



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)

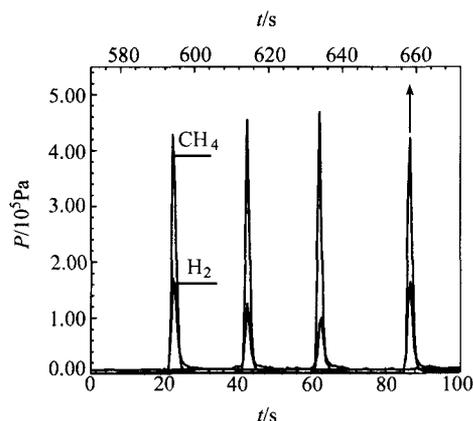


图1 连续脉冲3个CH₄后, 间隔10min 脉冲第四个CH₄的转化情况

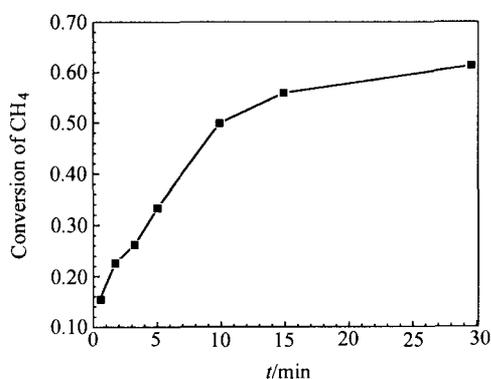


图2 脉冲第四个CH₄所产生的H₂的峰面积与CH₄的峰面积之比随第三个CH₄脉冲与第四个CH₄脉冲时间间隔的变化曲线

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.

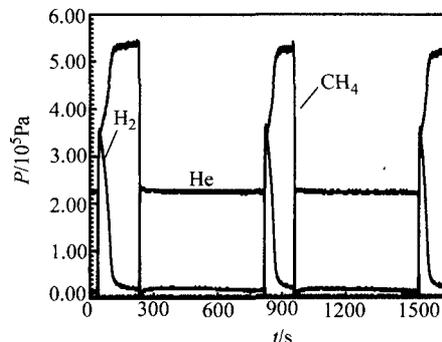


图3 700°C由30mL/min He切换到相同流量的CH₄的反应质谱图

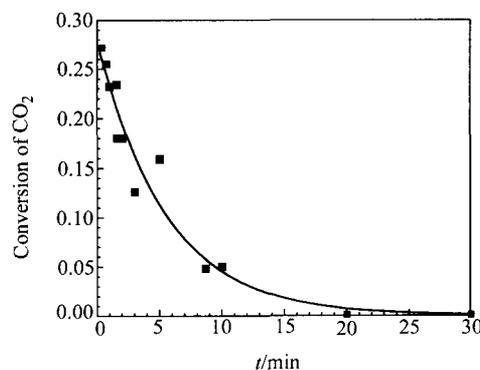


图4 连续脉冲3个CH₄后脉冲CO₂,CO₂的转化率随第三个CH₄脉冲与CO₂脉冲之间的时间间隔的变化曲线

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 CH_4 , 间隔一定的时间后, 再脉冲 3 个 CO_2 , 无论 CH_4 脉冲与 CO_2 脉冲的时间间隔多长, 仅第一个 CO_2 脉冲有 CO 生成. 不同时间间隔脉冲的 CO_2 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, CO_2 的转化率越低; 当间隔时间超过 20min 后, 脉冲的 CO_2 的转化率接近于零. 研究表明, 在实验条件下, CO_2 只能与 Ni_xC , 而不能与其它形式的碳反应生成 CO ^[8]. 如果 CO_2 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, CH_4 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 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上进行的 CH_4 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 O_2 进行反应. 我们的研究表明, 在实验条件下进行 CH_4 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 O_2 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 CH_4 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 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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)