

文章编号 : 0253-2409(2007)01-0072-07

Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 三重重整反应-催化剂床层温度分布

姜洪涛^{1,2}, 李会泉¹, 张 懿¹

(1. 中国科学院 过程工程研究所绿色过程工程重点实验室 北京 100080 2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 : 在连续流动的固定床反应装置上, 考察了 Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 三重重整反应中催化剂床层的温度分布。实验在常压、750 °C ~ 950 °C、2 000 h⁻¹ ~ 20 000 h⁻¹ 下进行, 研究了外控炉温、空速和进料组成对催化剂床层温度分布的影响。结果表明, 催化剂床层中的温度梯度较甲烷部分氧化反应平缓, 在 CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 50/12.5/12.5/25(摩尔比), 20 000 h⁻¹ 下, 催化剂床层中入口处温度比炉温高约 80 °C, 出口处温度与器壁温度相当。空速越低, 催化剂床层入口处温度(*t*_{max})与炉温之差 Δ*t*_{max} 越小(20 000 h⁻¹ 时 Δ*t*_{max} = 80 °C, 2 000 h⁻¹ 时 Δ*t*_{max} = 30 °C)。当原料气中不含 O₂ 时, 催化剂床层入口处没有观测到温度骤升的现象。催化剂床层温度分布出现“低谷”现象, 温度最低点(*t*_{min})比炉温低 30 °C ~ 40 °C。根据温度分布曲线, 大体可将催化剂床层分为三个区域: 富氧区、贫氧区和无氧区。富氧区内只发生燃烧反应, 贫氧区内发生重整反应和部分氧化反应, 无氧区内只发生重整反应。

关键词 : 甲烷; 三重重整; 温度分布; Ni/Al₂O₃ 催化剂

中图分类号: TE665.3 文献标识码: A

Tri-reforming of CH₄ to syngas over Ni/Al₂O₃ —thermal distribution in catalyst bed

JIANG Hong-tao^{1,2}, LI Hui-quan¹, ZHANG Yi¹

(1. The Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract : Temperature profiles of fixed-bed with Ni/Al₂O₃ catalyst were studied during the tri-reforming of methane in the temperature range of 750 °C ~ 950 °C, 1 atm, and space velocity from 2 000 h⁻¹ to 20 000 h⁻¹. The effects of the furnace temperature (*t*_f), space velocity, and the composition of feed stock on the thermal distribution were investigated. The results indicated that temperature grads of catalyst bed in the tri-reforming were lower than that in partial oxidation of methane. The temperature near the catalyst bed inlet (*t*_{max}) was 80 °C higher than *t*_f at CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 50/12.5/12.5/25 and 2 000 h⁻¹, whereas the temperature near the catalyst bed outlet was close to *t*_f. Δ*t*_{max} (= *t*_{max} - *t*_f) decreased with the decrease of space velocity (Δ*t*_{max} = 80 °C at 20 000 h⁻¹; Δ*t*_{max} = 30 °C at 2 000 h⁻¹). No distinct temperature grads were found near the catalyst bed inlet when there was no oxygen in feed. Under specific condition, *t*_{min} (the lowest temperature in the catalyst bed), which was about 30 °C ~ 40 °C lower than *t*_f, can be observed in the bed. According to thermal distribution of the bed, the catalyst bed can be divided into three zones, oxygen adequate zone, oxygen inadequate zone, and oxygen absent zone. In oxygen adequate zone, methane combustion occurs only. In oxygen absent zone, methane reforming (carbon dioxide and steam reforming) takes places only. However, in oxygen inadequate zone, both reforming and partial oxidation of methane are present.

Key words : methane; tri-reforming; thermal distributing; Ni/Al₂O₃ catalyst

由甲烷出发制合成气有三条途径, 即:



(carbon dioxide reforming of methane, CDR)



(steam reforming of methane, SRM)



(partial oxidation of methane, POM)。

目前, 已工业化的只有 SRM 反应。一个新的由甲烷制合成气的过程-甲烷三重重整(tri-reforming of methane, TRM)制合成气于 2001 年正式提出^[1], 它是指 CDR、SRM 以及 POM 三个反应在同一个反应器内同步进行来制取适宜 H₂/CO 比合成气的过程。

收稿日期: 2006-05-26; 修回日期: 2006-09-13。

基金项目: 国家自然科学基金(20436050); “十一五”国家科技支撑计划(2006BAC02A08)。

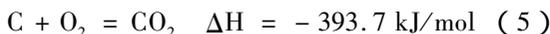
联系作者: 李会泉, 研究员, Tel 010-62655828, Fax 010-62561822, E-mail hqli@home.ipe.ac.cn。

作者简介: 姜洪涛(1976-), 男, 黑龙江大庆人, 博士研究生, 化学工艺专业, E-mail htjiang@home.ipe.ac.cn。

TRM 具有以下优点:

①产物合成气的 H₂/CO 比为 1.5~2.0 适宜制造下游产品如甲醇、二甲醚等。通过调节反应原料的体积分数可以调节生成合成气的 H₂/CO 比。

②由于 H₂O 和 O₂ 的存在而发生如下反应:



而有利于催化剂上积炭的缓解与消除。

③放热的 CH₄ 燃烧反应:



和 POM 反应所放出的热量可以供给 SRM 和 CDR 反应,使整个反应过程实现部分自供热,提高过程的能效。

基于以上优点,TRM 有望替代现有的造气工艺而成为生产廉价合成气的新工艺。自 TRM 提出以来,已有众多研究者对其进行了研究^[2-6]。目前对该反应的研究主要集中在催化剂的活性和稳定性,TRM 反应中催化剂床层温度分布研究的文献报道较少。由于 TRM 过程既存在放热的 POM 反应和燃烧反应,又存在吸热的 CDR 反应和 SRM 反应,因此,TRM 过程会存在热量的传递问题。这使得反应温度不易控制精确,从而难以实现在同一工艺条件下评价不同催化剂的活性,也给反应机理的探究带来了一定的困难。再者,如果对 TRM 过程进行扩试和工业试验,也必须弄清催化剂床层中不同位置的温度,因此,有必要考察催化剂床层中的温度分布,以精确地控制催化剂的活性。在 CDR、SRM 和 POM 这三个反应中,催化剂床层沿轴向均存在温度梯度。POM 反应中,催化剂床层中温度梯度较大,部分床层的实际温度比炉温高 300 °C 以上^[7]。而在自热式的 CH₄ 重整反应(即 CDR 与 POM 耦合或 SRM 与 POM 耦合的反应)中,由于吸热的重整反应吸收了放热的氧化反应所放出的热量,因此,催化剂床层的温度梯度应该比 POM 反应中催化剂床层的温度梯度小。Groote 等^[8]的模拟结果和 Sile 等^[9]的实验结果都证实了以上推测。

在前期工作中^[10,11],作者采用 H₂O₂ 沉淀铝酸钠溶液法制备了大孔容、高比表面积 γ-Al₂O₃。本研究采用 γ-Al₂O₃ 为载体,制备了 Ni/Al₂O₃ 催化剂。Ni 基催化剂由于亲氧能力强而被氧化,从而失去重整反应活性^[12,13],但 Ni 基催化剂成本低于贵金属催化剂,且可以通过添加助剂来提高其稳定性,因而被认为是重整反应较好的催化剂活性组分。本文通过测量催化剂床层不同位置处的温度,考察了

Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 三重重整过程中催化剂床层的温度分布,并根据催化剂床层温度分布曲线模拟出了催化剂床层中反应区域模型。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 载体 γ-Al₂O₃ 按文献^[10,11]制备。采用等体积浸渍法制备 Ni/Al₂O₃ 催化剂。将制备好的载体在硝酸镍溶液中浸渍 24 h,110 °C 干燥 12 h,600 °C 焙烧 4 h 即得氧化态的催化剂。

1.2 催化剂的活性评价及床层温度测量 催化剂的活性和稳定性考察在固定床流动反应装置上进行。采用不锈钢反应器(内径 10 mm),催化剂床层上下填以高度为 160 mm 的石英砂层,催化剂和石英砂之间以石英棉隔离,催化剂装量为 1 g,粒度 20 目~40 目,床层高度为 30 mm。催化剂装填于反应炉的恒温区内,常压程序升温还原,还原气为含 H₂ 25% 的 H₂-Ar 混合气,最高还原温度为 850 °C。还原后用 Ar 吹扫 10 min,然后引入一定配比的原料气在指定条件下进行反应。原料经水平流泵计量后直接进入反应器,在反应器的石英砂段充分气化。反应尾气经冷凝除水后,用 GC-14B 气相色谱仪在线分析,Ar 作载气,色谱柱为 TDX-01 碳分子筛,柱长 2.5 m,柱温 85 °C,热导检测。

催化剂床层温度分布采用 K 型镍铬-镍硅热电偶沿轴向逐点测量。热电偶套管穿过催化剂床层,通过移动热电偶来测量不同催化剂床层高度处的温度,每测量一点温度时,停留 10 s,待温度读数稳定后再测取下一点温度。测量催化剂床层温度时,由另一根热电偶作为控温热电偶控制炉温不变,温控仪精度为 0.2 级,床层入口处为高度零点,具体见图 1。

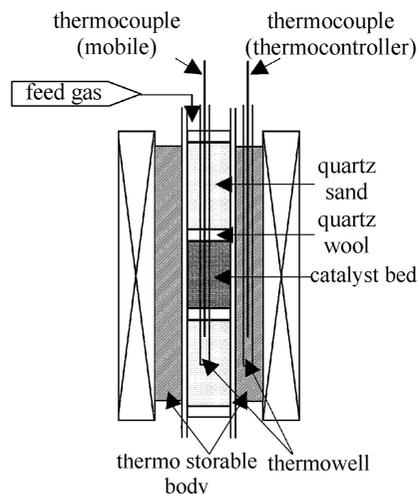


图 1 催化剂床层温度测量示意图

Figure 1 Schematic diagram for the measurement of catalyst bed temperature

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物理性质 制得的催化剂的物理性质见表1。

表1 催化剂的物理性质

Table 1 Physical properties of catalyst

Sample	Ni loading	$A_{\text{BET}}/$	$v_p/$	d
	w/%	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	/nm
Ni/Al ₂ O ₃	7.92	367.5	2.09	23.5

催化剂的 XRD 谱图见图2。

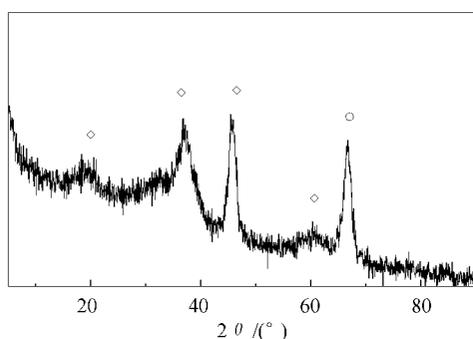


图2 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of catalyst

\diamond NiAl₂O₄ ; \circ γ -Al₂O₃

由图2可以看出, XRD 谱图上出现 Al₂O₃ 的衍射峰和 NiAl₂O₄ 尖晶石的衍射峰, 却没有观察到 NiO 的衍射峰。这可能是 NiO 质量分数过低或者 NiO 在载体上高度分散或根本不存在 NiO 相。

为了考察催化剂的还原性, 做了 H₂-TPR 表征, 见图3。

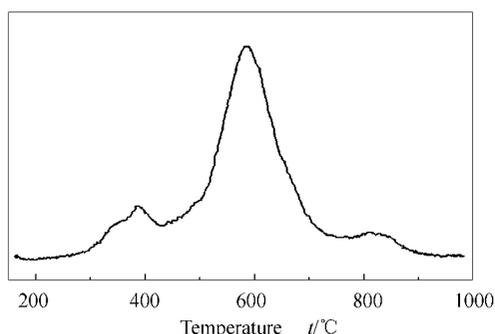


图3 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 3 H₂-TPR profiles of catalyst

由图3可以看出, 在 250 °C ~ 850 °C 出现三个还原峰。这三个还原峰可分别归属于高度分散自由 NiO 的还原^[14], 与载体有强相互作用 NiO 的还原^[15], 与载体形成体相类 NiAl₂O₄ 尖晶石的还原^[16]。通过对峰面积的定量计算可知, 自由氧化镍

所占比例为 11.25%。图2中未出现自由 NiO 的衍射峰, 可能是 NiO 高度分散于载体上, 粒径太小或以非晶态存在而未被 XRD 检出。

2.2 外部供热条件下催化剂的稳定性测试 由于催化剂会因活性组分被氧化和表面积炭而失活, 因此, 温度考察应该在催化剂的活性稳定期内进行。在常压、950 °C、 $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 、CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 50/12.5/12.5/25(摩尔比)下, 考察催化剂的活性随时间的变化, 结果见图4。

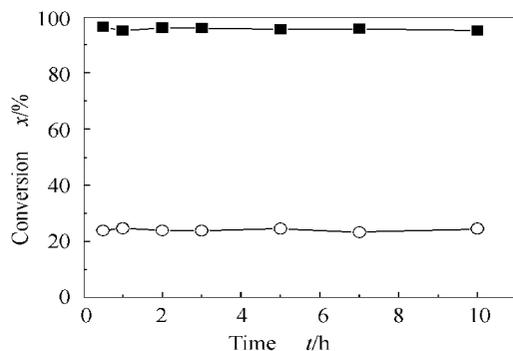


图4 CH₄ 和 CO₂ 转化率随时间的变化曲线

Figure 4 Time-on-stream profiles for CO₂ and CH₄

conversions in the tri-reforming

■ CH₄ ; \circ CO₂

由图4可以看出, 连续运行 10 h 左右, 催化剂活性没有下降, 说明催化剂床层温度分布的考察是在催化剂的活性稳定期内进行的。因此, 催化剂床层温度分布不会因催化剂的活性下降而受到影响。

2.3 外供热炉温对催化剂床层温度分布的影响

图5和图6为常压、 $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 、CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 50/12.5/12.5/25(摩尔比)下, 不同的外供热炉温下的转化率及催化剂床层温度分布曲线。

由图6可以看出, 当炉温由 750 °C 升高至 950 °C 时, 催化剂床层中存在着类似的温度分布曲线。催化剂床层中入口处的温度比炉温高 80 °C 左右, 而出口处的温度与器壁温度大致相当。催化剂床层中存在温度最低点 t_{min} , t_{min} 比炉温低 30 °C ~ 40 °C, 且随着炉温的升高, t_{min} 出现的位置向催化剂床层入口方向移动。

催化剂床层的温度梯度是由于 CH₄ 的燃烧-重整耦合反应引起的。在 $Z = 0 \text{ mm}$ 附近, 催化剂活性组分 Ni 充分暴露于 O₂ 中, Ni 被氧化成 NiO, 而 NiO 不具备重整活性, 却具备很高的燃烧活性^[17]。因此, 速率极快的燃烧反应(强放热)占主导地位, 重整(强吸热)反应不发生, 故而在 $Z = 0 \text{ mm}$ 附近

很薄的床层中,催化剂床层温度急剧升高至 t_{max} 。在 $Z = 0 \text{ mm}$ 以下, O_2 的体积分数较低,只发生重整反应和部分氧化反应。上游原料气带来的热量,由强放热的 CH_4 燃烧放出的热量和 POM 反应放出的热量提供给 CDR 反应和 SRM 反应。随着 Z 的增加, O_2 的体积分数逐渐降低,从而使 POM 反应放热速率逐渐降低,放热量逐渐减少,而重整反应逐渐上升为主导反应,吸热速率增加,所以催化剂床层温度出现下降的现象。温度下降至 t_{min} 表示氧气消耗殆尽,而重整反应的速率又达到了最大值,因此,吸热速率与放热速率之差达到了最大值,从而使温度达到了最低点。随着重整反应的进行,混合气中的 H_2 、 CO 的体积分数逐渐上升,而 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 的体积分数逐渐下降,这使得重整反应的速率有所降低,反应的吸热速率也随之降低,炉体热量沿催化剂床层径向逐渐传递,直至出口处床层温度接近炉温。

随着炉温的升高,催化剂床层中的 t_{min} 点前移。在 t_{min} 点之前,燃烧反应速率逐渐减慢,而重整反应逐渐上升到主导地位。由图 6 可以看出,温度升高,重整反应得到了促进,而燃烧反应速率本身就较快,受温度影响不大。这样,放热速率与吸热速率之差达到极值点的位置随之前移。

由温度分布曲线可以看出, CH_4 三重重整反应主要发生在催化剂床层的中上部。 $Z = 0 \text{ mm}$ 附近主要发生 CH_4 的燃烧反应, $Z = 0 \text{ mm}$ 至 t_{min} 点出现之前的床层主要发生吸热的 CDR 反应和 SRM 反应以及微放热的 POM 反应。因此,可以把 t_{min} 点出现之前的床层段称为自供热段。由图 6 可以看出,外供热炉的炉温越低,催化剂床层中自供热反应段所占的比例越高,但在过低的温度下,平衡转化率较低,催化剂的活性也较低。所以,炉温应适宜控制。

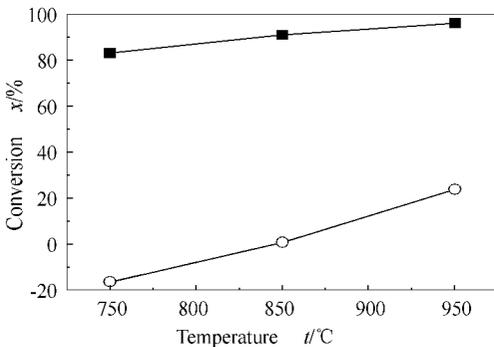


图 5 不同炉温下 CH_4 和 CO_2 的转化率

Figure 5 CH_4 and CO_2 conversions in tri-reforming at different furnace temperature

■ CH_4 ; ○ CO_2

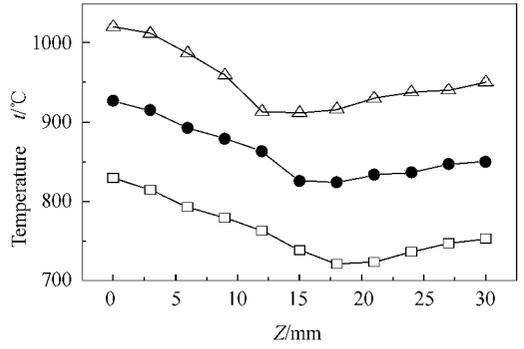


图 6 不同炉温下催化剂床层的温度分布曲线

Figure 6 Thermal distribution of catalyst bed at different furnace temperatures

□ 750 °C ; ● 850 °C ; △ 950 °C

2.4 空速对催化剂床层温度分布的影响 常压、850 °C、 $CH_4/CO_2/H_2O/O_2 = 50/12.5/12.5/2$ (摩尔比)下,不同空速下的转化率及催化剂床层温度分布曲线见图 7 和图 8。

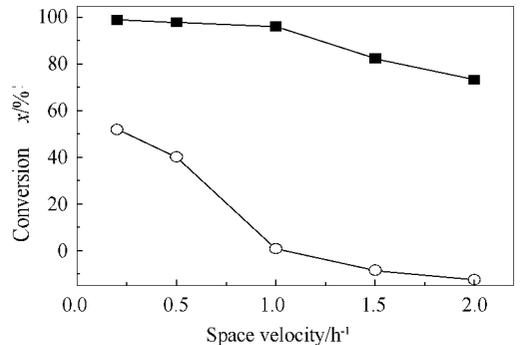


图 7 不同空速下 CH_4 和 CO_2 的转化率

Figure 7 CH_4 and CO_2 conversions in tri-reforming at different space velocity

■ CH_4 ; ○ CO_2

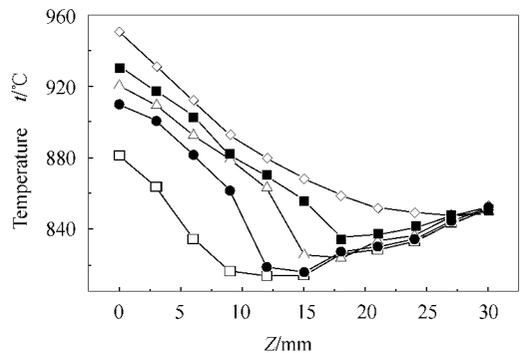


图 8 不同空速下催化剂床层的温度分布曲线

Figure 8 Thermal distribution of catalyst bed at different space velocity

□ $0.2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; ● $0.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; △ $1.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; ■ $1.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; ◇ $2.0 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$

从图7可以看出,随着空速增加,CH₄和CO₂的转化率均呈下降的趋势,其中CO₂下降的速率大于CH₄转化率下降的速率。由此可以推测,大部分CH₄是通过燃烧反应和POM反应转化掉的。空速增加对反应速率较快的燃烧反应和POM反应不会有明显的影响,但对慢速的重整反应不利,使重整反应进行得不完全,故吸热量减少。另一方面,催化剂床层中的一部分热量要被流动的气体混合物从上游带到下游,空速的增加显然会加大热量被带走的速率。实测的床层温度分布曲线是这两种效应耦合的结果。随着空速的增加,催化剂床层中的 t_{\min} 点出现位置向催化剂床层出口平移。

由图8可知,空速越低,在 $Z = 0$ mm附近的催化剂床层的温度与炉温之差 Δt_{\max} ($\Delta t_{\max} = t_{\max} - t_f$)越小;当空速为 2000 h^{-1} 时,在 $Z = 0$ mm附近, Δt_{\max} 只有 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 。这两种可能,一种是 $Z = 0$ mm附近的催化剂床层中除了发生燃烧反应外,还发生了吸热的重整反应,使得燃烧反应区域和重整反应区域发生了重叠;另一种可能是催化剂床层中的燃烧反应区域变得极薄,热电偶没有真实的反映到如此薄的床层温度。

2.5 原料组成对催化剂床层温度分布的影响 图9和图10为常压、 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 下,不同的原料组成下的转化率及催化剂床层温度分布曲线。

由图9可以看出,进料组成为b情况和e情况下的CO₂的转化有很大差别。当原料中CH₄/O₂固定时,增加CO₂和H₂O在原料中的比例,使得重整反应速率加快,从而引起温度梯度减小。

由图10可以看出,当原料只有CH₄和O₂时,催化剂床层中的温度梯度较大,最高温度在催化剂床层入口处,比炉温高出约 $250 \text{ }^\circ\text{C}$;即使在催化剂床层出口处,床层温度也比炉温高出 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。此时,在 $Z = 0$ mm附近只发生CH₄的燃烧反应,燃烧反应放出的大量热量使得催化剂床层温度急剧升高。随着O₂体积分数的降低,燃烧反应逐渐减弱,而POM反应占主导地位,其所放出的热量明显小于燃烧反应的放热量。因此,催化剂床层出口处温度只比炉温高出 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右。当原料中没有O₂时,只发生吸热的重整反应,重整反应速率相对较慢,但由于吸热量较大,因此,也出现温度梯度现象。此时,在 $Z = 0$ mm附近,催化剂床层的温度与外控温度相差不多,没有出现O₂存在时床层温度高于外控温度的情况。

由图10可以看出,当原料中O₂的体积分数增

加时,催化剂床层中 $Z = 0$ mm附近的 t_{\max} 升高,这是原料中CH₄燃烧反应的结果。

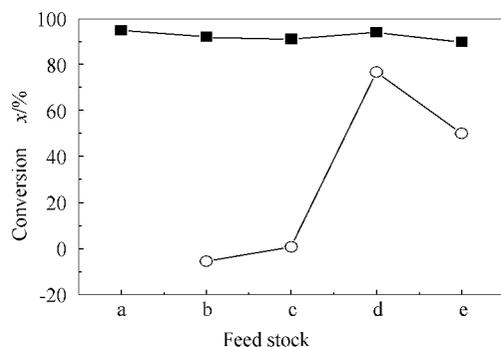


图9 不同原料组成下CH₄和CO₂的转化率

Figure 9 CH₄ and CO₂ conversions in tri-reforming at different composition of feed stock
 a :CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 40/0/0/60 ;
 b :40/20/20/20 c :50/12.5/12.5/25 d :50/25/25/0 ;
 e :50/17.5/17.5/15 f :CH₄/O₂/Ar = 15/30/55 ;
 f over quartz sand without catalysts

■ CH₄ ; ○ CO₂

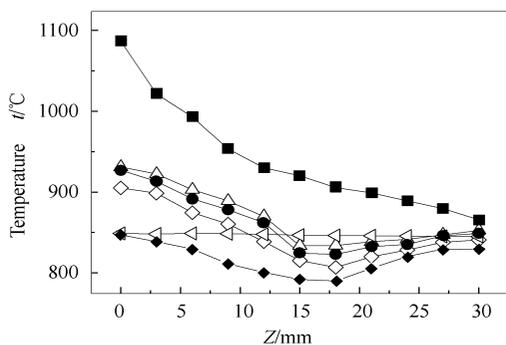


图10 不同原料组成下催化剂床层的温度分布曲线

Figure 10 Thermal distribution of catalyst bed at different composition of feed stock
 legends see Figure 9

■ a ; ● b ; △ c ; ◆ d ; ◇ e ; ◁ f

图10中曲线f为以石英砂替代催化剂,以一定比例的Ar作为稀释气体时,床层中的温度分布曲线。由图10可以看出, $Z = 0$ mm ~ 30 mm没有观测到温度的升降。这说明CH₄进入催化剂床层前的石英砂段没有发生CH₄的燃烧反应,CH₄的燃烧反应需在催化剂上进行。当原料气组成为CH₄/CO₂/Ar = 30/30/40时,床层的温度分布曲线与曲线f几乎重合,这说明CH₄的重整反应也必须在催化剂存在下才能进行。

2.6 催化剂床层中反应区域模拟 图11为Ni/Al₂O₃催化剂上CH₄三重重整反应中,催化剂床层的

反应区域模拟图。

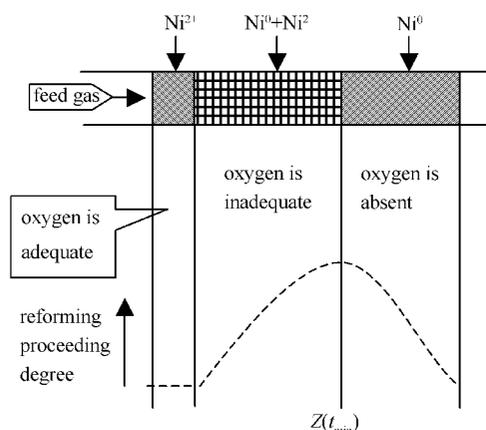


图 11 催化剂床层中反应区域模拟图

Figure 11 Model scheme of tri-reforming over Ni/Al₂O₃

催化剂床层大体可分为三个区域:富氧区、贫氧区和无氧区。富氧区的床层厚度很薄,在这个区域内,催化剂中的 Ni 被氧化成 NiO,不再具有重整反应活性,但却具有很高的燃烧活性,因此,富氧区发生的反应为 CH₄ 燃烧反应。贫氧区的床层厚度较厚,在贫氧区内催化剂中的 Ni 即使被很低氧浓度的氧所氧化,也会逐渐被生成的合成气(H₂+CO)还原,被还原的 Ni 具有重整反应活性和部分氧化反应活性,因此,这个区域发生自供热式的重整反应,自供热的热量来源于 POM 反应放出的热量和上游气

参考文献:

- [1] SONG C S. Tri-reforming: A new process for reducing CO₂ emission[J]. Chemical Innovation, 2001, 31(1): 21-26.
- [2] SONG C S, PAN W. Tri-reforming of methane: A novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios[J]. Catal Today, 2004, 98(4): 463-484.
- [3] LEE S H, CHO W, JU W S, CHO B H, LEE Y C, BAEK Y S. Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether[J]. Catal Today, 2003, 87(1-4): 133-137.
- [4] TOMISHIGE K. Syngas production from methane reforming with CO₂/H₂O and O₂ over NiO-MgO solid solution catalyst in fluidized bed reactors[J]. Catal Today, 2004, 89(4): 405-418.
- [5] 徐东彦,李文钊,陈燕馨,徐恒泳. 煤层甲烷部分氧化与 CO₂-H₂O 重整联合制合成气的研究[J]. 煤炭学报, 2004, 29(4): 468-471. (XU Dong-yan, LI Wen-zhao, CHEN Yan-xin, XU Heng-yong. Study on the combined catalytic partial oxidation and CO₂-H₂O reforming of coal-bed methane to syngas[J]. Journal of China Coal society, 2004, 29(4): 468-471.)
- [6] 徐东彦,李文钊,葛庆杰,徐恒泳. 抽放煤层气(CH₄-CO₂-Air)制合成气的研究-固溶体的形成对 NiO/MgO 催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(5): 579-583. (XU Dong-yan, LI Wen-zhao, Ge Qing-jie, Xu Heng-yong. Study on the conversion of drained coal-bed methane to syngas. The effect of solid solution formation on the performance of NiO/MgO catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(5): 579-583.)
- [7] HEITNES K, LINGBERG S, ROKSTAD O A, HOLMEN A. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Catal Today, 1995, 24(3): 211-216.
- [8] GROOTE A M D, FROMENT G F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Appl Catal A, 1996, 138(2): 245-264.
- [9] SILE F, FORNASARI G, TRIFIRO F, VACCARI A. Partial oxidation of methane: Effect of reaction parameters and catalyst composition on the thermal profile and heat distribution[J]. Catal Today, 2001, 64(1-2): 21-30.
- [10] 蔡卫权,李会泉,张懿. H₂O₂ 沉淀铝酸钠溶液法制备大孔容纳米 γ-Al₂O₃ 纤维粒子[J]. 化工学报, 2004, 55(12): 1976-1981. (CAI Wei-quan, LI Hui-quan, ZHANG Yi. Preparation of nanofibrous γ-Al₂O₃ particles with large pore volume from H₂O₂ and sodium aluminate solution[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2004, 55(12): 1976-1981.)
- [11] CAI Wei-quan, LI Hui-quan, ZHANG Yi. Azeotropic distillation-assisted preparation of macro-mesostructured γ-Al₂O₃ nanofibres of crum-

体携带的 CH₄ 完全燃烧反应放出的热量。在贫氧区内,由于氧的体积分数很小,且催化剂中能催化燃烧反应的 NiO 所占的比例也很小,所以,在贫氧区内基本不发生燃烧反应。在无氧区内,催化剂中的 Ni 以金属 Ni 状态存在,具有很高的重整反应活性,只发生重整反应,其所需热量来源于外供热源。

