

# 甲烷催化活化制合成气反应的研究

## Investigation of catalytic activation of methane to syngas

博士后姓名 严前古  
流动站(一级学科)名称 厦门大学化学  
专业(二级学科)名称 物理化学

研究工作起始时间 1998年9月14日

研究工作期满时间 2000年9月18日

厦门大学研究生院(福建)

2000年9月

## 目次

第一章 小分子甲烷/二氧化碳的活化及其有效利用的研究进展.....	1
1. 天然气化学最新技术进展.....	1
1.1 天然气制合成气.....	1
1.1.1 甲烷非催化部分氧化法.....	1
1.1.2 甲烷蒸汽转化法和 CO <sub>2</sub> 转化法.....	2
1.1.3 甲烷自热转化法.....	2
1.1.4 甲烷催化部分氧化法.....	3
1.1.5 甲烷的联合转化法.....	3
1.2 天然气合成汽油.....	4
1.2.1 中间馏分油合成法.....	4
1.2.2 萨索尔淤浆相馏份油合成工艺.....	4
1.2.3 埃克森 21 世纪先进气体转化工艺.....	4
1.2.4 Syntroleum 自热式转化法.....	5
1.2.5 甲烷直接氧化法.....	5
1.2.6 气体催化 (gas cat) 费托合成法.....	5
1.2.7 其他合成油技术.....	5
1.3 甲烷偶联制 C <sub>2</sub> 烃.....	5
1.3.1 甲烷催化氧化偶联制 C <sub>2</sub> 烃.....	6
1.3.2 甲烷非催化偶联.....	6
1.3.3 甲烷无氧催化转化制高级烷烃.....	6
1.3.4 联合一步法制乙烯.....	6
1.4 甲烷直接转化制甲醇和甲醛.....	7
1.4.1 国外进展.....	7
1.4.2 国内进展.....	8
1.5 甲烷芳构化.....	8
1.5.1 国外进展.....	8
1.5.2 国内进展.....	8
1.6 甲烷羰基化.....	9

1.7 甲烷直接催化转化制乙醇.....	9
1.8 甲烷制氢氰酸.....	9
1.9 甲烷制乙炔.....	9
1.10 甲烷催化分解制碳纤维和碳纳米管.....	10
1.11 甲烷合成萘.....	10
1.12 甲烷低温氧化制甲酸.....	10
2. 甲烷催化部分氧化制合成气的研究进展.....	11
2.1 非镍铈催化剂体系.....	11
2.2 改性镍系催化体系.....	14
2.3 陶瓷膜铈反应体系.....	20
3. $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 转化的研究进展.....	22
3.1 新的研究热点.....	22
3.1.1 能源问题日趋严峻.....	22
3.1.2 对环境治理需求紧迫.....	23
3.2 $\text{CO}_2$ 转化的优越性.....	23
3.3 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 转化的特点.....	24
3.4 催化剂的研究.....	26
3.4.1 活性组份的选取.....	26
3.4.2 载体效应.....	27
3.4.3 助剂的作用.....	28
3.4.4 结构敏感性和对反应机理的认识.....	29
3.5 结论.....	31
4. $\text{CO}_2$ 催化合成 C2 烃的进展.....	31
4.1 $\text{CO}_2$ 加氢首先转化成甲醇，生成的甲醇再进一步转化成 C2 烃.....	32
4.2 $\text{CO}_2$ 加氢一步合成 C2 烃.....	33
4.3 $\text{CO}_2$ 加甲烷经合成气制 C2 烃.....	35
4.4 $\text{CO}_2$ 和甲烷一步合成 C2 烃.....	36
5. 论文构想.....	37
参考文献.....	38
第二章 Ni 基负载催化剂的制备及反应性能的研究.....	46

