

煤制天然气镍基催化剂的研究进展

谭 静, 王乃继, 肖翠微, 周建明, 李 婷, 宋春燕

(煤炭科学研究总院 北京煤化工研究分院, 北京 100013)

摘要: 介绍煤制天然气的现状及 CO 加氢甲烷化机理; 比较不同甲烷化反应器的优缺点; 阐述合成气甲烷化镍基催化剂的性能, 分析了 2 种不同载体硅胶和氧化铝的作用机理, 并进一步分析了载体和制备方法对催化剂性能的影响。

关键词: 煤制天然气; 镍基催化剂; 载体

中图分类号: TQ546.5

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)02-0043-03

1 煤制天然气现状

近年来, 煤制天然气的技术迅速发展, 在美国有多项大型 SNG 项目进入实施或合同谈判阶段。而拥有甲烷化和 SNG 技术的国外工程公司主要有英国的戴维公司和丹麦的托普索公司。

中国自 20 世纪 80 年代开始, 包括中科院大连化学物理研究所和西北化工研究院等单位也开始了煤气甲烷化的研究, 并取得了中试成果和小规模的工业应用^[1]。其中, 中科院大连化学物理研究所开发的常压水煤气部分甲烷化生产城镇煤气新技术, 以常压水煤气为原料, 经过净化和甲烷化直接得到 14630 J/m³ 的合格城市煤气。该技术于 1987 年 7 月通过了由中国科学院主持的专家鉴定。

西北化工研究院从 20 世纪 80 年代开始开展了城市煤气甲烷化催化剂的研究, 于 1987 年完成了耐硫甲烷化催化剂立升级试验运行, 通过了城建部的技术鉴定。并于 1988 年完成了规模为 1200 m³/d 的耐高温甲烷化催化剂及多段固定床甲烷化工艺中间试验, 通过了国家科委和化工部的技术鉴定。

2 CO 加氢甲烷化机理

厦门大学胡云行等^[2]采用差动脉冲应答, 并结合 BOC-MP 能学计算等方法, 对 Ni/A₂O₃ 催化剂

上 CO 加氢反应机理进行了探索。图 1 为 CO 加氢反应机理, 研究表明, CO 甲烷化反应按照 Langmuir-Hinshelwood 机理 (即 2 种吸附物种间发生反应) 进行; 对于 Ni 催化剂, CO 是直接解离, 还是氢助解离取决于催化剂的表面结构。实际上, 催化剂中 Ni(111) 面与 Ni(100) 面均存在, 故 CO 的直接解离和氢助解离均有可能发生; Ni(111) 面和 Ni(100) 面上, CO 加氢反应的各基元步骤中, C(s) + H(s) → CH(s) 的能垒 (176 kJ/mol) 都是最高的, 说明该步骤最有可能是反应的速控步骤。

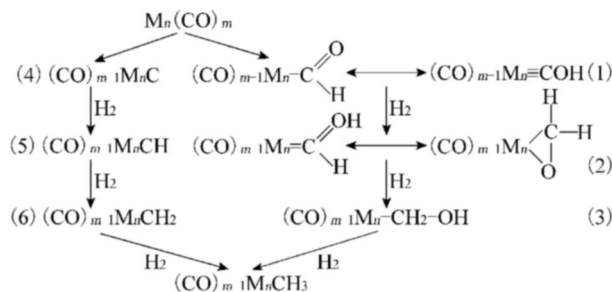


图 1 CO 加氢反应机理

对于 CO 加氢催化剂的研究已有较多的文献报道, 但是各家学者对 CO 加氢的反应机理的看法不尽相同, 并引起争论。关于 CO 加氢催化机理的研究, 比较一致的观点是: CO 的还原原则上可以通过生成中间物进行, 这些中间物可以保留氧, 也可以

收稿日期: 2011-01-07

基金项目: 煤炭科学研究总院青年创新基金项目 (2010QN03)

作者简介: 谭 静 (1985-) 男, 江西赣州人, 煤炭科学研究总院在读研究生, 从事合成气甲烷化镍基催化剂的基础研究。通讯作者: 王乃继。Tel: 010-84264230

不保留。图 1 中 (1), (2), (3) 为保留氧的配合物, (4), (5), (6) 为失去氧的配合物^[1]。

3 甲烷化反应器

由于甲烷化反应是一个强放热反应, 因此甲烷化合成反应器应具有良好的散热性能和防止催化剂积碳性能。因为散热不良会导致催化剂局部过热, 造成催化剂的烧结、积碳等, 直接影响到催化剂运转的稳定性, 另外催化剂的易装卸控制也是反应器设计的重点。现在较典型的反应器为列管式固定床反应器、流化床反应器和浆态床反应器^[3-7], 如图 2 所示。各反应器性能比较见表 1。

