

混合导体膜反应器用于甲烷部分氧化制合成气的研究

李勇^{1,2}, 高晶^{1,2}, 李慧敏^{1,2}, 肖华盛^{1,2}, 陈天翔^{1,2}, 陈鑫智^{1,2*}

(1. 云南省磷化工节能与磷新材料重点实验室, 云南昆明 650500;

2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650500)

摘要:为解决甲烷部分氧化反应制合成气中的过度氧化问题,通过引入混合导体透氧膜反应器与甲烷部分氧化反应的耦合,提高合成气的选择性。以 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni/SBA-15 为催化剂对膜反应器性能进行测试。结果表明, Ni/SBA-15 催化剂的介孔结构在测试后坍塌,性能下降。而在 950℃ 下,以 Ni/ γ -Al₂O₃ 为催化剂的膜反应器甲烷转化率达 92%, CO 选择性高达 99%。经 500 min 稳定性测试,膜反应器展现出良好的甲烷转化率和化学稳定性。

关键词:混合导体膜;合成气;催化剂;膜反应器;甲烷部分氧化

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)01-0116-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.022

Mixed conductor membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas

Li Yong^{1,2}, Gao Jing^{1,2}, Li Hui-min^{1,2}, Xiao Hua-sheng^{1,2}, Chen Tian-xiang^{1,2}, Chen Xin-zhi^{1,2*}

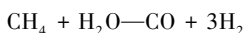
(1. Yunnan Provincial Key Laboratory of Energy Saving in Phosphorus Chemical Industry and

New Phosphorus Materials, Kunming 650500, China; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

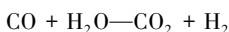
Abstract: To address the over-oxidation issue in syngas production from methane partial oxidation reaction, the syngas selectivity is improved through coupling a mixed conductor oxygen permeable membrane reactor with methane partial oxidation reaction. The performance of membrane reactor is tested by using Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/SBA-15 as catalysts. Results show that after the test, the mesoporous structure of Ni/SBA-15 catalyst collapsed and its performance decreased. In comparison, the conversion of methane over the membrane reactor with Ni/ γ -Al₂O₃ as catalyst reaches 92% at 950℃, and the CO selectivity is as high as 99%. After 500 min of stability test, the membrane reactor presents good methane conversion and chemical stability.

Key words: mixed conductor membrane; syngas; catalyst; membrane reactor; partial oxidation of methane

甲烷是天然气和沼气等的主要成分^[1-2],但甲烷并不直接参与许多化学反应,而是通过氯化、脱氢和氧化等方法获得各种反应的原料^[3-4]。其中甲烷的氧化可分为甲烷的蒸汽转化、甲烷的部分氧化和甲烷的二氧化碳干气重整。氧化反应产生的合成气可以用于生产甲醇和二甲醚等^[5-6]。合成气的后续利用受限于其中的氢气与一氧化碳的摩尔体积比,不同的氧化反应得到的合成气中这一比例也各不相同^[7]。甲烷蒸汽转化制备的合成气中, H₂:CO 的摩尔体积比为 3,这一比例并不适合后续的合成反应,通常结合水气变换反应来制氢^[8-9]。

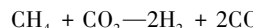


$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = 206 \text{ kJ/mol (甲烷蒸汽转化)}$$



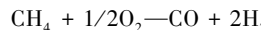
$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -41 \text{ kJ/mol (水气变换反应)}$$

而对于甲烷干气重整来说,合成气中氢气与一氧化碳的摩尔体积比为 1,后续利用这一合成气更多的是在高压下一步合成二甲醚^[10-11]。



$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = 247 \text{ kJ/mol (甲烷干气重整)}$$

甲烷部分氧化产生合成气中的 H₂:CO 的摩尔体积比在 2 左右,可直接用于合成甲醇和费托合成,甲醇还可用于进一步合成二甲醚和丙烯^[12-13]。



$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = -36 \text{ kJ/mol (甲烷部分氧化)}$$

因此,在甲烷转化过程中,甲烷部分氧化产生的合成气在后续合成反应中具有更广泛的应用。然而,不可避免的问题是在反应过程中甲烷与氧气的直接接触导致过度氧化,从而降低反应的选择性。为了解决这些问题,人们进行了许多尝试,其中包括

收稿日期:2024-03-11;修回日期:2024-11-18

基金项目:国家自然科学基金项目(22378179);国家自然科学基金项目(21808065)

作者简介:李勇(1998-),男,硕士生,研究方向为气体分离膜,2740644755@qq.com;陈鑫智(1983-),男,博士,教授,研究方向为膜分离和固态电池,通讯联系人,xzchen001@kust.edu.cn。

