

用于部分氧化甲烷制合成气的铈基氧载体性能表征

魏永刚, 王 华*, 刘明春, 张翅远, 李孔斋

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明, 650093)

摘 要: 将稀土氧化物 CeO_2 中的晶格氧用于熔融盐体系下甲烷部分氧化制取合成气的新方法, 采用浸渍法制备了负载型铈基氧载体, 利用 XRD、 O_2 -TPD、 H_2 -TPR 分析手段对氧载体进行了表征. 在甲烷气氛下进行了 CeO_2 的热重实验. 在熔融盐反应器中分别考察了添加 1% TiO_2 和 MgO 两种不同助剂对 10% CeO_2 - Al_2O_3 负载型氧载体反应性能的影响. 结果表明, CeO_2 容易失去晶格氧被还原为低价态铈的氧化物, 同时把甲烷部分氧化成 H_2 和 CO , 有着良好的循环使用性能. 助剂的添加能够明显改善氧载体的反应活性, 其中以添加 MgO 比较理想.

关 键 词: 氧化铈; 熔融盐; 晶格氧; 部分氧化; 合成气

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

甲烷 (CH_4) 是天然气、煤层气和甲烷水合物 (可燃冰) 的主要成分, 是清洁的能源和优质的化工原料. 专家预测^[1], 到本世纪 20 年代, 在世界的能源结构中, 甲烷将从现在的 25% 增长到 40%, 从而替代石油成为全球最主要的能源, 同时也将替代石油成为最主要的化工原料. 据 17 届世界石油会议有关报道, 全球探明天然气量为 $1.71 \times 10^{14} \text{ m}^3$ ^[2]. 勘探表明, 我国天然气远景储量达到 43 万亿 m^3 ^[3], 煤层气的储量约 31.46 万亿 m^3 ^[4], 这相当于 450 亿吨标准煤或 310 亿吨石油. 面对丰富的天然气资源, 甲烷的转化利用一直是国内外研究的热点. 由于甲烷分子具有类似惰性气体的电子排列, C-H 键能高达 435 kJ/mol ^[5], 所以将其直接转化为高附加值, 易于运输的液化化工原料比较困难. 先将甲烷转化为合成气, 再经 Fischer-Tropsch 反应合成烃类或甲醇等间接转化途径仍是目前天然气利用技术的主流. 传统的甲烷转化制合成气工艺一般分为三类. 第一类为已经工业化的水蒸汽重整 (steam reforming of methane, 简称 SRM,) 及其改进技术, 目前 90% 的合成气来源于该技术^[6]. 但由于该工艺存在能耗高, 设备庞大复杂, 占地面积大, 投资和操作费用高等缺点, 使得合成气的生产成本约占整个天然气化工过程投资和生产费用总和的 60%, 合

成气的生产成本没有因为技术的改进而得到显著的降低^[7]. 第二类制合成气的重要途径为 CH_4 - CO_2 重整, 由于在投资和能耗上有所降低, 以及合成气中 H_2/CO 比例合理等优势, 特别是在消减温室气体, 保护环境上具有重大意义, 因而日益受到人们的重视, 但距满足工业化的要求还很远^[8]. 最后一类为开始于 20 世纪 90 年代的甲烷部分氧化制合成气 (POM) 方法. 由于该过程是一个温和的放热过程 ($\Delta H_{298\text{K}} = -36.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[9], 在能耗、设备投资等方面都有很大的降低. 比如拿甲烷制甲醇而言, 采用甲烷部分氧化制合成气新工艺, 可降低能耗 10% ~ 16%, 降低基建投资 25% ~ 30%, 因此近年来受到国内外的广泛关注^[6].

目前在 POM 技术上寻找廉价、抗积炭、催化性能优异的催化剂的探索从未停止过, 其中也包括以稀土元素为助剂对主催化剂性能改良的研究^[10-11], 在这些研究中有些也取得了显著的成绩, 但是单从 POM 技术方法上分析, 其自身也存在“先天”的不足, 比如需要从空气中分离纯氧, 而目前制氧装置的投资和操作费用都很高, 这无疑又抵销了这一工艺的缺点^[7], 另外, 由于甲烷与氧气混合进料存在的爆炸危险, 以及催化剂床层容易出现飞温现象等^[12]. 为了解决这些问题, 国内外研究者提出了利

收稿日期: 2007-01-10; **修回日期:** 2007-06-01.

