[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201202133

www.whxb.pku.edu.cn

透氧膜反应器内 NiO/MgO 催化焦炉煤气重整反应途径

杨志彬^{1,*} 丁伟中²¹江苏科技大学张家港校区冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600;²上海大学, 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘要: 对透氧膜反应器内焦炉煤气(COG)重整反应模型进行分析. 通过 H_2+N_2 、 CH_4+N_2 、 $CO+N_2$ 和 $H_2+CH_4+N_2$ 混合气在透氧膜反应器内重整反应, 以及有无催化剂下重整反应和催化剂床层厚度重整反应实验, 推测焦炉煤气重整反应模型: 首先焦炉煤气中 H_2 在催化剂活性金属镍颗粒上吸附解离, 解离后的氢向高活性位迁移(“三相界面”)并与膜表面侧晶格氧(或 O^{2-})反应生成 H_2O . 同时 CH_4 也可能在活性镍颗粒上裂解生成 CH_3^* 和 H^* , 反应生成的 H_2O 与膜表面催化剂上裂解的碳反应生成 H_2 和 CO . 未反应完的 H_2O 在催化剂床层内与剩余 CH_4 反应生成 H_2 和 CO .

关键词: 透氧膜反应器; 焦炉煤气; 重整反应; 反应途径

中图分类号: O643; O641

Reaction Pathway for Reforming Coke Oven Gas over NiO/MgO Catalyst in an Oxygen Permeation Membrane Reactor

YANG Zhi-Bin^{1,*} DING Wei-Zhong²

(¹School of Metallurgy and Materials Engineering, Zhangjiagang Campus, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu Province, P. R. China; ²Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China)

Abstract: The reaction pathway for reforming coke oven gas (COG) in an oxygen permeation membrane was analyzed. Through the reforming experiments of H_2+N_2 , CH_4+N_2 , $CO+N_2$, $H_2+CH_4+N_2$ mixtures, with or without a catalyst and the catalyst bed, the reaction scheme is proposed: H_2 in COG is absorbed and dissociates on Ni particle on catalyst, the H^* of dissociation migrates to high active site (“triphas boundary”) and reacts with diffused oxygen or lattice oxygen on film surface to form H_2O . The CH_4 also could be dissociated on active metal surface to form CH_3^* and H^* . The H_2O formed reacts with the C species to form H_2 and CO . At last the residual H_2O reacts with the residual CH_4 on the catalyst bed to form H_2 and CO .

Key Words: Oxygen permeation membrane reactor; Coke oven gas; Reforming; Reaction pathway

1 引言

焦炉煤气是炼焦过程的副产物, 含有大量的 H_2 、 CH_4 和 CO 组分, 是一种优良的制氢原料. 我国焦

炉煤气虽然资源丰富, 但实际利用的数量和水平很低, 造成了严重的资源浪费和环境污染. 氢作为一种清洁能源, 受到世界各国的普遍重视. 如将焦炉

Received: October 22, 2011; Revised: January 9, 2012; Published on Web: February 13, 2012.

*Corresponding author. Email: zhibinyang@shu.edu.cn; Tel: +86-512-56731535.

The project was supported by the National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2006AA11A189), Talent Introduction Project of Jiangsu University of Science and Technology, China (35271103), and Youth Foundation of Jiangsu University of Science and Technology, China.

国家高技术研究发展计划(863)(2006AA11A189), 江苏科技大学人才引进(35271103)和江苏科技大学青年教师科研资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

煤气进行回收并用于制氢, 不仅能够产生巨大的经济效益, 同时也为环境保护做出重要的贡献.¹⁻³

焦炉煤气本身含有 55% 左右的氢, 可以分离得到纯氢, 另外焦炉煤气中含有的大量 CH_4 等碳氢化合物也可应用重整技术转化为氢气. 作者所在课题组提出了一条利用焦炉煤气制氢新思路: 混合导体透氧膜构建的膜反应器应用于焦炉煤气甲烷部分氧化重整过程, 使得制氧过程与催化氧化过程耦合在一个反应器内完成, 不仅简化了操作, 也降低了生产成本. 相比于其它传统焦炉煤气制氢技术而言, 应用此新思路可充分利用高温焦炉煤气自身的物理热和化学能来实现向氢能的转化, 实现氢的富集.⁴⁻⁷

固定床反应器中甲烷部分氧化重整制合成气的反应机理比较复杂, 主要有两种不同的观点,⁸⁻¹¹ 一种是完全氧化-重整机理, 即甲烷首先完全氧化生成二氧化碳和水, 然后生成的二氧化碳和水再分别与剩余的甲烷发生重整反应生成一氧化碳和氢气; 另一种观点即是直接氧化机理, 即甲烷直接在催化剂上分解生成氢气和表面碳物种, 表面碳再与表面氧反应生成一氧化碳, 认为一氧化碳是一次反应产物, 中间并未经过重整反应.