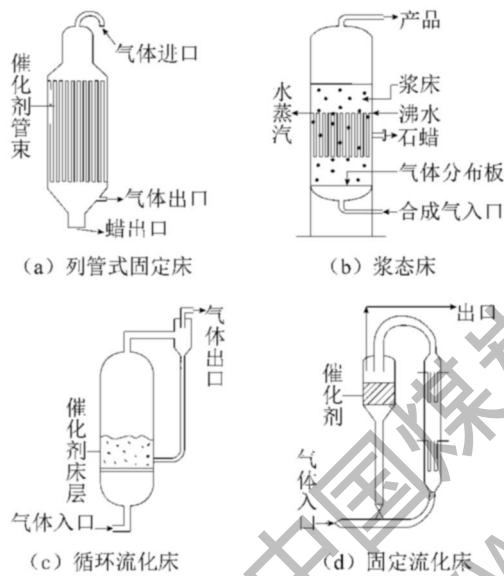


图 2 各种反应器

表 1 各反应器性能比较

特征	固定床	浆态床	循环流化床	固定流化床
热交换速率或散热	慢	高	中到高	高
系统内的热传导	差	好	好	好
反应器直径限制	约 8 m	无	无	无
高气速下的压力降	小	中到高	中	高
气相停留时间分布	窄	窄到中	窄	宽
气相的轴向混合	小	小到中	小	大
催化剂的轴向混合	无	小到中	小	大
催化剂质量分数	0.55~0.7	最大 0.6	0.01~0.1	0.3~0.6
固相粒度 /mm	1.5	0.1~1	0.01~0.5	0.003~1
催化剂的再生或更换	间歇合成	连续合成	连续合成	连续合成
催化剂的损失	无	小	2%~4%	磨损不可回收

4 甲烷化催化剂

负载于氧化物上的 Ni、Rh、Ru 和 Pd 等过渡金属是最常见的 CO、CO₂ 加氢甲烷化催化剂, 普遍采用的氧化物载体有 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、MgO 等。该类催化剂体系通常由过渡金属的盐类通过浸渍或共沉淀法负载于氧化物表面, 再经焙烧、还原制得。此外用于甲烷化过程的还有一些由金属簇合物衍生的负载型催化剂、非晶态合金催化剂等^[8-10]。

目前用于 CO 甲烷化的催化剂主要是镍基催化剂, 其中有日本 Nkk 公司的 Ni11/B、Ni12/B、Ni13/B、Ni18 催化剂, Syntex 公司的 Katalco-11 系列催化剂, CCT 公司的 Q3-4 催化剂, 法国 Pro catalyse 公司的 MT5 催化剂等。中国自主知识产权的催化剂主要有南京化工研究院的 0804-2 催化剂和辽河化肥厂生产的 J03H 催化剂。

4.1 载体对催化剂性能的影响

载体是固体催化剂的重要组成部分。载体主要作为负载催化剂的骨架, 通常采用具有足够机械强度的多孔性物质, 使用载体的最初目的只是为了增加催化剂比表面积, 从而提高活性组分的分散度, 后来随着催化研究的深入, 发现载体的作用是复杂的。载体的主要作用有:

(1) 增大活性表面和提供适宜的孔结构。这是载体最基本的功能, 良好的分散状态还可以减少活性组分的用量。

(2) 改善催化剂的机械强度, 保证其具有一定形状。不同反应器选用的载体主要考虑其耐压强度、耐磨强度和抗冲强度。

(3) 改善催化剂的导热性和热稳定性, 避免局部过热引起的催化剂熔结失活和副反应, 延长催化剂使用寿命。

(4) 提供活性中心。

(5) 载体有可能和催化剂活性组分间发生化学作用, 从而改善催化剂性能, 选用适合的载体会起到类似助催化剂的效果。

Al₂O₃ 是一种普遍使用的催化剂载体。尤其是 γ-Al₂O₃ 表面上的 Al³⁺ 和 O²⁻ 具有很强的剩余成键能力, 与 NO 中的 O²⁻ 和 N²⁺ 相互作用形成强的表面离子键, 有利于 NO 在 γ-Al₂O₃ 表面分散, 还原后生成很细的 N 晶粒; 另外, Al₂O₃ 的稳定作用还可以阻止 N 晶粒聚集长大, 提高 N 晶粒的稳定性。但是 NO 和 Al₂O₃ 相互作用会引起催化剂还原困难。

