

探究生物质合成气甲烷化催化剂研究进展

张秀娟

(山西大同大学化学与环境工程学院, 山西大同037009)

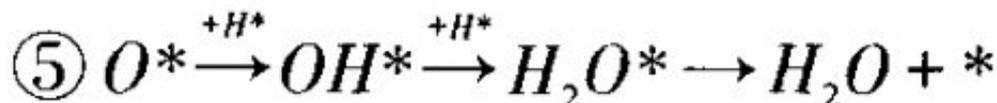
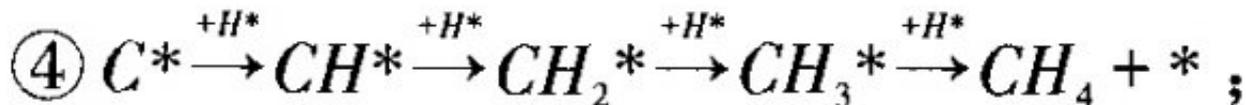
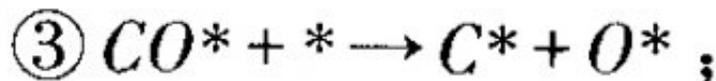
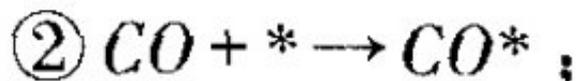
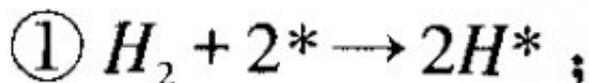
摘要：天然气在我国能源体系中占据十分重要地位，在社会发展对天然气需求的日益增长下迫使人们寻找新的天然气资源。其中，以生物质为基本原料，通过甲烷化反应转换天然气成为一种新的天然气能源获取方式。文章在阐述生物质合成气甲烷化催化剂研究现状的基础上，结合甲烷化机理，阐述甲烷化反应催化剂的制备方法及其不同制备方式对催化剂催化效果的影响，介绍了新兴催化剂载体和催化剂制备方法、特点，指出现有催化剂存在的问题，展望具有低温催化活性、高温稳定性的基于生物质的合成气甲烷化催化剂。

能源是现代发展的基础，天然气是重要能源之一，天然气作为一种重要的清洁能源，它的供给直接关乎国民经济发展建设，也是国家战略安全的重要保障，在使用的过程中污染产生较少，对落实科学发展观意义重大。随着经济的发展，人们对天然气的需求增加，而天然气的数量逐渐减少，因而怎样利用清洁、可再生的生物质资源来制取天然气成为人们需要思考和解决的问题。生物质是制作天然气的重要原料，拥有广阔的发展前景。通过气化技术可以将生物质资源转化为天然气，且气化合成的过程中碳化率较高，适合大规模推广应用。在天然气气化合成的过程中，合成气甲烷化催化剂发挥了核心作用，影响天然气生产成效。为此，文章就生物质合成气甲烷化催化剂研究进展问题展开探究。

1 甲烷化机理

(1) 一氧化碳甲烷化机理

一氧化碳甲烷化机理至今没有达成共识，普遍存在两种观点，一种观点认为CO能够直接分解成C，之后逐步加氢生成甲烷，具体如下：



通过Ni基催化剂研究一氧化碳甲烷化反应过程，发现催化剂吸附上CO的时候，合成气甲烷化反应速度会加快，CO的吸附力很强，与同样吸附在催化剂表面的氢反应生成产物。另一种则认为一氧化碳甲烷化反应中，CO不会直接解离，而是在活性氢原子的作用下形成一种中间物种，这个物种在氢气的作用下解离。二氧化碳甲烷化机理

(2) 对于二氧化碳甲烷化的机理，一种观点认为二氧化碳先解离成一氧化碳，解离之后加氢生成甲烷。另一个观点认为二氧化碳甲烷化反应中的中间体不是一氧化碳，而是甲酸盐、碳酸盐等。还有学者根据漫反射傅里叶变换红外光谱观察结果得出结论，认为在Ni或者Al₂O₃上的二氧化碳甲烷化反应中的中间体是催化剂表面类似甲酸盐的一氧化碳吸附物种。

2 生物制合成气催化制取甲烷研究发展现状

2.1 生物质合成气甲烷反应器

生物质合成气甲烷反应器有固定床和流化床两种，二者的区别是采用怎样的方式排出合成器中甲烷化反应产生的热量，从而防止催化剂床层温度过高而产生积碳、烧结等催化剂失活现象。和固定床甲烷化技术相比，流化床技术能更好的释放反应热，实现对反应温度的有效控制。从实际应用情况来看，固定床甲烷化技术操作流程更加复杂，流化床技术较为简单，在较低的压力、温度下就能完成甲烷化反应。

2.2 生物质合成气甲烷化催化剂

合成气甲烷化过程中会应用到负载在氧化物上的过渡金属作为甲烷化催化剂。这种类型催化剂的一般制作流程如下：首先，通过沉浸法将一些金属盐类负载到载体表面，之后烘干、煅烧处理。然后，通过还原得到催化剂成品。合适催化剂的应用被人们认为是合成气甲烷化过程中的重要因素，从热力学角度看，能使甲烷化反应在低温、高压的反应环境下有效的进行。但是甲烷化反应过程中会释放出大量的热，这些热会使得催化剂局部过热产生热点，出现催化剂烧结的现象，降低催化反应活性。