最近人们对透氧膜反应器内甲烷部分氧化重整反应机理做了大量研究.¹²⁻¹⁸ Shao 等¹² 在 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 膜片上对甲烷部分氧化重整机理进行了研究, 认为透氧过程是由于体相传输来的氧离子, 不需与电子空穴重组合就可直接溢流到催化剂表面, 溢流到催化剂表面的氧与 CH_4 作用生成部分氧化产物. 由于 O^{2-} 从膜表面溢流到催化剂表面的过程更类似于体相扩散过程, 而体相氧扩散活化能要比表面氧结合动力学过程的活化能小好几倍, 因而加速表面交换速率, 提高透氧量. Matsukata 等¹³ 在 $\text{Sm}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 膜反应器上对 Ru/MgO 催化部分氧化重整机理进行研究, 认为透氧量提高的关键因素是接触膜表面侧 H_2 和 CO 的含量, 其分别与膜表面侧氧反应生成 CO_2 和 H_2O , 然后生成的 CO_2 和 H_2O 再与 CH_4 反应生成 H_2 和 CO .

汪波¹⁴ 在对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_{3-\delta}$ 膜反应器的研究中发现, 往这种膜材料管内通入 H_2 后, 膜的透氧量是通入 CH_4 或 CO 的数倍. 考虑到在甲烷部分氧化的膜反应器中, 除了存在 CH_4 外, 还同时存在反应产物 H_2 和 CO , 而 H_2 和 CO 可以扩散到膜管表面和渗透过来的氧反应, 给透氧率带来额外的

提高. 基于上述实验事实, 作者提出了膜反应器内的“氧化-重整”机理: 部分甲烷与渗透氧反应, 生成 H_2O 和 CO_2 , 这些 H_2O 和 CO_2 与 CH_4 在催化剂作用下反应生成合成气, 而这些合成气扩散到膜管表面与膜表面晶格氧反应, 产生更多的 H_2O 和 CO_2 , 并使膜管透氧获得提高. 如此在管内进行“氧化-重整”的循环, 膜管透氧量也得到不断提高. Wang 等¹⁵ 通过实验研究证实了在透氧膜反应器中甲烷部分氧化机理是“氧化-重整”机理.

依据“氧化-重整”反应机理, Chen 等¹⁶ 设计了一个两段式混合导体膜反应器, 上段由掺杂 Co_3O_4 的 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 膜管组成, 下段为装填甲烷部分氧化催化剂的氧化铝管. 甲烷在上段与由膜管渗透过来的氧气发生完全燃烧反应, 而后剩余的甲烷在下段与 CO_2 和 H_2O 发生重整反应. 本文在透氧膜反应器内研究焦炉煤气重整反应路径, 通过设计不同实验和变化不同还原性气体, 来分析膜反应器内焦炉煤气重整反应性能, 依据实验结果推断其重整反应模型.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

BaCO_3 、 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 粉体、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ 、 MgO 以及乙醇均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; H_2 ($\geq 99.99\%$)、 CH_4 ($\geq 99.99\%$)、 CO ($\geq 99.99\%$)、 N_2 ($\geq 99.99\%$) 由上海五钢气体有限公司提供; 实验用水均为去离子水.

在日本 Rigaku D/MAX-2200 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行 XRD 测试. 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 管电压 20 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ - 120^\circ$.

扫描电子显微镜 (SEM) 使用的是日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 高分辨扫描电子显微镜, 工作电压为 15 kV.

