

【研究简报】

碱金属和稀土金属氧化物修饰的 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
催化剂上甲烷部分氧化制合成气的研究

缪清 熊国兴 盛世善 崔巍 郭燮贤

(中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023)

关键词 镍基催化剂 甲烷部分氧化制合成气 碱金属氧化物 稀土金属氧化物 修饰作用

天然气是非常丰富的石化燃料资源, 对其优化利用而受到世界各国的高度重视. 现有的已工业化的天然气加工利用方法主要为间接法, 即由 CH_4 经水蒸汽重整制合成气, 然后由费托反应等再进一步转化为汽油、柴油、甲醇、乙二醇等各种液体燃料和有机化工原料; 此外, 还有氯化氧化制氯化甲烷、高温裂解制乙炔等. 但缺点是: 设备复杂, 投资大, 高温高压, 腐蚀性大等. 目前处于开发阶段的几种主要甲烷催化转化方法: (1) 甲烷氧化偶联制取乙烯、乙烷,

中只单独用到了 $\epsilon'(\omega, t)$ 或 $\epsilon''(\omega, t)$ 的数值, 另一方面是数据拟和过程的计算量大, 从而引入了较大的系统误差.

表2 Hu^[6]等人1994年的计算结果

t	τ_1	τ_2	ΔH_1^*	ΔH_2^*	ΔS_1^*	ΔS_2^*	ΔF_1^*	ΔF_2^*
10.07	12.55	12.50	18.49	16.31	29.48	21.96	10.14	10.09
19.86	9.47	9.39	17.22	16.54	25.08	22.79	9.87	9.87
30.02	7.29	7.26	15.25	15.95	18.45	20.81	9.65	9.64
39.98	5.84	5.81	14.56	14.62	16.24	16.48	9.48	9.46
49.98	4.71	4.75	16.43	16.14	22.13	21.13	9.29	9.31
59.97	3.92	3.84	12.14	13.75	8.97	13.98	9.15	9.09
69.97	3.38	3.22	11.54	13.67	7.15	13.74	9.09	8.95
79.97	2.88	2.75	14.36	10.11	15.28	3.63	9.96	8.83

综上所述可见, 本文提出的微波吸收法计算弛豫过程的热力学参数的方法具有计算量少、准确度高等优点. 同时通过提高测量仪器的精密密度, 可以在很大程度上降低本方法的误差.

参 考 文 献

- 1 Conway B E. Some observation on the theory of dielectric relaxation in associated liquids. Can J Chem, 1959, 37: 613~628
- 2 Zaghoul H, Buckmaster H A. The complex permittivity of water at 9.356GHz from 10 to 40°C. J Phys D: Appl Phys, 1985, 18: 2 109~2 118
- 3 Kaatz U. Complex permittivity of water as a function of frequency and temperature. J Chem Eng Data, 1989, 34: 371~374
- 4 Steinhoff H J, Redhardt A, Lieutenant K, et al. High precision measurement of permittivity of water in microwave range. Z Naturf, 1990, a 45: 677~686
- 5 Barajas O, Buckmaster H A. The 9.355GHz complex permittivity of water from 1°C to 90°C. J Phys C: Condens Matter, 1993, 4: 8 671~8 682
- 6 Hu Xiping, Buckmaster H A, Barajas O. The 9.355GHz complex permittivity of light and heavy water from 1 to 90°C using an improved high-precision instrumentation. J Chem Eng Data, 1994, 39: 625~638

(1996-03-06 收稿, 1996-08-26 收修改稿)

(2)甲烷直接选择氧化制甲醇和甲醛,(3)甲烷部分氧化制合成气.由于前两种方法的转化率和收率较低,缺乏经济合理性,近期内很难实现工业化的要求.甲烷部分氧化制取合成气作为对传统的甲烷水蒸汽重整反应的一个重大改进,是一个很有希望的方法,特别是自1990年以来取得高甲烷转化率和高CO选择性的突破^[1],为替代目前甲烷水蒸汽重整方法提供了应用前景.

