

载体对甲烷催化部分氧化制合成气的影响*

严前古, 李基涛, 吴廷华, 翁维正, 万惠霖

(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

于作龙, 高利珍, 储伟

远松月

(中科院成都有机化学研究所 成都 610041) (中科院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘要: 运用固定床流动反应装置、TPR 和 XRD 等手段考察了载体的晶相组成、比表面和孔结构等性质对 Ni 基催化剂在甲烷部分氧化制合成气中反应性能的影响。结果表明, 热稳定性好、导热好的惰性材料如 (Ca) MgAl₂O₄ 等是甲烷部分氧化制合成气理想的催化剂载体。载体必须具有适当的比表面和孔结构, 以利于反应物分子在催化剂表面吸附并与活性中心充分接触, 同时也有利于产物分子脱附并离开催化剂表面, 防止副反应(积碳反应和燃烧反应)的发生, 及时把反应热移走, 避免热点产生使催化剂失活。另外还发现, 具有不同比表面和孔结构的催化剂具有不同的最佳空速。

关键词: 甲烷; 合成气; 部分氧化; 载体

0 前言

甲烷催化部分氧化制合成气的反应在高空速、高温条件下进行^[1], 该反应虽然是一个

*国家自然科学基金资助项目, 项目号: 29392005

参考文献

- [1] 刘勤, 邵允, 顾景贤等. 甲烷氧化偶联催化剂的研究: 氯化锂在第一过渡金属氧化物中的添加效果[J]. 催化学报, 1988, 9 (2): 214~217
- [2] 徐竹生, 张涛, 吴金荣等. 稀土氧化物上甲烷氧化偶联反应性能[J]. 天然气化工, 1995, 20 (1): 4
- [3] X R Xia, W Cui, G X Xiong *et al.*, Structure and performance of La₂O₃ promoted alkaline earth oxide catalysts for the oxidative couple of methane [J]. Catalysis Today, 1992, 13: 617~620
- [4] 吕绍洁, 邱发礼, 赵明英. 甲烷氧化偶联制乙烯 La₂O₃-BaO 体系催化剂稳定性的研究 [J]. 分子催化, 1998, 12 (2): 129~132
- [5] 刘薇, 徐奕德, 王志龙等. 甲烷无氧脱氢芳构化催化剂 Mo/ HZSM-5 的研究 [J]. 催化学报, 1997, 18 (3): 216~220
- [6] 刘自力, 林维明, 王琪莹等. 甲烷在钼改性 Mo/ HZSM-5 催化剂上的直接芳构化反应 [J]. 催化学报, 1998, 19 (3): 234~237
- [7] 王林胜, 谢茂松, 徐桂芬等. 甲烷直接转化制苯

的 Mo- HZSM-5 催化剂研究 [J]. 天然气化工, 1995, 20 (6): 1~3

- [8] Claridge J B, Green M L H, Tsang S C, *et al.*, Oxidative oligomerisation of methane to aromatics [J]. Applid catalysis A: General, 1992, 89: 103~116

CH₄ oxidative coupling reaction Mo/ HZSM-5 and improved Mo/ HZSM-5 catalyst

Wang Cheng xue, Sun Jingru

Xu Xuefeng, Zhang Zhigang

(Chemical Engineering Department of Jilin Institute of Technology, Changchun 130012)

The effects of Mo loading, calcination time, calcination temperature, calcination environment, environment in increasing to reaction temperature, improving elements on the performance of methane oxidative coupling reaction under non-oxidizing condition have been studied.

