般为负载型 Ni 基催化剂, 研究表明, 工业甲烷化催化剂应用于浆态床 CO 甲烷化反应时其低温活性较差^[9]. 基于此, 研究者采用多种方法提高 Ni 基催化剂的低温甲烷化性能. Takenaka 等^[10] 研究了不同商业载体 Al₂O₃、SiO₂、MgO、TiO₂、ZrO₂ 等负载 Ni 制备的 Ni 基催化剂在富氢条件下的 CO 甲烷化性能, 结果表明, 在 250 °C 反应

温度下, Ni/ZrO₂ 催化剂具有最高的甲烷化活性. da Silva 等^[11] 发现, ZrO₂ 载体表面具有高活性位及吸附 CO 的能力, 负载 10% 金属 Ni 制备的 Ni/ZrO₂ 催化剂在 200 °C 进行甲烷化反应时 CO 转化率可达 100%, 而 10% Ni/SiO₂ 催化剂则需达到 325 °C 才可完全转化 CO. 这表明在固定床反应器中, Ni/ZrO₂ 催化剂在富氢条件下具有突出的低温甲烷化活性.

影响 Ni/ZrO₂ 催化剂结构和催化性能的因素很多, 如 ZrO₂ 的晶型^[12-13]、金属 Ni 的分散度^[10, 14] 等. 目前, Ni/ZrO₂ 催化剂在高含量 CO 合成气中进行甲烷化反应的研究报道较少, 尤其是其催化低温浆态床的 CO 甲烷化性能. 课题组最近^[15] 研究发现, 浸渍法制备的 Ni/ZrO₂ 催化剂用于浆态床 CO 甲烷化反应时, 其催化性能较差, 反应后催化剂的表征分析表明, 催化剂上的积炭量很少, 但金属 Ni 团聚较严重, 这是由于 Ni/ZrO₂ 催化剂的 Ni 物种与载体之间的相互作用较弱导致.

基于此, 我们采用柠檬酸凝胶法制备 Ni-ZrO₂ 催化剂, 以增强 Ni 物种与载体之间的相互作用, 并提高活性 Ni 的分散度. 考察催化剂焙烧温度对 Ni-ZrO₂ 催化剂表面性质和结构的影响规律, 获得低温浆态

收稿日期: 2016-04-02; 修回日期: 2016-05-16.

基金项目: 山西省青年基金(No. 2013021007-4)和国家“973”计划(No. 2012CB723105)资助项目(Youth Foundation of Shanxi Province(No. 2013021007-4), National Basic Research Program of China(No. 2012CB723105)).

作者简介: 宋燕(1990-), 女, 硕士, songyan1990@163.com(Song Yan(1990-), female, Master, songyan1990@163.com).

* 通讯联系人, Tel: 0351-6018526, E-mail: lizhong@tyut.edu.cn.

床甲烷化性能最佳条件下的 Ni 基催化剂制备条件, 并探讨催化剂的结构与甲烷化性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用柠檬酸凝胶法制备 Ni-ZrO₂ 催化剂, 催化剂中金属 Ni 含量为 16%^[16]. 首先将 3.96 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、10.85 g ZrO(NO₃)₂ · 2H₂O 及 8.20 g 柠檬酸(CA)溶于 55 mL 去离子水中得到镍离子和锆离子的柠檬酸盐混合溶液(柠檬酸与镍锆之和的比为 1.2 : 1^[16], 即柠檬酸与镍的摩尔比为 4.8, 柠檬酸与锆的摩尔比为 1.6), 并在室温下搅拌 12 h, 然后用旋转蒸发仪在 70 °C 下真空(0.09 MPa)旋转蒸发脱水, 得到较大粘度的湿凝胶, 然后在干燥箱内 80 °C 干燥 24 h 得到多孔的干凝胶, 将此干凝胶研磨后, 在不同温度 350、450、550、750、850 和 950 °C 下焙烧 4 h, 最后将催化剂在 450 °C 条件下还原 4 h 得到 Ni-ZrO₂ 催化剂, 分别记为 NZ-350、NZ-450、NZ-550、NZ-750、NZ-850 和 NZ-950.

采用上述相同方法制备不含 Ni 的 ZrO₂ 载体, 并在 350、450 和 750 °C 条件下焙烧 4 h, 分别记为 ZrO₂-350、ZrO₂-450 和 ZrO₂-750.

1.2 催化剂的表征

催化剂的 N₂ 等温吸附脱附采用贝士德 3H-2000PS 型自动吸附仪测定. 先将催化剂在 250 °C 下真空(压力为 10⁻² Pa)脱气处理 3 h, 再在 -196 °C 下对催化剂进行 N₂ 吸附脱附. 采用 BET 方程确定催化剂的比表面积, BJH 公式计算催化剂的孔容和平均孔径.

XRD 表征在日本理学 Rigaku Ultima IV 型多功能 X 射线衍射仪上进行. 光源为 Cu 靶, K α 射线($\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA, 扫描范围为 10° ~ 80°, 扫描速率为 4°/min.

催化剂的 H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)、H₂ 化学吸附及 CO 程序升温脱附(CO-TPD)表征均采用美国 Micromeritics 公司 AutoChem II 2920 型全自动化学吸附仪. 对于 H₂-TPR 表征, 称取约 20 mg 焙烧后的催化剂样品置于 U 型石英管中, 在 Ar 气氛下以 10 °C min⁻¹ 升温至 300 °C, 在该温度下吹扫 30 min, 然后降温至 50 °C, 将 Ar 气切换为 10% H₂/90% Ar (50 mL/min) 混合气体, 并在该温度下保持一定时间使 TCD 检测器信号稳定, 后以 10 °C/min

升温至 700 °C, 采用 TCD 检测器记录 H₂ 消耗量. 对于 H₂ 化学吸附表征, 取还原后样品 200 mg 置于 U 型石英管中在 Ar 气氛下以 10 °C/min 速率升温至 300 °C, 在该温度下吹扫 30 min, 然后降温至 50 °C, 待 TCD 检测器基线稳定后, 使用仪器自带的定量环(0.5 mL)脉冲 10% H₂/90% Ar 混合气体, 直至吸附饱和. 对于 CO-TPD 表征, 取还原后样品 40 mg 于 U 型石英管中, 在 He 气(50 mL/min)气氛下以 10 °C/min 升温至 300 °C, 在该温度下吹扫 30 min, 然后冷却到室温, 将 He 气切换为 10% CO/90% He (50 mL/min) 的混合气体, 吸附 1 h, 再切为 He 气(50 mL/min), 室温下吹扫 0.5 h, 以 10 °C/min 速率升温至 600 °C 进行 CO 脱附.

