



Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 分解生成的碳物种的转化

李春义*

(石油大学 重质油加工国家重点实验室 东营 257062)

余长春 沈师孔

(石油大学 中国石油天然气集团公司催化重点实验室 北京 102200)

关键词 CH₄, 分解, 碳物种, 转化

Studies on the Transformation of Carbon Species from CH₄ Decomposition over a Ni/Al₂O₃ Catalyst

LI Chun - Yi*

(National Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Dongying, 257062)

YU Chang - Chun SHEN Shi - Kong

(Catalytic Key Laboratory of CNPC, University of Petroleum, Beijing, 102200)

Abstract The accumulation of coke mainly from CH₄ decomposition on the Ni/Al₂O₃ catalyst surface in partial oxidation of CH₄ to syngas can lead to the catalyst deactivation. In this paper, we used a sequential pulse technique to investigate the reasons of coke formation. Ni_xC from CH₄ decomposition is one of the intermediates for partial oxidation of CH₄, which can be transformed into more inert carbon species under the experimental conditions. The graphitization of carbon from Ni_xC not reacting with surface oxygen in time in partial oxidation of CH₄ is the main reason of coke formation.

Keywords methane, decomposition, carbon species, transformation

负载型金属 Ni 催化剂在 CH₄ 催化部分氧化制合成气反应中的活性和选择性可与贵金属 Rh 催化剂相媲美^[1],但存在着积炭失活问题^[2,3].积炭主要来自 CH₄ 分解生成的碳^[4].文献中多利用电镜对催化剂上积炭的表观形态进行研究^[5~7].本文则利用顺序脉冲实验技术^[8],对 CH₄ 在 Ni/Al₂O₃ 催化剂上分解生成的碳物种及其在实验条件下的转化行为进

行研究,以探索催化剂上积炭形成的原因.

实验装置和 8% (摩尔百分数) 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的制备方法见文献[9].所有实验都是在常压 700℃ 进行的.所用气体的纯度都是 99.99%,在进入反应装置前均已除氧.实验中不同气体的总流量均为 3.0 mL/min (标准状态),脉冲气体的量均为 0.39 mL.催化剂粒度 0.30 ~ 0.45 mm,用量 30 mg.

* E-mail: chyli@sunctr.hdpu.edu.cn

收稿日期: 2000-03-17, 修回日期: 2000-04-30, 定稿日期: 2000-06-03, 国家自然科学基金(29673027)资助课题.

(Received March 17, 2000. Revised April 30, 2000. Accepted June 3, 2000)

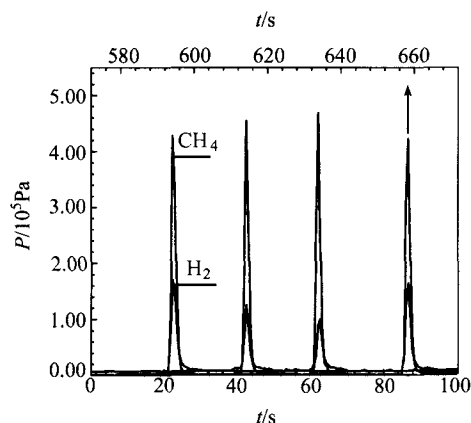


图1 连续脉冲3个 CH₄ 后, 间隔 10min 脉冲第四个 CH₄ 的转化情况

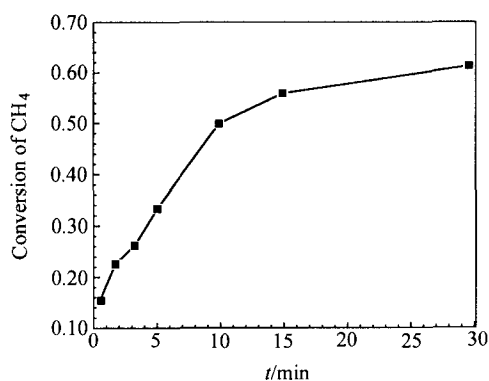


图2 脉冲第四个 CH₄ 所产生的 H₂ 的峰面积与 CH₄ 的峰面积之比随第三个 CH₄ 脉冲与第四个 CH₄ 脉冲时间间隔的变化曲线

催化剂还原后,在 He 气流中连续脉冲 3 个 CH₄ 后,间隔 10min 再脉冲第四个 CH₄,结果如图 1 所示. 在 Ni/Al₂O₃ 催化剂上,CH₄ 部分氧化制合成气反应按直接氧化机理进行,CH₄ 分解生成的 Ni_xC ($x = 1 \sim 3$) 是反应的中间碳物种^[9,10]. 脉冲的前 3 个 CH₄ 生成的 H₂ 峰强度逐渐减弱,说明 CH₄ 分解生成的 Ni_xC 占据了一部分金属 Ni 活性中心,影响了后续脉冲的 CH₄ 的分解. 而第四个 CH₄ 的峰强度以及其分解所生成的 H₂ 的峰强度与第一个 CH₄ 脉冲的 CH₄ 的峰强度及其分解所生成的 H₂ 的峰强度基本相同,说明前三个 CH₄ 脉冲生成的 Ni_xC 占据的那部分金属 Ni 活性中心又被重新释放了出来,使催化剂的活性得以恢复. 其它条件不变,改变第三个和第四个 CH₄ 脉冲的时间间隔,用不同时间间隔的第四个 CH₄ 脉冲生成的 H₂ 的峰面积与未反应的 CH₄ 峰面积之比来衡量 CH₄ 的转化情况,结果如图 2 所示. 间

隔的时间越短,CH₄ 的转化率越低;间隔时间超过 10min,CH₄ 的转化率随间隔时间的延长上升的幅度逐渐减小. 说明在 10min 之内催化剂表面的活性中心大部分已得到恢复.

