

# Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应积炭的研究

严前古\* 吴廷华 李基涛 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 储伟

远松月

(中国科学院成都有机化学研究所 成都)

(中国科学院长春应用化学研究所 长春)

**摘要** 在固体床流动反应装置上考察了 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化甲烷部分氧化制合成气反应过程中的积炭问题。结果表明:反应床层温度升高,积炭量降低;温度降低,积炭量增加,当温度在 600 °C 附近时,积炭量增加很快。积炭产生位于催化剂床层出口段。随着压力的增加,催化剂积炭量增加很快。当空速超过一定值时,随着空速的增加,催化剂积炭量减少,说明积炭产生过程受动力学影响很大。根据反应体系的热力学分析与各种反应条件对催化剂积炭的影响得出甲烷部分催化氧化制合成气反应体系中的积炭主要是由 CO 歧化和 CO + H<sub>2</sub> 还原反应产生,而不是 CH<sub>4</sub> 的裂解。

**关键词** 甲烷,部分氧化,合成气制备,积炭,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

甲烷部分催化氧化制合成气过程中催化剂积炭是阻碍其走向实际应用的关键问题之一,目前,有关该反应体系中催化剂积炭方面的报道不多,但争论较激烈。Claridge 等<sup>[1]</sup>认为甲烷催化裂解是生成积炭的主要途径;Schmidt 等<sup>[2]</sup>研究发现,积炭速率随原料预热温度的升高而加快,并且认为积炭很大程度上受动力学控制。Lunsfold 等<sup>[3]</sup>利用 XPS 方法对催化剂表面积炭进行研究,发现催化剂积炭受原料气配比的影响很大。本文作者对催化剂积炭情况研究发现,活性金属负载量对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面积炭影响很大<sup>[4]</sup>。添加稀土金属氧化物能够抑制积炭的产生,并且以 CeO<sub>2</sub> 的添加效果最好<sup>[5]</sup>。少量的 Rh、Pt 等贵金属不但能提高 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性,还能提高催化剂的抗积炭性能<sup>[6]</sup>。

本文运用固定床流动反应装置考察了反应温度、压力、空速及原料气配比对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上积炭产生的影响,对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上甲烷部分氧化制合成气反应中积炭产生的机理作初步探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

催化剂采用浸渍法制备<sup>[4]</sup>。用计量的硝酸镍溶液在 80 °C 水浴分数次浸渍 30~40 目的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒,110 °C 烘干 12 h,在 800 °C 高温下焙烧 6 h 备用。

### 1.2 催化剂的活性考察

催化剂活性考察在自建的固定床流动反应装置上进行,反应装置及条件见文献[7]。石英反应器,催化剂用量为 0.5 mL (约 500 mg),催化剂床层高度为 20 mm。

### 1.3 催化剂积炭量的测定

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

度为 8 / min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度的影响

反应温度对催化剂的积炭影响很大. 热力学计算结果表明<sup>[2]</sup>, 当  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2$  时, 体系处于热力学积炭区, 但在反应过程中发现, 催化剂床层在较高温度条件下并无产生积炭的迹象, 这可能是高空速下受动力学影响的结果. 实验表明(见表 1), 催化剂床层中产生积炭的部位是床层下段出口处, 若控制适当的床层温度, 催化剂上就无积炭生成. 升高催化剂床层温度, 催化剂积炭可能性减小, 这与 Schmidt 等得出的温度升高产生积炭的结论相反. 当催化剂床层出口温度低于 700 时, 床层出口处催化剂上积炭明显增加, 温度越低, 积炭量越高.

表 1 催化剂床层出口温度对催化剂积炭的影响

出口温度/	750	700	680	650	620	600	580
积炭量/ %	0.91	1.97	3.52	7.63	17.0	20.4	21.8

反应条件: 反应压力 0.15 MPa,  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2$ , CH<sub>4</sub> 空速为  $1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ , 反应时间 6 h.

从体系中可能存在的积炭反应来看,  $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{C}} \text{C} + 2\text{H}_2$  甲烷裂解反应(1)是吸热反应, 温度升高有利于该反应的进行. 而  $2\text{CO} \xrightarrow{\text{C}} \text{C} + \text{CO}_2$  歧化反应(2)和  $\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{C}} \text{C} + \text{H}_2\text{O}$  还原反应(3)都是放热反应, 温度升高不利于反应的进行. 所以催化剂上的积炭可能是反应(2)和(3)产生的, 而不是甲烷裂解(1)产生的. 另外, 从积炭产生的部位上分析, 由于积炭产生部位都在催化剂床层下段. 在反应情况下, 床层上段的甲烷浓度高, 是合成气生成的主要场所. 下段 CO 和 H<sub>2</sub> 的浓度高, 初步推断体系积炭是由反应(2)和(3)产生的. 这个结论与 Claridge 等<sup>[1]</sup>所提出的积炭由甲烷裂解产生的结论相反. 据此可推断 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> 体系在高空速反应条件下催化剂积炭与合成气产生过程无关.

### 2.2 反应压力的影响

压力对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂甲烷部分氧化反应性能的影响(见表 2). 实验中将石英反应器换成不锈钢反应器. 由于该反应( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{C}} \text{CO} + 2\text{H}_2$ )是一个体积膨胀过程, 低压有利于反应的进行. 同时, 在实验中发现, 催化剂积炭也随着压力增加而增加.

表 2 压力对催化剂表面积炭的影响

压力/ MPa	0.15	0.25	0.35	0.40
积炭量/ %	7.52	11.80	27.55	38.60

反应条件: 700, 甲烷空速  $1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ ,  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2$ , 反应时间 6 h.