第一节 分步浸渍法制备 Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂及反应性能的研究.....	47
1. 前言.....	47
2. 实验部分.....	48
2.1 催化剂制备.....	48
2.2 CO 歧化和 CH <sub>4</sub> 解离的测定.....	48
3. 结果与讨论.....	48
3.1 催化剂 CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 活性测试.....	48
3.2 CO 歧化与 CH <sub>4</sub> 解离.....	49
3.3 TPR 测试.....	49
4. 结论.....	51
第二节 真空浸渍法制备 Ni-Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂及反应性能的研究.....	52
1 前言.....	52
2 实验部分.....	52
2.1 催化剂制备.....	52
2.2 CO 歧化和 CH <sub>4</sub> 解离的现场 TPO 谱.....	53
3. 结果与讨论.....	53
3.1 催化剂测试.....	53
3.2 CO 歧化与 CH <sub>4</sub> 解离积碳的 TPO 谱.....	54
3.3 催化剂反应前、后的 TPR 谱.....	55
第三节 甲烷部分氧化制合成气 Ni-MgO 和 Ni-MgO/MgO 催化剂的研究.....	58
1.前言.....	58
2 实验部分.....	58
2.1 催化剂制备.....	58
2.2 催化剂活性评价.....	59
2.3 TPR 和 TPO 谱.....	59
2.4 程序升温甲烷解离积碳 (TPMC) 谱.....	59
2.5 催化剂镍的分散度与 BET 测定.....	59
3 结果与讨论.....	60
3.1 催化剂性能与积碳率.....	60
3.2 TPR 谱.....	60
3.3 TPO 谱.....	61
3.4 TPMC 谱.....	61
第四节 载体 MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 比对 CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> 重整 Ni 基催化剂性能的影响.....	64

1 前言.....	64
2 实验部分.....	65
2.1 催化剂制备.....	65
3. 结果与讨论.....	65
3.1 催化剂性能测试.....	65
3.2 XRD.....	66
3.3 TPR.....	66
3.4 CO 歧化和 CH <sub>4</sub> 解离积碳的现场 TPO 谱.....	67
第五节 助剂对 CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 重整 Ni 基催化剂性能的影响.....	70
1 引言.....	70
2 实验部分.....	71
2.1 催化剂制备.....	71
2.2 CO 歧化、CH <sub>4</sub> 解离积碳和 CO <sub>2</sub> 消碳测试.....	72
2.3 瞬变应答反应.....	72
2.4 程序升温表面反应(H <sub>2</sub> -TPSR).....	72
3 结果与讨论.....	72
3.1 镍含量对催化性能的影响.....	72
3.2 助剂对催化性能的影响.....	73
3.3 TPR 谱.....	75
3.4 CO 歧化和 CH <sub>4</sub> 解离现场积碳的 TPO 谱.....	76
3.5 CO <sub>2</sub> 的消碳作用.....	76
3.6 CH <sub>4</sub> /Ar 在 8%Ni/CeO <sub>2</sub> 催化剂上的瞬变应答反应.....	77
3.7 Ni/CeO <sub>2</sub> 催化剂上的 TPSR 反应.....	80
4 结论.....	81
参考文献.....	83
第三章 甲烷催化部分氧化制合成气 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂积碳的研究.....	85
1 前言.....	85
1.1 影响金属负载型催化剂抗积碳性能的因素.....	86
1.1.1 活性金属组份的抗积碳性能.....	86
1.1.2 载体的抗积碳性能.....	87
1.1.3 催化剂表面酸碱性的影响.....	87

1.1.4 助催化剂的抗碳性能.....	88
1.1.5 制备工艺对催化剂抗碳性能的影响.....	89
1.2 实际反应条件对催化剂上积碳的影响.....	90
1.3 甲烷催化部分氧化制合成气催化剂积碳的研究.....	94
2 实验部分.....	97
2.1 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂的制备.....	97
2.2 催化剂的活性考察.....	97
2.3 TR-FTIR 实验.....	98
2.4 催化剂积碳量的测定.....	98
2.5 程序升温表面反应(H <sub>2</sub> -TPSR).....	98
3 结果与讨论.....	99
3.1 积碳反应及热力学积碳临界曲线.....	99
3.2 Ni 负载量对催化剂反应活性的影响.....	102
3.3 焙烧温度对 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂反应性能的影响.....	103
3.4 反应温度对 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 反应性能的影响.....	105
3.5 反应压力对 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 反应性能的影响.....	107
3.6 反应空速的影响.....	108
3.7 反应原料气组成的影响.....	110
3.8 温度、压力和空速对 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 甲烷气氛, CO 气氛和 CO+H <sub>2</sub> 混合气氛中积碳行为的影 响.....	111
3.9 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 上的程序升温表面反应(TPSR).....	114
3.10 TR-FTIR 技术研究 CO 在 Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 和 Pt/CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 催化剂上的吸附.....	116
4 结论.....	118
参考文献.....	119
四 第四章 甲烷在 Ni/TiO <sub>2</sub> 等催化剂表面的活化.....	122
1 前言.....	122
2 实验部分.....	122
2.1 催化剂制备.....	122
2.2 催化剂活性评价和反应条件.....	123
2.3 脉冲反应、程序升温还原(TPR)和程序升温表面反应.....	123
2.3.1 脉冲反应.....	123
2.3.2 程序升温还原(TPR).....	123