现有工业化的甲烷水蒸汽重整反应是强吸热反应($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H = +0.206\text{MJ/mol}$)要求在高温下进行,一般反应条件:15~30大气压,850~900℃.因此设备投资和能耗均很高,尤其目前使用的催化剂要求水汽比较高,能耗就更高.单程转化率较低并且水蒸汽重整产物的CO/H₂比,还需水汽转换反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)进行调整以达到费托反应所需的CO/H₂比.作为甲烷水蒸汽重整反应的替代反应的甲烷部分氧化制合成气反应在高CO和H₂选择性情况下是一个轻放热反应($\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, $\Delta H = -35.6\text{kJ/mol}$),并且反应速率比重整反应快1~2个数量级,而且生成的CO/H₂为1:2,是费托过程制甲醇和高级醇的理想CO/H₂配比.因而目前甲烷部分氧化制合成气的方法得到欧美日各国产业界和学术界的重视,被认为是近期内很有希望实现工业化的方法.

目前用于甲烷部分氧化制合成气反应的催化剂体系大致分为:(1)贵金属(Pt, Pd, Rh, Ru, Ir)催化剂,(2)以Ni和Co为主的ⅧB族过渡金属催化剂.从反应总体来看,Rh和Ni反应性能较高,但Rh价格昂贵,作为工业应用,Ni基催化剂更有前途.但是Ni基催化剂存在高温反应不稳定和表面积碳的缺点.Schmidt等^[2]考察了重量百分比为3%Ni/Al₂O₃催化剂在高温反应条件下的镍流失和烧结情况,发现在1123K经22h反应后,催化剂前部的Ni含量只有0.1%,其CH₄转化率和H₂选择性下降2%.文献[3]对重量百分比为25%Ni/Al₂O₃催化剂的积碳情况进行研究,发现当CH₄:O₂>1.78时催化剂表面就出现积碳,催化剂孔道堵塞而且由颗粒状粉碎成为粉末状.只有当CH₄:O₂≤1.78时,才能保持稳定的反应性能.但是因O₂浓度较高时,CO选择性就下降.所以在高温和CH₄:O₂=2时Ni基催化剂的稳定性是必须研究解决的关键问题.以下将就实验结果进行讨论.

为了解决Ni基催化剂的高温稳定性和结碳问题,本文采用稀土金属氧化物La₂O₃使Ni在催化剂上均匀分散并且稳定,防止催化剂主要成分Ni的流失和烧结.采用碱金属调制了催化剂表面的酸性位,从而防止Ni上的结碳并且有利于表面碳的汽化.碱金属和稀土金属氧化物还使Ni在Al₂O₃表面很好地分散,从而降低了活性组分的担载量(Ni的担载量为3.5%).三组分与载体相互作用,取得很好的甲烷部分氧化制合成气的结果.在CH₄:O₂=2:1条件下,CH₄转化率为94.8%,CO选择性为98.1%,H₂/CO=2.06,并且有很高的空速 $2.7 \times 10^4\text{L/kg} \cdot \text{h}^{-1}$,基本上达到热力学平衡转化率和选择性.而且LiNiLaO_x/Al₂O₃催化剂在较大的高空速范围内保持良好的反应性能.与未经修饰的NiO/Al₂O₃催化剂相比,甲烷转化率有所提高(见表1).这是因为Li和La的添加改善活性组分Ni与载体Al₂O₃的相互作用,提高活性组分Ni在催化剂表面的分散度,显著增加活性位的均一性,从而有利于提高催化剂活化CH₄的能力与反应产物的收率.同样用Na, K替代Li和用Ce, Sm和Y取代La后,各催化剂的甲烷部分氧化制合成气的催化性能也基本上保持不变.