催化剂的形貌和颗粒大小采用日本 JEOL 公司 GG314-JEM-2100F 冷场透射电子显微镜表征, 加速电压 200 kV. 制样时, 首先将催化剂样品分散在乙醇溶液中, 并通过超声处理 10 min, 然后将悬浮液滴在铜网上, 最后挥发掉乙醇溶液制得样品.

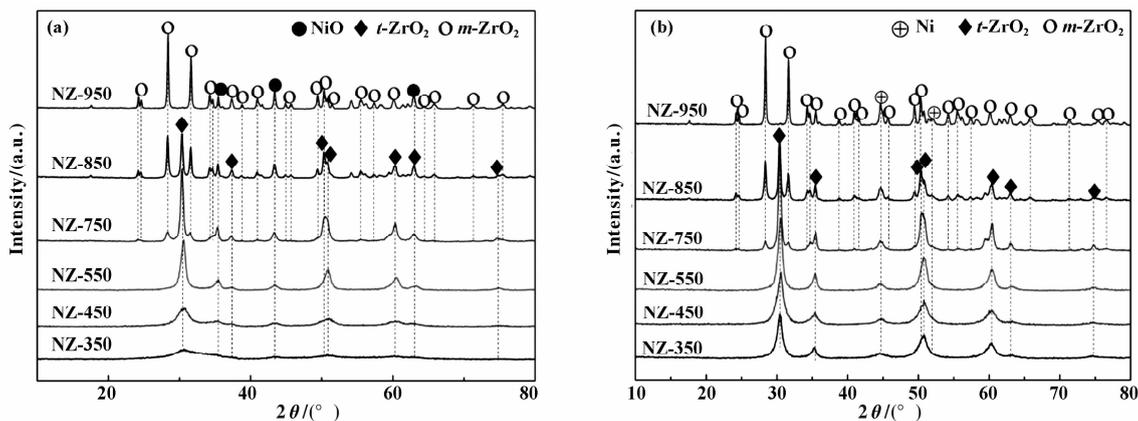
1.3 催化剂的性能评价

催化剂的低温甲烷化活性评价在浆态床反应装置上进行. 取 1.0 g 还原后催化剂与 120 mL 液体石蜡一起加入 250 mL 高压反应釜中, 反应釜搅拌速率为 750 r/min, 反应温度为 260 °C, 压力 1.0 MPa, $v(\text{H}_2)/v(\text{CO}) = 3/1$, 空速为 6 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹. 反应后产物经冷凝(-2 °C)后进行分离, 得到的气体产物在 Agilent 7980 气相色谱上进行在线分析, 热导检测器(TCD)采用填充柱 PORAPAKQ 为预分离柱, 毛细管 HP-PLOT/Q (30 m × 530 μm × 40 μm) 和 HP-MOLESIEVE (30 m × 530 μm × 25 μm) 用于分析气相产物中 CO、CO₂、N₂ 等; 氢离子火焰检测器(FID)采用毛细管 HP-AL/S 柱(30 m × 530 μm × 15 μm) 分析产物中的 C₁₋₄ 烃类. 载气均为 He 气, 采用外标法来分析各组分含量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

Ni-ZrO₂ 催化剂焙烧后和还原后的 XRD 谱图见图 1. 图 1(a) 为焙烧后催化剂的 XRD 谱图, 图中 2θ 为 37.2°、43.3° 和 62.9° 处出现的衍射峰为 NiO 的特征衍射峰(JCPDS No. 47-1049), 随着焙烧温度的升高, NiO 衍射峰逐渐增强并变得尖锐. 2θ 为 30.3°、35.3°、50.4°、50.7°、60.4°、62.9° 和 74.5°

图1 不同焙烧温度的 Ni-ZrO₂ 催化剂 XRD 谱图Fig. 1 XRD patterns of Ni-ZrO₂ catalysts calcined at different temperatures

(a) calcined catalysts; (b) reduced catalysts

处出现了四方相 *t*-ZrO₂ 特征衍射峰(JCPDS No. 50-1089), 且衍射峰强度随温度的升高先增加后减弱, 750 °C 焙烧的 NZ-750 催化剂 *t*-ZrO₂ 峰强度最强, 同时催化剂上出现了单斜相 *m*-ZrO₂ 特征衍射峰(JCPDS No. 37-1484), 且峰强度随催化剂焙烧温度的升高而增强. NZ-950 催化剂 *m*-ZrO₂ 衍射峰最强, 未出现明显的 *t*-ZrO₂ 衍射峰, 这表明高温焙烧导致催化剂的 *t*-ZrO₂ 相转变为 *m*-ZrO₂ 相.

还原后催化剂的 XRD 谱图见图 1(b), 图中 2θ 为 44.5° 和 51.8° 处出现了金属 Ni 的特征衍射峰(JCPDS No. 04-0850), 其峰强度随焙烧温度的升高而逐渐增强, 未检测到明显的 NiO 衍射峰, 说明 NiO 物种已被还原为金属 Ni. 从图中还可以看出, *t*-ZrO₂ 的衍射峰强度比还原前增强, 且焙烧温度越高其衍射峰越强. NZ-750 催化剂出现 *m*-ZrO₂ 衍射峰, 焙烧温度超过 850 °C 后, *t*-ZrO₂ 相衍射峰消失, NZ-950 催化剂上只出现了单斜相 *m*-ZrO₂ 的衍射峰.

