

甲烷直接部分氧化制合成气催化剂进展

王军科 胡云行*

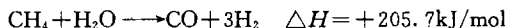
(厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

摘要:综述了过渡金属催化剂催化甲烷直接部分氧化制合成气反应的进展,讨论了关于催化剂活性中心的一些观点和两种有代表性的反应机理。

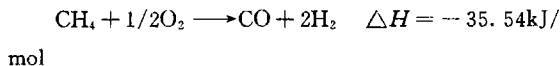
关键词:甲烷 部分氧化 合成气 过渡金属催化剂

1 引言

如能将甲烷转化成更有用的、易于运输的化学品,储量丰富的天然气资源就能得到有效的利用。工业上一般用水蒸汽转化法将 CH_4 转化成合成气:



如直接用氧或空气将 CH_4 部分氧化也可得到合成气:



CH_4 部分氧化制合成气与 CH_4 -水蒸汽转化相比至少有三方面优点:(1)部分氧化反应是放热反应,水蒸汽转化反应是吸热反应,因此,部分氧化反应在能量利用上比较有利;(2)部分氧化反应的反应速度远大于蒸汽转化反应的反应速度^[1,2];(3)部分氧化反应的产物中 H_2 与 CO 的化学计量比是 2,正是合成甲醇和费-托合成所要求的比例,可直接用作这些过程的原料。

尽管 Prettre 等人^[3]早在 1946 年就研究了 CH_4 部分氧化制合成气的反应,但因种种原因,并没有引起人们的足够重视,因为 CH_4 部分氧化制乙烷、乙烯和甲醇、甲醛的反应似乎有更广阔的前景。进入 80 年代以来,对 CH_4 氧化偶联反应的研究达到了高潮,对 CH_4 部分氧化制合成气反应的研究几乎处于停滞状态,但在 CH_4 氧化偶联的反应条件下, CH_4 更容易被氧化为 CO_2 ,以致所期望的产物收率即使在低空速下反应也只能达到 30%左右,选择性也只有 60%~70%^[4],从而限制了该反应的工业应用。因此

进入 90 年代以来,人们又开始把注意力转移到了部分氧化制合成气方面,并取得了重要进展^[5~9]。

2 催化剂及其性能

用作 CH_4 直接部分氧化制合成气反应的催化剂,目前已研究了 Ni、Co、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir 等多种过渡金属的负载或非负载型催化剂。对于同样的材料,虽然不同研究者所测得的数据稍有不同,但从总体上看,所研究过的几种催化剂体系对 CH_4 部分氧化制合成气的反应都有很好的催化性能, CH_4 的转化率,CO 和 H_2 的选择性和收率都很高。当温度为 700℃ 以上时,Ni、Pd、Pt、Ir、Ru 催化剂都能在高空速下使反应达到热力学平衡, CH_4 的转化率达到 90% 以上,CO 和 H_2 的选择性达到 95% 以上(见表 1)。载体对催化剂的性能也有影响(见表 2)。

Prettre^[3]对此反应作了初步研究后认为,反应要在 850~900℃ 以上才能得到令人满意的合成气产物。Lunsfold^[5]在研究 Ni/ Al_2O_3 催化剂在 450~900℃ 温度区间内的催化性能时也发现,只有当温度高于 700℃ 时 CH_4 才能较完全转化,CO 的选择性能达到 95%。但 Choudhary 等人研究了较低温(700℃ 以下)下, NiO/ CaO ^[6]、NiO/ Al_2O_3 ^[7]、NiO/ In_2O_3 ^[8]、Co/ In_2O_3 ^[9] 等几种催化剂体系对 CH_4 部分氧化制合成气反应的催化性能,他们发现,当反应在 700℃ 以上发生后,再将温度降到 700℃ 以下,催化剂也具有很高的活性、选择性和收率,即使

