

Co/Al₂O₃催化剂上 CH₄的 CO₂重整反应研究*

费金华^{* *} 陆海华 吴念慈 郑小明

(杭州大学催化研究所, 杭州 310028)

摘要 通过研究不同 Co 负载量的 Co/Al₂O₃ 催化剂对 CH₄ 的 CO₂ 重整合成气活性的影响, 发现 Co 负载量为 13% (Wt) 的 Co/Al₂O₃ 活性最好; 同时, 考察了反应温度、空速、还原温度等对催化剂活性和产物中 CO/H₂ 比例的影响。结果表明反应温度升高, CH₄ 的 CO₂ 的转化率均增加, 但随空速的增加而降低; 还原温度在 400 °C 时催化剂显示出的活性最好; 产物中 CO/H₂ 比例, 随反应条件不同而略有增减。

关键词 CH₄, CO₂, 合成气, 催化重整, Co/Al₂O₃.

目前, 除甲烷氧化偶联制乙烯^[1], 甲烷部分氧化制甲醇^[2] 和甲醛^[3] 以及甲烷芳构化制芳烃^[4] 等的甲烷直接转化过程引起重视外, 研究和开发由甲烷制取合成气的新过程也日益成为催化研究的热点之一。其中利用 CO₂ 对 CH₄ 甲烷进行催化重整合成气, 不但可以将造成温室效应, 破坏人类生存环境的 CO₂ 气体转化为宝贵的化工原料, 而且可制得特别适合 F-T 合成的合成气, 这不但具有经济意义, 还具有社会环境意义。

1 实验方法

(1) CH₄ 和 CO₂ 混合原料气的配制 高纯 CH₄ (无锡科学气体产品公司生产, 纯度为 99.99%) 与高纯 CO₂ 气体 (CO₂ 钢瓶气, 经活性碳、硅胶处理, 再用液氮进行低温纯化) 以一定的比例配入耐压的钢瓶中, 放置并混匀, 经气相色谱仪检测, 为 CH₄/CO₂ = 0.93 的混合气体。

(2) 催化剂制备 以 20-40 目的活性 Al₂O₃ (温州氧化铝厂出品) 为载体, 按配制不同 Co 担载量的 Co/Al₂O₃ 所需的 Co(NO₃)₂·6H₂O, 配成一定量不同浓度的 Co(NO₃)₂ 溶液, 一次性强迫浸渍, 烘干, 并在 400 °C 的马福炉中灼烧 2h, 得到不同担载 Co 量的 Co/Al₂O₃ 催化剂。

(3) 反应评价 催化反应在自制的固定床流动反应装置上进行, 催化剂装量为 1.0ml

(0.70g 重)。反应前催化剂在一定的温度下还原 2h, 然后引入 CH₄/CO₂ 混合气 (经脱氧剂), 在实验所需的温度和空速下进行反应, 产物用气相色谱分析。

2 实验结果与讨论

2.1 Co 负载量对催化活性和寿命的影响

催化剂在 H₂ 气氛中, 经 600 °C 还原后, 通 CH₄/CO₂ 为 0.93 的混合气于 700 °C 反应, 其催化活性与 Co 负载量的关系如图 1 所示。从图 1 可知, 当 Co 负载量小于 9% (Wt) 时, CH₄ 和 CO₂ 的转化率均较低, 且二者较为接近; 当 Co 含量大于 9% (Wt) 时, CH₄ 和 CO₂ 的转化率明显提高; 当 Co 负载量为 13% (Wt) 时, 则达最高。因此, Co 负载量达到一定程度, 才使催化剂具有较好的催化活性。从图 1 中还可以看到, 反应中 CO₂ 的转化率高于 CH₄ 的转化率, 并且 Co 含量高时, 这种差别更加明显, 这是由于 CO₂ 与 H₂ 发生水煤气逆变换的缘故。

由此可见, Co/Al₂O₃ 催化剂的活性与催化剂担载 Co 的量多寡有关, 只有当 Co 的含量达到一定程度时, 才使催化剂有明显的催化活性。也只有当一定量的 Co 负载于 Al₂O₃ 上, 才能保证催化剂具有稳定的活性和较长的寿命 (如图 2

* 浙江省自然科学基金和省教委基金资助课题

* * 通讯联系人

收稿日期: 1996-11-26

所示). 从图2中可见 Co 负载量为13%(Wt)的 Co/ Al₂O₃(记为13%(Wt) Co/ Al₂O₃) 上, 反应约 1h, 催化剂的活性基本保持不变; 而8%(Wt) Co/ Al₂O₃上, 催化活性随反应时间的增加而显著降低. 因此, 催化剂的活性和寿命与 Co 负载量的大小有关.