化学链部分氧化反应和膜反应器等^[14-15]。

现有的膜反应器主要有两个类型:①通过从反应器中直接移除反应产物,提高受热力学平衡限制的反应转化率,增加所需产物的产量。②使用膜反应器避免反应物的直接接触,可以提高反应的安全系数^[16-17]。甲烷部分氧化耦合混合导体透氧膜制出的膜反应器是采用第二类,可以避免因过度氧化导致的副产物增加和因直接接触导致的爆炸发生,而且能为反应持续提供氧源^[18]。这种膜反应器的关键在于寻找到能够提供足够氧源的膜分离单元,同时也需要透氧膜有着足够的稳定性能。

钙钛矿型陶瓷中 $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF) 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 在高温下具有优异的透氧性能^[19],但是由于 A 位碱土金属的存在导致其在二氧化碳等复杂气氛下的稳定性较差^[20]。利用 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) 作为第二相掺杂进 BSCF 中,在牺牲一部分透氧性能的情况下可以大幅提升其在 CO_2 氛围下的稳定性^[21]。钙钛矿型陶瓷膜的氧气渗透通量的速控步骤主要有表面交换速率和体相扩散速率^[22-23],后续有了通过降低膜片厚度,缩短氧离子和电子的传输路径的优化方向。同时引入两侧的多孔层来保证整体的机械强度^[24]。由于流延法可以大规模制备具有多孔结构和致密的平板膜生胚,后续通过热压层叠可以得到不同结构的膜片^[25]。所以,利用流延法制备出了对称多孔自支撑 (Porous Symmetric Supporting, PSS) 双相混合导体透氧膜。

在本课题中,60% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ -40% $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (60CGO-40BSCF) 对称多孔自支撑双相混合导体透氧膜在以空气为原料气时有着优异的氧气渗透通量,在 950°C 下达到了 $3.78 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$,而且在二氧化碳存在的情况下也有很好的稳定性^[26]。所以将其运用在甲烷部分氧化反应当中,希望可以解决其过度氧化的问题。本实验中利用 60CGO-40BSCF 对称多孔自支撑双相混合导体透氧膜作为氧分离单元形成膜反应器,探讨了不同催化剂对于此类膜反应器的影响。讨论了温度、进料气甲烷含量、吹扫气流速等对于膜反应器的影响。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

Auto Chem II 2920TPRT 程序升温还原吸附仪 (TPR), Micrometrics 公司生产; ASAP 2020 Plus HD88 物理吸附分析仪; Thermo Scientific K-Alpha X

射线光电子能谱 (XPS); JEM-2800 型透射电子显微镜 (TEM), 日本 JEOL 公司生产; GC-9790 II 型气相色谱仪, 浙江福立分析仪器股份有限公司生产。

1.2 膜的制备

混合导体膜中的 CGO 粉体通过购买获得 (99.9%, 青岛晟驰生产), BSCF 粉体则通过熔融盐法制备, 2 种粉体按比例混合形成 60CGO-40BSCF 粉体。混合后的粉体通过水基流延分别制成致密层和多孔层的膜生胚, 其中的造孔剂采用的是马铃薯淀粉。将干燥后的生胚先裁成 $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 的方形生胚, 然后进行层叠, 将层叠后的对称多孔膜生胚在 8 MPa 下热压 10 min 。热压后的方形生胚冲压为直径为 18 mm 的盘状膜生胚, 通常一块方形生胚可以做出 4 个盘状膜生胚。利用棚式烧结将膜生胚在 1100°C 下进行烧结排胶, 最终得到 60CGO-40BSCF 对称多孔自支撑膜。具体的生产工艺流程参见文献^[26-27]。

1.3 催化剂的制备

通过浸渍法在 2 种载体 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\geq 99.9\%$, Macklin; SBA-15, 实验室自制) 上制备了 2 种镍基催化剂^[28-29], 2 种催化剂的镍质量均为载体质量的 2.5%。催化剂的制备过程: 称取相应质量的硝酸镍水合物并将其溶解在去离子水中, 然后将溶液分别添加到 2 种载体中并搅拌, 得到的混合物在 60°C 下干燥 12 h 。烘干后的混合物放入马弗炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至 500°C 然后保温 4 h , 最终得到 2.5% $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 2.5% $\text{Ni}/\text{SBA-15}$ 催化剂前驱体。

1.4 分析方法

整个膜反应器测试系统如图 1 所示。

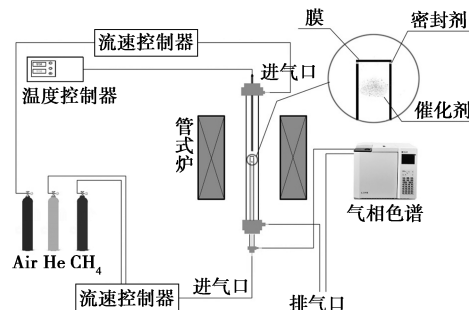


图 1 膜反应器测试系统示意图

在测试系统中,可以灵活地调节气体流速和比例来进行相关测试,在管式炉中反应后的混合气被送进气相色谱仪进行成分和浓度分析。催化剂则是被石英棉托起,贴近膜的渗透侧表面。甲烷的转化

