

钙助剂对钴钼基高温变换催化剂性能的影响

梅丽伟

青岛联信催化材料有限公司 山东 青岛 266300

【摘要】本文主要研究钙助剂对钴钼基高温变换催化剂性能产生的影响。通过研究得出各种钙助剂均可对催化剂活性产生一定的促进作用，且他们产生的作用存在较大差异，这可能同钼酸钙以及碱性氧化钙存在密切关系，钼酸钙形成对变换活动产生不利影响，而碱性氧化钙则会对变换活性产生促进作用。氧化钙的含量会对粗滑稽活性以及甲烷选择性产生影响，而催化剂活性会伴随氧化钙含量增加而先增后减，当氧化钙含量增加时，甲烷选择性将会有所降低，硝酸钙助剂制备的含 w (CaO) 1.5% 催化剂在抗水和稳定性及活性方面均高于工业催化剂。

【关键词】钙助剂；催化剂；高温变换；抗水和；稳定性

钴钼基催化剂属于水煤气变换催化剂中的一种，其不含铬，并且当温度范围较宽的情况下，其活性及耐硫性比较高，所以受到人们的青睐，根据使用温度不同，钴钼基催化剂包括低温变换催化剂、中温变换催化剂以及高温变换催化剂，对其制备的主要方法为浸渍法以及混捏法，经添加助剂之后，混捏法所制备的钴钼基高温变换催化剂能够使原性能得到改善。本文将对各种钙助剂以及最滑稽之中不同氧化钙含量对催化剂的性能产生的影响进行考察分析，从而为优化催化剂做出指导。

1 试验研究

1.1 制备催化剂

制备催化剂的方法选择混捏法，主要是将拟薄水铝石、活性组分、偏钛酸以及氧化镁进行混合，之后将水和钙助剂加入其中，通过成型、干燥以及焙烧来完成催化剂的制备。

1.2 催化剂表征

通过衍射仪完成 X 射线粉末衍射谱图的采集，通过 Cu K α 1 ($\lambda=0.15406\text{nm}$) 射线进行 $10^\circ \sim 80^\circ$ 扫描，管电压设置为 40kV，管电流设置为 100mA，扫描速率设置为 $10^\circ/\text{min}$ 。

1.3 变换反应以及产物分析

变换反应通过常压固定床评价装置来完成，取催化剂 1g 向反应管恒温区装填，原料气组成见图 1。CO 以及反应产物采用气相色谱完成分析。

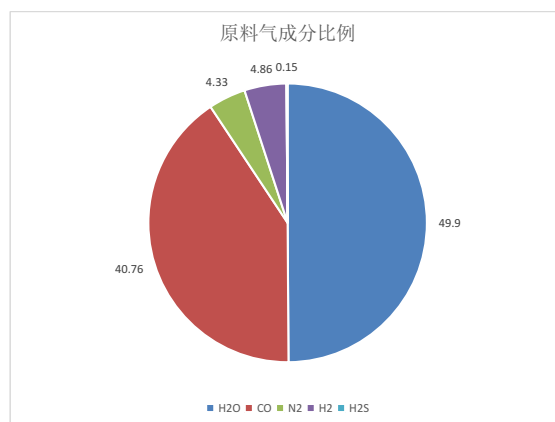


图 1 原料气成分比例

同时进行抗水和稳定性测试，测试方法为：取适量催化剂放置于水热釜内衬，将去离子水加入其中，然后将其密封，并置放在 200°C 的烘箱之中存放 24h。

2 研究结果与讨论

2.1 各类钙助剂之间的对比

各类钙助剂所制备的催化剂活性以及甲烷选择性如表 1 所示。

表 1 各类钙助剂制备的催化剂活性以及甲烷选择性

钙助剂类型	CO 转化率 (%)	甲烷选择性 (%)
硝酸钙	66.2	0.0021
氢氧化钙	63.5	0.0024
铝酸钙	62.3	0.0025
无添加	61.9	0.0027

从表 1 中可以观察到，在无添加钙助剂的情况下，催化剂活性可达 61.9%，在添加钙助剂的情况下，各类钙助剂下的催化剂活性由高到低依次为硝酸钙 (66.2%)、氢氧化钙 (63.5%)、铝酸钙 (62.3%)，可见，在各类

钙助剂之中，硝酸钙可最大程度地促进催化剂的活性，而将铝酸钙和无添加钙助剂相比，表现出铝酸钙对催化剂活性产生的促进作用并不明显，或是说基本可将其忽略，但从几种钙助剂对催化剂的甲烷选择性产生的影响来看，基本上是旗鼓相当。