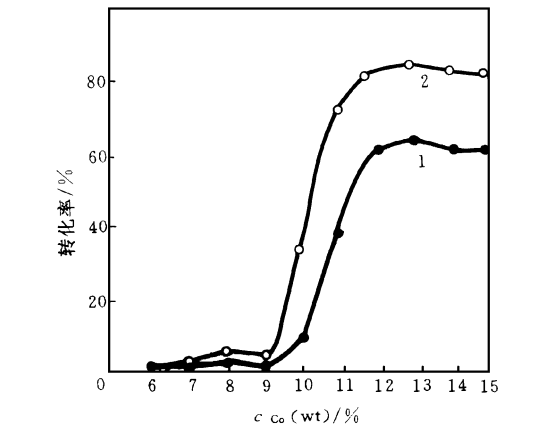


图1 Co 负载量对催化剂活性的影响
1. CH₄ 2. CO₂

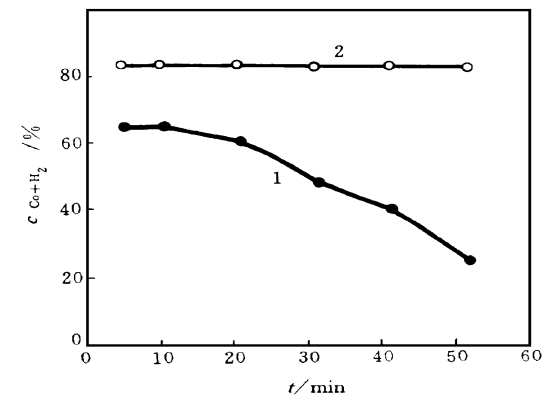


图2 合成气产率与反应时间的关系
1. 8%(Wt) Co/ Al₂O₃ 2. 13%(Wt) Co/ Al₂O₃

2.2 反应条件对催化剂活性的影响

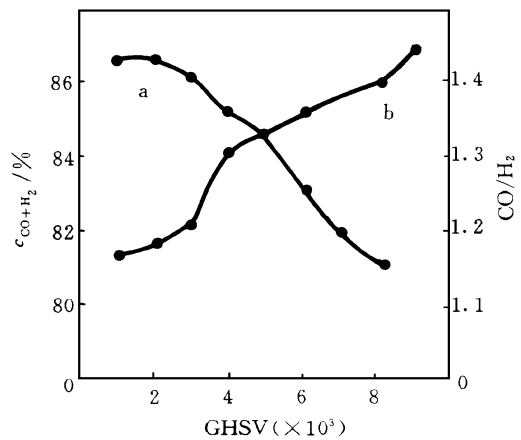
(1) 反应温度 由表1可见, 反应温度从 400 - 750 , 产物中 CO+ H₂% 含量呈明显的上升趋势, 即提高反应温度有利于 CH₄的 CO₂重整, 因为该反应为高吸热反应^[5]. 不过, 在高温时反应, 产物合成气中 CO/ H₂的比则下降.

表1 反应温度对13%(Wt) Co/ Al₂O₃催化活性的影响^{a)}

<i>t</i> /	<i>c</i> _{CO+H₂} / %	CO/H ₂
400	4.24	1.00
500	25.38	1.06
600	61.85	1.11
650	73.50	1.11
700	84.20	1.00
750	89.93	0.91

1) 还原温度为600 , 空速 GHSV = 5000h⁻¹

(2) 空速 在700 的反应温度下, 在13%(Wt) Co/ Al₂O₃催化剂上, 空速对 CH₄的 CO₂重整反应的影响结果如图3所示. 在1000 - 9000h⁻¹的空速范围内, 随空速的增大, 产物中 CO+ H₂% 的量呈下降的趋势, 但 CO/ H₂的比却是增加的. 该结果一则是因为空速增大降低了反应的接触时间, 使 CH₄和 CO₂的转化率降低, 另则是由于 CH₄和 CO₂有不同的反应速率, 且 CO₂在 Co/ Al₂O₃ 催化剂上较易转化为 CO^[6], 以至于空速增大, 产物中 CO/ H₂比增加.



3 空速对13Wt% Co/ Al₂O₃催化剂甲烷重整活性的影响
a- c_{CO+H₂} /% b- CO/ H₂

(3) 还原温度的影响 在空速为5000h⁻¹、反应温度为700 的条件下, 考察13%(Wt) Co/ Al₂O₃催化剂在不同的还原温度时的活性情况, 结果列于表2. 从表2中看出, 催化剂在400 还原时, 其对反应的活性最高, 合成气的产率达 86.7%; 低于400 (如在350) 还原, 合成气的产率降低, 但 CO/ H₂比却增加; 高于

(下转第49页)

阵. Array (S) 为6元等(3m) 间隔水平线列阵. Array (E) 为4×4×4阵元三维等(3m) 间隔十字体积阵. 观察区域为声屏障后侧25m 处下方729m³的一个立方体区域. 采样频率为10kHz. TDNN 单路节数为127. 隐层神经元数为12个. 图3给出了观察区域典型的降噪结果. 在观察区得到平均降噪量17dB(A) 左右. 而采用单个输入单个次声源(单通道控制), 其他部分不变, 同样条件下降噪量最大只能达到6dB(A) 左右.

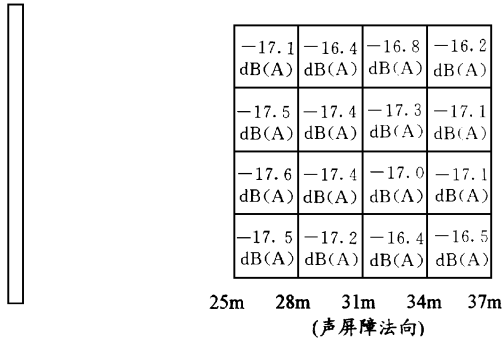


图3 观察区域典型的降噪结果
[体积加权平均降噪量的空间分布(729m³)]

3 结语

作为常规声屏障的补充和发展, 分布式多通道协同控制神经网络声屏障在原理上是可行

的. 特别适宜于声屏障高度、结构及景观约束下的环境噪声的治理. 由于其自身具备很强的时空信息综合和系统建模能力, 对环境条件的适应性大大提高, 即使在常规自适应消声器难以发挥效力的复杂空间也能达到很高的降噪量. 其协调稳定的工作性能使得本方法极具应用潜力. 其在复杂声场中的机理将是后续研究的课题之一.

致谢 本项目的启动得到中国博士后科学基金(第17批) 的资助. 现得到日本学术振兴会的资助, 笔者将在东京大学展开本项目的后续研究. 谨表谢意.

参 考 文 献

1 马大猷. 振动与噪声控制, 1994, 94(2): 2
2 Ise S et al. J. Acoustic Society of Japan(E). 1991, 12(12): 299
3 Omoto A, Fujiwara K. J. Acoustic Society of American, 1995, 94(4): 2173
4 Tan C X, Proc. of The 1st Asia-Pacific Conf. on Instrumentation, Measurement & Automatic Control. Beijing: International Academic Publishers, 1991: 257
5 Tan C X, Ma Y L. Internoise, 1991, 91(1): 633
6 Tan C X, Ma Y L. Proc. of Intl. Joint Conf. on Neural Networks, 1992. Beijing: China Electronic Industrial Publisher House, 1992: 529

(上接第46页)

400 还原, 合成气 CO+ H₂ 的含量和 CO/H₂ 比都降低.

表2 还原温度对13% (Wt) Co/Al₂O₃ 催化剂活性的影响¹⁾

t/	c _{CO+H₂} / %	CO/H ₂
350	75.50	1.39
400	86.70	1.31
500	78.76	1.23
550	79.98	1.21
600	84.20	1.00

1) 反应温度为700 , 空速 GHSV= 5000h⁻¹

3 小结

Co/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 的 CO₂ 重整活性和活性, 与 Co 的负载量有关. 当 Co 的负载量达到13% (Wt) 时, 其活性最好. 提高反应温度, 能

增加 CH₄ 和 CO₂ 的转化率, 也增加了合成气的产率; 提高反应的空速和催化剂的还原温度, 均能提高合成气中 CO/H₂ 的比, 并且当催化剂在400 还原时其活性最好.