率和产物的选择性的计算式为:

$$X_{\text{CH}_4} \% = \left[\frac{(F_{\text{in}} \times C_{\text{in,CH}_4} - F_{\text{out}} \times C_{\text{out,CH}_4})}{(F_{\text{in}} \times C_{\text{in,CH}_4})} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{CO}} \% = \left[\frac{(F_{\text{out}} \times C_{\text{out,CO}})}{(F_{\text{in}} \times C_{\text{in,CH}_4} - F_{\text{out}} \times C_{\text{out,CH}_4})} \right] \times 100\% \quad (2)$$

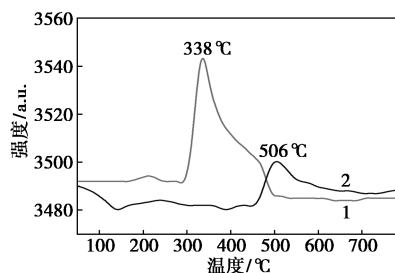
式中: F 和 C 分别为气体流速以及气体浓度。

测试期间,入口气体流速保持在 150 mL/min,吹扫侧流速保持在 70 mL/min,在进料侧和吹扫侧通过调节氧气和甲烷等的含量来进行甲烷部分氧化反应测试。

2 结果与分析

2.1 H₂-TPR 分析

通过 H₂-TPR 测试 Ni 物种与 2 种载体之间的作用力对催化剂进行表征。通常 H₂-TPR 还原峰出现的温度越高,表明镍物种颗粒与载体之间的相互作用力就越强。镍基催化剂的 H₂-TPR 测试结果如图 2 所示,从图 2 中可以看出,Ni/SBA-15 材料的还原峰出现在 338℃ 左右的低温位置且信号特别强,说明催化剂表面都负载了 Ni 物种,金属间作用力较弱。高温下 Ni 物种容易团聚失活,从而降低膜反应器中甲烷部分氧化反应的转化率与选择性。Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的还原峰从约 500℃ 开始出现,一直持续到 800℃,与膜反应器的测试温度更加匹配,可以保持更稳定的催化性能。同时,由于 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂中的 Ni 和 Al 物种易形成 NiAl₂O₄,这种结构更加稳定,可以在升温过程中有效防止 Ni 物种的团聚,在后续测试中,只需要进行还原就可以恢复其催化性能。

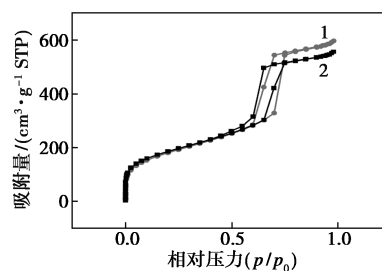


1—2.5% Ni/SBA-15;2—2.5% Ni/γ-Al₂O₃

图 2 镍基催化剂的 H₂-TPR 测试

2.2 等温 N₂ 吸附-脱附分析

等温 N₂ 吸附/解吸曲线反映催化剂载体负载前后的孔隙结构。SBA-15 和 Ni/SBA-15 的等温 N₂ 吸附/解吸曲线如图 3 所示,从图 3 中可以看出,在 SBA-15 中负载 2.5% 的 Ni 后,孔隙结构减小,表明 Ni 填入了载体孔隙。

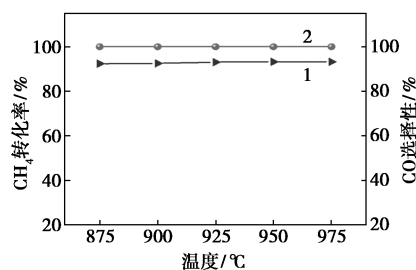


1—SBA-15;2—2.5% Ni/SBA-15

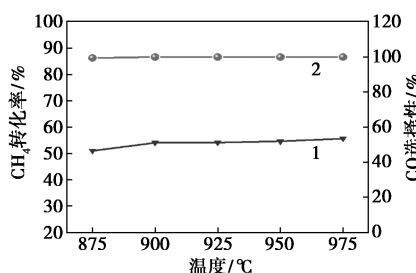
图 3 SBA-15 和 Ni/SBA-15 的等温 N₂ 吸附/解吸曲线

2.3 甲烷部分氧化反应的性能测试

为了研究不同温度和不同催化剂对膜反应器中的 POM 反应的影响,在不同温度下进行了甲烷部分氧化反应的性能测试,结果如图 4 所示。试验过程中进料侧为流速为 150 mL/min 的空气,吹扫侧为流速为 70 mL/min 的 CH₄ 混合气体 (Ar 为稀释气体)。在实验中,随着温度的升高,每隔 25℃ 进行一组测试。