联系人

在 300℃时,也有较好的活性和选择性(见表 3),因此,他们认为,低温反应机理可能与高温的不同,低温反应主要受动力学控制,得到的是

超过热力学平衡量的非平衡产物,而高温反应则受热力学控制,得到的是热力学平衡产物。

表 1 CH₄ 在各种催化剂上直接氧化反应结果

cat.	t(°C)	GHSV 10 ⁴ /h	CH ₄ /O ₂	X _{CH₄} %	S _{H₂} %	S _{CO} %	S _{CO₂} %	文献
Ni/Al ₂ O ₃	777	4.0	2.0	94	99	97	3	22
Ni/Al ₂ O ₃	800	49.5	2.0	85.8	97.7	96.8	3.2	7
Ca-Sr-Ti-Ni-O	755	0.25	2.36	84.9	95.5	97.1	2.9	15
Ni/CaO	750	52.2	2.0	82.4	93.4	95.2	4.8	6
Ni/La ₂ O ₃	560	52.0	2.0	68.8	86.1	88.2	11.8	8
Co/Yb ₂ O ₃	700	52.0	2.0	79.2	88.4	90.0	10.0	9
Ca-Sr-Ti-Co-O	755	0.246	2.36	69.5	97.3	98.2	1.8	15
Ru/Al ₂ O ₃	777	4.0	2.0	94	99	97	3	22
Pr ₂ Ru ₂ O ₇	777	4.0	2.0	94	99	97	3	22
Rh/Al ₂ O ₃	777	4.0	2.0	94	99	97	3	22
Rh/Al ₂ O ₃	460	4.0 ^a	1.6	98	86	95	5	18
Pt/Al ₂ O ₃	460	4.0 ^a	1.7	77	64	89	11	18
Pt/Al ₂ O ₃	777	4.0	2.0	95	99	96	4	22
Pd/Al ₂ O ₃	777	4.0	2.0	93	98	96	4	22
Eu ₂ Ir ₂ O ₇	777	4.0	2.0	94	98	96	4	22

a 单位为 L/min

表 2 不同载体上 Ni 催化剂的性能

cat.	t(°C)	X _{CH₄} %	S _{H₂} %	S _{CO} %	S _{CO₂} %	文献
NiO/CaO	550	70.1	90.8	90.6	9.4	6
NiO/Al ₂ O ₃	500	67.7	87.0	85.7	14.3	7
NiO/La ₂ O ₃	560	68.8	86.1	88.2	11.8	8
NiO/CeO ₂	555	68.9	88.2	86.2	13.8	8
NiO/Pr ₆ O ₁₁	535	68.2	86.8	88.3	11.7	8
NiO/Nd ₂ O ₃	560	70.1	90.5	87.6	12.4	8
NiO/Sm ₂ O ₃	560	68.2	86.1	86.6	13.4	8
NiO/Eu ₂ O ₃	560	66.8	84.4	88.4	11.6	8
NiO/Gd ₂ O ₃	560	71.0	89.6	86.1	13.9	8
NiO/Tb ₄ O ₇	550	75.4	87.0	87.9	12.1	8
NiO/Dy ₂ O ₃	550	74.3	89.8	86.9	13.1	8
NiO/Er ₂ O ₃	555	75.0	90.7	88.6	11.4	8
NiO/Yb ₂ O ₃	545	74.3	92.6	88.0	12.0	8

表 3 温度对 CH₄ 在 NiO/Al₂O₃ 催化剂上直接氧化反应的影响⁽⁷⁾

t(°C)	X _{CH₄} %	S _{H₂} %	S _{CO} %	S _{CO₂} %	H ₂ /CO	STY _{CO}	Eq. S _{CO} [*] %	Eq. X _{CH₄} ^{**} %
800	85.8	97.7	96.8	3.2	2.02	13.41	95	92
700	78.6	94.8	94.0	6.0	2.02	11.93	92	78
500	67.7	87.0	85.7	14.3	2.03	9.37	25	37
300	56.4	77.3	75.0	25.0	2.06	6.83	<5	26

* CO 选择性的热力学平衡值; ** 甲烷转化率的热力学平衡值

但是,Lunsfold 及其合作者⁽¹⁰⁾用光学温度计对处于反应状态的 NiO/Yb₂O₃ 体系进行测量时发现,催化剂床存在很大的温度梯度,即存在热点,热点温度甚至会高出其附近温度 300℃以上,而热点温度很难用热电偶温度计测得。这样 Chouhdary 用热电偶所测得的温度就可能不是反应体系的最高温度,因此他们所认

为的高活性和高选择性的低温非平衡产物可能就是高温下的平衡产物。Chouhdary 在实验中发现空速增大时 CH₄ 转化率增大。Matsura 等人⁽¹¹⁾研究 Ru/SiO₂ 体系时也观察到了这种现象。这可能是因为 CH₄ 部分氧化反应是放热的,空速增大时,反应更加剧烈,使反应体系温度升高和温度梯度增大。温度效应促使反应超

