

研究简报

流化床与固定床中甲烷裂解制氢过程的比较

刘少文, 李永丹

(天津市应用催化科学与工程重点实验室, 天津大学化工学院, 天津 300072)

关键词: 甲烷裂解; 制氢; 反应器; 流态化; 碳生长

中图分类号: TQ 032.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 01-0102-06

Comparison of fluidized and fixed bed operations for hydrogen production from methane decomposition

LIU Shaowen, LI Yongdan

(Tianjin Key Laboratory of Applied Catalysis Science and Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 310029, China)

Abstract: The effect of reaction modes, *i. e.* fluidized bed and fixed bed operations, on catalyst life for hydrogen production from methane decomposition was investigated over a 75Ni15Cu10Al catalyst and a 2Co1Al catalyst. Pure methane was used as the feed. The results showed that the apparent reaction rate in the fluidized bed was much higher than that in the fixed bed, indicating that in the fixed bed the reaction was transport-controlled. The carbon formed was characterized with TEM technique, and the results showed that the size of metal particles increased with rising reaction temperature, and at the same reaction temperature the size of metal particles on the catalyst in the fixed bed was larger than that on the catalyst in the fluidized bed, signifying that fluidized bed reactor is beneficial to preventing the sintering of active metals.

Key words: methane decomposition; hydrogen production; reactor; fluidization; carbon growth

引 言

氢气在现代工业中应用广泛^[1], 以氢为燃料的燃料电池因能量转化效率高、不污染环境而备受关注^[2]。低温燃料电池在汽车、小规模制氢方面前景广阔, 但质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 对 CO 十分敏感, 要求氢气中 CO 含量低于 0.0001% (体积分数)。传统的制氢方法 (包括天然气蒸汽转化和部分氧化等) 需经合成气 (CO+H₂) 路线,

CO 是该路线的主要产物, 因此, 所产氢若作为 PEMFC 的燃料必须经过高低温变换、甲烷化等过程将 CO 除去, 工艺过程十分复杂。氢精制步骤使设备投入和操作费用增加 30% 以上。甲烷经催化裂解可获得不含 CO 的氢气, 因此, 人们为实现反应进行了不懈的努力^[3-6]。Steinberg 等^[7] 和 Muradov^[8] 通过计算分析证实, 这一过程在经济和能量效率方面优于蒸汽转化过程。

甲烷裂解反应是一个碳生长过程, 按 Tibbetts

2006-05-08 收到初稿, 2006-11-14 收到修改稿。

联系人及第一作者: 刘少文 (1963—), 男, 博士研究生, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20425619)。

Received date: 2006-05-08.

Corresponding author: LIU Shaowen, associate professor.

E-mail: shaowen@163.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20425619).

等^[9]提出的碳生长机理，该反应分为 3 个步骤：(1) 甲烷在金属颗粒表面上裂解；(2) 表面碳原子溶于金属中，并体相扩散到金属的某个晶面，按照 Alstrup^[10]提出的物理模型，裂解生成的碳首先与金属形成碳化物，碳化物分解生成的碳留在金属颗粒里面，在金属颗粒表面也可能生成其他类型的碳，其覆盖金属颗粒表面，并使金属颗粒失活^[11]；(3) 碳从一定的金属晶面上析出形成碳丝，碳体相扩散的推动力为温度梯度或浓度梯度。不难看出，碳生长过程是一个复杂的过程，同时受上述 3 个步骤的影响，如果其中一个步骤终止，那末碳生长过程就要终止。

有关催化剂的性质与反应条件对甲烷裂解反应的影响已有较多研究^[12-19]，但有关反应器类型对甲烷裂解制氢反应的影响尚未见报道。甲烷裂解反应是一个吸热反应，当其在固定床反应器中进行时，床层中会产生严重的温度梯度。同时，随着反应的进行，催化剂上的积炭会堵塞固定床床层的气体通道，造成床层压降增大^[20]，从而影响操作的稳定性。流化床反应器由于其高的传质传热速率，使得床层内反应温度和浓度分布均匀。同时，流化床独有的操作方式，可以连续地添加新鲜催化剂和移出失活或部分失活的催化剂及生成的炭材料，从而使该过程得以连续进行。另外，流化床中的气固接触时间可以准确控制，从而使催化剂的活性得以充分发挥。Qian 等^[21]采用流化床对甲烷裂解反应进行了研究，使催化剂颗粒在交替的高低温条件下进行甲烷裂解反应，延长了催化剂的活性寿命。