2.2 催化剂的 N₂ 吸附-脱附表征

不同温度焙烧的 Ni-ZrO₂ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线见图 2. 可以看出, 各载体及催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线均为介孔材料的 IV 型曲线. 350 和 450 °C 焙烧的 ZrO₂ 载体及 NZ-350 和 NZ-450 催化剂的吸附-脱附等温线属于 H2 型, 说明催化剂的孔结构属于“墨水瓶”状^[17]. 焙烧温度超过 550 °C 时, N₂ 吸附-脱附等温线转变为 H1 型, 载体及催化剂的孔结构转变为“圆筒状”状, 且随着焙烧温度的升高, 吸附-脱附等温线的滞回环减小, 表明催化剂的孔道发生收缩^[18].

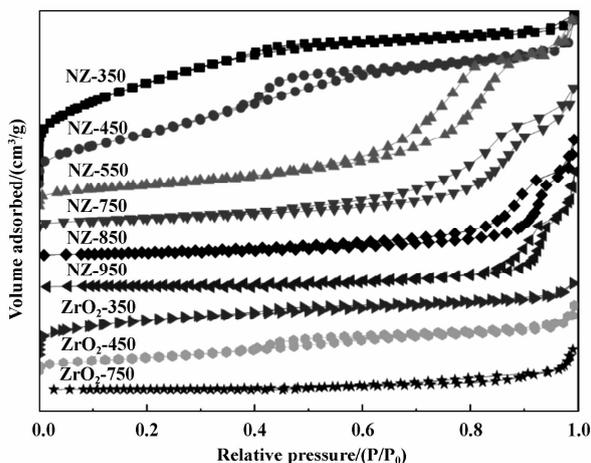
图2 不同温度焙烧的 Ni-ZrO₂ 催化剂的 N₂ 吸附脱附等温线Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of Ni-ZrO₂ catalysts calcined at different temperatures

表 1 列出了不同温度焙烧的 ZrO₂ 载体和 Ni-ZrO₂ 催化剂的织构参数, 可以看出, 随着焙烧温度的升高, ZrO₂ 载体和 Ni-ZrO₂ 催化剂的比表面积和孔容均减小, 平均孔径则随着焙烧温度的升高而逐渐增加. 焙烧温度为 350 °C 时的 NZ-350 催化剂比表面积最大, 为 143 m² · g⁻¹, 孔容和平均孔径分别为 0.15 cm³ · g⁻¹ 和 3.1 nm. 结合 XRD 分析结果认为, 焙烧温度升高后, ZrO₂ 载体和 Ni-ZrO₂ 催化剂的孔道结构发生烧结和坍塌, 另一方面, 催化剂的 NiO 晶粒在高温下长大, 堵塞了催化剂的孔道, 从而导致载体和催化剂的比表面积和孔容下降^[19]. 从表中还可以看出, 相同焙烧温度下, Ni-ZrO₂ 催化

剂的比表面积略高于不含 Ni 的 ZrO_2 载体的比表面积. 有研究^[16]表明, 采用柠檬酸凝胶法可制备高比表面积的 NiO, 比表面积高达 $181 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 但制备

的 ZrO_2 比表面积相对较低, 因而 Ni- ZrO_2 催化剂的比表面积高于不含 Ni 的 ZrO_2 载体的比表面积.

表 1 不同温度焙烧的 Ni- ZrO_2 催化剂的织构分析和 NiO/Ni 晶粒尺寸

Table 1 Textural properties and NiO/Ni crystallite size of Ni- ZrO_2 catalysts and ZrO_2 supports

Sample	BET surface area $/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^a$	Pore volume $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^b$	Average pore size $/\text{nm}^c$	NiO/Ni crystallite size $/\text{nm}^{d,e}$
ZrO_2 -350	69	0.09	7.5	/
ZrO_2 -450	45	0.06	9.0	/
ZrO_2 -750	11	0.03	13.6	/
NZ-350	143	0.15	3.1	3.2/6.9
NZ-450	92	0.12	3.4	7.8/6.4
NZ-550	64	0.09	9.0	7.9/7.7
NZ-750	18	0.09	10.2	8.8/8.7
NZ-850	8	0.08	14.5	16.6/14.6
NZ-950	5	0.08	21.8	26.9/23.2

a. Calculated by BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation; b. BJH (Barret-Joyner-Hallender) desorption pore volume; c. BJH (Barret-Joyner-Hallender) desorption average pore diameter; d. calculated by using Scherrer equation at 2θ of 43.3° ; e. calculated by using Scherrer equation at 2θ of 44.5° .

2.3 催化剂的 H_2 -TPR 表征

图 3 为不同温度焙烧制备的 Ni- ZrO_2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图, 对谱图进行了高斯拟合分析, 结果见表 2. 从图中可以看出, 所有催化剂均出现了两个还原峰, 记为低温还原峰 I 和高温还原峰 II. 研究认为, 低温还原峰 I 归属于载体表面游离的或

与载体相互作用较弱的 NiO 的还原, 这部分 NiO 在还原过程中容易团聚并导致颗粒长大, 高温还原峰 II 归属于与载体相互作用较强的 NiO 的还原^[20]. 图中各催化剂随着焙烧温度的升高, I 峰面积先增加后减小, II 峰面积则先减小后增加. 结合表 2 的拟合结果可以看出, NZ-350 催化剂的 I 还原峰温最低, 且 I 峰面积最大, 这是由于 NZ-350 催化剂焙烧温度太低, NiO 物种与载体相互作用弱. NZ-450 催化剂的 II-NiO 还原峰温最高, 且峰面积最大, 表明催化剂在 450°C 焙烧时 NiO 物种与载体的相互作用最强. 继续增加催化剂的焙烧温度, I 峰面积逐渐增大, II 峰面积逐渐减小. 这可能是由于催化剂的焙烧温度过高时 NiO 物种发生团聚, NiO 颗粒长大, 同时高温还使 ZrO_2 载体晶相从四方相转变为单斜相, 从而导致 NiO 物种与载体相互作用减弱^[13].