Key words: methane; C₂; Mo/ HZSM-5 catalyst; V element

温和的放热过程,但在高空速条件下,反应放出的热量的聚集也是不容忽视的。所以必须选择热稳定性好,导热好的惰性材料作载体,及时除去反应热,防止反应热积累而引起副反应发生和催化剂烧结。本文考察了不同晶相组成、比表面和孔结构的载体对 Ni 基催化剂在甲烷催化部分氧化制合成气反应中催化性能的影响,为寻找合适的催化剂载体作初步探索。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

所用载体为工业用催化剂载体或自制载体。催化剂采用浸渍法制备^[2]。其中 $w(\text{Ni}) = 10\%$ 。

1.2 催化剂活性考察

催化剂活性考察在固定床流动反应装置上进行。实验装置图及反应条件见文献 [3]。催化剂用量为 0.5ml (约 500mg),床层高度为 20mm。

1.3 催化剂上积炭量的测定

催化剂表面积炭量的测定采用 TGA 法。样品 30mg,空气气氛,室温 ~ 750,升温速

率为 8 / min。

1.4 载体和催化剂的晶相结构分析

载体和催化剂的晶相结构分析在 D/max-rB X-射线衍射仪上进行,工作电流 100mA,加速电压为 40kV, Cu 靶, Ni 单色器,粉末样品。

1.5 催化剂的程序升温还原 (TPR)

TPR 实验采用 $(\text{H}_2) = 8\%$ 的氩氢混合气。流速为 30ml/min, 102 G 气相色谱仪热导检测,升温速率为 10 / min,样品用量 80mg,温度为室温 ~ 800。

1.6 比表面和孔结构的测定

比表面测定采用低温氮吸附法 (BET) 测定。在 Micromerties Digisorb 2600 吸附仪上进行。孔容及孔结构用 Micromerties Auto-Pore 9200 型压汞仪测定。

2 结果与讨论

2.1 载体的晶相组成、比表面积和孔结构

实验中所用的催化剂载体的晶相组成、比表面积和孔结构数据见表 1。

表 1 载体的晶相组成、比表面积和孔结构

载体编号	晶相组成	总孔容 ml/g	平均孔半径 μm	比表面积 m^2/g
1	$-\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2307	0.1213	2.95
2	$-\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2119	0.1947	1.37
3	$-\text{Al}_2\text{O}_3\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	0.3881	0.3927	0.76
4	$-\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2744	0.0625	3.06
5	MgAl_2O_4	0.2549	0.1440	2.76
6	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{CaAl}_2\text{O}_4$	0.1776	0.2042	2.49
7	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{CaAl}_2\text{O}_4$	0.4001	0.0740	6.35
8	MgAl_2O_4	0.2727	0.1581	0.47
9	$\text{MgAl}_2\text{O}_4, \text{CaAl}_4\text{O}_7$	0.2877	0.3149	1.36

从表中结果可知,所用载体的晶相组成主要为 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等热稳定性好、导热好的惰性材料。载体的比表面积较小 ($< 10\text{m}^2/\text{g}$),孔径一般在 $0.1\mu\text{m}$ 以上,这些特性使其适用于高温放热过程。

2.2 不同载体对催化剂性能的影响

表 2 是在不同载体的 Ni 基催化剂作用下甲烷部分氧化制合成气过程的反应性能。表中结果可知,催化剂载体的晶相组成、比表面积和孔结构对催化剂反应性能都有显著影响。

表2 载体对负载镍催化剂反应性能的影响*

载体 编号	700 时反应活性			800 时反应活性			积炭量 %
	X (CH ₄) / %	S (CO) / %	S (H ₂) / %	X (CH ₄) / %	S (CO) / %	S (H ₂) / %	
1	76.8	85.0	86.3	89.4	92.2	92.0	6.27
2	75.9	85.3	86.0	88.9	92.6	91.5	4.32
3	72.7	83.2	82.5	86.2	90.3	90.0	2.56
4	反应数秒后就完全失活						
5	72.0	83.6	82.5	87.9	90.8	89.7	7.32
6	73.7	84.3	83.0	89.5	92.6	92.2	8.92
7	72.3	82.2	81.6	89.0	92.3	91.8	2.63
8	71.5	83.8	84.0	88.2	92.5	92.3	4.25
9	74.5	85.7	85.8	90.8	94.5	93.6	1.05