由于流化床与固定床反应器存在上述差异，导致催化剂颗粒上碳生长的环境不同，因此对流化床与固定床中甲烷裂解制氢反应进行对比研究是十分有意义的。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

镍铜钴铝的硝酸盐混合溶液与碳酸钠溶液在恒定温度下 (65℃) 共沉淀可得到具有水滑石结构的催化剂母体，经真空过滤、蒸馏水洗涤后，在恒温干燥箱中于 120℃ 干燥 5 h，然后转入马弗炉中，在 450℃ 煅烧 8 h，降温至室温得氧化物催化剂样品，详细制备过程见文献 [16-17]。所制得的催化剂样品在压片机中压片，压片压力为 125 MPa，然后经研磨、筛分分级得到的 94~150 μm 颗粒用于

流化床实验，419~841 μm 颗粒用于固定床实验。表 1 列出了催化剂的组成与物理性质。

表 1 催化剂组成与物理性质

Table 1 Compositions and physical properties of catalysts

Catalyst	Composition(atomic ratio)	Density/mg · cm ⁻³
sample 1	Ni : Cu : Al=15 : 3 : 2	834
sample 2	Co : Al=2 : 1	1378

1.2 实验装置与反应条件

反应装置如图 1 所示。在固定床操作模式和流化床操作模式时催化剂的装填量均为 400 mg。甲烷气均自下而上流经反应区域，当进行固定床操作时，床层上面加石英棉防止催化剂颗粒流动。催化剂装填完毕后，向床层通入氮气，床层以 10℃ · min⁻¹ 的升温速率加热升温，至 700℃ (75Ni15Cu10Al 催化剂) 或 750℃ (2CoAl 催化剂) 时切换成 50% (体积) 的氢气 (氮气中)，恒温还原 50 min 后再切换成氮气，然后将温度调整到所需反应温度，并经气相色谱检测确认反应器出口气体中无氢气后开始通纯甲烷进行反应。反应气体经安装在流化床上部出口的石英过滤器回收固体颗粒后由气相色谱在线采样，随后放空。随着反应的进行，催化剂颗粒的密度与尺寸都会发生变化，达到一定程度就会破坏系统的流化状态，这时系统压差迅速增加，通过的气体流量明显减少，由此判定系统流化状态消失。此时，停止反应，床层通入氮气降温至室温后卸出催化剂与纳米碳产品。固定床模式操作时，升温、还原、反应程序与流化床模式操作时相同，只是还原气速降低，还原时间增加至 2 h。

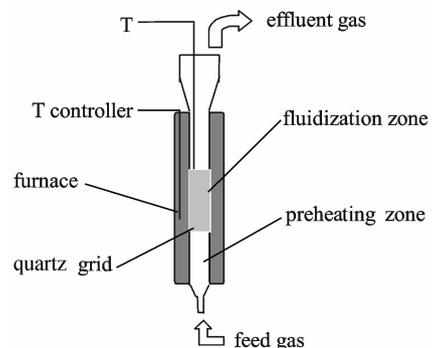


图 1 流化床中甲烷裂解制氢装置示意

Fig.1 Schematic diagram of fluidized bed reactor

为了定量比较两种反应器模式下不同操作条件时的甲烷裂解制氢收率，甲烷裂解反应时间固定为

1 h。通过调整反应气体速度,使反应在固定床或流化床模式下进行,并进行在线检测,对不同时段的产氢量进行累积得到总的产氢量。

1.3 碳产品的表征

生成的碳产品用 JEOL JEM-100CX II 透射电镜 (TEM) 进行分析,操作电压为 100 kV。样品先用酒精超声分散,取一滴分散液滴至涂有碳膜的铜网上,待溶剂挥发后即分析。