向高温平衡态,表现上表现为转化率增大。作者的实验也表明,一旦该反应在高温下发生以后,即使停止外加热,反应自身放出的热量仍可维持反应继续进行;催化剂温度也能保持在600℃左右^[12]。由此可见,如何准确测量温度是研究该反应的重要问题。

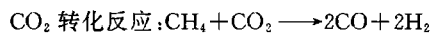
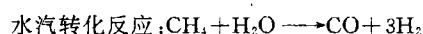
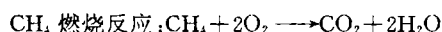
3 活性中心及反应机理

用作CH₄部分氧化剂合成气反应的催化剂一般是过渡金属及其氧化物。但是由于CH₄和O₂的混合气既有还原性又有氧化性,在这种气氛中,催化剂的还原态和氧化态就可能同时存在。因此,活性中心是金属的还原态还是氧化态就成了很重要的问题。Huzar等人^[13]研究了Ni/mullite催化剂时,发现反应中催化剂表面氧的浓度为0,Ni保持零价态。因此,他们认为零价Ni是活性中心;Lunsfold^[5]及其合作者研究NiO/Al₂O₃体系时发现,反应过程中该体系含有3种晶相: NiAl₂O₄、NiO-Al₂O₃、Ni-Al₂O₃;Richard等^[14]研究Eu₂Ir₂O₇时发现体系中有Ir单质存在;Takashi等人^[15]研究了Ca_{1-x}Sr_xTiO₃作载体的NiO、CoO催化剂,发现在反应中NiO、CoO被还原成零价态,他们认为零价的Ni、Co是活性中心;Poirier^[16]也观察到反应中RuO₂/Al₂O₃被部分还原为Ru/Al₂O₃,认为零价Ru是活性中心;Hickman等人^[2,17]研究了Rh/Al₂O₃和Pt/Al₂O₃催化剂,认为反应是在Ru、Pt金属表面上进行;作者^[18]也发现使用NiO/Al₂O₃作催化剂时,对于甲烷活化,Ni优于NiO。

研究者们虽然研究了不同的体系,对活性中心的认识也不尽相同,但总体上比较偏向于催化剂的还原态是活性中心。探索活性中心的同时,人们也提出了两种反应机理:燃烧转化机理和热分解氧化机理。

3.1 燃烧转化机理

Prettre^[3]研究了利用耐火材料负载的NiO催化剂催化CH₄部分氧化制合成气的反应后,推测反应过程并非经由CH₄+1/2O₂→CO+2H₂一步完成,而是经过三步反应:

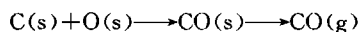
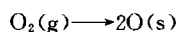
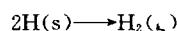
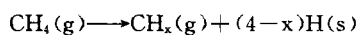


Lunsfold等^[5]对NiO/Al₂O₃体系作了进一步研究,支持Prettre提出的反应机理。他们使用XPS和XRD等技术现场测试了反应过程中催化剂体系所处的状态,发现在反应中催化床有3个不同的区域,在进气口一端催化剂的主要物种是NiAl₂O₄,该物相有较温和的催化活性,能使甲烷氧化生成CO₂和H₂O;第二个区域的主要物相是NiO-Al₂O₃,在该区域CH₄进一步被氧化,O₂完全消耗掉;在出气口一端的主要物相是Ni-Al₂O₃,在该区域CH₄与CO₂和H₂O发生转化反应,得到CO和H₂,产物基本上符合热力学平衡值。该机理的另一个证据是,零价Ni是CH₄-水蒸汽转化反应的优良催化剂。

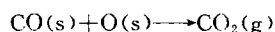
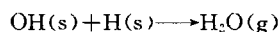
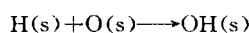
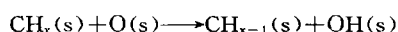
3.2 热分解氧化机理

有人认为该反应是按热分解氧化机理进行,即CH₄在催化剂上首先发生解离化学吸附,解离后所生成的新物种再与氧发生反应。

Hickman等人^[2,17]研究Rh/Al₂O₃和Pt/Al₂O₃催化剂时发现,无论用CH₄+O₂作原料气,还是用CH₄和空气作原料气,Rh催化剂的活性和选择性都比Pt催化剂好。他们分析了Rh、Pt表面可能发生的基元反应的活化能后认为,CH₄部分氧化制合成气的反应遵循热分解氧化反应机理:



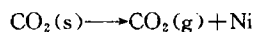
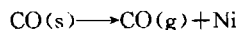
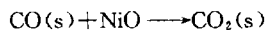
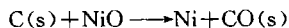
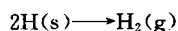
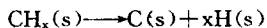
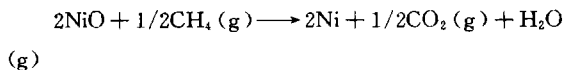
反应中同时也存在OH的生成过程:



这种机理不仅解释了Rh催化性能优于Pt的实验结果,而且根据该机理进行的计算机模拟的反应结果与实验结果很一致^[19]。

作者用脉冲法^[18]研究500℃下CH₄与

NiO/Al₂O₃ 催化剂的作用时也发现,CH₄ 在已还原的 Ni 中心上的吸附过程是反应速率决定步骤,在氧化物表面,CH₄ 转化率较低,CO₂ 选择性高于 CO 选择性,在部分还原的催化剂表面,CH₄ 和 O₂ 的吸附是竞争性的,O₂ 很容易被吸附,从而造成低温(500℃)下 CH₄ 的低转化率,基于以上事实,作者提供了 CH₄ 在 NiO/Al₂O₃ 上的活化机理:



4 结语

在 CH₄ 部分氧化制合成气的反应中,研究了一系列过渡金属催化剂,它们都具有高活性、高选择性和高收率,有广阔的应用前景。就基础研究而言,对活性中心的认识需要在现场条件下进行原位测量以获得足够的证据;对反应机理尚需作进一步的研究,以确定到底是先生成 CO 再氧化成 CO₂,还是先生成 CO₂ 再还原成 CO。

参考文献

- 1 Twing M V, ed., Catalyst Handbook (Wolfe, London), 1989
- 2 Hickman D A, & Schmidt L D, J. Catal., 1992, 138:267
- 3 Prettre M, Eichner C, Perrin M, Trans. Faraday Soc., 1946, 42:335
- 4 Amenomiya Y, *et al.*, Catal. Rev. -Sci. Eng., 1990, 32(3):163

- 5 Dissanayake D, Posynek M P, Kharas K C C, and Lunsfold J H, J. Catal., 1991, 132:117
- 6 Chouhdary V R, Rajput A M, and Prabhakar B, Catal. Lett., 1992, 15:363
- 7 Chouhdary V R, Rajput A M, and Prabhakar B, J. Catal., 1993, 139:326
- 8 Chouhdary V R, Rane V H, and Rajput A M, Catal. Lett., 1993, 22:289
- 9 Chouhdary V R, Rajput A M, and Rane V H, Catal. Lett., 1992, 16:269
- 10 Dissanayake D, Posynek M P, Kharas K C C, and Lunsfold J H, J. Phys. Chem., 1993, 97:3644
- 11 Matsumura Y, and Moffat J B, Catal. Lett., 1994, 24:59
- 12 Hu H Y, Au C T, Wan H L, Chinese Science Bullet (in press)
- 13 Huzar K, Rucz G, and Szekeley G, Acta. Chim. Acad. Sci. Hungar., 1971, 70:287
- 14 Jones R H, Ashcroft A T, Waller D, Cheetham A K, and Thomas J M, Catal. Lett., 1991, 8:169
- 15 Hayakawa T, *et al.*, Catal. Lett., 1993, 21:307
- 16 Poirier M G, Trudel J, Catal. Lett., 1993, 21:99
- 17 Hickman D A, Hsuptear E A, and Schmidt L D, Catal. Lett., 1993, 17:223
- 18 Au C T, Hu Y H, Wan H L, Catal. Lett., 1994, 27:199
- 19 Hickman D A, and Schmidt L D, AIChEJ, 1993, 39:1164

Advancement of direct partial oxidation of methane to syngas

Wang Junke Hu Yunhang

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

The advancement of direct partial oxidation of methane to syngas over transition metal catalysts was reviewed. Active sites and two main mechanisms were discussed.

Key words: methane, partial oxidation, syngas, transition metal catalyst