催化剂的稳定性是评价一个催化剂优劣的一个很重要的指标.工业化的催化剂必须有较高的使用寿命.造成以γ-Al₂O₃为载体的催化剂高温不稳定的主要因素是因为在长期高温反应过程中,作为载体的γ-Al₂O₃可能发生晶相的变化与孔的坍塌而降低载体有效表面积,从而

表1 LiNiLaO_x/Al₂O₃ 催化剂与 NiO/Al₂O₃ 催化剂反应性能的比较^{a)}

样品名	转化率/%		CO 选择性/%	CO 收率/%	H ₂ /CO 比
	CH ₄	O ₂			
LiNiLaO _x /Al ₂ O ₃	91.5	99.8	99.1	90.7	1.93
NiO/Al ₂ O ₃	88.7	99.7	99.0	87.9	1.89

a) 反应气 CH₄:O₂ 为 2:1, 空速为 2.7×10^4 L/kg·h⁻¹, 反应温度为 1 123 K

改变催化剂的性能。催化剂中添加稀土金属氧化物之后,能够起到稳定晶相结构和抵抗孔体积收缩的双重作用,提高催化剂的热稳定性,而且还可防止高分散的活性相在高温条件下发生烧结,改善其耐热性能^[4]。我们对 LiNiLaO_x/Al₂O₃ 催化剂的反应稳定性进行了 50 h 的初步寿命实验。实验结果如表 2 所示。在 1 123 K, 催化剂很快达到稳定的反应状态。反应 10 min 后, CH₄ 转化率达到 92.1%, CO 选择性为 98.2%, 在 50 h 的寿命实验中, CH₄ 转化率保持在 96.5% 以上, CO 选择性保持在 95.0% 以上。这初步说明 LiNiLaO_x/Al₂O₃ 具有可靠的高温反应稳定性。

表2 LiNiLaO_x/Al₂O₃ 催化剂反应稳定性试验^{a)}

反应时间	CH ₄ 转化率/%	CO 选择性/%	H ₂ /CO
10 min	92.1	98.2	1.92
1 h	97.1	94.8	2.08
5 h	96.5	97.5	1.99
10 h	98.2	95.6	2.07
20 h	97.7	96.6	2.03
30 h	97.5	97.0	2.02
40 h	97.4	97.1	2.01
50 h	96.6	97.8	1.98

a) 反应条件: CH₄ + O₂ = 45 mL/min, CH₄:O₂ = 1.96, 样品重量: 100 mg, 反应温度: 1 123 K

NiO/Al₂O₃ 催化剂在甲烷部分氧化制合成气反应过程中易表面积碳而失活^[3]。这主要是由催化剂表面的酸性造成的。催化剂表面的酸性有利于结碳, 碱性则有助于抑制结碳^[5]。Castro 等^[6]用 ²⁷Al-NMR 和 CO 吸附 IR 技术考察了 Li 和 K 碱金属对 γ-Al₂O₃ 的作用, 发现 Li 和 K 选择性吸附在 Al₂O₃ 表面的四面体配位 Al³⁺ 强 Lewis 酸中心。当碱金属含量和离子半径增大, 这种作用更显著。碱金属的影响不仅在于其几何因素而且可能还与其电子因素有关。此外, 低浓度的碱金属还可使强 Lewis 酸中心选择性中毒。由此可推知 Li, Na 和 K 的添加可能会对 γ-Al₂O₃ 上的四面体配位 Al³⁺ 强路易斯酸中心选择中毒而中和催化剂表面强酸性位。从而有利于抑制表面结碳, 反应 10 h 后的样品的热量 (TG) 考察结果证实了这一设想。TG 是考察催化剂表面积碳的最方便的方法^[7]。LiNiLaO_x/Al₂O₃ 和 NiO/Al₂O₃ 催化剂在 1 123 K CH₄:O₂ = 2:1, GHSV = 2.7×10^4 L/kg·h 反应条件下反应 10 h 后样品在空气气氛中的 TG 结果表明, NiO/Al₂O₃ 样品表面积碳较严重, 积碳量为样品净重的 12%, 烧碳温区为 563 ~ 958 K。而添加 Li 和 La 后使样品的表面积碳量大大降低, 相应的 LiNiLaO_x/Al₂O₃ 样品的表面积碳量只为样品净重的 0.24%; 烧碳温区为 528 ~ 748 K。由此可见, Li 和 La 的添加显著提高了催化剂的抗积碳能力。