2 实验结果与讨论

2.1 固定床与流化床制氢效率的对比

2.1.1 反应气体流量变化的影响 通过控制流化床的操作气速可以改变固体颗粒的流动状态:当气速为零时,固体颗粒处于静止状态,床层表现为固定床;随着气速的增加,颗粒床层开始出现松动,并在某一点开始流化;进一步提高气速,会出现鼓泡流化、湍流流化等。表 2 中数据是改变反应气速使催化剂颗粒处于固定床、流化床两个流区时得到的甲烷裂解制氢收率。由表 2 可以看出,当甲烷裂解反应的催化剂颗粒处于静态时(即甲烷流量为 $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$),产氢量很低,只有 $131 \text{ mmol} \cdot (\text{g cat})^{-1}$ 。当反应系统处于较理想的流化状态时(即甲烷流量为 $330 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$),产氢量最大,达到 $606 \text{ mmol} \cdot (\text{g cat})^{-1}$;进一步增加甲烷流量($500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$),相应的产氢量反而降低,只有 $507 \text{ mmol} \cdot (\text{g cat})^{-1}$ 。流化状态下单位质量催化剂的氢气产率远远高于固定床反应器中的甲烷裂解的氢气产率。

表 2 甲烷流量对产氢量的影响

Table 2 Effect of methane flow rate on hydrogen yield on 75Ni15Cu10Al catalyst (550°C , 1 h)

Methane flow rate / $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	Hydrogen yield / $\text{mmol} \cdot (\text{g cat})^{-1}$
100	131.0
330	606.0
500	507.0

2.1.2 反应动态对比 图 2 给出了两种催化剂在固定床和流化床状态下反应产物气体中氢气含量曲线。可以看出,对两种催化剂,在开始阶段流化床反应的产物中氢浓度均快速增长,在 1 号催化剂上生成的氢气浓度稳定在 54% (体积),时间可达 100 min,而在 2 号催化剂上生成的氢气浓度则迅

速下降,在反应 100 min 后降为 5% (体积) 左右。对 1 号催化剂而言,在固定床中,其反应产物中的氢浓度可以稳定在 24% (体积) 左右,还不到在流化床中的 1/2。但对 2 号催化剂而言,这种差异明显减小,在固定床中的产氢浓度在 34% (体积) 左右,稳定时间可持续 20 min 以上。因此,1 号催化剂(即 75Ni15Cu10Al) 更适合在流化床中催化甲烷裂解制氢。考虑到流化床的操作空速比固定床的高 1 倍多,因此,采用流化床反应器可提高表观反应速率。

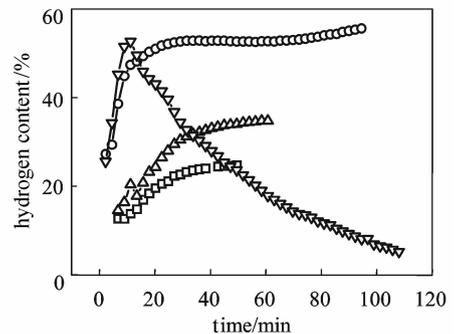


图 2 不同操作模式对甲烷裂解制氢的影响

Fig. 2 Effect of operation models on hydrogen yields over catalyst samples 1 and 2 (600°C)
fixed bed reactor: $\text{GHSV} = 20400 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,
 \square sample 1, \triangle sample 2;
fluidized bed reactor: $\text{GHSV} = 54900 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,
 \circ sample 1, ∇ sample 2