2.3.3 程序升温脱附 ( $O_2$ -TPD) .....	123
2.3.4 程序升温表面反应 ( $H_2$ -TPSR) .....	123
3. 结果与讨论 .....	124
3.1 Ni/TiO <sub>2</sub> 催化剂的反应活性 .....	124
3.2 程序升温还原 (TPR) 研究 .....	125
3.3 CH <sub>4</sub> 与 NiO/TiO <sub>2</sub> 的相互作用 .....	129
3.4 CH <sub>4</sub> 与不同还原程度 Rh/TiO <sub>2</sub> 的相互作用 .....	131
3.5 Ni/TiO <sub>2</sub> 催化剂上的 TPSR 研究 .....	136
3.6 Ni/TiO <sub>2</sub> 等催化剂在活化甲烷过程中的溢流现象 .....	139
4. 结论 .....	140
参考文献 .....	141
第五章 表面氧浓度对催化剂活化甲烷反应性能的影响 .....	142
1 前言 .....	142
2 实验部分 .....	143
2.1 催化剂制备 .....	143
2.2 脉冲反应 .....	143
2.3 程序升温还原 (TPR) .....	143
2.4 程序升温脱附 ( $O_2$ -TPD) .....	143
2.5 瞬变应答反应 .....	143
3 结果与讨论 .....	143
3.1 程序升温还原 (TPR) 研究 .....	143
3.2 程序升温脱附 ( $O_2$ -TPD) 研究 .....	145
3.3 CH <sub>4</sub> 与 Ni/TiO <sub>2</sub> 催化剂的相互作用 .....	146
3.4 Rh/SiO <sub>2</sub> 和 Ru/SiO <sub>2</sub> 上脉冲反应比较 .....	148
3.5 Rh/SiO <sub>2</sub> 和 Ru/SiO <sub>2</sub> 上瞬变应答反应比较 .....	154
3.5.1 500℃ 下, CH <sub>4</sub> 和 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 与氧化态, Rh/SiO <sub>2</sub> 的瞬变应答反应 .....	154
3.5.2 500℃ 下, CH <sub>4</sub> 和 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 与还原态 Rh/SiO <sub>2</sub> 的瞬变应答反应 .....	159
3.5.3 700℃ 下, CH <sub>4</sub> 和 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 与氧化态 Rh/SiO <sub>2</sub> 的瞬变应答反应 .....	159
3.5.4 700℃ 下 CH <sub>4</sub> 和 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 与还原态 Rh/SiO <sub>2</sub> 的反应 .....	160
3.5.5 500℃ 以下, CH <sub>4</sub> 和 O <sub>2</sub> 与氧化态 Ru/SiO <sub>2</sub> 的反应 .....	160
3.5.6 500℃ 下, CH <sub>4</sub> 和 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 与还原处理过的 Ru/SiO <sub>2</sub> 的瞬变应答反应 .....	161
3.5.7 700℃ 下, CH <sub>4</sub> 和 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 与氧化态 Ru/SiO <sub>2</sub> 的瞬变应答反应 .....	161

3.5.8 700℃下, CH <sub>4</sub> 和 CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> 与还原态 Ru/SiO <sub>2</sub> 的瞬变应答反应.....	162
4 结论.....	164
参考文献.....	164
第六章 总结.....	180
博士期间发表论文.....	184
博士后期间发表论文.....	186

厦门大学博硕士学位论文摘要库



## 摘要

天然气的主要组成成分是甲烷，作为多种天然气间接转化途径必经的过程，甲烷催化活化制合成气反应已成为目前天然气转化研究领域中的热点。但在有关催化剂的稳定性和反应机理的确切描述等方面，仍然存在许多难点和疑点有待克服和澄清。因此，系统地开展甲烷催化活化制合成气反应研究具有很强的理论和现实意义。本研究工作得到以下研究结果：

高活性抗积碳性能稳定的负载型金属催化剂的制备与评价；用 3 种浸渍程序制备  $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  重整制合成气的  $\text{Ni-Mg}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂，结果表明用二次不等量浸渍法制备的催化剂性能较好，一般浸渍法与真空浸渍法的比较说明，真空浸渍制备的催化剂，催化活性较高。载体盐助分散浸渍法与普通浸渍法制备的 Ni 催化剂对  $\text{CH}_4$  部分氧化制合成气性能的影响结果表明载体盐助分散浸渍法制备的催化剂其 Ni-O-Mg 间作用较强，分散度增加，抗积碳能力增加。助剂 ( $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$ ) 对  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  重整制合成气 Ni 基催化剂性能的影响结果表明  $\text{MgO}$  和  $\text{CeO}_2$  能明显地提高  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的转化率，助剂  $\text{CeO}_2$  能最有效地抑制催化剂的积碳。现场 TPO 实验表明，CO 歧化的积碳量大于  $\text{CH}_4$  解离的积碳量。提出镍基催化剂的积碳主要来自反应生成产物气体 CO 的歧化。

根据反应体系的热力学分析与各种反应条件对催化剂积碳的影响得出甲烷部分催化剂制合成气反应体系中的积碳主要由 CO 歧化和/或  $\text{CO}+\text{H}_2$  还原反应产生，而不是的  $\text{CH}_4$  裂解。TR-FTIR 技术研究 CO 在  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上的吸附结果也从侧面反映了 CO 歧化反应可能是 POM 反应中催化剂积碳的主要来源。

利用脉冲—质谱和瞬变应答在线分析等技术考察甲烷在催化剂表面的氧化以及氧化产物的选择性与金属催化剂表面氧浓度之间的关系发现，甲烷在金属催化剂表面的活化以及氧化产物的选择性强烈地受到金属催化剂表面氧的覆盖度控制。比较  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  和  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  还原前后脉冲  $\text{CH}_4$ ，结果发现，对于  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  催化剂，不管是氧化态或是还原态，除了第一个脉冲生成较多  $\text{CO}_2$ ，从第二个脉冲开始，只有 CO 生成，几乎没有检测到  $\text{CO}_2$ 。对于  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  催化剂，无论是氧化态还是还原态，每一次脉冲均有一定量的  $\text{CO}_2$  生成。造成这种差别的原因可能是由于 Rh 和 Ru 这两种金属对氧的亲合力不同 (Ru 对氧的亲合热为  $120\text{kcal/mol}$ ，Rh 对氧的亲合热为  $102\text{kcal/mol}$ )。

关键词：甲烷，催化活化，合成气，积碳，积碳反应，负载金属催化剂，表面氧浓度

## Abstract

The improvement of synthesis gas production process is a very important research field in natural gas industry. Recent years, many researchers have suggested that catalytic activation of methane could be an attractive alternative as a process for synthesis gas production owing to its many advantages. Design and preparation of the catalysts with high catalytic activity, high stability and carbon-resistance is one of the keys in this reaction.

The effects of preparation methods, additives and supports on the performance of the catalysts were investigated by XRD, XPS, TPR, TPD, SEM, TEM, and TPSR. It was found that the performance of the catalyst prepared by two step impregnation with different composition of Ni-Mg solution is the best. Vacuum impregnation method was better than be common impregnation method. Temperature-programmed oxidation (TPO) experiments showed that deposition carbon of CO disproportionation is more than that of CH<sub>4</sub> decomposition. Therefore it was suggested that carbon deposition of Ni-based catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> mainly comes from disproportionation of CO formed in the reaction. The results showed that MgO and CeO<sub>2</sub> were more effective for conversion of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. The CeO<sub>2</sub> was the best promoter to suppress carbon deposition

The performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidation of methane to syngas has been investigated using a fixed bed flow reactor and FTIR, it is proposed that the carbon deposition may be mainly produced from the Boudouarl reaction and/or the heterogeneous water-gas reaction.

Activation of methane over supported metal catalysts was investigated using MS-pulse techniques and the transient reaction. The results show that the surface oxygen state of the catalyst decides the reaction mechanism and plays a very important role in the conversion of methane and the selectivity's to CO<sub>x</sub>. Comparison of Rh/SiO<sub>2</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts, it was found that, for Rh/SiO<sub>2</sub> catalyst, when pulsing methane, CO was detected as the main products, whether the catalyst was pre-oxidized or pre-reduced, no CO<sub>2</sub> was found except the first pulse. For Ru/SiO<sub>2</sub> catalyst, it always produces some amount of CO<sub>2</sub> at every pulse. This may come from the different combining affinity to oxygen of Rh and Ru, the combining heat is 120Kcal/mole for Rh, and 102Kcal/mole for Ru. The response of transient reaction also indicates that the surface oxygen state of the catalysts effects the conversion of methane and the selectivity's to CO<sub>x</sub>.

**Key Words: Activation of Methane, Syngas, Carbon Deposition, Carbon Formation Reactions, Supported Metal Catalyst, Surface Oxygen State**

# 第一章 小分子甲烷/二氧化碳的活化及其有效利用的研究进展

## 1 天然气化学最新技术进展

在目前的能源消费构成中,石油约占 40%,煤炭 27%,天然气 21%。天然气因具有清洁、蕴藏丰富、分布广泛和优于其它燃料的综合经济性因素而倍受关注。天然气被认为是未来的理想燃料和化工原料,其主要依据在于:(1)天然气资源的终极储量巨大,供应有保证;(2)天然气在价格方面具有更强的竞争力;(3)天然气是一种对环境友好的优质能源。以天然气作为能源所释放出的对环境有害的气体( $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{CO}$  等)以及粉尘等,都比使用等当量的煤炭和石油时少得多。据有关权威机构预测,在二十一世纪的能源结构中,天然气将取代石油而成为主要的化工能源。因此,天然气的有效利用日益受到广泛的重视。目前,世界各国正采取各种鼓励政策,扶植和致力于开发利用本国的天然气资源,从而使得天然气化学工业的地位逐渐得到了加强。探索和发展天然气的有效利用途径已成为当今世界各国十分关注的战略问题。

天然气化学专指通过天然气的化学反应来生产化工产品过程的研究开发。甲烷是天然气的主要成分,天然气化学转化是以 C1 化学为中心面向 21 世纪的研究开发课题。

目前世界天然气探明储量为 144.05 万亿  $\text{m}^3$ ,其中亚太地区 9.08 万亿  $\text{m}^3$ ,西欧 4.82 万亿  $\text{m}^3$ ,东欧及独联体 56.73 万亿  $\text{m}^3$ ,中东 4.88 万亿  $\text{m}^3$ ,非洲 9.87 万亿  $\text{m}^3$ ,南北美洲 14.66 万亿  $\text{m}^3$ 。中国(含台湾省)天然气探明储量是 1.24 万亿  $\text{m}^3$ ,占世界天然气储量的第 22 位<sup>[1]</sup>。