2.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备 NiO/MgO 固溶体催化剂, 将粉末状 MgO 药品浸入配制好的硝酸镍溶液中, 室温下剧烈搅拌 12 h, 然后 80°C 下搅拌蒸干, 于 110°C 干燥过夜. 所得固体在 800°C 焙烧 5 h, 焙烧时升温制度先以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升到 350°C , 保温 0.5 h, 然后以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升到 800°C 并保持 5 h. 所得催化剂记为 $w \text{ NiO/MgO}$, 其中 w 是 Ni 的质量分数 (%). 将催化剂压片、破碎、筛分得 20–40 目颗粒.

2.3 透氧膜粉体和膜片的制备

实验所用的 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (简称 BCFNO) 混合离子导体膜材料粉体采用固相合成法。⁴按照 BCFNO 材料化学计量比分别称取分析纯 BaCO_3 、 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 粉体, 以乙醇作为介质混合球磨后干燥, 然后在马弗炉内 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 20 h , 并二次球磨粉碎干燥得到粉体。高致密度高机械强度混合离子导体透氧膜片的制备过程如下: 将 BCFNO 粉体加入适量的聚醋酸乙烯酯(PVA)于玛瑙研钵研磨均匀后, 置于钢制模具中用万能液压机压制直径为 20 mm 、厚度约 1.5 mm 的圆形膜片, 成型压力 48 MPa 。然后把制得的膜片置于致密的刚玉片上。在马弗炉内 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 $5\text{--}20\text{ h}$ 得到所需要的透氧膜材料。烧成后的膜片相结构(XRD)和表面 SEM 形貌图前已给出。^{4,5}

2.4 膜反应器催化剂评价

在透氧膜反应器中进行膜片的透氧性能测定和焦炉煤气(CH_4 : 31.0% , H_2 : 58.7% , CO : 7.3% , CO_2 : 3.0%)重整实验, 反应装置和混合离子导体透氧膜反应器结构图如文献⁵所述。透氧膜片和石英管密封端经 800 目砂纸打磨平滑后, 将膜片置于石英管底部, 并在石英管和膜片之间放置银环。将其置于管式炉的恒温带中间。透氧膜片将反应过程分为上下两个部分: 上端为反应侧, 下端为空气侧。膜反应器组装好后, 用一根 K 型热电偶置于膜片下端附近, 以达到精确测量和控温的目的。膜片在 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下检查其装置气密性。待密封好后, 往膜反应器中加入 1 g $20\text{--}40$ 目固体颗粒催化剂。炉温以 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温速率降至工作温度, 稳定在此温度下进行实验。反应过程中膜反应器所用气体均采用质量流量计(MFC)控制, 经混合均匀后进入膜反应器内。膜反应器另一侧通空气, 反应后产物经冷阱冷凝, 并通过硅胶进一步脱水, 然后用 VARIAN GC3800 气相色谱仪对其进行检测分析。

2.5 反应产物的计算方法

在正常的反应情况下, 气相产物中是没有氧气的, 反应产物主要有 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 和水蒸气, 没有 C_2 及以上烷烃类。在反应物转化率和产物选择性计算中, 由于存在水和透氧量这两个不确定因素, 所以必须知道反应后气体总量才能计算。反应后气体总量可通过皂膜流量计测量或无积碳计算, 焦炉煤气部分氧化重整反应过程当中几乎不产生积碳, 所以气体总量一般通过无积碳来计算。通过对比发

现, 皂膜流量计测定值与无积碳条件的计算值的差别都在测定误差范围内。透氧量(J_{O_2})可通过反应前后各含氧组分守恒来计算, H_2O 的量可通过反应前后氢守恒来计算。甲烷转化率、氢和一氧化碳选择性关系式定义如下:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{out}} - F_{\text{CO}}^{\text{in}}}{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2}^{\text{out}} - F_{\text{H}_2}^{\text{in}}}{2(F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}})} \times 100\% \quad (3)$$

$$J_{\text{O}_2} = \frac{1}{2A} (F_{\text{CO}}^{\text{out}} + 2F_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + F_{\text{H}_2\text{O}} - F_{\text{CO}}^{\text{in}} + 2F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}) \quad (4)$$

X_{CH_4} 为 CH_4 转化率, S_{CO} 和 S_{H_2} 分别为 CO 和 H_2 的选择性; F_i^{in} 、 F_i^{out} 和 A 分别表示组分气的进气流量、出气流量和透氧面积。