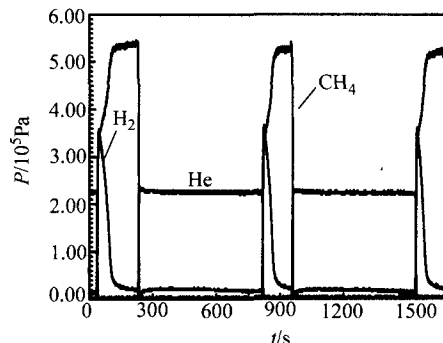


图3 700℃由 30mL/min He 切换到相同流量的 CH₄ 的反应质谱图

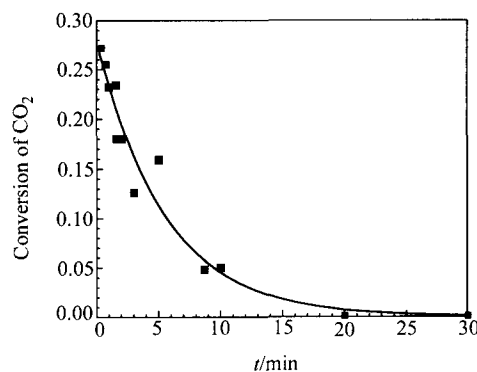


图4 连续脉冲 3 个 CH₄ 后脉冲 CO₂, CO₂ 的转化率随第三个 CH₄ 脉冲与 CO₂ 脉冲之间的时间间隔的变化曲线

催化剂表面活性中心的恢复,表明 CH₄ 分解生成的 Ni_xC 会随着生成时间的延长而发生转移或转化. 这里一种可能是表面的 Ni_xC 转移到了体相中,另一种可能是 Ni_xC 发生了分解,释放出金属 Ni 活性中心的同时,其中的碳转化成了其它形式. 当然,也许这两种可能都存在. 如果是第一种可能,那么即便是 $x = 1$, 30mg 催化剂中的 Ni 都与 C 结合成 NiC, 所需的碳也只有 2.4×10^{-5} mol. 而实验表明,催化剂经充分还原后,由纯 He 切换到纯 CH₄ 中,CH₄ 分解基本结束后,生成的碳约为 3.5×10^{-4} mol,是生成 NiC 所需碳量的十多倍;并且,隔 10min 后由 He 再切换到 CH₄ 中,CH₄ 仍能够大量分解(如图 3 所示). 这说明,表面碳物种向体相中的转移不可能是催化剂表面活性中心被释放出来的主要原因,而 Ni_xC 分解,释放出金属 Ni 中心的同时,其中的碳聚集并转化成了其它形式的碳,才是催化剂活性恢复的根本

所在.实验也证明了这一点.在相同条件下,连续脉冲3个CH₄,间隔一定的时间后,再脉冲3个CO₂,无论CH₄脉冲与CO₂脉冲的时间间隔多长,仅第一个CO₂脉冲有CO生成.不同时间间隔脉冲的CO₂转化成CO的转化率随时间间隔的变化情况如图4所示.时间间隔越长,CO₂的转化率越低;当间隔时间超过20min后,脉冲的CO₂的转化率接近于零.研究表明,在实验条件下,CO₂只能与Ni_xC,而不能与其它形式的碳反应生成CO^[8].如果CO₂转化率降低是由于表面碳物种向体相扩散造成的,由于平衡的原因,表面的碳物种不可能完全转移到了体相中.因而,CH₄分解生成的Ni_xC在实验条件下必然发生了转化,其中的碳转化成了较为惰性的碳物种.

在Ni/Al₂O₃催化剂上进行的CH₄部分氧化制合成气反应,催化剂上的积炭主要为石墨碳^[6~10],这种碳需要在800℃左右才能与O₂进行反应.我们的研究表明,在实验条件下进行CH₄部分氧化制合成气反应,催化剂表面始终有在反应条件下可以与O₂反应的多余碳物种存在^[11].因而,未及时参与反应的表面Ni_xC向其它较为惰性的碳物种的转化和最终石墨化,是催化剂形成积炭的主要原因.在催化剂中

添加助剂,促进CH₄分解生成的Ni_xC与表面氧物种反应,抑制其向其它碳物种的转化,是解决Ni/Al₂O₃催化剂积炭问题的有效途径.Zhang^[1]的研究也证实了这一点.

References

- 1 ZHANG Zhao - Bin, *Ph. D. Thesis*, University of Petroleum, Beijing, 1999 (in Chinese).
- 2 N. Nichio, M. Casella, O. Ferretti, *Catal. Lett.*, **1996**, 42, 65.
- 3 D. Dissanayake, M. P. Rosyrek, K. C. C. Kharas, J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **1991**, 132, 117.
- 4 J. B. Claridge, M. L. H. Green, S. C. Tsang, A. P. York, P. D. Battle, *Catal. Lett.*, **1993**, 22, 299.
- 5 S. C. Tsang, J. B. Claridge, M. L. H. Green, *Catal. Today*, **1995**, 23, 3.
- 6 D. Duprez, M. C. Demicheli, P. Marecot, *J. Catal.*, **1990**, 124, 324.
- 7 M. C. Demicheli, D. Duprez, J. Barbier, *J. Catal.*, **1994**, 145, 437.
- 8 LI Chun - Yi, *Ph. D. Thesis*, University of Petroleum, Beijing, 1999 (in Chinese).
- 9 S. K. Shen, C. Y. Li, C. C. Yu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 119, 765.
- 10 LI Chun - Yi, YU Chang - Chun, SHEN Shi - Kong, *Acta Physico - Chimica Sinica*, **2000**, 16, 97 (in Chinese).
- 11 LI Chun - Yi, YU Chang - Chun, SHEN Shi - Kong, *Acta Physico - Chimica Sinica*, **1999**, 15, 1098 (in Chinese).

(Ed. CHENG Biao)

(ZHENG Guo - Cheng)