本次研究还通过衍射仪完成 X 射线粉末衍射谱图的采集，采集的图像见图 2。

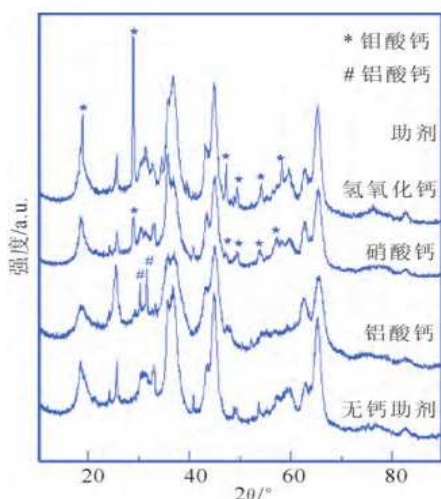


图 2 各类钙助剂下催化剂的 X 射线粉末衍射谱图

从图 2 中可以观察到，将铝酸钙添加之后，在催化剂之中铝酸钙仍以原来的“面目”存在，并未形成新物相；将硝酸钙添加之后，催化剂之中形成了钼酸钙；将氢氧化钙添加之后，催化剂同样出现了钼酸钙，且与硝酸钙相比，其形成的钼酸钙晶相峰更大，这表明将氢氧化钙作为助剂更加容易形成钼酸钙。将催化剂反应性能与 X 射线粉末衍射谱图所示结构变化相结合得出：因铝酸钙的碱性相对较小，且物相稳定性较强，增加铝酸钙并不会对催化剂活性产生过多的影响；硝酸钙则在高温焙烧的条件下能够形成碱性氧化钙，从而使变换活性得到促进，同时，氧化钙同氧化钼之间反应可形成钼酸钙，而钼酸钙对变换活性不利，虽然氢氧化钙通过焙烧也可形成碱性氧化钙，但因起也能形成钼酸钙，所以在对催化剂活性影响方面却低于硝酸钙。

2.2 各含量的氧化钙对催化剂性能产生的影响

将硝酸钙作为助剂，经调变催化剂之中的氧化钙质量分数，制备了相应的催化剂，各含量的氧化钙对催化剂性能产生的影响见表 2。

表 2 各含量的氧化钙对催化剂性能产生的影响

氧化钙含量 (%)	CO 转化率 (%)	甲烷选择性 (%)
25.0	23.2	~ 0
6.0	62.1	0.0015
3.0	67.2	0.0012
1.5	66.2	0.0021

从表 2 可知，当氧化钙的含量从 1.5% 向 3.0% 增加时，催化剂活性便从 66.2% 增加到 67.2%；当氧化钙的含量从 3.0% 向 6.0% 增加时，催化剂活性反而从 67.2% 将至 62.1%；当氧化钙的含量从 6.0% 向 25.0% 增加时，催化剂活性从 62.1% 大幅度将至 23.2%，并且伴随氧化钙的含量逐渐增加时，甲烷选择性也在逐渐降低。

各含量氧化钙下催化剂的 X 射线粉末衍射谱图见图 3。

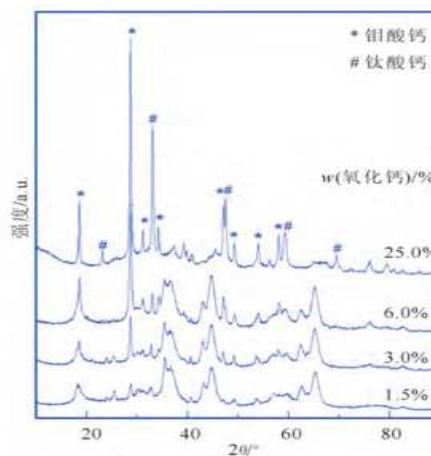


图 3 各含量氧化钙下催化剂的 X 射线粉末衍射谱图

从图 3 中可以观察到，在催化剂之中，钼酸钙的峰出现递增，当氧化钙含量达到 25.0% 的情况下，催化剂之中还出现了钛酸钙晶相峰。氧化钙含量能够影响催化剂活性，产生这一结果的原因可能通过氧化钙自身碱性和所产生的钼酸钙存在密切关系。适当碱性锈蚀对催化剂活性可发挥促进作用，钼酸钙则因难以硫化而使催化剂活性降低。此外，氧化钙含量可能通过碱性来对催化剂甲烷选择性产生影响，若对碱性增加，则会对甲烷化副反应产生抑制作用。