*反应条件: 压力 0.15MPa; 甲烷空速 $1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$; $V(\text{CH}_4)/V(\text{O}_2) = 2$; 反应进行 6h; X—转化率; S—选择性

2.2.1 载体的晶相组成对催化剂反应性能的影响

从表2中结果可知, 载体的晶相组成对催化剂的活性影响较大。1~3号催化剂载体主要成分是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 3号样中还含有部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 它们在高温下易发生晶相变化, 同时也易与活性组分 Ni 反应生成难还原的 NiAl_2O_4 尖晶石, 使催化剂活性下降, 所以3号样的活性明显比1号样和2号样要低。催化剂的TPR结果(图1)表明, 3号样中有相当部分的 NiAl_2O_4 存在(存在较大的高温还原峰)。5~9号样的主要晶相组成是 MgAl_2O_4 和 CaAl_2O_4 等。从表2还可看出, 700 时, 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主要成分的催化剂活性比以 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 尖晶石为主要成分的催化剂活性要高一些, 而在 800 以上, 后者

的反应活性则高一些。其原因可能是, 一方面 Al_2O_3 为酸性载体, 对 CH_4 的活化能力较强, 温度较低时, 活性相对较高, 当温度高时, 由于存在部分副反应, 使活性相对降低。另一方面, 在较高温度下, 由于 Ni 与 Al_2O_3 易形成 NiAl_2O_4 , 使催化剂活性降低, 而 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 为惰性材料, 不易形成 NiAl_2O_4 , 即使在高温下(1000)也很难形成 NiAl_2O_4 。1号催化剂样品经 1000 焙烧 2h 后, 催化剂由灰色变为深蓝色, 说明活性组分 Ni 与 Al_2O_3 相互作用很强, XRD 结果表明, 活性组分 Ni 几乎全部以 NiAl_2O_4 尖晶石存在, 9号样经 1000 焙烧 2h 后, 催化剂由灰色变成浅绿色, 说明 Ni 与载体之间作用也得到加强。XRD 结果表明, 没有检测到 NiAl_2O_4 存在。这说明经高温焙烧后, NiO 和 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 相互作用加强, 相当部分 Ni^{2+} 进入 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 特殊的晶格结构, 但不形成 NiAl_2O_4 尖晶石, 有利于 Ni 的固定和分散, 使催化剂保持高活性。因此, 用 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等惰性材料作为催化剂载体, 能够防止催化剂活性组分与载体形成 NiAl_2O_4 。同时, 由于 Ni 进入载体特殊的晶格结构, 有利于催化剂稳定性的提高, 防止催化剂因烧结而失活。