催化剂床层中三区域分界线随外部供热炉的炉温、空速、原料组成的变化而发生偏移。当空速足够低时,富氧区薄得几乎可以忽略或者根本就不存在,这样,富氧区与贫氧区合二为一,都成为自供热段。如果在此基础上,在贫氧区与无氧区之间再加一股进料,那么无氧区中的大部分区域又会重新变成贫氧区,从而使催化剂床层中自供热段得以延长。

3 结 语

Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 三重重整反应中,催化剂床层存在着温度梯度分布,但其温度梯度明显小于甲烷部分氧化,入口处的温度 t_{max} 最高。催化剂床层温度分布出现“低谷”现象,温度升高、空速减小均促使 t_{min} 出现位置向催化剂床层入口端移动。根据催化剂床层温度分布,可以将催化剂床层分为三个区域:富氧区、贫氧区和无氧区。富氧区内只发生 CH₄ 燃烧反应,贫氧区内发生自供热式的重整反应,自供热的热量来源于 POM 反应所放出的热量和上游气体所携带的 CH₄ 完全燃烧反应所放出的热量。

- pled sheet-like morphology[J]. Materials Chemistry and Physics ,2006 ,**96**(1) :136-139.
- [12] REED T B. Free energy formation of binary compounds[M]. Massachusetts(US) :MIT Press ,1971.
- [13] YAMAZAKI O ,TOMISHIGE K ,FUJIMOTO K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio[J]. Appl Catal A ,1996 ,**136**(1) :49-52.
- [14] 张玉红,熊国兴,盛世善,付贤智. NiO/ γ -Al₂O₃ 中NiO与 γ -Al₂O₃间的相互作用[J]. 物理化学学报,1999,**15**(8):735-741.
(ZHANG Yu-hong ,XIONG Guo-xing ,SHENG Shi-shan ,FU Xian-zhi. Interaction of NiO with γ -Al₂O₃ supporter in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. Acta Phys-Chim Sin ,1999 ,**15**(8) :735-741.)
- [15] WANG J ,DONG L ,HU Y ,ZHENG G ,HU Z ,CHEN Y. Dispersion of NiO supported on γ -Al₂O₃ and TiO₂/ γ -Al₂O₃ supports[J]. Journal of Solid State Chemistry ,2001 ,**157**(2) :274-282.
- [16] 陈吉祥,王日杰,李玉敏,张继炎. 镍基气凝胶催化 CH₄-CO₂重整制取合成气反应的研究: I 制取方法对 NiO-CeO₂-Al₂O₃ 催化剂物化性质的影响[J]. 燃料化学学报,2001 ,**29**(6) :514-518.
(CHEN Ji-xiang ,WANG Ri-jie ,LI Yu-min ,ZHANG Ji-yan. Study of nickel-based aemgel catalyzing CO₂ reforming of CH₄ to synthesis gas : I Structureal properties of NiO-CeO₂-Al₂O₃ system prepared by diffrent method[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology ,2001 ,**29**(6) :514-518.)
- [17] LI B ,MARUYAMA K ,NURUNNABI M ,KUNIMORI K ,TOMISHIGE K. Effect of Ni loading on catalyst bed temperature in oxidative steam reforming of methane over α -Al₂O₃-supported Ni catalyst[J]. Ind Eng Chem Res ,2005 ,**44**(3) :485-494.



英国 Hiden Analytical Ltd.

小型在线气体分析质谱仪



- 反应过程监测
- 在线气体分析
- 污染物研究
- CVD/MOCVD
- 环境气体分析
- 催化剂研究/反应动力学
- 方便与热分析、GC 等仪器连接
- 定量数据输出 ppm , ppb , %
- 反应速度快 120 ms ~ 500 ms

IGA 智能重量法吸附仪



- 重量法直接测量样品的吸附量
- 多种气体和蒸气吸附
- 动态、静态多组分吸附
- 物理吸附、化学吸附
- 利用探头尺寸表征孔径
- 金属分散性测定
- 吸附平衡及动力学
- 比表面积、孔径分布
- 储氢研究

催化剂表征系统
(催化微反应器-质谱仪)



- TPD , TPO , TPR , TPRx
- 金属表面区域
- 动力学和热力学的测量
- 活性表面区域
- 反应动力学
- 催化剂筛选
- 表面反应机理研究
- 吸附/共吸附热
- 在线连续的产物分析

其他仪器:各种四极杆质谱仪、等离子体表征分析仪、多路采样阀

E-mail : info@hiden.cn Tel :010-51661720 68728590 http://www.hiden.cn

地址:北京市海淀区厂洼路5号 东点写字楼B座 8415-8416室,英国海德公司北京办事处 邮编:100089