近年来,借助高新技术和先进的科研手段,甲烷化学乃至碳一化学研究开发领域正在拓宽,创新研究项目也应运而生。

### 1.1 天然气制合成气

#### 1.1.1 甲烷非催化部分氧化法

此法优点是不使用催化剂，可以在高压下操作，省掉昂贵的压缩机。缺点是反应器温度要求很高。德士古和壳牌公司已采用这种技术在世界上建成工业化装置。

### 1.1.2 甲烷蒸汽转化法和 CO<sub>2</sub> 转化法

此法优点是不用氧，因而也不需要建设氧气生产装置。缺点是在甲烷生产合成气的各种方法中，该法总投资是最高的。为此，国内外科研人员采用 CO<sub>2</sub> 代替水蒸汽，使其与甲烷发生转化反应，获得低的  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1$ ，适用于合成气下游产品（如甲醇、醋酐等）的生产。镍和贵金属基催化剂对 CO<sub>2</sub> 转化是有活性的<sup>[2]</sup>。Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂也有活性且不产生积碳<sup>[2]</sup>。富重圭一等人提出的 Ni<sub>0.03</sub>Mg<sub>0.97</sub>O(NiO 含 5.4% (mass) 固溶体在 850°C 用氢还原制得的催化剂用于 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 的转化反应，其活性与寿命均比 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/MgO 催化剂好得多。采用金属硫化物 (MoS、WS<sub>2</sub>) 和 Ni/SiO<sub>2</sub> 作为 CO<sub>2</sub> 转化催化剂，提高了催化活性并减少积碳。吕绍洁等采用 A-6 负载型 Ni 催化剂，完成甲烷和 CO<sub>2</sub> 重整制合成气单管试验，获得 CO 含量高的合成气， $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})$  比可达 0.8<sup>[3]</sup>。纪红兵等开展了 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 催化氧化重整制合成气研究<sup>[4]</sup>。他们筛选出的最佳催化剂是 12%Ni-5%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，在温度 1023K，空速 52200ml/g.h 和  $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{O}_2):V(\text{N}_2)=3:4:1:6$  的反应条件下，H<sub>2</sub> 和 CO 的收率分别为 92.2%与 92.2%。姬涛等考察了在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中添加各种助剂对 CO<sub>2</sub> 转化的催化反应性能的影响，并筛选出 12Ni-5Re-2Cu-2Li/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。该催化剂具有最好的活性、选择性与稳定性。在固定床反应器中考察了催化剂粒径、工艺操作条件（空速与温度）及原料气配比对反应的影响，确定了较佳的操作条件<sup>[5]</sup>。徐恒泳等采用固定床反应装置考察了氧气对镍负载型催化剂上天然气和 CO<sub>2</sub> 转化制合成气催化性能的影响<sup>[6]</sup>。

### 1.1.3 甲烷自热转化法

该法由哈尔杜·托普索公司在本世纪 50 年代末期开发。它是

把非催化部分氧化与蒸汽转化共同组合在一个简单的自热式转化炉中<sup>[2]</sup>。该法可用来生产富 CO 气, 还可通过改变进料气中的  $M(\text{H}_2\text{O})/M(\text{CH}_4)$  和  $M(\text{O}_2)/M(\text{CH}_4)$  之比来调节反应器出口的  $M(\text{H}_2)/M(\text{CO})$  比。这种产品气很适合于合成甲醇、合成燃料, 获取高纯 CO、高纯  $\text{H}_2$ , 用作羰基合成气等。

#### 1.1.4 甲烷催化部分氧化法

因甲烷部分氧化是强放热反应, 以该反应为基础的过程能效比蒸汽转化法高得多。另外, 甲烷部分氧化反应比蒸汽转化反应速度快得多, 因此可以设想用催化部分氧化法生产合成气代替蒸汽转化法将是最具吸引力的。贵金属负载型催化剂是较常用的甲烷选择氧化催化剂<sup>[2]</sup>。采用  $\text{Ni}/\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$  作为催化剂, 在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  下, 甲烷转化率达 98%,  $\text{CO}_2$  选择性 <5%,  $\text{CO}$  >90%,  $\text{H}_2$  约为 100%。在甲烷催化部分氧化制合成气的研究中, 牛津大学研制的碳化钼与碳化钨催化剂, 以及希腊帕特雷大学研制的  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$  催化剂, 均具有高活性与选择性。采用新技术(如薄膜技术)生产合成气, 造气技术将会有巨大变革。美国阿贡国家实验室和阿莫科公司合作, 率先在合成气生产中使用薄膜技术。他们共同开发的廉价陶瓷薄膜, 可选择性地从空气中提取纯氧, 供给甲烷选择性氧化, 从而降低生产成本约 30%。美国空气产品与化学品公司、美国 Praxair 公司、英国石油公司、挪威国家石油公司和南非索尔技术公司等相继开展了陶瓷膜研究, 完成了实验室阶段研究, 准备在今后两三年内建中试装置, 5 年内建成示范装置。我国在甲烷催化部分氧化制合成气研究上卓有成效。于军胜等研制的  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $0.6\%\text{Pt-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂<sup>[7]</sup>, 陶家林等研制的  $\text{NiO}/\text{MgO}$  催化剂<sup>[8]</sup>, 季亚英等研制 8%Ni 基催化剂<sup>[9]</sup>, 曹立新等研制的  $12\%\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂<sup>[10]</sup>, Luyong 等研制的  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂<sup>[11]</sup>均完成实验室研制, 取得较佳结果。厦门大学研制的由氧化镍、氧化镧、氧化镁以及氧化铬或氧化钴组成的催化剂, 其活性稳定, 抗积炭性能好, 已获得国家专利。