参 考 文 献

1 Fox J M. Catal. Rev., 1993, 35(2): 194
2 朱启明. 天然气化学, 1991, 16(1): 3
3 Krylov O V. Catal. Today, 1993, 18(3): 269
4 张一平, 丁云杰, 郑小明, 费金华. 催化学报, 1996, 17(3): 232
5 Richardson J T and Paripatyadar S A. Appl. Catal., 1990, 61: 293
6 路勇, 邓存, 丁加雪等. 第七届全国催化学术会议论文摘要集. 大连: 中科院大连化学物理所, 1994: 590

Viaduct. Chen Ziming (Department of physics, Ocean University of Qingdao), Liu Weiming et al. (Environmental Monitoring Centre, Qingdao): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18** (3), 1997, pp. 41_ 44

The popular response to the traffic noise of elevated highway or viaduct in the Qingdao City was investigated using simultaneous doing method of questionnaires and noise measurements. The variations of subjective annoyance value and sleep interference rate with the effective noise level was analysed. The difference in the subjective annoyance values and sleep interference rates of population of different groups was pointed out and the difference in their subjective response before and after the construction of an elevated highway or viaduct.

Key words: traffic noise, elevated highway or viaduct, subjective response, subjective annoyance value, sleep interference.

Reformed Methane by Carbon Dioxide over Co/Al₂O₃ Catalyst. Fei Jinhua, Lu Haihua et al. (Institute of Catalysis, Hangzhou University, Hangzhou 310028) : *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 45_ 46

In this paper, the effect of Co content, pre-treatment conditions, space velocity and reaction temperature on the preformance of methane reformed to synthesis gas by carbon dioxide over Co/Al₂O₃ catalysts has been investigated. It was found that Co/Al₂O₃ catalyst with Co content of 13% (wt) (i. e. 13% wtCo/Al₂O₃) showed the best reform activity, decreasing space velocity and increasing reaction temperature improved the conversion of methane and carbon dioxide. Catalysts also showed the best activity at reduced temperature at 400 °C. The CO/H₂ ratio of yields increased with the space velocity increasing, decreased with reduced temperature and reaction temperature increasing. When enough Co content is loaded on Al₂O₃ (eg. 13% wtCo/Al₂O₃), catalysts will appear longer life and stability of activity.

Key words: methane, carbon dioxide, synthesis gas, catalyst, reform, Co/Al₂O₃.

Basic Study on Neural Active Noise Barrier of Distributed & Coordinated Multi-Channels.

Chengxiang Tan and Songling Zhao (The Institute of Acoustics, Tongji University, Shanghai 200092): *Chin. J. Environ. Sci.*, **18** (3), 1997, pp. 47_ 49

The height, material, architecture, weight of the noise barrier are constrained by the landscape requirement and load-bearing frame, which deepens the deficiency of the conventional noise barrier in low frequency wide band noise diffraction and transmission. To im-

prove the performance of the conventional noise barrier, neural active noise barrier of distributed and intelligently coordinated multi-channels is presented. The adaptive nonlinear control vector in time and space domains is self-organized by the proposed compound neural network to drive the distributed secondary sources array optimized. Multiobjectives optimization is adopted. Through training, at first, the neural network optimizes the geometrical distribution of the sensors and secondary sources, in order to synthesize the suitable noise reducing space distribution and reduce the hardware cost; secondly, the structure of the neural controller is simplified. At last, the reserved connection weights get precisely optimized. The scheme is demonstrated to be applicable especially for wide-band and large area noise barrier.

Key words: noise control, noise barrier, neural network.

Chinese Expressway Tunnel Pollution and Control. Wany Mingnian, Wong Hanmin, Guan Baoshu (Dept. of Underground Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031) : *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 50—53

In order to control air pollution and noise pollution in expressway Tunnel, i. e. Zhong Liangshan Tunnel, Wu Tongshan Tunnel and Qi Daoliang Tunnel were studied, the site test result showed that machinery ventilate control effectively air pollution in tunnel, source of noise is traffic flow, their noise go beyond the values of standard, so it is important to study on technique reduced noise pollution.

Key words: expressway tunnel, air pollution, noise pollution, machinery ventilate.

Experiments on Long Term Stability of Road Tile Made from Chromium-Bearing Slag.

Wang Yongzeng et al (China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006) : *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(3), 1997, pp. 54_ 56

By adding 20% chromium-bearing slag into base materials of making brick, the brick sample was sintered in the required geometric shape under the given temperature. The size of sintered base sample was measured and the associated Cr water solubility test made before and after sintering. The sample was tested in leaching liquid under variable conditions. Based on the experiment results data, the leaching rate is 0.8×10^{-7} cm/d and the accumulative leaching fraction is 1×10^{-4} cm/d, the stability of Cr in base sample was determined and therefore such method of treating chromium slag was considered feasible and practicable.

Key words: chromium-bearing slag, road tile,