2.4 催化剂的 TEM 表征

还原后的 NZ-450、NZ-750 催化剂 TEM 表征见图 4, 由图 4(a) 可见, 450°C 焙烧的 NZ-450 催化剂样品的 Ni 颗粒较好地分散在 ZrO_2 载体表面, 且 Ni 晶粒尺寸较小, 平均粒径约为 5 nm. 图 4(b) 中 NZ-750 催化剂表面上的金属 Ni 发生了较明显

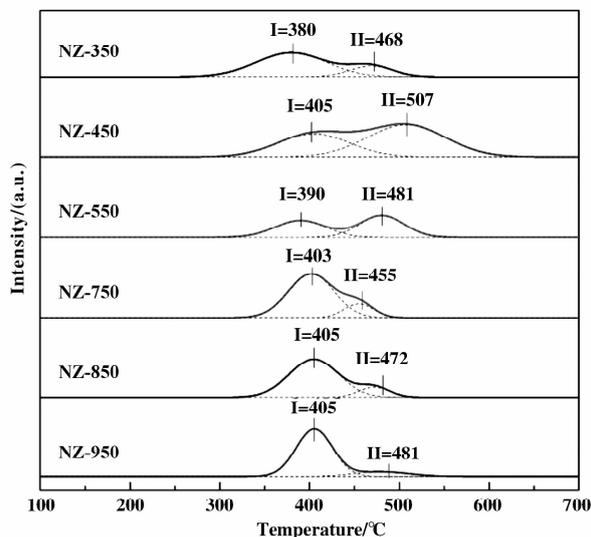
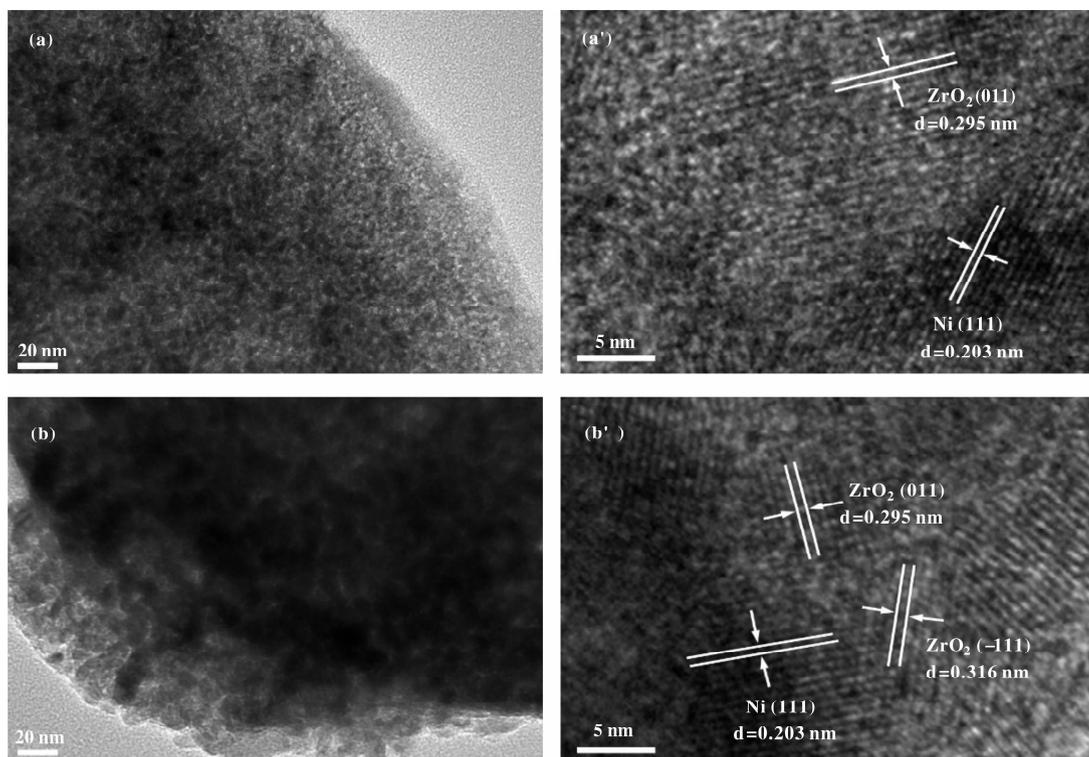


图 3 Ni- ZrO_2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 3 H_2 -TPR profiles of calcined Ni- ZrO_2 catalysts

表 2 Ni-ZrO₂ 催化剂 H₂-TPR 高斯拟合结果Table 2 Gaussian fitting analysis results of H₂-TPR profiles of Ni-ZrO₂ catalysts

Catalyst	Reduction temperature/°C		Fraction of H ₂ -uptake/%	
	I	II	I	II
NZ-350	380	468	78.3	21.7
NZ-450	405	507	39.6	60.4
NZ-550	390	481	45.9	54.0
NZ-750	403	455	59.6	38.5
NZ-850	405	479	86.4	13.6
NZ-950	405	481	87.0	13.0

图 4 Ni-ZrO₂ 催化剂还原后的 TEM 图Fig. 4 TEM images of reduced Ni-ZrO₂ catalysts. (a) and (a') NZ-450, (b) and (b') NZ-750

的团聚且颗粒较大, 平均粒径约为 9 nm. 图 4(a') 和(b') 分别为 NZ-450 和 NZ-750 催化剂的 HRTEM 图, 图中可以看到明显的 Ni 晶格条纹, 晶格间距为 0.203 nm, 对应于 Ni (111) 晶面. 这两个催化剂上还出现了晶格间距为 0.295 nm 的晶格条纹, 对应于四方相 *t*-ZrO₂(011) 晶面, NZ-750 催化剂上还出现了晶面间距为 0.316 nm 的单斜相 *m*-ZrO₂(-111) 晶面. 这是由于高温焙烧导致 ZrO₂ 晶型发生转变.

2.5 催化剂的 H₂-化学吸附表征

不同温度焙烧的 Ni-ZrO₂ 催化剂的金属 Ni 分散度、金属表面积及颗粒尺寸采用 H₂ 化学吸附进行表征, 假设 Ni 原子与 H 原子的化学计量系数为 1^[21], 结果见表 3. 从表中可以看出, 催化剂的金属 Ni 分散度和金属表面积随焙烧温度的升高先增加后减小, 450 °C 焙烧的 NZ-450 催化剂的分散度最高, 达到 13.9%, 金属表面积达到 14.8 m² g_{cat}⁻¹, Ni 颗粒尺寸仅为 7.3 nm; NZ-950 催化剂的金属分散

度和金属表面积最小,分别为1.8%和2.0 m² g⁻¹,金属Ni颗粒尺寸为39.3 nm.这是由于高温焙烧导致催化剂比表面积减小,不利于活性组分Ni的分散,并导致金属Ni发生团聚,颗粒长大.

表3 Ni-ZrO₂ 催化剂的 H₂ 化学吸附结果

Table 3 H₂ chemisorption results of the reduced Ni-ZrO₂ catalysts

Catalyst	Ni dispersion /%	metal surface area/(m ² · g _{cat} ⁻¹)	Ni particle size /nm
NZ-350	9.7	10.3	7.8
NZ-450	13.9	14.8	7.3
NZ-550	10.8	11.6	9.3
NZ-750	8.3	8.8	12.2
NZ-850	4.7	5.1	21.2
NZ-950	1.8	2.0	39.3

2.6 催化剂的 CO-TPD 表征

Ni-ZrO₂ 催化剂及 ZrO₂ 载体的 CO-TPD 表征结果见图5.可以看出,载体及催化剂的TPD谱图

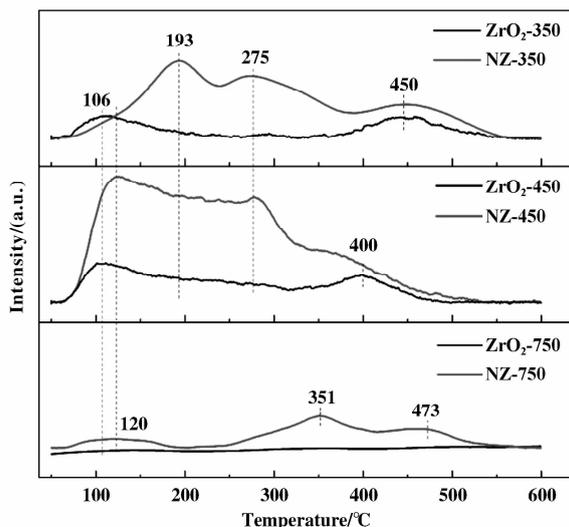


图5 Ni-ZrO₂ 催化剂及 ZrO₂ 载体的 CO-TPD 谱图

Fig. 5 CO-TPD profiles of Ni-ZrO₂ catalysts and ZrO₂ supports

均出现多个脱附峰.350和450 °C焙烧的ZrO₂载体在100 °C左右出现CO低温脱附峰,同时在450和400 °C分别出现高温脱附峰,这些脱附峰与ZrO₂载体表面的酸性位有关系^[22],750 °C焙烧的ZrO₂载

体上未见明显的CO脱附峰.由于ZrO₂载体吸附的CO在甲烷化反应中没有活性^[11],因此Ni-ZrO₂催化剂的甲烷化活性主要来源于金属Ni对CO的吸附.从图中可以看出,负载Ni制备的Ni-ZrO₂催化剂CO脱附峰明显增强.NZ-350催化剂在193和275 °C附近出现两个中等强度的CO脱附峰,该部分的CO与金属Ni相互作用适中,有利于甲烷化反应的进行,因为CO甲烷化反应发生的温度范围为170~270 °C^[12].与金属Ni相互作用较强的CO脱附峰出现在450 °C,该部分的CO对甲烷化反应贡献不大^[12].NZ-450催化剂在120 °C出现明显的CO脱附峰,归属于与载体相互作用较弱的物理吸附或化学吸附的CO,这部分吸附的CO分子对甲烷化反应活性贡献不大^[23],275 °C附近出现的CO脱附峰最大,有利于甲烷化反应.750 °C焙烧的NZ-750催化剂CO脱附峰较小,不利于CO的活化和甲烷化反应的进行.

2.7 浆态床甲烷化性能

为了区别催化剂的甲烷化性能,在苛刻的工艺反应条件下,低温260 °C、压力为1.0 MPa、H₂/CO摩尔比为3、空速为6 000 mL · g⁻¹ · h⁻¹条件下评价了Ni-ZrO₂催化剂的浆态床甲烷化性能,结果见图6.从图6(a)催化剂的甲烷化活性可以看出,350 °C焙烧的NZ-350和450 °C焙烧的NZ-450催化剂在考察的反应时间内未出现明显的失活,焙烧温度超过550 °C后,催化剂的活性略有下降.随着催化剂焙烧温度的升高,CO的初始转化率先增加后降低.450 °C焙烧的NZ-450催化剂具有最高的CO转化率,达到61.6%,950 °C焙烧的NZ-950催化剂CO平均转化率仅为3.7%.这是由于NZ-450催化剂金属Ni分散度高、Ni晶粒小,且与反应物分子CO相互作用适中,因此表现出高的甲烷化活性.各催化剂的CH₄、C₂₋₄及CO₂选择性在反应时间内非常稳定,其平均值见图6(b).可以看出,各催化剂的CH₄选择性随焙烧温度的升高而逐渐增加,催化剂焙烧温度为450 °C时,CH₄选择性为72.6%,焙烧温度超过750 °C后,CH₄选择性迅速增加到80.1%.NZ-950催化剂的CH₄选择性最高,为83.8%.在350~550 °C范围内,各催化剂的C₂₋₄选择性约为21.2%,超过750 °C后,C₂₋₄选择性降为16.7%.催化剂的CO₂选择性随焙烧温度的升高而逐渐降低,这是由于低温焙烧的催化剂中四方相ZrO₂促进了水汽变换反应,从而产生了更多的CO₂^[24].