2.2.2 载体的比表面和孔结构对催化剂反应性能的影响

在活性组分和载体材料选定后, 载体的比表面和孔结构对催化剂的反应性能有着很大影响。从表1和表2结果可知, 1号、2号和4

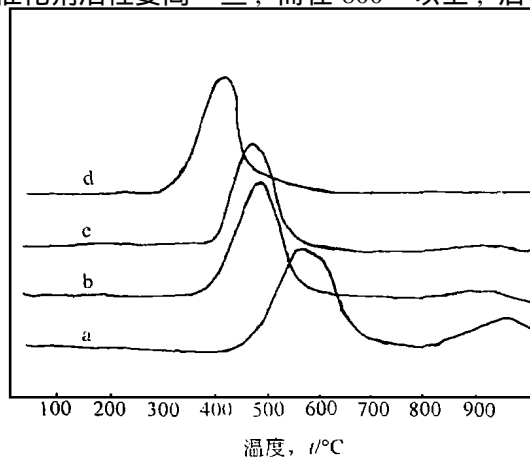


图1 催化剂的TPR谱图

a-3#载体; b-1#载体; c-6#载体; d-9#载体

号催化剂样品的主要晶相组成是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 载体的平均孔半径 $r_2 > r_1 > r_4$, 比表面积为 $A_4 > A_1 > A_2$, 催化剂的活性为, 1号样最好, 2号样次之, 4号样在反应刚开始数秒后, 因催化剂床层温度骤升导致催化剂很快就完全失活。7号样和9号样的主要晶相组成为 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$, 载体的平均孔半径 $r_9 > r_7$, 比表面积为 $A_7 > A_9$, 9号样催化剂的活性比7号样高许多, 并且活性稳定, 反应易于操作控制。这说明, 在甲烷催化部分氧化制合成气的反应过程中, 若催化剂比表面积大, 而孔径较小, 则反应中有效表面积变小, 使活性下降, 同时, 由于散热效果不好, 反应放出的热量不能被及时移走, 造成催化剂表面热量积聚, 引起催化剂表面产生热点使活性 Ni 烧结而导致催化剂完全失活。若孔径大而比表面积太小, 同样由于有效活性表面小, 反应物分子不能与活性中心充分接触, 使催化剂活性偏低, 同样不利于反应进行。只有当催化剂载体的比表面适中、孔径大小适宜、催化剂的有效活性表面相对较大, 反应物和产物分子才能够快速地进出催化剂的内外表面, 同时把反应热及时移走, 防止热量积累, 使催化剂的活性和稳定性均得到提高。在实验条件下, 比表面积大于 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均孔径大于 $0.15\mu\text{m}$ 的载体是适宜的。当然, 由于反应是在高空速下进行, 载体的机械强度也是必须考虑的。

2.2.3 空速对不同载体催化剂反应性能的影响

载体的孔结构不同, 制得的催化剂比表面积也不同, 进而直接影响反应速度。这是因为孔结构不同, 反应物在孔中的扩散情况及表面利用率都会发生变化, 从而影响反应速度。即使催化剂载体比表面较大, 若孔很细小时, 会阻碍反应物分子向孔内扩散, 有效活性表面远小于比表面积, 影响反应进行。甲烷部分氧化制合成气反应过程中, 空速对不同载体催化剂反应性能的影响很大(表3)。1号样和2号样的载体晶相组成相同, 但二者比表面和孔结构不同, 平均孔半径 $r_2 > r_1$, 比表面积 $A_2 > A_1$, 从表3结果可知, 反应条件下, 1号样的甲烷最佳空速为 $1.5 \times 10^5 \text{h}^{-1}$, 2号样活性随甲烷空速增大而增加。7号样和9号样的载体主要成份为 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$, 而 $r_9 > r_7$, $A_7 > A_9$, 虽然7号样的比表面积大于9号样, 但由于7号样载体孔半径很小, 阻碍了反应物分子向孔内的扩散, 使催化剂有效表面积很小, 所以催化剂的活性较低。孔半径较大, 有利于反应物和产物分子在孔内的扩散, 对反应进行有利, 同时也抑制了副反应的发生。随着空速的增加, 催化剂的活性和选择性均有所提高。从表3结果可知, 不同载体由于孔结构和比表面的不同, 因此都具有不同的最佳空速。从表中结果还可发现, 随着空速的增加, 即使催化剂活性有所下降, CO的选择性都随空速的增大而增加, 这说明CO是甲烷与氧直接反应的产物。

表3 甲烷空速对不同载体催化剂反应性能的影响*

载体 编号	$8 \times 10^4 \text{h}^{-1}$			$15 \times 10^4 \text{h}^{-1}$			$30 \times 10^4 \text{h}^{-1}$		
	X(CH ₄)/%	S(CO)/%	S(H ₂)/%	X(CH ₄)/%	S(CO)/%	S(H ₂)/%	X(CH ₄)/%	S(CO)/%	S(H ₂)/%
1	79.9	88.7	89.0	81.6	89.9	89.3	80.3	90.3	89.2
2	77.2	87.9	89.2	78.5	89.0	89.5	79.2	90.5	89.1
7	76.5	86.3	88.7	76.2	86.5	87.3	70.3	85.7	85.1
9	80.7	89.5	89.7	82.9	90.3	90.0	83.5	91.2	90.0