#### 1.1.5 甲烷的联合转化法

该法采用一段蒸汽转化炉与二段氧转化炉串联生产合成气。这条路线生产化学计量的合成气用于合成甲醇，还需要制氧装置。最近埃克森公司开发了一种联合自热转化法(CAR process)<sup>[2]</sup>。它是在一个简单的流动床反应器中把天然气部分氧化与蒸汽转化组合在一起。该技术已进行了中试研究。

在新的合成氨装置中，甲烷联合转化(CRM)法中的甲烷蒸汽转化反应器已经被气体预热转化炉(GHR)和自然转化炉(ATR)所代替。

## 1.2 天然气合成汽油

### 1.2.1 中间馏分油合成法

英荷壳牌公司在马来西亚沙捞越州宾图卢建成一座工业装置(912500 桶/d 中间馏分油)，主要生产中间馏份油(柴油机和喷气式发动机燃料)，也生产渣油和石蜡<sup>[12]</sup>。该法的技术关键是采用一种高级的茂金属催化剂。目前壳牌公司正在荷兰阿姆斯特丹实验室研制第二代催化剂，以便为将来建设第二座工业装置使用。

### 1.2.2 萨索尔淤浆相馏份油合成工艺

该法由萨索尔公司在南非萨索尔保实现工业化，主要生产高质量柴油燃料、煤油和石脑油<sup>[12]</sup>。该工艺采用德国产的独创铁基催化剂。

最近萨索尔公司已经研制成功淤浆相鼓泡塔反应器，此项技术已获美国化学工程 Kirk-patrick 大奖。近期南非萨索尔公司、卡塔尔石油总公司和菲利浦公司就联合建设首套大型工业化的淤浆相费托法合成油装置已签订协议书。预计该装置 2002 年投产，届时每天可生产 2 万桶柴油和石脑油。

萨索尔公司还开发了合成气生产汽油和低级烯烃油的 SAS 技术，该反应器生产能力达 2 万桶/d 合成油。

### 1.2.3 埃克森 21 世纪先进气体转化工艺

埃克森公司开发的 AGC-21 工艺，已在美国巴吞鲁日建成 200 桶/dGTL 中试装置<sup>[12]</sup>。该工艺生产的油品质量很纯，不含硫、氮、

镍和芳烃。目前埃克森公司正在和卡塔尔石油公司谈判，拟建设世界第一座 AGC-21 装置，规模为 5-10 万桶/d 中间馏份油、石脑油和催化裂解原料，预计投资高达 12-24 亿美元。

#### 1.2.4 Syntroleum 自热式转化法

该法由 Syntroleum 公司开发，已建成 2 万桶/d 合成油中试装置<sup>[12]</sup>。该公司除开发固定床和流动床 F-T 反应器外，目前正在开发高产能的固定床卧式反应器，特别适用于驳船、轮船和安放在平台上。Syntroleum 公司工艺的经济性被认为是“天然气的新时代”，其经济规模为 5000 万桶/d 合成油，甚至可以降到 2000 万桶/d 规模。目前该公司正在寻找协作伙伴共同开发 2000-2500 万桶/d 安装在驳船上的 GTL 装置。