综上所述, Li 和 La 的添加提高了催化剂在甲烷部分氧化制合成气反应中的抗积碳能力, 从而提高了催化剂的稳定性和使用寿命。

致谢 本工作为国家科委“八五”重大基金和国家自然科学基金(批准号:29392003)资助项目。

参 考 文 献

- 1 Ashcroft A T, Cheerham A K, Ford J S et al. Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysis. Nature, 1990, 344: 319

【研究简报】

Pt/L 及 Pt/ β 沸石中 Pt 的自还原研究

郑 坚 董家禄 须沁华*

(南京大学化学系, 南京 210093. *联系人)

关键词 自还原 Pt 颗粒分散度 L 及 β 沸石 正己烷芳构化

Pt/L 沸石催化剂对正己烷芳构化有很高的活性及选择性, 关于其机理众说不一. Derouane^[1]等人把它的这种优越性能归因于 L 沸石具有特殊孔道结构, 可使极小的 Pt 颗粒稳定地存在. 但是, 当他们研究非孔性材料 Mg(Al)O 载 Pt 后, 却意外地发现其催化正己烷芳构化性能与 Pt/L 相当^[2]. 至今为止, 人们对 Pt/L 催化剂中沸石载体的作用还没有一致的认识^[3]. 最近我们研究了 Pt(NH₃)₂Cl₂/K β 沸石的分解还原行为, 发现在 300℃ 分解时发生自还原, 即在非还原气氛中, Pt²⁺ 离子可被解离的配体 NH₃ 预先还原而生成 Pt⁰ 原子, 从而导致 Pt 颗粒在 H₂ 还原过程中聚结长大^[4].

本文采用 TPR, CO-FTIR 和 ¹²⁹Xe NMR 等方法检测沸石中的 Pt 物种. 结果首次表明, 在 Pt(NH₃)₂Cl₂/KL 沸石的分解过程中由于未曾发生自还原现象, 因而获得高分散的 Pt 颗粒并且具有很好的芳构化性能.

1 实验

L 及 β 沸石的合成见文献[5]. 按 0.6% 的载 Pt 量将顺式 Pt(NH₃)₂Cl₂ 以“干浸渍”法负载于沸石上, 以 2℃/min 升到一定温度下分解, 然后进行 TPR 及 CO-IR 测定, 其实验条件同文献[4]. 在 ¹²⁹Xe NMR 实验中, 将样品放入直径为 10 mm 的核磁共振管中, 在 360℃ 抽空到 10⁻³ Pa 后保持 2 h, 冷却到室温, 在一定压力下进行 Xe 的吸附, 待吸附达平衡后封管. ¹²⁹Xe NMR 测定是在 Bruker 300MSL 核磁共振仪上进行, 共振频率为 83.010 MHz. 化学位移的定标采用外推法^[6]. 催化性能的测定采用正己烷 500℃ 脉冲微反进行.

2 结果与讨论

图 1 是 Pt(NH₃)₂Cl₂/KL 经不同分解温度后的 TPR 图. 137℃ 左右峰是铂氨配合物的还

- 2 Torniainen P M, Chu X, Schmidt L D. Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane. *J Catal*, 1994, 146: 1~10
- 3 Dissanayake D, Rosynek M P, Kharas K C C, et al. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *J Catal*, 1991, 132: 117~127
- 4 李春鸿. 稀土在催化剂中的应用. 化学进展, 1992, 7: 12~19
- 5 Trimm D L. Design of Industrial Catalysts. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1980. 85
- 6 de Miguel S R, Scelza O A, Castro A A. Characterization of γ -alumina adopted with Li and K by infrared studies of CO adsorption and ²⁷Al-NMR. *Topics in Catalysis*, 1994, 1: 87~94
- 7 刘金香. 热分析在催化研究中的应用. 石油化工, 1980, 9: 730; 1981, 10: 55

(1996-02-26 收稿, 1996-09-24 收修改稿)