甲烷化催化剂各有优缺点，Ru催化剂温度时活性最高，但价格较贵，不具有工业应用价值。Fe基催化剂的价格低廉，方便制备，但是活性较低。Ni基催化剂活性较好、选择性良好、反应条件容易控制，但对硫比较敏感，在反应的过程中会中毒失活。Co基催化剂在一氧化碳甲烷化反应中显示出很强的催化活性，但会积碳失活，并发生碳链增长反应，生成高碳产物。

3 生物质合成气甲烷化催化剂发展完善

甲烷化催化剂由活性组分和催化剂载体共同组成，不同活性组分、载体显示出不同的催化活性。催化活性的主要评判指标包含反应温度、反应速度、反应原料气组成、一氧化碳和二氧化碳的转化率等。另外，催化过程中所应用的催化剂的不同制备方式也会使催化剂显示出不同的催化活性。针对甲烷化机理和生物质合成气甲烷化催化剂发展应用现状有学者就生物质合成气甲烷化活性组分、基本载体、助剂、制备方式等方面进行了更广泛的研究。

3.1 生物质合成气甲烷化催化剂活性成分

甲烷化催化剂的活性组分集中在过渡金属元素、Ru、Rh等贵金属元素上。其中，Ni的催化活性最好，具有很强的CO转换率和甲烷选择性，且价格低廉，被广泛应用到工业领域。Co基催化剂对环境耐受力较强，但是甲烷选择性差。Fe催化剂价格比较低廉，方便制备，但是活性较低。Ni的负载量、尺寸等对甲烷选择性有十分重要的影响，经研究发现，负载在 Al_2O_3

上的NiO有三种存在形式：第一种是NiO和载体弱相互作用时出现附着在催化剂表面的游离小颗粒；第二种是NiO通过适合的方式和载体作用，具有良好的催化活性。第三种是NiO通过强相互作用和载体结合在一起，形成一种不易被还原的尖晶石结构，不具有催化活性。另外，分散在催化剂表面的金属Ni粒径大小对催化活性也有比较大的影响，一般情况下，活性组分粒径越小、分散度越大，表面积越大，催化活性越强。催化剂活性组分和载体之间的作用也深刻影响催化剂的活性，不同的活性组分在不同的载体上会产生不同的催化活性。经过高温煅烧，能够更好的促进活性组分和催化剂载体结合，进而提升催化剂的热稳定性，但不利于活性组分的分布，也会增大Ni的粒径。

3.2 载体

甲烷化催化剂性能和载体的特性存在密切的关联，为此，有学者对不同催化剂载体的催化性能做了研究。甲烷化催化剂的常见载体是 Al_2O_3

，其
表面积较
大、孔隙机构丰富

，能够进一步促进Ni表面的分散，阻止Ni晶粒的聚集，提升催化剂的稳定性。 Al_2O_3
载体的催化活性与温度有关，在1200摄氏度环境下， Al_2O_3
载体的表面积和酸性位点会减少，Ni氧化物粒度也会在金属载体作用下增加，显示出较强的催化活性。

3.3 助剂

助剂主要是通过改变催化剂的化学组成、形貌结构、机械强度等来提升催化剂的稳定性和活性。MgO作为一种重

要的结构助剂，不仅能够增加Ni的分散，而且还能够提升CO₂吸附能力，促进CO₂

的活化。不同负载方法、负载数量对催化剂催化作用的影响不同，共浸渍法制备催化剂活性、稳定性更好。催化剂电子助剂大多是过渡金属氧化物，其中，TiO₂是一种性能良好的电子助剂，在应用超声浸渍法制备复合氧化物催化剂的情况下进行了一氧化碳甲烷化实验操作，通过实验结果显示该载体较大的比表面积和较大的孔容，进而能更好的促进的分散。

3.4制备方法

催化剂的制备方法对催化剂活性组分的分散度、孔隙结构等催化剂特点有着深刻的影响，在某种程度上决定了催化剂性能。在科技发展下，催化剂制备方法包含水热合成法、阳离子交换法、机械混合法等。催化剂在制备过程中煅烧温度、反应还原温度等和催化剂催化活性密切相关。通过高温煅烧能够促进活性组分和催化剂载体的结合，增强催化热稳定性，防止出现活性组分分散的现象。

4结语

综上所述，生物质热化学气化制取甲烷技术能提供了更多天然气，缓解了社会发展天然气紧缺的问题。文章从活性组分、载体、助剂、制备四个方面对生物质合成气甲烷化催化剂问题展开探究，得出如下结论：第一，Ni催化剂具有良好的催化活性，产物选择性好、产率高，且价格低廉，是工业上广泛使用的合成气甲烷化催化剂，但是易积碳、烧结失活，而且对S敏感，易发生S中毒，需要对原料气进行脱硫。第二，载体对催化剂催化效果影响深刻，大的比表面积、较多孔隙结构能够为活性组分提供更多负载位点。第三，助剂的使用能够增强催化剂的催化活性。第四，催化剂制备方式影响催化剂催化活性。随着科技的发展，合成气甲烷化将会实现更进一步的发展，为了能够增强甲烷化催化剂的社会作用，需要相关人员根据甲烷化反应机理，加强对催化剂再生、失活的研究，从而研制出更高使用周期、耐受性更强的催化剂。

参考文献：

[1]林江辉，王琼，王捷，王洪涛，马光远，徐艳飞，定明月.生物质合成气甲烷化机理及催化体系研究进展[J].化工学报：1-13[2018—01—04].

[2]符世龙，陈应泉，杨海平.生物质合成气甲烷化催化剂研究进展[J].沈阳农业大学学报，2017，48（04）：488-496.

[3]董明，冯飞，石岭，汤俊，魏龙.生物质合成气催化制取甲烷研究进展[J].生物技术进展，2017，7（03）：198-202.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/183580.html>