(a) 使用 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂



(b) 使用 Ni/SBA-15 催化剂

1—CH₄ 转化率;2—CO 选择性

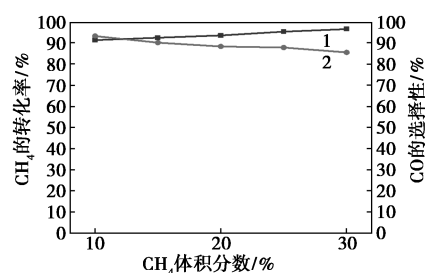
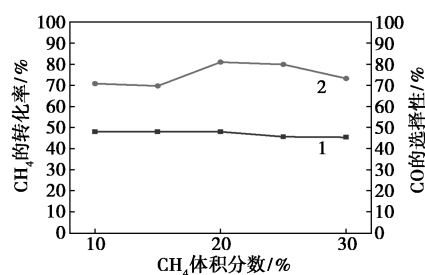
图 4 不同温度下甲烷部分氧化反应的性能测试结果

从图 4(a) 中可以看出,当催化剂为 Ni/γ-Al₂O₃ 时,随着温度的升高, X_{CH_4} 也缓慢增加,最终稳定在 92% 左右。甲烷转化率提高的主要原因是:PSS 膜的氧气渗透通量随着温度的升高而逐渐增加,提供足够的氧气来进行反应;在吹扫侧使用甲烷(氩气作为稀释气体)可以提高两侧的氧浓度梯度。这是

因为相对于使用纯氩气作为吹扫气体,含有甲烷的吹扫气体可以及时与透过来的氧气反应,从而提高氧浓度梯度,高的氧浓度差增强了透氧膜两侧的驱动力,进一步提高氧气的渗透通量。CO 的选择性最终稳定在 99%,应是吹扫侧甲烷含量刚好与透氧量成比例混合反应,不会有过量的氧气导致过度氧化的发生,从而大大提高了 CO 的选择性。从图 4(b)中可以看出,当使用 Ni/SBA-15 作催化剂用于 POM 反应时,CH₄ 转化率相对较低,最终稳定在 55%左右,与相同试验温度和条件下的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比降低了很多,而且与以往的研究进行对比,甲烷转化率也有较大的降低。在此次实验中 SBA-15 催化剂性能的下降是由于 SBA-15 载体在经过高温密封和 875~975℃ 的高温透氧测试过程后,超过了其耐受温度的上限,导致载体结构被破坏,从而导致催化性能下降,后续的 TEM 测试也对其进行了验证。另一方面, Ni/ γ -Al₂O₃ 材料的耐受温度更高、结构更稳定,因此其催化性能一直保持在较高水平。

通过在吹扫气中设置一系列甲烷浓度梯度来测试不同甲烷体积分数对膜反应器中甲烷部分氧化反应的影响。进料侧空气流速仍然保持在 150 mL/min,吹扫气侧的总流速则为 70 mL/min,其中的 CH₄ 体积分数从 10%提升到 30% (Ar 作为稀释气体)。吹扫气中甲烷体积分数对甲烷转化率和一氧化碳选择性的影响如图 5 所示。

从图 5(a)中可以看出,CO 的选择性随着吹扫端 CH₄ 体积分数的增加而减少,最终从 94%下降至 85%。甲烷转化率则是逐渐增加,这是由于甲烷体

(a) 使用 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂

(b) 采用 Ni/SBA-15 催化剂

1—CH₄ 转化率;2—CO 选择性

图 5 吹扫气中甲烷体积分数对甲烷转化率和一氧化碳选择性的影响

积分数的增加导致积炭增加,积炭的沉积导致 CO 选择性降低。从图 5(b)中可以看出,CO 选择性相比图 5(a)也有一定的下降,转化率并没有明显的变化。由于 Ni/SBA-15 催化剂在 2 次测试中表现低于预期,其结果对于膜反应器测试过程的参数调节并没有指导作用。结果表明,后续测试甲烷体积分数应保持在 10%,这既保证了充足的甲烷供给,也不会产生过多的积炭导致性能下降。

混合导体膜结合甲烷部分氧化反应制备合成气的最新研究进展如表 1 所示。

表 1 近年混合导体陶瓷膜在甲烷部分氧化的研究进展

膜材料	催化剂	氧气的渗透通量 $J_{O_2}/$ [mL·(cm ² ·min) ⁻¹]	$X_{CH_4}/S_{CO}/S_{H_2}/$ %	温度/ ℃	参考 文献
BaCo _{0.7} Fe _{0.2} Ta _{0.1} O _{3-δ}	Ni 基催化剂	16.20	99/94/—	900	[30]
La _{0.8} Ca _{0.2} Fe _{0.94} O _{3-δ} -0.05Ag	Ni/LaNiO ₃ / γ -Al ₂ O ₃	1.50	58/89/—	950	[31]
75% Sm _{0.15} Ce _{0.85} O _{1.925} -25% Sm _{0.6} Sr _{0.4} Al _{0.3} Fe _{0.7} O _{3-δ}	Ru/SDC	9.10	92.3/98.9/—	900	[32]
SrCoFeO _x	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	2.40	90/97/—	900	[33]
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.5} Fe _{0.5} O _{3-δ}	Ni/Al ₂ O ₃	1.40	90/95/95	800	[34]
60% Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-δ} -40% Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	3.78	92/99/—	975	本文

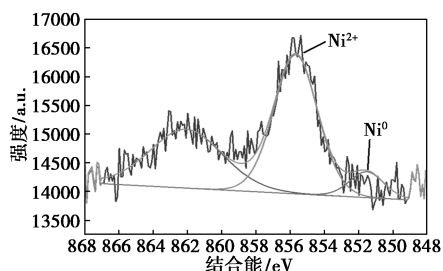
由于利用无水空气有着较好的经济效益,所以近年来的研究多数的氧源都为空气。其中第 3 项研究中使用空气与水蒸气为氧源,该反应器不仅可以生成一氧化碳和氢气的合成气,还可以利用水蒸气的解离获得氨合成气。综合看来,与近期制备合成

气的研究相比,本研究中的甲烷转化和 CO 选择性有着不错的表现。

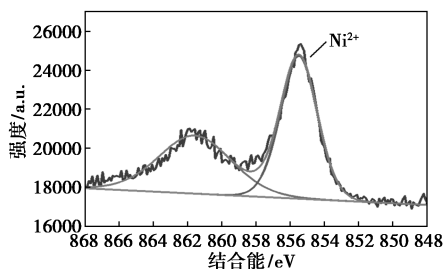
2.4 XPS 及 TEM 分析

由于 Ni/SBA-15 催化剂的性能在甲烷部分氧化与其他工作对比发现有着较大的下降,所以对测

试前后的 SBA-15 催化剂进行了 XPS 和 TEM 测试, 结果如图 6、图 7 所示。



(a) Ni/SBA-15 催化剂测试前的 XPS



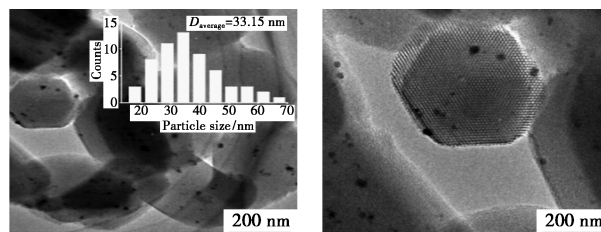
(b) 经测试的 Ni/SBA-15 催化剂的 XPS

图 6 Ni/SBA-15 催化剂的 X 射线
光电子能谱(XPS)

XPS 主要用于检测测试前后催化剂中 Ni 物种的价态变化,从图 6(a)中可以看到 SBA-15 载体在 $2P^{3/2}$ 轨道上的价态变化,其中 Ni^{2+} 与 $2P^{3/2}$ 的结合点约为 856.32 eV, 而 Ni^0 与 $2P^{3/2}$ 的结合点约为 851 eV。通过对比图 6(a) 和图 6(b) 可以发现,与新鲜样品相比,反应后的 Ni/SBA-15 催化剂中的 Ni^0 被氧化生成了 Ni^{2+} , 导致活性位点缺失,从而降低了催化剂的性能。Ni 物种与载体反应导致的性能下降其实在很多催化剂中都有出现,而且在进行还原以后,大多数催化剂都可以恢复一定的催化性能。所以只通过 XPS 分析并不能确定这是催化性能下降的主要原因。

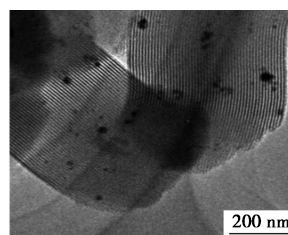
Ni/SBA-15 催化剂的 TEM 测试结果如图 7 所示。从图 7(a)~图 7(c) 中可以清晰地看到 SBA-15 的有序介孔结构。所有样品表面的黑色斑点都是金属镍颗粒,他们并没有完全负载在孔隙中,只是附着在载体表面,平均粒径为 33.15 nm。从图 7(d)~图 7(f) 中可以看出, Ni/SBA-15 的结构受到严重破坏,孔隙结构塌陷消失,无法观察到新鲜材料的有序介孔结构。孔隙结构的破坏导致金属镍颗粒被掩盖,从而无法达到预想的催化效果,这应该是 Ni/SBA-15 的催化性能低于 Ni/ γ - Al_2O_3 的主要原因。而孔隙结构的塌陷是由于在膜密封的过程中温度太高导致的,以 SBA-15 为载体的催化剂的测试

温度都相对较低^[28]。

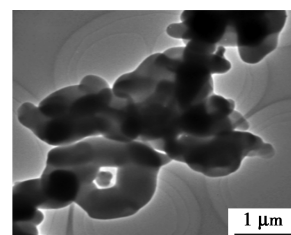


(a) 测试前 Ni/SBA-15
催化剂介孔结构

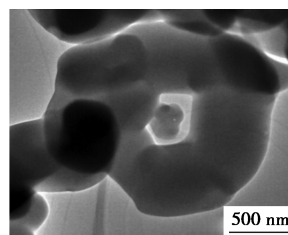
(b) 测试前 Ni/SBA-15
催化剂介孔结构



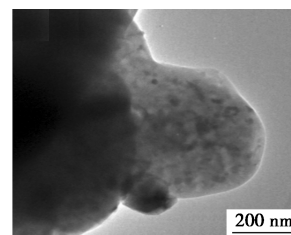
(c) 测试前 Ni/SBA-15
催化剂介孔结构



(d) 测试后 Ni/SBA-15
催化剂介孔结构



(e) 测试后 Ni/SBA-15
催化剂介孔结构



(f) 测试后 Ni/SBA-15
催化剂介孔结构

图 7 Ni/SBA-15 催化剂的 TEM 测试

通过对 Ni/SBA-15 催化剂的失效分析,为陶瓷膜反应器用于甲烷部分氧化等高温反应提供了挑选催化剂的标准。对催化剂中活性颗粒要求暴露出足够的活性位点,不容易发生团聚导致催化剂性能下降。面对高温反应,具有介孔结构的载体材料需要有足够的耐高温性能,不会塌陷,导致活性物质被掩盖,无法发挥应有的效果。

2.5 Ni/ γ - Al_2O_3 作为膜反应器中的催化剂的稳定性测试

在对 Ni/SBA-15 催化剂的失效原因进行分析后发现, SBA-15 载体不适合高温下的催化反应,所以后续的实验, Ni/ γ - Al_2O_3 作为膜反应器中的催化剂进行稳定性测试。950℃ 下测试了进料侧气体流量的变化对 POM 反应性能的影响,如图 8 所示。

从图 8 中可以看出,吹扫侧的气体流速从 90~210 mL/min 逐渐递增,吹扫气为 70 mL/min 的混合气体(CH_4 体积分数为 10%)。随着原料气流速的增加, CH_4 转化率变化不大,稳定在 90% 左右; CO

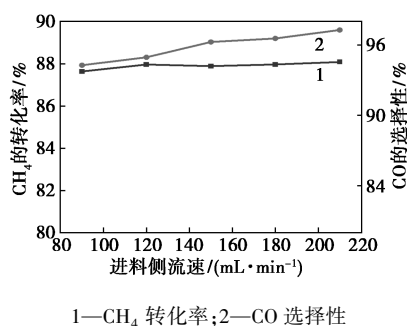


图 8 进料侧吹扫流量对甲烷转化率(C_{CH_4} %)和一氧化碳选择性(S_{CO} %)的影响

选择性略有增加,最终稳定在 98% 左右,表明原料气流速对该反应的性能影响不大。

膜反应器整体的稳定性测试结果如图 9 所示。

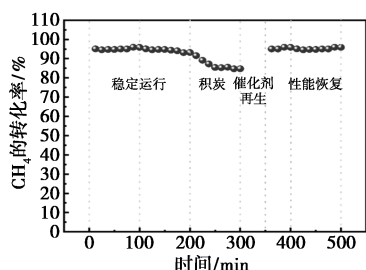


图 9 OTMs-POM 中 CH_4 的转化率与时间的关系
注:进料侧流速 = 150 mL/min,吹扫侧流速 = 70 mL/min (10% CH_4 , Ar)。

从图 9 中可以看出,在最初的 219 min 内, CH_4 转化率平稳地保持在 94% 左右,但从 219 min 到 300 min,转化率出现了较大幅度的下降,其催化性能下降的原因是由于积炭覆盖在催化剂表面,反应物不能与催化剂接触导致。随后在高温条件下,通过对装置中催化剂进行活化再生后继续进行性能测试, CH_4 转化率恢复到试验前 94% 的水平,并保持稳定直至试验结束。表明在以 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 为催化剂的情况下,应用于 POM 反应试验的整个膜反应器可以保持长时间的稳定。另一方面,在以 $Ni/SBA-15$ 为催化剂的试验中,性能相对较低且不太稳定,随着试验时间的延长,性能迅速骤降。由此可见,催化剂的选择在膜反应器耦合 POM 的反应试验中也至关重要。