由于反应(2)和(3)是体积缩小过程, 反应(1)是体积膨胀过程, 压力增加, 有利于反应(2)和(3)的进行, 使积炭量增加, 这也从侧面说明体系积炭主要由反应(2)和(3)产生而不由甲烷裂解(1)产生.

### 2.3 反应空速的影响

反应空速对催化剂反应性能的影响结果表明<sup>[4]</sup>, 在一定范围内, 随着甲烷空速的增加 ( $0.05 \times 10^5 \sim 1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ ), 甲烷转化率和 CO、H<sub>2</sub> 的选择性都有所增加, 若甲烷空速继续增加, 甲烷转化率和 H<sub>2</sub> 选择性略有下降, 而 CO 选择性略有增加或保持不变. 实验中还发现, 反应条件下当空速超过一定量时, 随着空速的增加, 积炭量有所下降. 即使催化剂床层出口温度低于 700 (表 3). 若提高甲烷空速达  $3.0 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  以上时, 催化剂表面积炭大大减少. 这可

能是空速的提高使产物如 CO 和 H<sub>2</sub> 或反应中间碳物种在催化剂表面停留时间缩短,避免或抑制了因反应(2)和(3)的发生使催化剂表面产生积炭.空速对催化剂和积炭性能的影响结果,说明积炭产生不仅受热力学因素影响,动力学因素对积炭反应影响也很大.

表 3 空速对 Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面积炭的影响

甲烷空速/ $1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
积炭量/ %	2.75	3.52	2.80	1.85	0.70	0.30	0.10

反应条件:出口温度 680 ,反应压力 0.15 MPa,  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2$ ,反应时间 6 h.

## 2.4 原料气组成的影响

质量分数为 10% 的 Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂甲烷部分氧化制合成气反应性能与  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)$  的关系列于表 4.

表 4 原料气组成对 Ni/ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应性能的影响

$n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)$	$C_{\text{CH}_4}/\%$	$S_{\text{CO}}/\%$	$S_{\text{H}_2}/\%$	$n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$	床层温度/			积炭量/ %
					进口	中心	出口	
1.6	95.8	85.4	83.7	1.83	897	800	780	0.17
1.8	92.0	91.3	89.1	1.96	873	800	775	0.73
2.0	89.8	93.8	92.4	1.99	855	800	773	1.36
2.2	82.5	95.3	94.5	2.02	840	800	762	1.25

反应条件:800 ,0.15 MPa,甲烷空速  $1.5 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ ,反应时间 6 h.

结果表明,随着  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)$  的增加,甲烷转化率  $C_{\text{CH}_4}$  下降,CO 和 H<sub>2</sub> 的选择性  $S_{\text{CO}}$ ,  $S_{\text{H}_2}$  增加,  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$  比随之提高.

实验中发现,当催化剂床层中心温度为 800 或更高时,即使  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) = 2$ ,甚至  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) > 2$  时,根据热力学计算结果,体系处于热力系积炭区,但反应过程中发现催化剂并无积炭产生.而当中心温度为 700 时,随着  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)$  比的增加,催化剂床层积炭变得严重.这是由于在相同中心温度条件下,  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)$  比越大,催化剂床层下段的温度越低,产物气 CO 和 H<sub>2</sub> 的相对浓度越高,对积炭反应(2)和(3)向右进行有利,因而积炭量增加.当  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2) > 2$  时,即使进口温度达 950 以上,催化剂床层都无积炭产生.这进一步说明 CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> 体系在较高空速条件下,催化剂积炭不是由甲烷裂解生成,而是由反应(2)和(3)产生的.

## 参 考 文 献

- 1 Claridge J B, Green M L H, Tsang S C *et al.* *Catal Lett*, 1993, **22**:299
- 2 Torniainen P, Chu X, Schmidt L D. *J Catal*, 1994, **146**:1
- 3 Dissanayake D, Rosynek M P, Lunsford J H. *J Catal*, 1991, **132**:117
- 4 严前古,于军胜,于作龙等.应用化学,1997, **14**(3):19
- 5 严前古,于作龙,远松月.应用化学,1997, **14**(4):70
- 6 严前古,于作龙,远松月.高等学校化学学报,1998, **19**(4):626
- 7 Yan Qiangu, Yu Zuolong, Yuan Songyue. *J Nat Gas Chem*, 1997, **6**(2):92

## Carbon Deposition on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Partial Oxidation of Methane to Syngas

Yan Qiang<sup>\*</sup>, Wu Tinghua, Li Jitao, Weng Weizheng, Wan Huilin

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Yu Zuolong, Chu Wei

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

Yuan Songyue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun)

**Abstract** The methane oxidation to syngas on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts has been carried out on a fixed bed flow reactor. The effects of temperature of catalyst bed, system pressure, space velocity and  $n(\text{CH}_4)/n(\text{O}_2)$  ratio on carbon deposition on the catalyst have been investigated. The results show that the rate of carbon deposition decreased as the temperature of the catalyst bed increased and *vice versa*, and an obvious carbon deposition was observed at temperature near 600 °C. The rate of carbon deposition also increased with increase of the system pressure and decreased with increase of the space velocity, when the latter exceeded a certain value. Based on the thermodynamic analysis of the reaction system and the experiment results, it is believed that the carbon deposition on the Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is mainly caused by reactions of  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$  and  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ , but not the decomposition of methane.

**Key words** methane, partial oxidation, syngas preparation, carbon deposition, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst