

# 非平衡条件下的甲烷直接氧化制合成气的研究

胡云行<sup>①</sup> 区泽棠<sup>②</sup> 万惠霖<sup>①</sup>

(<sup>①</sup> 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; <sup>②</sup> 香港浸会学院化学系, 香港)

关键词 非平衡 甲烷直接氧化 合成气

将甲烷转化成重要的化工原料是过去 15 年最富挑战性的课题之一。尽管人们对甲烷氧化偶联制乙烯进行了大量的研究<sup>[1,2]</sup>, 但由于其收率较低、反应温度高等缺点, 实际应用还有很大困难。近年来, 人们开始注意甲烷直接氧化制合成气<sup>[3~6]</sup>, 该反应具有高活性、高选择性、高时空收率和相对低的反应温度等特点, 有可能替代水煤气变换反应, 成为制取 FL 合成和甲醇合成等工业过程原料的途径。Choudhary 等人报道, 在 Ni, Co 等催化剂上, 大空速的情况下, 当反应温度高于 700℃ 时, 甲烷直接氧化制合成气的活性和 CO 选择性接近热力学平衡值<sup>[5~6]</sup>; 当温度低于 700℃ 时, 活性和 CO 选择性超过热力学平衡值<sup>[5~6]</sup>。但是, Lunsford 和他的同事认为 Choudhary 等人报道的低温下超过热力学平衡的结果是由于测温误差所致, 实际上他们的低温结果仍然是接近热力学平衡值, 即反应受热力学控制<sup>[7]</sup>。由此可见, 到目前为止, 人们都是在热力学平衡条件下研究该催化反应。本文通过进一步增大空速和改进测温方法, 使反应偏离热力学平衡, 首次报道非平衡条件下的甲烷在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上直接氧化制合成气的催化行为。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末用硝酸盐水溶液浸渍, 110℃ 烘干, 并在空气中于 400 和 800℃ 各氧化分解 3 h。然后, 压片粉碎过筛成 20~40 目备用 (Ni 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体重量的 10%)。

### 1.2 反应

反应在流动固定床微反系统中进行。催化剂用量 15 mg (催化剂床层 1.3 mm), 石英反应器内径 4 mm; 自制无外套热电偶测温 (直接插到催化剂床层之中), 能敏感地测定催化剂的温度变化; Shimadzu GC-8A 色谱在线分析产物。通原料气 (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 2/1, 流速为: 167 mL/min) 后, 由室温开始加热升温, 反应一旦发生, 立即停止供热, 仅由反应放出的热量维持反应的继续进行, 同时, 记录催化剂温度、活性和选择性的变化。

## 2 结果与讨论

为使反应偏离热力学平衡, 我们采用了极大的空速 (668 000 mL/g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>), 同时改进了测

温方法,达到能敏感地测定催化剂的温度变化.实验结果表明,当催化剂温度加热到 620 °C 时,反应才开始发生(并立即停止供热),催化剂的温度跳到 888 °C,通过对其进行长达 55h 的跟踪分析,发现仅由反应本身放出的热量就能维持反应继续进行.由图 1 可见,催化剂的温度和甲烷的转化在头 3h 内下降很快,然后,慢慢下降,到 30h 以后,催化剂的温度基本稳定在 600 °C,甲烷转化也已基本稳定.这说明仅由反应自身放出的热量就能使催化剂温度保持在 600 °C. Choudhary 等人报道了,极大空速下,低温度(甚至 300 °C)的反应结果.但是,通过光学温度计发现<sup>[7]</sup>,这种反应会使催化剂床产生很大的温度梯度(即热点),热点温度比其它部位的温度高 300 °C 以上,因此,他们认为 Choudhary 等测得的低温比实际催化剂温度低了至少 300 °C,这同我们测得的结果是一致的,同时也说明我们的测温方法是可行的.

图 2 表明,甲烷的转化随着催化剂温度的降低而下降,在各温度下,都小于相应的热力学平衡转化值,并相差较大.由此说明,在该反应条件下,甲烷的转化没有达到热力学平衡,即反应主要受动力学控制.图 3 表明在各温度下 CO 的选择性,也小于相应的热力学平衡值,但其随着催化剂温度的降低而下降的关系与热力学平衡下的情况相同,即,在非平衡的情况下,降低温度也不利于 CO 的生成.与 CO 相似,降低温度也会导致 H<sub>2</sub> 选择性的下降.

在反应过程中,虽然甲烷的转化率会随着温度的下降而降低,但氧始终保持完全转化,因此,催化剂表面在反应时可能为还原态<sup>[3]</sup>.