3 结论

(1) 40BSCF-60CGO 对称多孔自支撑混合导体透氧膜与甲烷部分氧化反应有着较好的协同作用。在性能测试中,随着温度的升高, $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂的甲烷转化率最终稳定在 92%,CO 选择性始终

保持在 99% 左右,表明膜反应器具有良好的催化性能和稳定性。

(2) 通过 $Ni/SBA-15$ 的 TEM 测试表明,由于催化剂载体在高温环境下介孔结构坍塌导致催化性能降低。在甲烷部分氧化反应在混合导体陶瓷膜反应器中,催化剂的选择需要考虑反应器的实际的操作温度对催化剂的影响。

(3) 以 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 为催化剂的膜反应器,测试其进气空气流速的变化对甲烷部分氧化反应的影响。其中甲烷转化率没有明显波动,但 CO 选择性有略微的提升,表明进料侧氧气流速对 POM 反应有一定积极影响。

(4) 在 500 min 的稳定性测试中,甲烷转化率在前期一直稳定在 94% 左右,虽然由于积炭的影响转化率下降至 85%,但催化剂活化后性能得到恢复,表明该膜反应器具有较好的稳定性。

参考文献

- [1] Chen Z, Zhang F, Xu B, *et al.* Influence of methane content on a LNG heavy-duty engine with high compression ratio [J]. *Energy*, 2017, 128: 329-336.
- [2] Phajit S, Suklueng M, Marthosa S, *et al.* A novel micro-solid oxide fuel cell (μ -SOFC) for detecting methane content in biogas [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2019, 42(3): 129.
- [3] Mohan V, Dutta B, Ripani R, *et al.* Room-temperature catalyst-free methane chlorination [J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(9): 100545.
- [4] Zhao S Q, Li H W, Wang B, *et al.* Recent advances on syngas conversion targeting light olefins [J]. *Fuel*, 2022, 321: 124124.
- [5] 黄守堂,王悦,吕静,等.合成气经二甲醚/乙酸甲酯制无水乙醇的研究进展[J]. *化学学报*, 2016, 67: 240-247.
- [6] Cheekatamarla P K, Finnerty C M. Synthesis gas production via catalytic partial oxidation reforming of liquid fuels [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(19): 5012-5019.
- [7] York A P E, Xiao T, Green M L H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas [J]. *Topics in Catalysis*, 2003, 22(3): 345-358.
- [8] Jökar S M, Farokhnia A, Tavakolian M, *et al.* The recent areas of applicability of palladium based membrane technologies for hydrogen production from methane and natural gas: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(16): 6451-6476.
- [9] Sengodan S, Lan R, Humphreys J, *et al.* Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 761-780.
- [10] 冯晓博,刘天龙,赵小燕,等.合成气与二甲醚为原料直接制乙醇催化反应研究进展[J]. *化学学报*, 2021, 72: 3958-3967.
- [11] Li Xiancai, Hu Quanhong, Yan W, *et al.* Effect of support on resistance to carbon-deposition of nickel-based catalysts for CO_2

- reforming of CH_4 [J]. *Chinese Rare Earths*, 2009, 30(5): 34–38.
- [12] Dieterich V, Buttler A, Hanel A, *et al.* Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels; A review [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(10): 3207–3252.
- [13] Sousa-Aguiar E F, Noronha F B, Faro A. The main catalytic challenges in GTL (gas-to-liquids) processes [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(5): 698–713.
- [14] 朱雪峰, 杨维慎. 混合导体透氧膜反应器 [J]. *催化学报*, 2009, 30: 801–816.
- [15] 于鹤, 李法社, 祝星, 等. Ce-Fe-Zr-O/MgO 整体型氧载体用于化学链部分氧化甲烷制合成气 [J]. *燃料化学学报*, 2015, 43: 499–506.
- [16] 李芳, 李其明. 基于 Ba-Ce-Co-Fe-O 膜反应器的甲烷部分氧化反应研究 [J]. *化学工程*, 2010, 38: 48–51.
- [17] 张恒, 王婷婷, 聂毅, 等. $\text{SrFe}_{0.6}\text{Cu}_{0.3}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜反应器中甲烷部分氧化反应工艺及膜稳定性考察 [J]. *化工学报*, 2014, 65: 1660–1666.
- [18] Wang Z G, Chen T J, Dewangan N, *et al.* Catalytic mixed conducting ceramic membrane reactors for methane conversion [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(10): 1868–1891.
- [19] Zhu X, Sun S, Cong Y, *et al.* Operation of perovskite membrane under vacuum and elevated pressures for high-purity oxygen production [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 345(1): 47–52.
- [20] Shubnikova E V, Bragina O A, Nemudry A P. Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 59: 242–250.
- [21] Yoon J S, Yoon M Y, Lee E J, *et al.* Influence of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ particles on microstructure and oxygen permeability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ composite membrane [J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(29): 1387–1393.
- [22] Ma X Y, Yang C L, Chen H, *et al.* Hydrogen permeation and chemical stability of Ni-Ba $\text{Ce}_{0.7}\text{In}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ cermet membrane [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116276.
- [23] Steil M C, Fouletier J, Geffroy P M. Surface exchange polarization vs. gas concentration polarization in permeation through mixed ionic-electronic membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 457–464.
- [24] Tang J, Wei Y Y, Zhou L Y, *et al.* Oxygen permeation through a CO_2 -tolerant mixed conducting oxide ($\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}$) $_2$ ($\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05}$) $\text{O}_{4+\delta}$ [J]. *AIChE Journal*, 2012, 58(8): 2473–2478.
- [25] Santacruz I, Zayas-Rey M J, Porras-Vázquez J M, *et al.* Colloidal processing and characterisation of lanthanum tungstate sheets, $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25}$, prepared by tape casting and reaction sintering [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(9): 11334–11340.
- [26] Gao J, Li Y, Li H, *et al.* Symmetric structured porous supported mixed conductor ceramic membrane boosting oxygen permeation flux [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 316: 123760.
- [27] Luo J M, Wang Z S, Li Y, *et al.* An effective strategy to boost hydrogen separation performance through stable mixed proton-electron conducting membrane [J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(11): e18199.
- [28] Tao M, Xin Z, Meng X, *et al.* Highly dispersed nickel within mesochannels of SBA-15 for CO methanation with enhanced activity and excellent thermostability [J]. *Fuel*, 2017, 188: 267–276.
- [29] Zhang Y, Xiong G, Kou Y, *et al.* Influence of the sol-gel method on a NiO/ Al_2O_3 catalyst for CH_4/O_2 to syngas reaction [J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2000, 69(2): 325–329.
- [30] Luo H, Wei Y, Jiang H, *et al.* Performance of a ceramic membrane reactor with high oxygen flux Ta-containing perovskite for the partial oxidation of methane to syngas [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 350(1): 154–160.
- [31] Zhang S D, Li T, Wang B, *et al.* Coupling water splitting and partial oxidation of methane (POM) in Ag modified $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.94}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber membrane reactors for co-production of H_2 and syngas [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 659: 120772.
- [32] Li W P, Cao Z W, Li H B, *et al.* Asymmetric dual-phase MIEC membrane reactor for energy-efficient coproduction of two kinds of synthesis gases [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(8): 4218–4227.
- [33] Kniep J, Lin Y S. Partial oxidation of methane and oxygen permeation in SrCoFeO_x membrane reactor with different catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13): 7941–7948.
- [34] Yuan R H, He Z, Zhang Y, *et al.* Partial oxidation of methane to syngas in a packed bed catalyst membrane reactor [J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(6): 2170–2176. ■
-
- (上接第 115 页)
- [22] Li J, Rui B, Wei W, *et al.* Nanosheets assembled layered $\text{MoS}_2/\text{MXene}$ as high performance anode materials for potassium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 449: 227481.
- [23] Cao Y, Chen H, Shen Y, *et al.* SnS_2 nanosheets anchored on nitrogen and sulfur co-doped MXene sheets for high-performance potassium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials*, 2021, 13(15): 17668–17676.
- [24] 申恒涛, 安永灵, 满泉言, 等. MXenes 在锂离子电池负极材料中的应用 [J]. *工程科学学报*, 2023, 45(2): 253–262.
- [25] Li J, Zhao B, Chen P, *et al.* Synthesis of ultrathin metallic MTe_2 ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) single-crystalline nanoplates [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(36): 1801043.
- [26] Zhang X, Liu Y, Dong S, *et al.* Surface modified MXene film as flexible electrode with ultrahigh volumetric capacitance [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 294: 233–239.
- [27] Peng M, Wang L, Li L, *et al.* Manipulating the interlayer spacing of 3D MXenes with improved stability and zinc-ion storage capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(7): 2109524.
- [28] Luo X, Zhou Q, Guo M, *et al.* Multiple structural defects in poor-crystalline In-doped NiCo_2O_4 nanoneedles synergistically and remarkably enhance supercapacitive performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134220.
- [29] Yang Z, Lu X, Tan W, *et al.* XPS studies of nitrogen doping niobium used for accelerator applications [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 1119–1126.
- [30] Arévalo-López E, Romero-Moreno P, Rosas-Huerta J, *et al.* Effect of Fe on Bi_2Te_3 : Structure, magnetic properties, and XPS valence band [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 899: 163297.
- [31] Magar H S, Hassan R Y, Mulchandani A J S. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications [J]. *Sensors*, 2021, 21(19): 6578. ■