3 结果与讨论

3.1 H_2 在透氧膜反应器中的重整性能

焦炉煤气除含有 CH_4 以外, 还含有大量的 H_2 。在考察焦炉煤气重整反应机理之前, 先对 H_2 进行研究。为了弄清楚 H_2 在透氧膜反应器中的重整性能, 作者进行了探索性实验。实验采用 BCFNO 膜片, 高氧侧用空气作为供氧源, 还原(吹扫)气体通入不同氢含量的 H_2+N_2 混合气体, 实验使用的是镍镁固溶体催化剂, 其中 Ni 的含量为 $35\%(w)$ 。二组对照实验分别在低氧侧放置 1 g 催化剂和不堆放催化剂。反应温度为 $875\text{ }^\circ\text{C}$, 实验结果如图 1 所示。

在不同的 H_2 含量条件下, 堆放催化剂的透氧量都比未堆放的透氧量要高。这个实验事实表明, 催化剂的存在或者降低了膜表面的氧分压, 进而增加了膜两侧的氧驱动力; 或者促进了吸附氧脱附的进程。后者的本质实际上也是使得膜表面氧分压下降。对这个现象的解释是氢可以在催化剂载体上金属镍颗粒上吸附, 形成吸附态的氢。吸附态氢可以通过溢流作用流向透氧膜表面与晶格氧或吸附态氧反应生成水。^{19,20} 可以推测, 不同催化金属颗粒吸附氢能力的不同将影响透氧膜的透氧量。这个推测已被实验结果证明。²¹

3.2 H_2 、 CH_4 和 CO 在透氧膜反应器中的重整性能

焦炉煤气催化重整与透氧膜供氧耦合构建的膜反应器透氧过程主要是通过富氧端空气侧与低氧端还原侧氧分压差产生的驱动力来实现。低氧端

图1 在BCFNO反应器中氢含量(体积分数, ϕ)对含有35% NiO/MgO催化剂和无催化剂透氧膜透氧量的影响

Fig.1 Effect of the content of H_2 (volume fraction, ϕ) on the oxygen permeation in BCFNO membrane reactor packed with 35%NiO/MgO catalyst or without catalyst
 $T=875^\circ\text{C}$, $d_{\text{membrane}}=1\text{ mm}$, air flow rate= $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, mixture gas (H_2+N_2) flow rate= $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; BCFNO: $\text{BaC}_{0.07}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$,
 J_{O_2} : oxygen permeation

还原气体消耗氧越多,膜两侧氧压力差越大,获得透氧量就越高.形成透氧量的大小关系与还原侧表面还原气夺氧能力有关,还原气夺氧能力越强,产生透氧量越大.²²对含 H_2 、 CH_4 和 CO 的混合气体(焦炉煤气),各组分会在透氧膜表面存在竞争氧化反应.

为了解 H_2 、 CH_4 和 CO 在透氧膜表面的夺氧能力大小关系,作者进行了以下实验:分别考察不同浓度 H_2+N_2 、 CH_4+N_2 和 $\text{CO}+\text{N}_2$ 混合气在BCFNO透氧膜反应器内产生透氧量的大小关系.实验过程中使用1 g 35%NiO/MgO固溶体催化剂,反应温度为 875°C ,所得结果见图2.

三种还原气在膜反应器上产生的透氧量明显

图2 透氧膜反应器内不同 CH_4 、 H_2 或 CO 浓度对透氧量的影响

Fig.2 Oxygen permeation as a function of CH_4 , H_2 or CO contents in oxygen permeation membrane reactor
mixture gas (CH_4+N_2 , H_2+N_2 , $\text{CO}+\text{N}_2$) flow rate= $100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,
 $T=875^\circ\text{C}$, $d_{\text{membrane}}=1\text{ mm}$, air flow rate= $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

不同,对不同浓度 H_2+N_2 、 CH_4+N_2 和 $\text{CO}+\text{N}_2$ 混合气,形成透氧量的大小关系为 $\text{H}_2>\text{CH}_4>\text{CO}$.当 CO 气体浓度由10%增大到50%时,产生的透氧量由 $1.12\text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 缓慢增大到 $1.59\text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$.而通入 H_2 和 CH_4 气体时,产生的透氧量均随各自浓度的增大而显著增大.对相同浓度的 H_2 和 CH_4 ,其 H_2 条件下产生的透氧量是 CH_4 条件下的1.3倍左右,说明往透氧膜反应器内通 H_2 、 CO 和 CH_4 三种气体时,影响透氧量大小最关键的组分是 H_2 ,其次是 CH_4 ,影响最小是 CO .