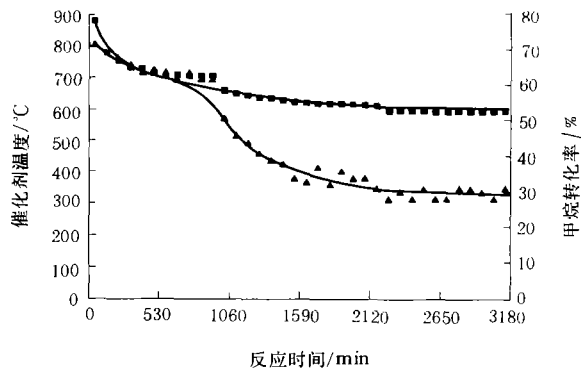


图 1 催化剂温度及 CH<sub>4</sub> 的转化率随反应时间的变化  
原料为 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2/1; GHSV=668 000 mL/g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>  
▲ CH<sub>4</sub> 的转化率, ■ 催化剂温度

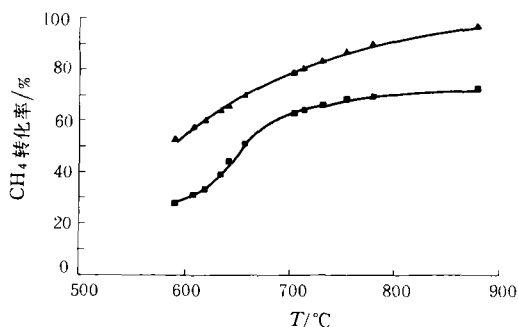


图 2 CH<sub>4</sub> 转化率与催化剂温度的关系  
原料气为 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2/1, GHSV=668 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>  
▲ 热力学平衡计算值, ■ 实验值

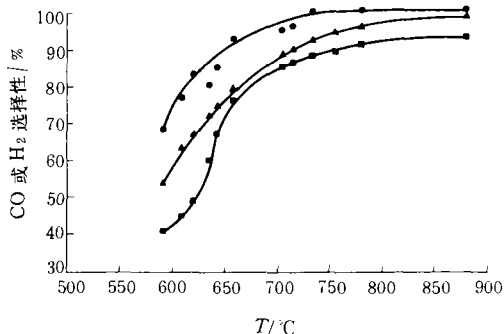


图 3 CO 和 H<sub>2</sub> 选择性与催化剂温度的关系  
原料气 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2/1, GHSV=668 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>  
● H<sub>2</sub> 的实验值, ▲, ■ 为 CO 的热力学平衡计算值和实验值

### 3 结论

由以上讨论可见, 采用极大的空速  $668\ 000\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 可使甲烷直接氧化为合成气反应偏离热力学平衡, 受动力学控制. 反应一旦发生, 反应所放出的热量就可维持反应继续进行. 反应温度的下降会导致 CO 和  $\text{H}_2$  的选择性降低.

**致谢** 感谢香港 RGC 对本工作的资助.

### 参 考 文 献

- 1 Anderson J R. Methane to Higher Hydrocarbons. (Chemistry Department. Monash university, Clayton, Victoria 3168. Australia), Appl. Catal., 1989, 47: 177
- 2 Lunsford J H. The Catalytic Conversion of Methane to Oxygenates and Higher Hydrocarbons. (Department of chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843, USA). Studies in Surface Science and Catalysis, 1993, 75: 103
- 3 Disanayake D, Rosynek M P, Kharas K C C eds. Partial Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen over a  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Department of chemistry, Texas A&M University. College Station, Texas 77843, USA). J Catal, 1991, 132: 117
- 4 Vernon P D F, Green M L H, Cheetham A K, eds. Partial Oxidation of Methane to Syngas (Inorganic Chemical Laboratory, Oxford University. S Parks RD Oxford OX1 3QR. England) Catal Lett, 1990, 6: 181
- 5 Choudhary V R, Rajput A M, Paabhakar B. Low-Temperature Oxidative Conversion of Methane to syngas over  $\text{NiO-CaO}$  Catalyst. (Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory. Pune 411 008 India). Catal Lett, 1992, 15: 363
- 6 Choudhary V R, Rajput A M, Prabhakar B. Non-equilibrium Oxidative Conversion of Methane to CO and  $\text{H}_2$  with High Selectivity and Productivity over  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  at low Temperatures. (Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory. Pune 411 008 India). J Catal, 1993, 139: 326
- 7 Disanayake D, Rosynek M P, Khoras K C C eds. Are The Equilibrium Concentrations of CO and  $\text{H}_2$  Exceeded during the Oxidation of  $\text{CH}_4$  over a  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst? (Department of Chemistry. Texas A&M University. College Station. Texas 77843 USA), J Phys Chem, 1993, 97: 3 644