基金项目: 国家自然科学基金 (50574046, 50164002); 国家自然科学基金重大研究计划 (90610035); 云南省自然科学基金资助项目 (2004E0058Q); 教育部高校博士学科点专项科研基金资助项目 (20040674005).

作者简介: 魏永刚, 男, 生于 1977 年, 博士研究生.

* 通讯联系人 E-mail: wanghuaheat@hotmail.com, Tel: 0871-5153405

用储氧材料 (OSC) 中的晶格氧实现甲烷部分氧化制合成气的新思路^[13-17]。由于部分氧化制合成气过程是一个放热过程, 存在热能的合理有效利用问题, 因此, 笔者所在的课题组在综合了能源化学、燃料电池、催化技术等学科的基础上提出了在熔融盐中用氧化物中的晶格氧直接部分氧化甲烷制合成气的新方法, 这一技术的实现原理在文献[18]中进行了详细介绍。我们以稀土氧化物 CeO_2 中的晶格氧为氧源, 进行了甲烷部分氧化制取合成气的试验研究。

1 实验部分

1.1 氧载体的制备

氧载体的热重及得失氧循环实验所用的试样为市售分析纯 CeO_2 ; 熔融盐体系下的负载型氧载体采用一步浸渍法制备。称取一定量的硝酸铈 (本实验采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 加入到蒸馏水中 (按氧载体中氧化铈质量分数 10% 进行配制, 助剂 MgO 和 TiO_2 分别以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 TiCl_4 为前驱物先期制得, 质量分数为 1%), 待硝酸铈完全溶解后, 加入一定量的助剂和比表面积为 $96.14 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径为 $77 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 载体, 再用恒温电磁搅拌器在 80°C 下以一定速度搅拌, 蒸干多余的水分, 然后依次进行 120°C 烘干 2 h, 750°C 下焙烧 6 h, 即得所需的氧载体。

1.2 氧载体的表征

氧载体的物相由日本理学 3 015 升级型 X 射线衍射仪进行测定, Cu 靶, 管电压 35 kV, 管电流 20 mA, 扫描角度 $8 \text{ deg} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta = 4^\circ \sim 80^\circ$ 。程序升温氧脱附实验 (O_2 -TPD) 在美国 Quantachrome Instruments 公司的 CHEMBET-3 000 系统上进行。实验过程在 He 气气流中进行, 以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升高至 1173 K , 氮气流量为 $75 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。流出气体的成分由一台在线四极质谱仪检测。程序升温氢还原实验 (H_2 -TPR) 与程序升温氧脱附实验在同一套仪器上进行, 条件与 O_2 -TPD 实验的相同。

1.3 熔融盐体系中的氧载体活性评价

氧载体的活性评价实验在自建的一套切换反应装置中进行。实验采用的熔融盐为质量比为 1: 1 的 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 , 氧载体用量占熔融盐总量的一定百分比。100 g 的碳酸盐和 20 g 的氧载体混合物被放置于一个小型不锈钢反应器中, 其内径为 28

mm, 壁厚 2 mm, 高 550 mm。反应器在一个控温电炉中进行加热, 反应温度为 $750 \sim 950^\circ\text{C}$, 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。反应原料气纯甲烷通过反应器中部的进气管通入, 流量为 $10 \text{ ml}/\text{min}$, 气体流量利用流量计进行调节控制, 反应压力为常压。反应产物气经冷阱将液体冷凝下来 (冷凝液经分析为水), 不凝气体经取样口取样后排至室外。产物气体成分经由一台上海分析仪器厂 GC112A 型气相色谱仪进行在线检测, TDX-01 型色谱柱, TCD 检测器, 通过保留时间进行气体成分的定性, 面积归一法对检测气体的具体含量进行定量, 各组分的校正因子自行测定。

2 结果与讨论

2.1 氧载体的 XRD 分析

采用浸渍法制备的 10% CeO_2 - Al_2O_3 、10% CeO_2 -1% TiO_2 / Al_2O_3 、10% CeO_2 -1% MgO / Al_2O_3 三种氧载体 XRD 分析结果见图 1。