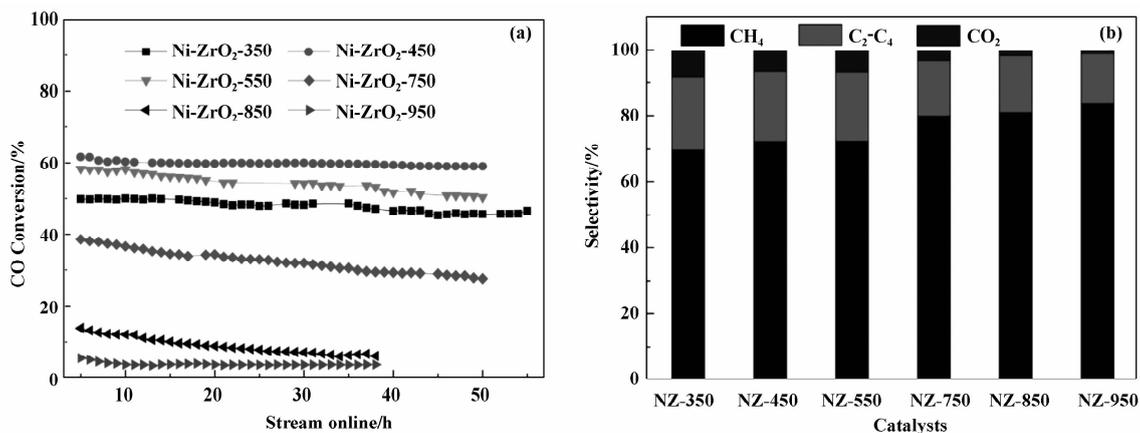


图 6 Ni-ZrO₂ 催化剂的低温浆态床 CO 甲烷化催化性能

Fig. 6 Catalytic performance of slurry CO methanation over Ni-ZrO₂ catalysts

(a) catalytic stability. (b) selectivity of CH₄, C₂₋₄ and CO₂.

2.8 反应后催化剂表征

为了分析催化剂反应前后形貌和晶粒尺寸的变化，对催化剂进行了 TEM 和 XRD 表征。反应后的 NZ-450、NZ-750 催化剂 TEM 表征见图 7(a) 和 (b)。从图 7(a) 中可以看出，反应后 NZ-450 催化剂样品的 Ni 颗粒分散性仍较好，与反应前催化剂相比，Ni 颗粒尺寸大小未发生明显改变。反应后 NZ-750 催

化剂的 Ni 颗粒尺寸有所变大，平均粒径约为 15 nm。图 7(a') 为反应后 NZ-450 催化剂的 HRTEM 图，图中仍可观察到明显的金属 Ni 和 *t*-ZrO₂ 晶格条纹；图 7(b') 为反应后 NZ-750 催化剂的 HRTEM 图，图中仍出现了金属 Ni 和 *m*-ZrO₂ 晶格条纹，但四方相 *t*-ZrO₂ 晶格条纹变得模糊。

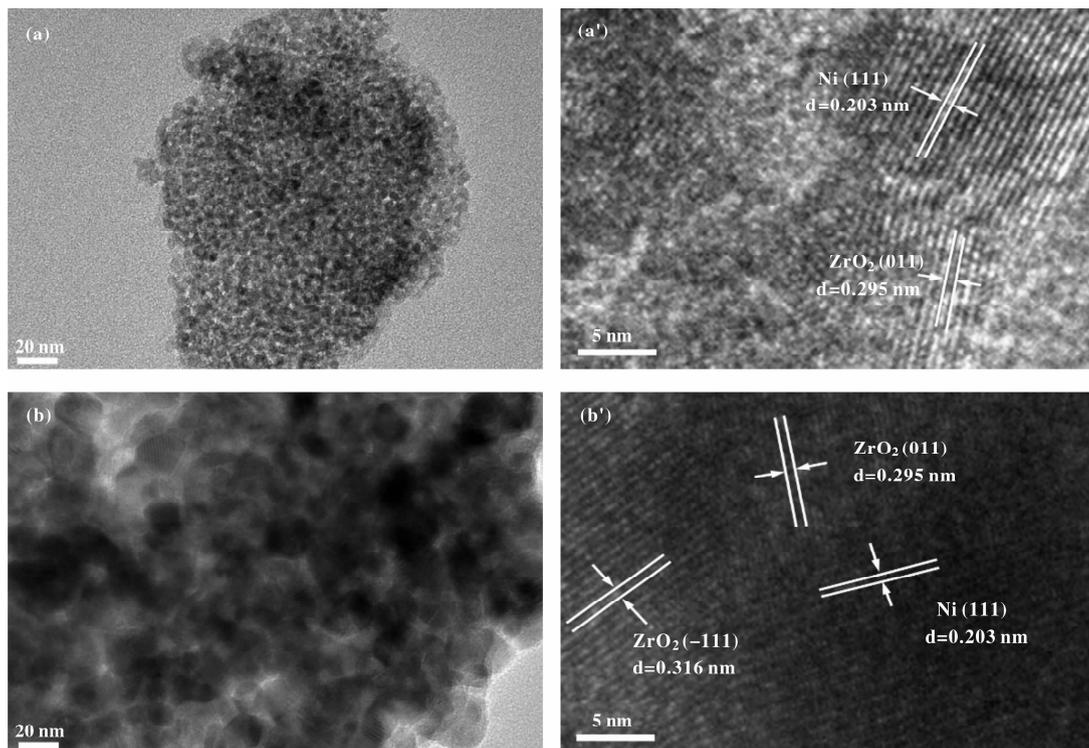


图 7 Ni-ZrO₂ 催化剂反应后的 TEM 图

Fig. 7 TEM images of spent Ni-ZrO₂ catalysts. (a) and (a') NZ-450, (b) and (b') NZ-750