3.3 $\text{H}_2+\text{CH}_4+\text{N}_2$ 混合气在透氧膜反应器中的重整性能

焦炉煤气是 CH_4 和 H_2 的混合气.由于焦炉煤气中 CO 和 CO_2 气体浓度低,且 CO 对透氧量影响贡献最小,故它们对透氧量的影响可忽略.以上两个实验都证实了在透氧膜反应器中促使透氧量增大的主要因素是吹扫气体中的氢含量.吹扫气体中的氢可能是本身所带有的,也可能是甲烷裂解的产物.

两种氢到底是哪种对透氧量贡献更大呢?作者又进行了另一组实验,过程如下:在实验中采用二组吹扫气体,分别固定甲烷体积分数(ϕ)(30% CH_4)和氢气含量(50% H_2),通过变化氢(即30% $\text{CH}_4+\phi\text{H}_2+(7\%-\phi)\text{N}_2$)和甲烷(即50% $\text{H}_2+\phi\text{CH}_4+(50\%-\phi)\text{N}_2$)的含量考察反应器的透氧和重整性能.实验选用BCFNO和35%NiO/MgO为透氧材料和催化剂.

875°C 、吹扫气和空气流量分别为100和 $200\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下的实验结果见图3.图3数据清晰地显示了吹扫气体成分对透氧膜反应器四个主要参数的影响(即透氧量、甲烷转化率、氢和一氧化碳的选择性).

以接近焦炉煤气中 CH_4 和 H_2 含量(体积分数 ϕ)的组分(30% $\text{CH}_4+50\%\text{H}_2+20\%\text{N}_2$)为基准进行讨论.由于透氧反应器中透氧面积是 1.3 cm^2 ,因此反应器的实际透氧量应是单位面积透氧量乘以1.3.对基准组分而言,反应器内的 CH_4/O_2 比(体积比,下同)为1.54,小于部分氧化重整的条件值(2),说明供氧是过量的.根据热力学平衡计算,³甲烷的转化率随 CH_4/O_2 值的减少而变大,随之而变的是 H_2 和 CO 的选择性降低.

在氢气浓度(50%)不变的情况下,反应器随甲烷浓度从10%上升到30%时透氧量缓慢上升,超过30%后透氧量基本不变.而固定甲烷浓度为30%时,增加 H_2 浓度能大幅度提高透氧量,直至到50% H_2 时

图3 在BCFNO膜反应器中CH₄+H₂+N₂混合气中H₂或CH₄浓度对重整性能的影响

Fig.3 Effect of the content of H₂ or CH₄ on reforming properties in BCFNO membrane reactor

$T=875\text{ }^{\circ}\text{C}$, $d_{\text{membrane}}=1\text{ mm}$, air flow rate= $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, mixture gas flow rate= $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; X : conversion; S : selectivity

与变化甲烷实验组数据重合. 实验数据证实, 提高透氧量的氢主要来自于反应气体本身的氢, 当甲烷浓度稍低时其反应的氢亦对透氧量有贡献.

图3为在相同透氧量条件下(50%(H₂)+30%, 40%, 50%(CH₄))甲烷转化率以及氢与一氧化碳的选择性随着CH₄浓度的增加而减少, 这与热力学平衡计算结果一致. 而对固定甲烷浓度的实验组(30% CH₄+30%, 40%, 50%H₂), 由于透氧量的增加, 甲烷转化率和氢、一氧化碳选择性有少许增加, 这也是符合预测结果的.

3.4 催化床层厚度对焦炉煤气重整性能的影响

为进一步分析焦炉煤气重整反应机理模型中水蒸气重整反应的作用, 我们对催化床层厚度与焦炉煤气重整性能的影响进行了研究, 进行了添加少许和1 g 10%Ni/2%ZrO₂/8%CeO₂/γ-Al₂O₃催化剂的对比实验, 两种模式的反应器见图4.

在焦炉煤气流量为 $76\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和空气流量为 $93\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 反应条件下, 实验结果见表1. 由表可知, 薄层催化剂(图4(A))产生的透氧量与1 g 催化床层(图4(B))产生透氧量相当. 但在薄层催化剂条件下, CH₄转化率和H₂选择性均要比1 g 催化床层的CH₄转化率和H₂选择性低, CO的选择性也有下

降. 说明催化剂床层(图4(B)的II区)对透氧量影响不大, 主要对CH₄转化率和H₂选择性有影响. 这是由于在薄层催化剂条件下, 催化床层低的CH₄还来不及反应就被吹出反应床, 又因H₂极易和氧反应, CH₄转化成的H₂又马上被氧化, 所以最后使得CH₄转化率和H₂选择性下降.

通过上述分析, 作者认为焦炉煤气重整反应可能按如下反应路径进行(如图5所示): 首先是焦炉煤气中的H₂在活性组分Ni颗粒上解离, 解离后的氢向

图4 不同透氧膜反应器模式

Fig.4 Configurations of different oxygen permeation membrane reactors

(A) thin layer catalyst; (B) catalyst bed. COG: coke oven gas

表1 在BCFNO膜反应器中催化剂床层厚度对透氧量、焦炉煤气CH₄转化率、H₂和CO选择性的影响
Table 1 Effect of the amount of catalysts on the oxygen permeation, CH₄ conversion, H₂ or CO selectivity in BCFNO membrane reactor

Reaction model	$J_{O_2}/(\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1})$	Components of outlet gas (φ)/%					$X_{\text{CH}_4}/\%$	$S_{\text{H}_2}/\%$	$S_{\text{CO}}/\%$
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O			
thin layer catalyst	11.0	55.42	9.70	18.06	2.67	14.14	57.6	46.3	96.4
1 g catalyst	12.3	65.48	0.77	24.00	1.12	8.63	96.1	76.9	104.0

COG flow rate: 76 mL·min⁻¹; air flow rate: 93 mL·min⁻¹; T=875 °C; $d_{\text{membrane}}=1 \text{ mm}$

高活性位迁移(“三相界面”)并与膜表面侧晶格氧(或O²⁻)反应生成H₂O. 同时CH₄也可能在催化剂表面活性位上裂解, 裂解后形成的碳沉积在催化剂表面, 裂解后产生的氢又迁移到三相界面并和膜表面侧晶格氧(或O²⁻)反应生成H₂O. 三相界面处形成的H₂O与催化剂表面沉积的碳反应, 生成H₂和CO. 未反应完的H₂O和剩余CH₄在催化层重整段(图5催化剂II区), 发生水蒸气重整反应, 生成H₂和CO, 致使H₂和CO选择性增大. 综上所述, 重整反应分为3个过程: H₂解离氧化过程、甲烷裂解反应过程和水蒸气重整过程.

膜表面侧的氢含量是提高膜反应器透氧量的决定性因素, 而甲烷水蒸气重整反应则是提高甲烷转化率以及H₂和CO选择性的限制性环节. 基于上述分析, 提出了管式膜反应器新设计思想, 我们可

以将常规管式透氧膜反应器中的催化剂从膜管中移出, 置于膜管的下游, 形成“两段式膜反应器”的概念. 第一段为“膜反应段”主要提高透氧量; 另一段则为“重整段”主要提高甲烷转化率, 并提高H₂和CO选择性.

4 结 论

对膜反应器内焦炉煤气重整反应机理进行了研究. 通过向反应器通入不同种类的反应气, 用N₂稀释不同浓度的H₂、CH₄、CO混合气, 考察透氧和重整反应的机理. 结果表明, H₂、CH₄及CO对透氧量贡献的大小顺序为H₂>CH₄>CO, CO对透氧量的影响最小. 比较分析CH₄+H₂+N₂混合气中不同浓度的CH₄或H₂对反应器透氧量大小关系的影响, 发现H₂对透氧膜的透氧量影响最大. 最后考察催化剂床层对重整性能的影响, 结果发现催化床层有利于提高H₂和CO选择性; 说明在催化床层内发生了二次重整反应. 最后根据实验结果提出重整反应机理模型.