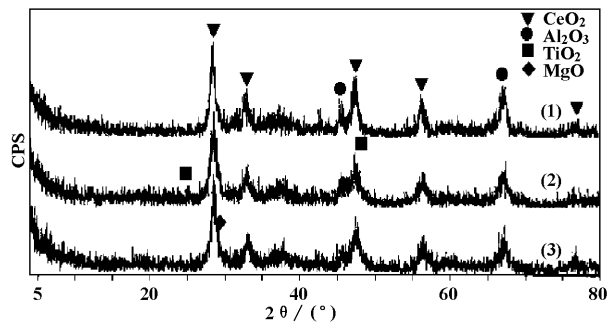


图 1 氧载体的 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD patterns of oxygen carriers

(1) 10% CeO_2 - Al_2O_3 ; (2) 10% CeO_2 -1% TiO_2 / Al_2O_3 ;

(3) 10% CeO_2 -1% MgO / Al_2O_3

XRD 图谱分析结果显示: 在 10% CeO_2 - Al_2O_3 的氧载体中仅有两种物相存在, 一种是活性组分 CeO_2 , 另一种是载体 Al_2O_3 , 其中活性组分 CeO_2 的衍射峰最为明显。在焙烧过程中没有其它物相出现, 说明氧载体中的晶格氧没有发生流失, 符合实验的要求。通过对添加 1% TiO_2 和 1% MgO 后的 XRD 图谱与未添加助剂 10% CeO_2 - Al_2O_3 氧载体的图谱进行比较, 发现添加助剂后的氧载体主要物相仍为 CeO_2 和 Al_2O_3 , 但同时也观察到载体 Al_2O_3 的特征峰强度弱化、峰形变宽, 这说明在焙烧过程中 Al_2O_3 的晶粒度变小, 使活性组分 CeO_2 的分散度增加。另外, XRD 图谱中仅观察到非常微弱的 TiO_2 和 MgO 峰存在, 分析认为应该是两种助剂添加量非常少, 导致这两种助剂在载体上高度分散态。

2.2 氧载体的 TPR 和 TPD 实验结果

CeO₂ 的 O₂-TPD 测试结果见图 2，实验过程在 He 气气流中进行。从图 2 中可以看出，CeO₂ 在从室

失去晶格氧，转变为铈的低价氧化物，同时把甲烷部分氧化成 H₂ 和 CO，这可以通过对气相产物的色谱分析得到证明。

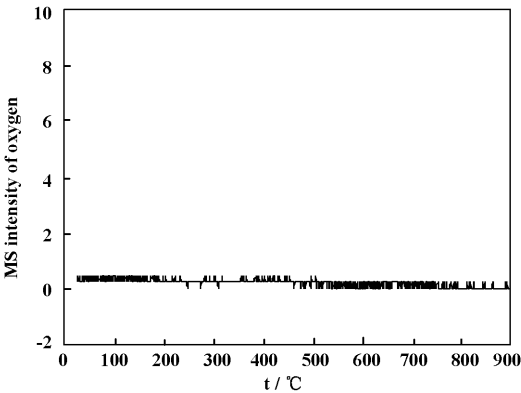


图 2 CeO₂ 的 O₂-TPD 图

Fig. 2 O₂-TPD profile of CeO₂

温到 900 °C 的温度范围内，在低温段和高温段都没有明显的氧脱附峰出现，这与研究者 Wan Ying^[19] 等的研究结果一致。一般认为氧化物氧载体上存在两种氧物种，即表面吸附氧和体相氧也即晶格氧^[20]，低温段的吸附氧与材料的比表面以及孔隙率等诸多因素有关。图 2 中没有出现低温段的吸附氧，说明所使用的 CeO₂ 氧载体氧吸附活性位非常少，从而表现出比较弱的氧吸附能力。没有出现高温段的氧脱附峰，说明 CeO₂ 在惰性气氛中，即使在较高的温度下也没有向低价的亚氧化物分解转化，近而脱附出晶格氧，表现了相当的热稳定性。这一稳定的性质对我们在熔融盐中利用其晶格氧是有利的。高温下没有出现晶格氧的丢失，充分说明我们加入熔融盐中的氧载体不会自发的分解而失去晶格氧，只有当我们通入甲烷后通过化学反应才能使其

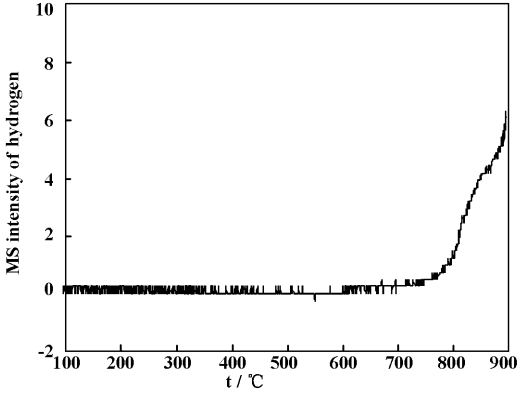


图 3 CeO₂ 的 H₂-TPR 图

Fig. 3 H₂-TPR profile of CeO₂

CeO₂ 的 H₂-TPR 曲线如图 3 所示。图中我们可以看出，在 800 °C 以后出现了明显的氢消耗峰，这个峰的出现可以理解为 CeO₂ 被氢气还原失去晶格氧，转变为铈的低价氧化物。有文献报道^[15]，在 400 °C 和 530 °C 左右有 H₂ 消耗峰出现，并且认为是由于氧化铈的表面吸附氧还原所致，但是在笔者所测试的 H₂-TPR 图中，在低温段没有 H₂ 消耗峰的出现，这可能与所用的 CeO₂ 试样不同，存在活性的差异而导致吸附氧较少有关。不过这一结果与 O₂-TPD 图谱非常一致，因为 O₂-TPD 图谱中在低温段也没有检测到吸附氧的存在。

2.3 CH₄气氛下氧载体的 TG 实验

在非熔融盐体系中进行了甲烷气氛下的纯 CeO₂ 热重实验，反应温度从 200 °C 到 1 000 °C，升温速率为 10 °C/min，实验装置如图 4 所示。

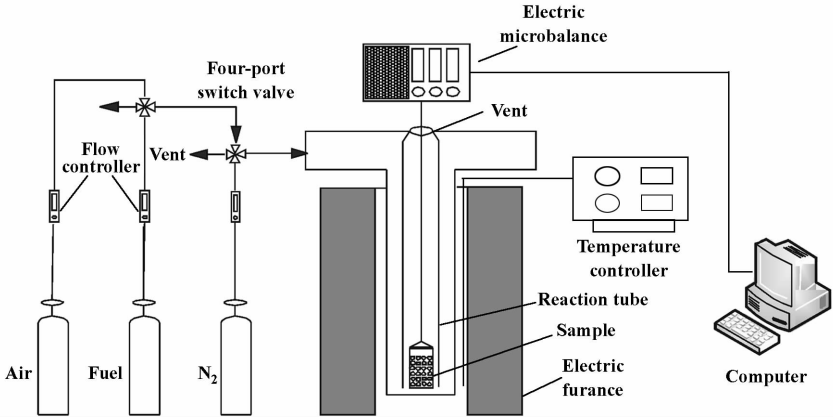


图 4 氧载体的 TG 实验装置示意图

Fig. 4 the schematic apparatus diagram about TG experiment of oxygen carriers

图 5 是 TG 实验的曲线图,从 TG 图中可以看出,氧载体在甲烷气氛下,在 700 °C 之前基本没有失重发生,表现的相当稳定;当温度高于 700 °C 之后,氧载体发生了比较明显的失重,直到 920 °C 以后才趋于稳定。从整个失重图来看,失重率接近 3%,说明 CeO_2 在甲烷气氛中的确能够失去晶格氧并且与甲烷发生氧化还原反应,但是同样的热重实验在空气气氛下则没有失重发生。如果以 CeO_2 被还原为 Ce_2O_3 来计算,理论失重率应该为 4.648%,而实际失重率不足 3%,说明 CeO_2 没有被甲烷完全还原为 Ce_2O_3 ,存在非化学计量铈的亚氧化物形式。 CeO_2 在甲烷气氛下的 TG 实验也说明, CeO_2 中的晶格氧在一定的反应温度下可以被甲烷所利用,实现部分氧化制取合成气。

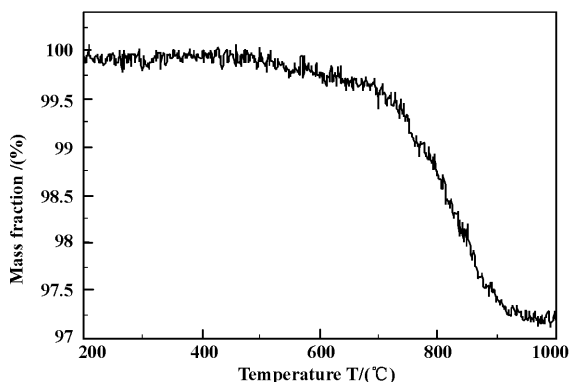


图 5 甲烷气氛下的 CeO_2 氧载体 TG 曲线

Fig. 5 TG profile of CeO_2 in CH_4

通过 CeO_2 氧载体的 TG、 O_2 -TPD 和 H_2 -TPR 实验,说明即使在高温下,在非还原气氛中 CeO_2 还是表现的相当稳定,但是在甲烷气氛下, CeO_2 则比较容易失去晶格氧转变为低价态铈的氧化物,同时把甲烷部分氧化成 H_2 和 CO 。

2.4 氧载体的得失氧循环实验

以 CeO_2 作为氧载体,温度为 850 °C,分别在甲烷气氛和空气气氛下进行了氧载体得失氧能力的性能实验,实验装置与 TG 实验相同。 CeO_2 与甲烷的反应,实际上就是甲烷与 CeO_2 之间发生的氧化还原反应($\text{CeO}_2 + x\text{CH}_4 \rightarrow \text{CeO}_{2-x} + x\text{CO} + 2x\text{H}_2$)。为了更好地描述 CeO_2 与甲烷反应的得失氧情况,在此笔者引入了失氧度 X 的概念, X 定义如下:

$$X = \frac{m_{\text{rea}}}{m_{\text{the}}} \times 100\%$$

式中 m_{rea} 表示实际失氧量, m_{the} 表示理论失氧量。

由于 CeO_2 与甲烷反应后可以被还原为低价态

的 $\text{CeO}_{1.83}$ 、 Ce_2O_3 等,如果以 CeO_2 被还原为 Ce_2O_3 计算,设初始反应 CeO_2 量为 1 g,则理论失氧量为 0.0465 g,实际失氧量可以通过与电子天平连接的电脑软件中直接获得。图 6 给出了 850 °C 下失氧度 X 与氧化还原时间的关系曲线图。斜率为正的曲线表示氧载体与甲烷反应的失氧过程,斜率为负的曲线表示失氧后的氧载体与空气中氧反应的氧恢复过程。

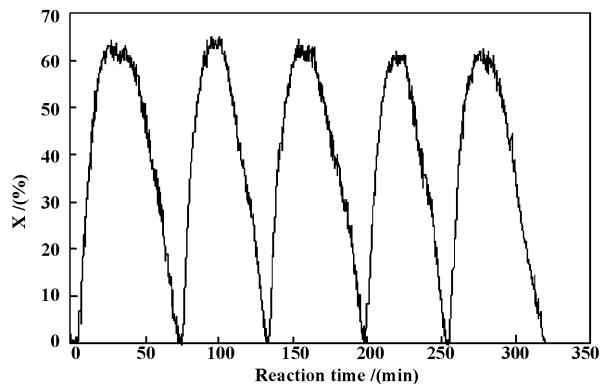


图 6 氧载体失氧度 X 与氧化还原时间关系

Fig. 6 the lost lattice oxygen degree X Vs redox time

由图 6 可以看出 CeO_2 可以在甲烷与空气气氛中很好地进行失去晶格氧和恢复晶格氧的反应,其中失氧程度最高时达到 63%。从循环时间上看,在不到 320 分钟时间里,完成了五次失去晶格氧和恢复晶格氧循环。在一个循环里,其中氧载体失氧的时间在 20 ~ 25 分钟之间,而氧恢复阶段的时间在 25 ~ 30 分钟之间,从两个阶段反应的时间上来看,氧恢复阶段所用的时间略微比失氧阶段所用的时间长,这说明恢复晶格氧的反应速率要比失去晶格氧的反应速率低。从五次循环来看,每一个循环所用的时间差别较小,说明氧载体具有良好的循环使用性能。