2.2 碳产品表征

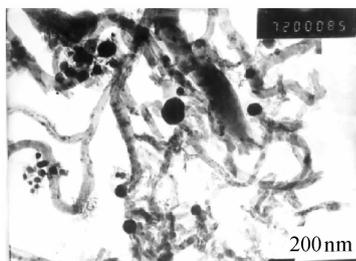
图 3 分别是 1 号催化剂于 600°C 、 700°C 下与 2 号催化剂于 600°C 下在固定床和流化床中得到的碳产品的 TEM 照片。可以看出,在 600°C 时,在固定床中,1 号催化剂上生长的碳具有树状纤维结构 [图 3 (a)],金属颗粒位于碳纤维顶端,碳纤维直径在 $21 \sim 71 \text{ nm}$ 范围内。当温度升高到 700°C 时,碳的结构与尺寸均发生了变化,所生成的碳具有管状结构,且管壁厚度与直径范围变宽,其直径达 $40 \sim 136 \text{ nm}$ [图 3 (c)]。同时还发现,存在大量的非丝状碳以及活性金属被积炭覆盖。这些结果说明,反应温度升高时甲烷在金属表面裂解速率增长幅度高于碳扩散速率增长幅度,裂解生成的部分碳未能通过扩散生成碳纤维而覆盖在金属表面。虽然温度升高可使反应速率增大,但同时也使催化剂的失活速率加快。而在相同条件下,在流化床中的情形则不一样,无论是在 600°C 还是在 700°C ,生成

的碳的尺寸范围明显变窄，而且碳管形态也有所改善，表面变得较为光滑 [图 3 (b)、(d)]。600℃时，碳纳米管的直径主要集中在 16~48 nm，700℃时为 31~62 nm。碳生长空间受到限制是使催化剂活性降低的因素之一，在固定床中，在催化剂颗粒上碳的生长空间会受到一定限制，在生长的中后期尤其如此。随着碳纤维生长过程的进行，金属颗粒脱离载体，使得金属颗粒的移动性增强。固定床中碳生长空间的限制使金属颗粒比在流化床中具有更强的烧结倾向，其结果就是固定床中催化剂上的金属颗粒尺寸明显大于流化床中催化剂上的金属颗粒尺寸。虽然它们都适合生长碳纤维，但金属颗粒尺寸的增加使催化活性中心数量减少，因此表现出甲烷裂解反应速率降低。对于 2 号催化剂样品，这种差异没有那么明显，

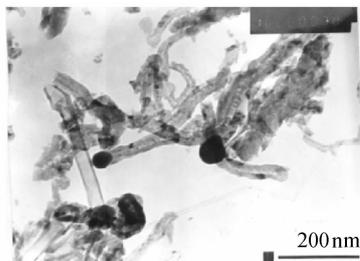
碳结构没有变化，只是碳管直径存在差异，固定床中生长的碳管直径为 20~60 nm [图 3 (e)]，而流化床中生长的碳管直径为 11~16 nm。这说明流化床中催化剂金属颗粒表现出的抗烧结倾向的能力还与催化剂的性能有关。所有的样品都发现有相当数量的金属被碳覆盖，这可能是在反应条件下甲烷裂解速率快于碳扩散速率所致。因此调整碳的产生、扩散与生长过程会有助于延长催化剂的活性寿命。

2.3 催化剂颗粒流化状态的影响

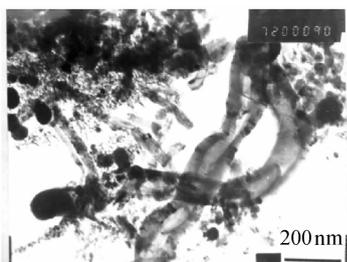
流态化是一种具有相当返混程度的操作，从反应工程的角度看，返混降低了反应物浓度，所以会降低反应速率，但流化也加强了传质和传热。固定床中存在径向温度分布与浓度分布，一方面反应气体与催化剂颗粒接触不充分，降低了催化剂的利用



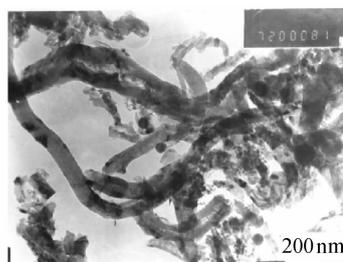
(a) sample 1, 600°C, fixed bed



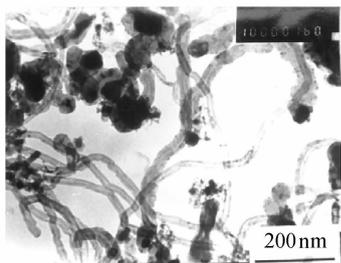
(b) sample 1, 600°C, fluidized bed



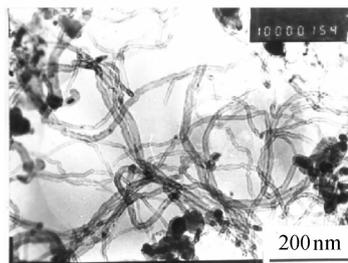
(c) sample 1, 700°C, fixed bed



(d) sample 1, 700°C, fluidized bed



(e) sample 2, 600°C, fixed bed



(f) sample 2, 600°C, fluidized bed

图 3 不同温度与操作模式下生成碳的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of carbon formed over catalysts by methane decomposition

率；另一方面，甲烷裂解反应是吸热量较大的反应，随着反应的进行，中心床层温度下降迅速，固定床层由于床层导热性较差，反应所需热量不能及时供给，导致反应速率下降。流化床中的情形则不同，相当程度的返混使反应气体与催化剂颗粒接触充分，提高了催化剂利用率，同时能及时供给甲烷裂解反应所需的热量。另外，甲烷在流化床与固定床中裂解的表现活性存在较大差异的一个重要原因可能是在两种反应器中催化剂颗粒所处的反应气氛的不同，在流化床中催化剂颗粒的流态化使其交替处于高甲烷浓度与高氢气浓度反应气氛之中，这对于维持甲烷裂解三过程的平衡是有利的。图 4 为不同操作模式下反应器中气固流动模型。

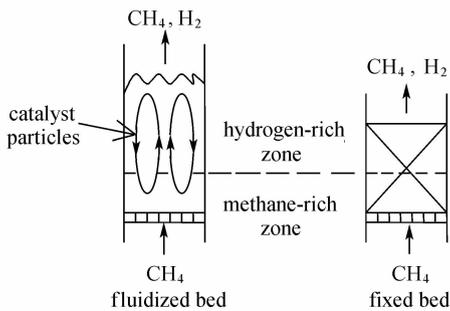


图 4 不同操作模式下反应器中气固流动模型

Fig. 4 Model scheme of methane decomposition using fluidized bed and fixed bed reactors

两种操作模式中的气体流动路线基本相同，气体从床层底部进入开始反应，随着气体向上运动，氢气浓度不断增大，当反应气体离开床层顶部时，气体中的主要成分是氢气。为方便起见将床层划分为两个区域，一个是床层底部的富甲烷区域，另一个则是床层上部的富氢气区域。固定床中的催化剂颗粒位置固定，其所处的气体气氛相对固定，当采用纯甲烷在较高温度下裂解时，碳生成速率远高于碳扩散、生长速率，其结果是部分碳因不能及时扩散而覆盖在催化剂活性位表面，使催化剂部分失活，严重时完全失活。然而流化床中的情形则不一样，催化剂颗粒在床层中不断地循环，催化剂颗粒处在富甲烷气与富氢气之间交替气氛之中，在富甲烷区（部分）失活的催化剂进入富氢气区，氢气的消碳作用使部分被碳覆盖的活性位再次暴露在反应气氛之中，催化剂的活性得以（部分）恢复。当该颗粒进入富甲烷区时，过快的甲烷裂解速率又使催化剂部分失活，如此反复。文献 [17] 曾对催化剂的失活进行了研究，说明催化剂的失活原因是烃类

裂解速度过快而造成金属颗粒的表面被生成的碳完全覆盖所致。因此，流化床中催化剂颗粒所处的流化状态有助于缓解较高温度下纯甲烷裂解反应速率较快的矛盾，使覆盖催化剂金属颗粒表面的碳数量减少，生长的碳纤维数量增多，这也是流化床中甲烷裂解制氢效率高于固定床的一个重要原因。

3 结 论

(1) 对采用流化床与固定床反应模式进行甲烷裂解制氢进行了比较研究。结果表明，流化床中甲烷裂解反应速率远远高于固定床。在固定床模式下，甲烷裂解反应强烈地受传递过程控制，因而表现反应速率较低。流化床操作模式下，外扩散阻力被有效消除，内扩散阻力得以极大地减小，因而表现反应速率极大提高。

(2) 对反应生成的碳进行的表征结果表明，流化床反应器能有效阻止催化剂金属颗粒的烧结，催化剂颗粒在流化床中的流动状态使其交替地处于富甲烷区与富氢气区，调整了碳生长过程的平衡，有利于延长催化剂的活性寿命。甲烷裂解制氢过程适合于在流化床反应器中进行。

References

- [1] Armor J N. The multiple roles for catalysis in the production of H_2 . *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **176** (2): 159-176
- [2] Appleby A J, Foulkes F R. *Fuel Cell Handbook*. New York: Nostrand Reinhold (Van), 1989
- [3] Zhang T, Amiridis M D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over silica-supported nickel catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1998, **167** (2): 161-172
- [4] Choudhary T V, Goodman D W. CO-free production of hydrogen via stepwise steam reforming of methane. *J. Catal.*, 2000, **192** (2): 316-321
- [5] Choudhary V R, Banerjee S, Rajput A M. Continuous production of H_2 at low temperature from methane decomposition over Ni-containing catalyst followed by gasification by steam of the carbon on the catalyst in two parallel reactors operated in cyclic manner. *J. Catal.*, 2001, **198** (1): 136-141
- [6] Avdeeva L B, Kochubey D I, Shaikhtudinov Sh K. Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1999, **177** (1): 43-51
- [7] Steinberg M, Cheng H C. Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1989, **14** (11): 797-820

- [8] Muradov N Z. How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1993, **18** (3): 211-215
- [9] Tibbetts G, Meisner G P, Olk Ch H. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers. *Carbon*, 2001, **39** (15): 2291-2301
- [10] Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts. *J. Catal.*, 1988, **109** (2): 241-251
- [11] Li Y, Chen J, Chang L. Catalytic growth of carbon fibers from methane on a nickel-alumina composite catalyst prepared from Feitknecht compound precursor. *Appl. Catal. A: Gen.*, 1997, **163** (1/2): 45-57
- [12] Li Y D, Chen J L, Qin Y N, Chang L. Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst. *Energy & Fuels*, 2000, **14** (6): 1188-1194
- [13] Yu H, Zhang Q F, Wei F, Qian W Z, Luo G H. Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor; agglomerate structure and formation mechanism. *Carbon*, 2003, **41** (14): 2855 - 2863
- [14] Corrias M, Caussat B, Ayrat A, Durand J, Kihn Y, Kalck Ph, Serpa Ph. Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process. *Chemical Engineering Science*, 2003, **58** (19): 4475-4482
- [15] Pérez-Cabero M, Rodríguez-Ramos I, Guerrero-Ruiz A. Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor. *J. Catal.*, 2003, **215** (2): 305-316
- [16] Venegoni D, Serp Ph, Feurer R, Kihn Y, Vahlas C, Kalck Ph. Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor. *Carbon*, 2002, **40** (10): 1799-1807
- [17] Chen Jiuling (陈久岭). Study on the growth and utilization of carbon nanofibers from the catalytic decomposition of methane [D]. Tianjin: Tianjin University, 1999
- [18] Naresh S, Devadas P, Gerald P H. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Energy & Fuels*, 2001, **15** (6): 1528-1534
- [19] Makkuni A, Panjala D, Shah N. Hydrogen and nanotube production by catalytic decomposition of ethane//ACS Boston National Meeting, Fuel Chemistry Division Technical Program. Boston, 2002
- [20] Choudhary V R, Banerjee S, Rajput A M. Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, **234** (1/2): 259-270
- [21] Qian W Z, Liu T, Wang Z W, Wei F, Li Z F, Luo G H, Li Y D. Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2004, **260** (2): 223-228