*反应条件: 750 , 0.15MPa

3 结论

热稳定性好, 导热好的惰性材料如 $(\text{Ca})\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 等是甲烷部分氧化制合成气过

程中理想的催化剂载体。

载体必须具有适当的比表面积和孔结构, 以利于反应物和产物分子快速地进出催化剂的内外表面, 与活性中心充分接触, 同时把

反应热及时移走,从而提高催化剂的稳定性。

空速对具有不同结构的催化性能影响不同,不同比表面积和孔结构的催化剂具有不同的最佳空速。

本文第一作者:严前古,男,1970年10月生,博士后

参考文献

- [1] 严前古,于军胜,于作龙,远松月. Ni/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气 [J]. 应用化学, 1997, 14 (3): 19~22
- [2] 严前古,于作龙,远松月. 稀土氧化物对 Ni/Al₂O₃ 催化剂甲烷部分氧化制合成气的影响 [J]. 应用化学, 1997, 14 (4): 70~73
- [3] YAN Qiang, YU Zuolong, YUAN Songyue, Promoting effect of rare earth oxides on Ni/RE_xO_y-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane to syngas [J]. J. Nat. Gas Chem., 1997, 6 (2): 93~99

Effects of supports on partial oxidation of methane to syngas

Yan Qiang, Li Jitao

Wu Tinghua, Wan Huilin

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface and Department of Chemistry

Xiamen University, Xiamen 361005)

Yu Zuolong, Chu Wei

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

Yuan, Songyue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

The activity of nickel catalysts on different supports were examined in a fixed-bed flow reactor. The influences of support component, surface area and pore radius on the performance of catalysts were investigated through temperature-programmed reduction (TPR) and XRD analysis. It is found that the inert material as (Ca) MgAl₂O₄, with certain surface area and pore radius, high thermal stability and fine heat-conduction is an ideal catalyst support for partial oxidation of methane to syngas. It is also found there is each one optimum space velocity for catalyst with different surface area and pore radius.

Key words: methane; syngas; partial oxidation; supports.

硅烷开发应用前景广阔

硅烷是硅和氢的化合物,分子式 SiH₄,常温下为无色极活泼的压缩气体,有令人不愉快的臭味,其生产方法有硅化镁法、氯化铝锂法、非均相反应法等3种。我国目前生产厂家有浙江大学半导体材料研究所、南京特气公司、保定红星单晶硅厂、广州半导体材料研究所等,这些企业全部采用硅化镁法生产硅烷。

硅烷是生产单晶硅、多晶硅、非晶硅、金属硅化物、氮化硅、碳化硅、氧化硅等一系列含硅化合物的基本原料。由于硅烷具有使外延层形成薄膜,而且薄膜生成均匀的特性,在电子工业中用于制备大规模集成电路、高清晰度平面显示器用的氧化膜和氮化膜。硅烷在射频辉光放电下,可在不锈钢或玻璃表面上生成一层非晶态硅,用于制造稳定性极高、价格低廉的

非晶硅太阳能电池。涂敷硅烷反光层的茶色玻璃长期在阳光照射下不褪色,透光率只有普通玻璃的1/3。用硅烷制得的碳化硅和氮化硅超细粉末纯度高、粒度细而均匀,可用于制造高性能陶瓷发动机零件,透平增压器转子、高速轴承、高强度切削刀具等。硅烷还可作为生产高纯硅的原料,可大幅度提高生产能力和降低生产成本。用它进一步提纯制取的超高纯硅,对于开发超大规模集成电路和红外探测器都有重要的用途。

目前我国大规模集成电路年产量已达10亿块,但仍远不能满足国内市场需求,每年还需大量依赖进口弥补供需缺口。大规模或超大规模集成电路在国内具有广阔的发展空间,这也将使硅烷的消费量日益增加。非晶硅太阳能电池近十年来发展十分迅速,预计用于生产非晶硅太阳能电池的硅烷需求量也将逐年上升趋势。

(川化集团公司 汪家铭供稿)