2.5 熔融盐中氧载体的性能评价

在熔融盐反应器中进行了以 10% CeO_2 - Al_2O_3 为氧载体部分氧化甲烷制取合成气的实验,并分别考察了添加 1% TiO_2 和 1% MgO 两种不同助剂后对负载型氧载体反应性能的影响。表 1 是有助剂和没有助剂的三种氧载体部分氧化甲烷的性能评价结果。

从表 1 中可以看出分别添加 1% TiO_2 和 1% MgO 助剂后,反应温度在 750 ~ 850 °C 之间时, H_2 和 CO 选择性明显高于未添加助剂的 10% CeO_2 - Al_2O_3 氧载体。以 H_2 选择性为例,温度在 750 °C 时,没有添加任何助剂的 10% CeO_2 - Al_2O_3 氧载体 H_2 的选择性仅有 1.65%,而添加 1% TiO_2 和 1% MgO 助

剂后，H₂的选择性分别升高到 10.5% 和 13.8%。随反应温度的升高，三种不同的氧载体对 H₂和 CO 选择性都有较大的提高，但是，以添加 1% MgO 助剂的氧载体对 H₂和 CO 选择性的提高贡献最大，850 ℃分别达到了 49.3% 和 66.2%。结合前面 XRD 分析知道，助剂 TiO₂和 MgO 的添加，经过焙烧使载体 Al₂O₃的晶粒度有变小的趋势，从而使活性组分 CeO₂得到了较好的分散，增加了反应的活性。从添加 TiO₂和 MgO 助剂后的氧载体与甲烷反应的 H₂与

CO 选择性数据来看，添加 MgO 的氧载体活性要高于添加 TiO₂和未添加助剂的氧载体。当反应温度升高到 900 ℃时，添加两种助剂的氧载体反应活性也均高于未添加助剂的氧载体，但是添加 MgO 助剂时的 H₂选择性虽比添加 TiO₂时有 1.3% 的增加，但 CO 选择性却出现了 1.3% 的下降，这一反常的现象说明，过高的反应温度使两种助剂对氧载体的改性作用差异变小，但两种助剂的作用机理尚不明了，需要在以后的工作中进行深入的研究。

表 1 不同助剂对铈基氧载体性能的影响

Table 1 Effects of different promoters on ceria-based oxygen carriers

Oxygen carriers Temperature(℃)	10% CeO ₂ -Al ₂ O ₃		10% CeO ₂ -1% TiO ₂ /Al ₂ O ₃		10% CeO ₂ -1% MgO /Al ₂ O ₃	
	H ₂ selectivity (%)	CO selectivity (%)	H ₂ selectivity (%)	CO selectivity (%)	H ₂ selectivity (%)	CO selectivity (%)
750	1.65	23.6	10.5	32.2	13.8	35.6
800	24.8	36.10	27.8	46.9	32.2	57.5
850	39.5	36.1	41.6	56.3	49.3	66.2
900	52.9	51.7	61.0	76.9	62.3	75.6

通过以上分析发现，TiO₂和 MgO 助剂的添加对铈基氧载体的活性有较明显的提高，综合整个反应过程来看，以添加 MgO 助剂较为理想。

3 结 论

3.1 高温下，在非还原气氛中 CeO₂表现的相当稳定，不会自发分解释放出晶格氧，但是在甲烷气氛下，CeO₂则比较容易失去晶格氧转变为低价态铈的氧化物，同时把甲烷部分氧化成 H₂和 CO。

3.2 氧载体的得失氧循环实验发现失氧程度最高时达到 63%，在不到 320 分钟时间里，完成了五次失去晶格氧和恢复晶格氧循环。在反应速率方面，恢复晶格氧的反应速率要比失去晶格氧的反应速率低。通过五次循环实验发现氧载体具有良好的循环使用性能。

3.3 助剂 TiO₂和 MgO 的添加对铈基氧载体的活性有较明显的提高，其中以添加 MgO 较为理想。

参考文献：

[1] Huang Fu-tang(黄福堂), Shen Dian-cheng(沈殿成). *Foreign Oil Field Engineering* (国外油田工程) [J], 2000, **16**(12): 28 ~ 31

[2] Shen Shi-kong(沈师孔). *Petrochemical Technology* (石油化工) [J], 2006, **35**(9): 799 ~ 809

[3] Liu Cheng-lin(刘成林), Li Jing-ming(李景明), Li Jiang(李剑), *et al. J. Southwest Petroleum Institute* (西南石油学院学报) [J], 2004, **26**(1): 9 ~ 12