#### 1.2.5 甲烷直接氧化法

该法由 Catalytica 公司开发，通过直接氧化途径，使天然气转化成汽油或其他燃料<sup>[13]</sup>。甲烷转化成甲醇衍生物的单程产率高达 70%。该项目得到美国能源部资助，正在按照 3 年计划进行研究。

#### 1.2.6 气体催化 (gas cat) 费托合成法

该法由于采用先进的淤浆鼓泡塔反应器以及新一代钴基催化剂，实现高生产率和改善催化性能，同时也降低了基建投资和操作费用<sup>[13]</sup>。该技术已进行了实验室试验，并在进行中试装置设计。气体催化费托法的开发表明，气体制液体燃料工艺有重大进展。

#### 1.2.7 其他合成油技术

美国布鲁克黑文国家实验室和美国能源部合作，共同探索天然气水合物生产运输用燃料<sup>[14]</sup>。R N Pandey 等提出甲烷直接转化制内燃机代用燃料——氢烷<sup>[15]</sup>，以及俄罗斯科学院天然气转化成发动机燃料<sup>[16]</sup>等项目研究均达到一定的技术水平。

中国科学院山西煤炭化学研究所开展了煤基合成气两段法合成汽油新工艺研究，并由中试扩大到工业性试验，并将进一步放大到工业试验厂规模。

### 1.3 甲烷偶联制 C2 烃

### 1.3.1 甲烷催化氧化偶联制 C2 烃

为了达到工业上的甲烷转化率和 C2 烃产率,近几年国内外研究者在甲烷氧化偶联方面的研究,主要围绕着催化剂和反应器两方面进行。在催化剂研究开发方面,Lobban 等研制的 Li/MgO 催化剂,村日等研制的锂改性的氧化锆基催化剂,徐立进等人研制的添加与不添加 ThO<sub>2</sub> 的 SrCO<sub>3</sub>/BaSO<sub>4</sub> 催化剂<sup>[17]</sup>,鲁灵江等研制的 CuSO<sub>4</sub>/MgO 催化剂<sup>[18]</sup>,张玉东等研制的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub> 催化剂<sup>[19]</sup>,李哲等研制的 Sr-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列催化剂<sup>[20]</sup>,均不同程度改善了甲烷转化率和 C2 烃产率,但未达到工业要求(C2 烃单程收率 30%),有待进一步改进。在反应器研究方面,具有分离功能的多段反应器(模拟逆流流动床色谱反应器),在装有 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的情况下,在 1000K 时,甲烷转化率为 65%,C2 烃选择性为 80%,C2 烃收率约为 50%。A.L.Y.Tonkovich 等和邱发礼等<sup>[21]</sup>分别采用薄膜反应器,稍稍改善了甲烷氧化偶联产物产率。I V Yentekakis 等采用由气体循环催化反应器或电催化反应器与林德分子筛捕集器组成的气体循环反应器——分离器,几乎可以消除 C2 烃的反应<sup>[22]</sup>。采用这种反应系统,催化剂为 1% (mass) Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,乙烯产率达 50% (在甲烷转化率 76% 时,乙烯选择性为 65%)。

郭秀梅等采用 1%Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag-YSZ 固体氧化物燃料电池和国家一碳化工国家重点实验室采用氧泵型膜催化反应器,进行了甲烷氧化偶联制 C2 烃研究。结果表明,甲烷转化率小于 10%,C2 烃选择性大于 88%。

### 1.3.2 甲烷非催化偶联

日本新井科学振兴财团采用一种载铂的碳棒作为发热体的 Clusius-Dickel 型热扩散反应器,实现甲烷脱氢偶联制乙烯。俄克拉荷马大学采用放电和电场强化催化反应,烯烃收率达 30%-50%。许根慧等采用交流和直流电场进行非催化和离子催化合成 C2 烃。在无催化的情况下,甲烷转化率为 4.1%时,C2 烃选择性为 92.3%;在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂存在的条件下,甲烷转化率为 6.2%时,



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库