References

- (1) Chen, J. X.; Qiu, Y. J.; Zhang, J. Y.; Su, W. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2004**, 20, 76. [陈吉祥, 邱业君, 张继炎, 苏万华. 物理化学学报, **2004**, 20, 76.]
- (2) Ai, X. P.; Yue, B. H.; Wang, X. G.; Yang, J.; Lu, X. G.; Ding, W. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 1517. [艾馨鹏, 岳宝华, 汪学广, 杨军, 鲁雄刚, 丁伟中. 物理化学学报, **2009**, 25, 1517.]
- (3) Yang, Z. B.; Zhang, Y. W.; Zhang, Y. Y.; Ding, W. Z.; Shen, P. J.; Liu, Y.; Zhou, Y. D.; Huang, S. Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, 26, 350. [杨志彬, 张玉文, 张云妍, 丁伟中, 沈培俊, 刘勇, 周宇鼎, 黄少卿. 物理化学学报, **2010**, 26, 350.]
- (4) Zhang, Y. Y.; Li, Q.; Shen, P. J.; Liu, Y.; Yang, Z. B.; Ding, W. Z.; Lu, X. G. *Int. J. Hydrog. Energy* **2008**, 33, 3311.
- (5) Yang, Z. B.; Ding, W. Z.; Zhang, Y. Y.; Lu, X. G.; Zhang, Y. W.; Shen, P. J. *Int. J. Hydrog. Energy* **2010**, 35, 6239.
- (6) Cheng, H. W.; Zhang, Y. W.; Lu, X. G.; Ding, W. Z.; Li, Q. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 414.
- (7) Yang, Z. B.; Zhang, Y. Y.; Ding, W. Z.; Zhang, Y. W.; Shen, P. J.;

图5 在BCFNO膜反应器中透氧膜反应器焦炉煤气重整反应途径

Fig.5 Schematic diagram for possible reaction pathways of the reforming of COG in BCFNO membrane reactor

- Zhou, Y. D.; Liu, Y.; Huang, S. Q.; Lu, X. G. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2009**, 18, 407.
- (8) Nakagawa, K.; Ikenalca, N.; Teng, Y.; Kobayaslii, T.; Suzulci, T. *J. Catal.* **1999**, 186, 405.
- (9) Ashcroft, A. T.; Cheetham, A. K.; Foord, J. S.; Green, M. L. H.; Grey, C. P.; Murrell, A. J.; Vernon, P. D. F. *Nature* **1990**, 344, 319.
- (10) Hickman, D. A.; Schmidt, L. D. *Science* **1993**, 259, 343.
- (11) Hickman, D. A.; Schmidt, L. D. *J. Catal.* **1992**, 138, 267.
- (12) Shao, Z. P.; Xiong, G. X.; Dong, H.; Yang, W. S.; Lin, L. W. *Separ. Purif. Technol.* **2001**, 25, 97.
- (13) Ikeguchi, M.; Mimura, T.; Sekine, Y.; Kikuchi, E.; Matsukata, M. *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, 290, 212.
- (14) Wang, B. Dense Oxygen Permeable Membranes and Membrane-based Process. Ph. D. Dissertation, University of Science and Technology of China, Hefei, 2006. [汪 波. 高温致密透氧膜材料和膜过程研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2006.]
- (15) Wang, H. H.; Cong, Y.; Yang, W. S. *Catal. Today* **2003**, 82, 157.
- (16) Chen, C. S.; Feng, S. J.; Ran, S.; Zhu, D. C.; Liu, W.; Bouwmeester, H. J. M. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2003**, 42, 5196.
- (17) Fisher, J. C. II; Steven, S.; Chuang, C. *Catal. Commun.* **2009**, 10, 772.
- (18) Zhu, D. C.; Xu, X. Y.; Feng, S. J.; Liu, W.; Chen, C. S. *Catal. Today* **2003**, 82, 151.
- (19) Karner, R.; Andre, M. *J. Catal.* **1979**, 58, 287.
- (20) Sen, B.; Falconer, J. L.; Mao, T. F.; Tu, M. *J. Catal.* **1990**, 126, 465.
- (21) Shen, P. J.; Ding, W. Z.; Zhou, Y. D.; Huang, S. Q. *Applied Surface Science* **2010**, 256, 5094.
- (22) Zhang, W. X.; Smit, J.; Van Sint Annaland, M.; Kuipers, J. A. M. *J. Membr. Sci.* **2007**, 291, 19.