[4] Rao Meng-yu(饶孟余). *Coal Science and Technology* (煤炭科学技术) [J], 2002, **30**(1): 61-63

[5] Golden D M, Denson S W. *Chem Rev* [J], 1969, **69**: 125

[6] He Li-ming(贺黎明), Shen Shao-jun(沈召军). *Methane Transformation and Use* (甲烷的转化和利用) [M]. Beijing(北京): *Chem Ind Press* (化学工业出版社), 2005. 58

[7] Li Ran-jia(李然家), Yu Chang-chun(余长春), Dai Xiao-ping(代小平), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2002, **23**(4): 381 ~ 382

[8] a. Bradford M C J, Vannice M A V. *Catal Rev-Sci Eng* [J], 1999, **41**(1):1 ~ 42

b. Liu Hai-tao(柳海涛), Tian Hong(田 宏), Wang Xiao-lai(王晓来). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(4): 304 ~ 307

[9] a. Cimino S, Landi G, Lisi L, *et al. Catal Today* [J], 2005, **105**: 718 ~ 723

b. Chen Yi-fei(陈毅飞), Zhang Min-hua(张敏华), Jiang Hao-xi(姜浩锡). *J Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(4): 351 ~ 355

[10] Zhu Quan-li(朱全力), Yang Jian(杨 建), Ji Fu-sheng(季生福), *et al. J Mol. Catal. (China)* (分子

- 催化)[J], 2003, **17**(2): 118 ~ 123
- [11] Ji Ya-ying(季亚英), Li Wen-zhao(李文钊), Xu Heng-yong(徐恒泳), *et al.* *J Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(1): 38 ~ 41
- [12] Shen Shi-kong, Pan Zhi-yong, Dong Chao-yang. *Stud Surf Sci Catal*[J], 2001, **136**: 99 ~ 140
- [13] Fathi M, Bjorgum E, Viig T, *et al.* *Catal Today*[J], 2000, **63**: 489 ~ 497
- [14] Stobbe E R, Boer B A, Geus J W. *Catal Today*[J], 1999, **47**: 161 ~ 167
- [15] Otsuka Kiyoshi, Wang Ye, Sunada Eiyuh, *et al.* *J. Catal* [J], 1998, **175**: 152 ~ 160
- [16] Li Ran-jia(李然家), Shen Shi-kong(沈师孔). *J Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(3): 181 ~ 186
- [17] Li Ran-jia(李然家), Yu Chang-chun(余长春), Zhu Guang-rong(朱光荣), *et al.* *Chemical Engineering of Oil and Gas*(石油与天然气化工)[J], 2004, **33**: 5 ~ 8
- [18] Wei Yong-gang, Wang Hua, He Fang, *et al.* *Journal of Natural Gas Chemistry* [J]. 2007, **16**(1): 6 ~ 11
- [19] Wan Ying, Ma Jianxin, Fang Ming, *et al.* *J Rare Earths* [J], 2003, **21**(6): 609 ~ 612
- [20] Barosa A L, Herguido J, J. *Catal Today* [J], 2001, **64**: 43 ~ 50

Characterizations of Ceria-Based Oxygen Carriers for Partial Oxidation Methane to Syngas

WEI Yong-gang, WANG Hua, LIU Ming-chun, ZHANG Chi-yuan, LI Kong-zhai

(Faculty of Materials and Metallurgy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: A new technique of partial oxidation of methane to syngas by lattice oxygen of CeO_2 in molten salt was introduced, Ceria-based oxygen carriers were prepared by incipient wetness impregnation, and the characterizations of oxygen carriers were studied using X-ray diffraction (XRD), O_2 -TPD and H_2 -TPR. The thermal gravity analysis was done at methane atmosphere, and in a reactor with molten salt the 10% CeO_2 - Al_2O_3 adding 1% TiO_2 and MgO , respectively, were studied. The experimental results show that cerium oxide can easily lose its lattice oxygen and transformation to CeO_{2-x} , simultaneity, methane was partially oxidized to H_2 and CO , and cerium oxide can be circularly used. The promoters can obviously improve the performances of oxygen carriers, 1% MgO as promoter is better than others.

Key words: Cerium oxide; Molten salt; Lattice oxygen; Partial oxidation; Syngas