图8为NZ-450、NZ-750催化剂反应前后的XRD表征,可以看出,450℃焙烧的NZ-450催化剂反应前后的金属Ni和ZrO₂衍射峰未发生明显变化,表明催化剂的Ni晶粒尺寸变化不大.750℃焙烧的NZ-750催化剂反应后仍出现了金属Ni、*t*-ZrO₂及*m*-ZrO₂的衍射峰,但反应后NZ-750催化剂的*t*-ZrO₂的峰强度明显变弱,且*m*-ZrO₂峰强度增加,

这表明NZ-750催化剂在反应过程中ZrO₂晶型发生了转变.通过谢乐公式计算 2θ 为44.5°的衍射峰得到的Ni晶粒尺寸为13.3 nm,与反应前的8.7 nm相比,NZ-750催化剂反应后金属Ni晶粒尺寸明显增加.综合分析认为,Ni颗粒的团聚和晶粒长大是NZ-750催化剂失活的原因.

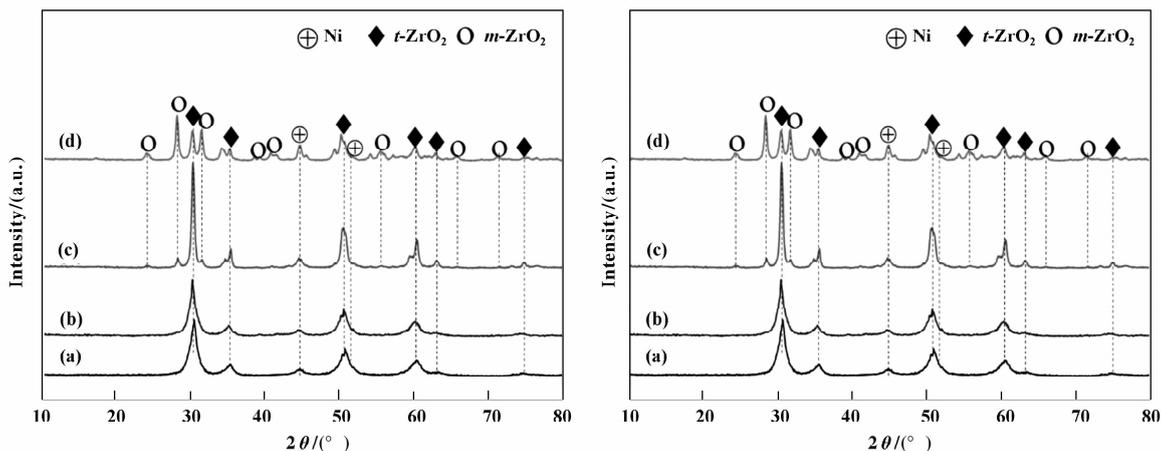


图8 Ni-ZrO₂催化剂反应前后XRD谱图

Fig. 8 XRD patterns of Ni-ZrO₂ catalysts before and after reaction

(a) reduced NZ-450 catalyst, (b) spent NZ-450 catalyst, (c) reduced NZ-750 catalyst, (d) spent NZ-750 catalyst

3 结论

采用XRD、N₂吸附-脱附、H₂-TPR、TEM、H₂-化学吸附、CO-TPD及活性评价等手段,考察了焙烧温度对柠檬酸凝胶法制备的Ni-ZrO₂催化剂结构和甲烷化性能的影响.随着焙烧温度的升高,催化剂的ZrO₂载体从四方相转变为单斜相,催化剂的比表面积和孔容逐渐减小,金属Ni分散度先增加后减小,Ni晶粒尺寸先减小后增大.Ni-ZrO₂催化剂的浆态床CO甲烷化活性取决于金属Ni的分散度和晶粒尺寸、Ni物种与载体的相互作用、CO在催化剂表面的相互作用及脱附量.在260℃反应条件下,450℃焙烧的Ni-ZrO₂催化剂具有最佳的活性和稳定性,CO转化率达到61.6%,且考察时间内未出现明显失活.过高的焙烧温度导致催化剂表面金属Ni团聚,不利于甲烷化反应,750℃焙烧的催化剂反应后金属Ni团聚且晶粒长大,导致催化剂失活.

参考文献:

[1] Gao J, Liu Q, Gu F, *et al.* Recent advances in methana-

tion catalysts for the production of synthetic natural gas [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(29): 22759–22776.

[2] Gao J, Wang Y, Ping Y, *et al.* A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas [J]. *RSC Adv*, 2012, **2**(6): 2358–2368.

[3] Rönsch S, Schneider J, Matthischke S, *et al.* Review on methanation-From fundamentals to current projects [J]. *Fuel*, 2016, **166**: 276–296.

[4] Botes F G, Niemantsverdriet J W, van de Loosdrecht J. A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catal Today*, 2013, **215**: 112–120.

[5] Meng F, Zhong P, Li Z, *et al.* Surface structure and catalytic performance of Ni-Fe catalyst for low-temperature CO hydrogenation [J]. *J Chem*, 2014, **2014**: 1–7.

[6] Ji Ke-ming (吉可明), Meng Fan-hui (孟凡会), Gao Yuan (高源), *et al.* Effect of fuel on structure and catalytic performance for slurry methanation over Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by combustion method (燃料对燃烧法制备Ni-Al₂O₃催化剂结构及浆态床甲烷化催化性能的影响) [J]. *Chem J Chin U (China)* (高等学校化学学报), 2016, **37**: 134–141.