2.3 催化剂稳定性分析

现将 1.5% 含量的氧化钙下对应的催化剂设为为催化剂 A，将其与工业催化剂均进行反应稳定性试验，试验所得结果见图 4。

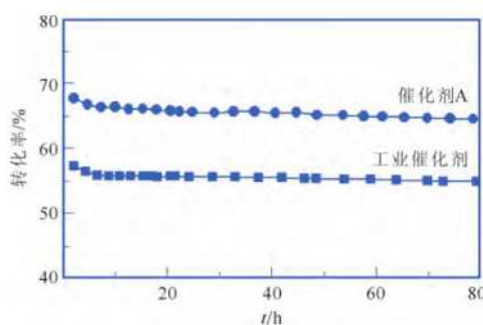


图 4 两种催化剂反应稳定性试验

从该试验结果可以看出，从催化剂的活性对比来看，

催化剂 A 要比工业催化剂更占优势,且在反应稳定性方面,两种催化剂大致相当。为了对催化剂抗水和稳定性进行研究,此次研究还对两种催化剂进行 24h 的 200℃ 水热处理,从而对两种催化剂的抗水和稳定性进行测试,测试结果见图 5。

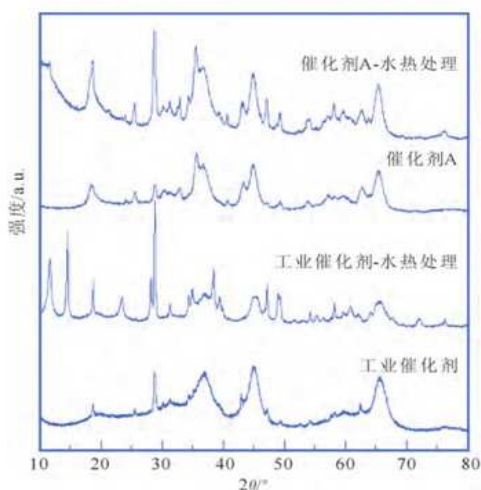


图 5 两种催化剂的 200℃ 水热处理测试

从图 5 中可知,催化剂 A 通过测试之后,其各晶相峰出现增大的情况,但水和相并不明显,但工业催化剂通过测试之后,出现了水和相,且水和后的晶相峰也比较明显,由此可见,与工业催化剂之间对比发现,催化剂 A 所具备的抗水和稳定性较为良好。

结束语

在此次研究之中,主要研究了各类钙助剂以及不同含量的氧化钙对催化剂活性以及甲烷选择性产生的影响。通过研究可以得出,各类钙助剂制备的催化剂所表现的活性存在较大的差异,在所选钙助剂中,比较占优势的钙助剂为硝酸钙,其优势之所以存在,可能与碱性相关,通过硝酸钙制备催化剂能够使催化剂碱性提升,还能够较少的生成钼酸钙,这些均可能是其成为最佳钙助剂的原因。在对不同含量的氧化钙对催化剂活性和甲烷选择性产生的影响进行研究时发现,当氧化钙含量不断增加时,催化剂的活性也会随之不断增加,而在甲烷选择性方面,则恰与之相反,但减小的幅度不大。经过试验证明,1.5% 含量的氧化钙制备的催化剂 A 与工业催化剂相比,无论是在活性方面,还是在抗水和稳定性方面,均占优势,值得推广应用。

【参考文献】

- [1] 邓甜音,田大勇,赵华博等. 氧化镁对钴钼基高温变换催化剂性能的影响 [J]. 化学工业与工程技术, 2017,038(001):6-9.
- [2] 张新堂. 氧对不同硫化状态钴钼耐硫变换催化剂性能的影响 [J]. 工业催化, 2018,26(04):37-40.
- [3] 高云艳. 碱性载体对负载型 CoO 催化剂催化性能的影响 [J]. 分子催化, 2011,25(1):24-29.
- [4] 刘万洲,霍秀春,赖伟坤等. 负载液 pH 对 Co-Mo/MgO-Al₂O₃ 催化剂水煤气变换性能的影响 [J]. 石油化工, 2019,048(001):1-4.
- [5] 魏灵朝,刘怡,杨晓刚. 不同晶型 Fe₂O₃ 前驱物对高温变换催化剂性能的影响 [J]. 现代化工, 2011,31(z1):103-106.