硅胶是一种多孔性物质, 主要用作干燥剂、吸

附剂和催化剂载体。硅胶的化学组成为 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 属于无定形结构, 其中基本结构质点为 Si-O 四面体, 系由 Si-O 四面体相互堆积形成硅胶的骨架。堆积时, 质点之间即为硅胶的孔隙。硅胶中的 H_2O 为结构水, 它以羟基的形式和硅原子相连而覆盖于硅胶的表面。完全失水硅胶则成熔融态 SiO_2 , 相当于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。硅胶对于水具有很高的选择吸附性, 在控制条件下对混合组分中的某些组分可以有选择地吸附; 它的吸附机理是纯物理的, 在吸附及解析时不产生有害气体和液体; 具有耐酸性、较高耐热性和较高的耐磨强度; 具有较低的表面酸性, 可大大降低某些反应物的结焦, 也很少与催化剂的焦化形态物质发生反应, 硅胶的比表面积较大并具有可控性, 特别适合作催化剂载体, 并且再生技术简单。

4.2 制备方法对催化剂性能的影响

负载型 Ni 基催化剂制备过程中的焙烧温度对甲烷化催化性能具有较大的影响。江琦等^[11] 在研究中发现, TiO_2 和 ZrO_2 负载的体系, 在 $623 \sim 823 \text{ K}$ 范围内焙烧温度的变化对催化活性影响不大, 而对于 Al_2O_3 及 SiO_2 负载的体系, 焙烧温度则是影响催化活性的重要因素。以 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 为例, 考察了焙烧温度对催化活性的影响。结果表明, 在 $623 \sim 973 \text{ K}$ 的范围内, CO 转化率、甲烷选择性及催化活性均随焙烧温度的上升而下降, 973 K 焙烧的催化剂不具有甲烷化活性。从紫外可见光谱可以看出, 随着焙烧温度上升, 630 nm 附近的吸收不断增强, 说明焙烧温度的升高使 Ni 粒子进入氧化铝晶格的数量增加, 难以还原的尖晶石型 NiAl_2O_4 含量增多, 最终造成催化活性下降。

另外, 负载方法也是影响催化剂活性的重要因素之一。李丽波等^[12] 采用浸渍法和并流共沉淀法制备含 Ni 量不同的 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 研究了它们在 CO 甲烷化反应中的催化性能。结果表明, 当 Ni 负载量较大时, 共沉淀法制备的催化剂催化活性比浸渍法制备的催化剂活性好得多。这主要是由于 CO 是较弱的电子给予体, 其接受电子的能力较强; 共沉淀法制备的催化剂中 Ni 与载体作用强烈, 易产生电子效应, 因此 Ni 原子电子云密度增加, 有利于 CO 与吸附氢作用生成 HCOO^- 等含氧酸根中间物, 从而有利于增加 HCOO^- 加氢形成甲烷的能力, 降低反应活化能, 加速反应进行。

5 结 语

天然气是一种清洁高效的能源, 随着中国经济

和社会的可持续发展, 对天然气的需求量也将日益增大。2000年—2008年间, 中国天然气消费量年均增长 16% ^[13]。然而, 中国是一个“富煤缺油少气”的国家, 天然气资源会日趋紧张, 因此, 积极发展煤制天然气用于替代天然气或城市煤气, 不仅可以降低进口天然气市场给中国带来的潜在风险, 满足日益增长的市场需求, 而且对中国的能源安全、节能减排等方面也具有战略意义。

甲烷化催化剂是煤制天然气的关键技术之一, 镍基催化剂又是甲烷化催化剂的有效组分。煤制天然气 Ni 基催化剂的开发是非常必要的, 为煤制天然气的产业化发展奠定了基础, 对碳—化学及 F-T 合成的进一步发展具有非常重要的意义。

参考文献:

- [1] 田基本. 煤制天然气气化技术选择[J]. 煤化工, 2009 (5): 8—11.
- [2] 胡云行, 万惠霖, 关玉德, 等. Ni 催化剂上一氧化碳加氢反应机理研究[J]. 高等学校化学学报, 1995 16(8): 1289—1291.
- [3] 凡俊琳. F-T 合成清洁燃料新型催化剂的研制[D]. 郑州: 郑州大学, 2007.
- [4] 孙予罕, 李永旺. 煤基浆态床合成油品的工业化[J]. 中国科学院院刊, 2002(2): 100—103.
- [5] 赵钢炜, 肖云汉, 王钰. 煤制天然气工艺技术和催化剂影响因素的分析探讨[J]. 陶瓷, 2009(11): 21—25.
- [6] 吴连弟, 陈幸达, 王文明. 两种煤气甲烷化反应器的模拟和比较[J]. 煤炭转化, 2006 29(2): 70—75 98.
- [7] 代小平, 余长春, 沈师孔. 费托合成制液态烃研究进展[J]. 化学进展, 2000 12(3): 268—281.
- [8] Hatazaki H, Yamasaki M, Zhang B P, et al. CO —methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys[J]. Appl Catal A General, 1998 172(1): 131—140.
- [9] 吴浩, 潘智勇, 宫保宁, 等. 非晶态 Ni 合金催化剂用于低温甲烷化反应的研究[J]. 化工进展, 2005 24(3): 299—302.
- [10] 张成. CO 与 CO_2 甲烷化反应研究进展[J]. 化工进展, 2007 26(9): 1269—1273.
- [11] 江琦, 邓国才, 陈荣梯, 等. 二氧化碳甲烷化催化剂研究 II. 制备条件及助剂对催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 1997 18(1): 42—45.
- [12] 李丽波, 徐国林. 二氧化碳甲烷化催化剂制备方法的研究[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2003 19(3): 53—56.
- [13] 晏双华, 双建永, 胡四斌. 煤制合成天然气工艺中甲烷化合成技术[J]. 化肥设计, 2010 48(2): 19—21 32.

(下转第 53 页)

的相关式,一般只能在试验值的范围内使用。另外,某一具体的回归方程是针对某一性质的煤推导出来的,因此对于不同矿井或不同品种的煤是不能套用的。

(4)目前对煤炭进行回归分析的指标选择中,灰分、水分以及挥发分的应用较多,这必然会忽视其他指标对煤发热量的影响。建议在指标的选择上,能够尝试使用全硫、固定碳等一些其他的指标。

参考文献:

- [1] 王羽玲. 太西煤的煤岩特性研究[J]. 洁净煤技术, 2000 6(4): 43—46
- [2] 王晓鹏, 刘彦堂, 张忠富, 等. 对汝箕沟煤田含煤地层的讨论[J]. 中国煤田地质, 2005 17(5): 14—17.
- [3] 张虎权, 张景廉, 卫平生, 等. 汝箕沟煤矿的热液活动与煤炭成因[J]. 新疆石油地质, 2008 29(2): 155—158
- [4] 赵志根, 黄文辉, 李昶. 石嘴山双纪煤田煤中矿物特征对比研究[J]. 中国煤炭地质, 2010 22(2): 7—10
- [5] 白浚仁, 刘凤歧, 姚星一, 等. 煤质分析[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1990 358—479
- [6] 徐勇, 郝建伟, 寇春霞, 等. 煤炭发热量回归方程的建立[J]. 煤质技术, 2005(6): 66—67.
- [7] 陈晓华, 邵金元. 利用 EXCEL 进行煤炭发热量的快速回归分析[J]. 煤炭工程, 2007(7): 80—82
- [8] 康永尚, 沈金松, 谌卓恒. 现代数学地质[M]. 北京: 石油工业出版社, 2005 46—60
- [9] 向东进, 李宏伟, 刘小雅. 实用多元统计分析[M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 2005 33—71.

Regression analysis of coal calorific value in Ru jigou coal mine

LIU Xiaoguo¹, ZHAO Zhigeng¹, HUANG Wenhui²

(1 School of Earth and Environment Anhui University of Science and Technology Huainan 232001, China)

(2 School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Research 84 groups of coal quality analysis data including A_d , M_{ad} , V_{daf} and $Q_{gr,d}$, and make the basis standardization of those data. Based on the theory of regression analysis, establish the multiple regression equation between coal calorific value and coal industry analysis parameters. The results show that regression analysis works well by the F-test, R-test and error analysis.

Key words: calorific value; multiple regression analysis; anthracite

(上接第 45 页)

Research on Ni based catalysts for synthetic gas methanation

TAN Jing, WANG Naiji, XIAO Cuwei, ZHOU Jianming, LI Ting, SONG Chunyan

(Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: Introduce the present situation of synthetic gas and mechanism of the CO hydrogenation methanation and the performance of Ni based catalysts for methanation. Compare the advantage and disadvantage of different methanation reactors. Analyze the effect mechanism of two different carriers which are silica gel and alumina, and further analyze the influence of carrier and the preparation methods on catalyst properties.

Key words: synthetic gas (SNG); Ni based catalyst; carrier