- [7] a. Hu D, Gao J, Ping Y, *et al.* Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalysts for synthetic natural gas production [J]. *Indus & Engin Chem Res*, 2012, **51**(13): 4875–4886.
- b. Tan Wei(谈薇), Wang Yu-qi(王玉琪), Wang Jin-yan(王金艳), *et al.* Promoting effect of potassium on the performance of iron/cocoanut-char catalyst in direct synthesis of ammonia from methane and nitrogen at atmospheric pressure(K促进的 Fe/椰壳炭催化剂对甲烷氮气常压合成氨性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(6): 513–524.
- c. Hu Xun(胡勋), Zhang Li-jun(张丽君), Lv Gong-xuan(吕功煊). Acetic acid steam reforming over Ni-Fe catalyst: complementary roles of iron and reaction pathways of methane and CO(镍-铁双金属催化剂在乙酸水蒸气重整制氢反应中的催化性能—铁的互补作用和甲烷及 CO 生成的反应路径) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(5): 431–440.
- [8] Ren J, Qin X, Yang J Z, *et al.* Methanation of carbon dioxide over Ni-M/ZrO₂ (M = Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal [J]. *Fuel Proce Technol*, 2015, **137**: 204–211.
- [9] Gao Y, Meng F, Ji K, *et al.* Slurry phase methanation of carbon monoxide over nanosized Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by microwave-assisted solution combustion [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2016, **510**: 74–83.
- [10] Takenaka S, Shimizu T, Otsuka K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2004, **29**(10): 1065–1073.
- [11] da Silva D C D, Letichevsky S, Borges L E P, *et al.* The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂ [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2012, **37**(11): 8923–8928.
- [12] Liu Q, Liao L, Liu Z, *et al.* Effect of ZrO₂ crystalline phase on the performance of Ni-B/ZrO₂ catalyst for the CO selective methanation [J]. *Chin J Chem Engin*, 2011, **19**(3): 434–438.
- [13] Zhang Yan-xin(张颜鑫), Zhang Yin(张因), Zhao Yong-xiang(赵永祥). Effect of ZrO₂ polymorphs on catalytic performance of Ni/ZrO₂ catalysts for CO methanation(ZrO₂ 晶型对 Ni/ZrO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2013, **27**(4): 349–355.
- [14] Shen W J, Okumura M, Matsumura Y, *et al.* The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2001, **213**(2): 225–232.
- [15] Meng F, Li Z, Ji F, *et al.* Effect of ZrO₂ on catalyst structure and catalytic methanation performance over Ni-based catalyst in slurry-bed reactor [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2015, **40**(29): 8833–8843.
- [16] Jing Mao-xiang(景茂祥), Shen Xiang-qian(沈湘黔), Shen Yu-jun(沈裕军). Preparation of nanometer Nickel oxide by the citrate-gel process(柠檬酸盐凝胶法制备纳米氧化镍的研究) [J]. *J Inorg Mater (China)*(无机材料学报), 2004, **19**(2): 289–294.
- [17] Han S J, Bang Y, Yoo J, *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over P123-assisted mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2014, **39**(20): 10445–10453.
- [18] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, *et al.* Surface area and pore texture of catalysts [J]. *Catal Today*, 1998, **41**(1/3): 207–219.
- [19] Zhang X, Zhang Q, Chen L, *et al.* Effect of calcination temperature of Ni/SiO₂-ZrO₂ catalyst on its hydrodeoxygenation of guaiacol [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(3): 302–309.
- [20] García V, Fernández J J, Ruíz W, *et al.* Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO₂ and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane [J]. *Catal Commun*, 2009, **11**(4): 240–246.
- [21] Meng Fan-hui(孟凡会), Chang Hui-rong.(常慧蓉), Li Zhong.(李忠). Catalytic performance of Ni-Mn/Al₂O₃ catalyst for CO methanation in slurry-bed reactor(NiMn/Al₂O₃ 催化剂在浆态床中 CO 甲烷化催化性能) [J]. *CIESC J (China)*(化工学报), 2014, **65**(8): 2997–3003.
- [22] Wang Y, Wu R, Zhao Y. Effect of ZrO₂ promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases [J]. *Catal Today*, 2010, **158**(3/4): 470–474.
- [23] Huang Y H, Wang J J, Liu Z M, *et al.* Highly efficient Ni-ZrO₂ catalyst doped with Yb₂O₃ for co-methanation of CO and CO₂ [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2013, **466**: 300–306.
- [24] Li S, Li M, Zhang C, *et al.* Steam reforming of ethanol over Ni/ZrO₂ catalysts: Effect of support on product distribution [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2012, **37**(3): 2940–2949.

Ni-ZrO₂ Catalysts Prepared by Citric-gel Method for Low-temperature Slurry Phase Methanation of Carbon Monoxide

SONG Yan, MENG Fan-hui, LI Zhong*

(*Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Institute of Coal Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China*)

Abstract: A series of Ni-ZrO₂ catalysts were prepared by the citric-gel method and calcined at different temperatures. The effect of physiochemical properties and structures on catalytic activity of Ni-ZrO₂ catalysts for low-temperature CO methanation in a slurry-bed reactor was studied. As the calcination temperature rose, the BET specific surface area and pore volume decreased, the Ni metal dispersion firstly increased and then decreased, while the Ni particle size firstly decreased and then increased. Ni-ZrO₂ catalyst calcinated at 450 °C showed the highest Ni dispersion, smallest Ni crystallite size, strongest interaction between Ni species and support, and largest amount of CO desorption which moderate interacted with metallic Ni. Under the conditions of 260 °C, 1.0 MPa and H₂/CO molar ratio of 3, Ni-ZrO₂ catalyst showed the highest CO conversion of 61.6% and stable catalytic activity. The Ni aggregation and Ni crystallite size growth of Ni-ZrO₂ catalyst calcined at 750 °C led to the catalyst deactivation.

Key words: slurry-bed reactor; CO methanation; Ni-ZrO₂ catalyst; calcination temperature