

文章编号: 1001-3555(2012)05-0423-07

# 化学循环重整甲烷制合成气 LaBO<sub>3</sub> 钙钛矿型氧载体研究

代小平, 余长春<sup>1)</sup>

(中国石油大学(北京) CNPC 催化重点实验室, 北京 102249)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制备了不同 B 位可变价离子的 La-B-O 复合氧载体 (B = Cr、Ni), 采用 XRD、BET、FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR 及 CH<sub>4</sub>-TPSR 等进行了表征, 并用于化学循环重整 (CLR) CH<sub>4</sub> 反应中. 结果表明, LaNiO<sub>3</sub> 氧化物更易于与 CH<sub>4</sub> 发生深度氧化和选择氧化, LaCrO<sub>3</sub> 氧化物则利于 CH<sub>4</sub> 裂解, 其氧化物氧化 CH<sub>4</sub> 的能力较弱. 在连续流动 CLR 反应中, LaNiO<sub>3</sub> 具有较高的供氧量和持续供氧能力, 能将 CH<sub>4</sub> 选择氧化为 H<sub>2</sub>/CO = 1.45 的合成气, 其 CH<sub>4</sub> 转化率和 CO 选择性分别达到 23.4% 和 86.9%, 且其结构保持了较高的稳定性.

**关键词:** 甲烷; 化学循环重整; LaBO<sub>3</sub> 复合氧化物; 氧载体; 合成气

**中图分类号:** O643.32

**文献标识码:** A

将甲烷转化为合成气是天然气化工利用的重要步骤, 传统蒸汽重整造气工艺的高能耗、高投资和操作费用制约着天然气化工产品的经济性, 而反应器体积小、效率高、能耗低的部分氧化法可显著降低设备投资和生产成本而引起研究者广泛关注, 但部分氧化工艺制氧装置的高额投资和昂贵的操作费用部分抵消了其优点, 同时部分氧化工艺存在技术安全性、催化剂寿命、普通固定床反应器易发生飞温失控等问题<sup>[1-3]</sup>. 化学循环重整 (chemical looping Reforming, 简称为 CLR) 是利用氧载体的 Rodox 循环工艺转化甲烷制合成气的新方法, 燃料气直接与氧载体接触发生反应, 避免了产物中含有大量的氮气, 有利于二氧化碳的回收和避免 NO<sub>x</sub> 的生成, 引起了众多研究者的兴趣<sup>[4, 5]</sup>.

在 CLR 工艺中, 载氧体是制约整个化学循环重整系统的关键因素之一, 目前所使用的载氧体主要是负载型金属氧化物氧载体. Zafar 等人<sup>[6, 7]</sup> 在循环流化床和 TGA 反应中考察了 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 负载的 Fe、Mn、Ni 和 Cu 氧载体, 发现 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作载体较 SiO<sub>2</sub> 具有更好的 CLR 性能, 且 NiO 作为氧载体更有利于生成合成气. 而添加 1% 的 NiO 能改善 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的反应活性和合成气选择性, 通过适当控制 Fe 氧载体的氧化-还原过程 (如 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> →

FeO 或 Fe), 将有利于 CLR 过程合成气生成<sup>[8]</sup>. 采用连续流动反应和脉冲反应发现, NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 较 NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更高的 CH<sub>4</sub> 转化率、更佳的重整性能, 且不易积炭<sup>[9]</sup>. Diego 等人<sup>[2]</sup> 用热重方法考察了载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的影响, 金属 Ni 与载体间的相互作用强度不同导致 NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较低还原活性, 而 NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的还原活性, 同时发现采用沉积-沉淀法制备的 NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 较浸渍法氧载体具有更高的反应活性, 但积炭时间前移, 原因尚不清楚.

钙钛矿型氧化物结构稳定, 化学组成多样, 对氧具有快速传导性, 且结构中存在大量的氧缺陷及可变价的 B 位离子, 可为反应提供单原子形态氧化物, 并可通过与气相氧作用得到补充, 因而引起研究者的广泛关注<sup>[5, 8, 10-16]</sup>. La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3- $\delta$</sub>  氧载体具有较高的 CO/H<sub>2</sub> 选择性, Sr 部分取代 La 后增加了携氧能力, 但降低了 CO/H<sub>2</sub> 选择性<sup>[10, 11]</sup>, 而其 B 位 Fe 用少量 Co 取代后, 钙钛矿结构稳定性和持续供氧能力明显下降<sup>[10, 12]</sup>, 并且 CO 选择性大幅下降, 不适用于 CLR 工艺<sup>[11]</sup>. 将少量的 NiO 与 La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Cr<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.95</sub>O<sub>3</sub> 物理混合, 获得了较高的 H<sub>2</sub> 产率, NiO 的加入更有利于 CH<sub>4</sub> 的活化<sup>[13]</sup>. 我们采用 sol-gel 法制备了 La-B-O 钙钛矿型复合氧化物

收稿日期: 2012-07-02; 修回日期: 2012-08-16.

基金项目: 中国石油大学(北京) 基本科研基金 (KYJJ2012-03-02) 和国家自然科学基金 (20306016) .

作者简介: 代小平, 男, 1974 年出生, 博士, 副教授.

1) 通讯联系人, 余长春. Tel: (010) 89707447; E-mail: daixp@cup.edu.cn.

氧载体(B=Cr、Ni),运用XRD、BET、FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR和CH<sub>4</sub>-TPSR对样品进行了表征,并考察了其CH<sub>4</sub>连续流动CLR性能。

## 1 实验部分

### 1.1 氧载体的制备

将Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O分别与计量的La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O水溶液充分混合,加入适量氨基乙酸(-COOH/NO<sub>3</sub><sup>-</sup>=1.05,摩尔比),在353~363 K恒温水浴中加热搅拌蒸发至凝胶,转移至密闭容器中于523 K预分解30 min,将所得前驱体放入马弗炉中1173 K焙烧5 h,冷却后压片筛分成粒径0.45~0.180 mm的样品,待用。

### 1.2 氧载体的表征

利用日本岛津公司生产的XRD-6000型X-射线粉末衍射仪进行XRD表征。CuKα射线(λ=0.15406 nm),Ni滤波器,电压40 kV,电流35 mA.氧载体的比表面积测定在NOVA-1 200高速气体吸附分析仪上进行,称取一定量的样品放在样品管中,在573 K抽空脱气3 h,然后进行分析,在77 K测量N<sub>2</sub>的吸附-脱附等温线,根据BET法得到样品的比表面积.氧载体的傅立叶变换红外光谱(FT-IR)分析在美国Nicolet公司MAGNA2IR 560 E. S. P.型傅立叶红外光谱仪,样品与KBr以1:100的质量比混合,压成自撑片,扫描范围1 800~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3 氧载体的反应性能

**1.3.1 程序升温反应** 程序升温反应(H<sub>2</sub>-TPR/CH<sub>4</sub>-TPSR)在内径Φ6 mm的石英管反应器中进行.将200 mg待测催化剂置于石英管中部,其余部分填充石英砂.氧载体先在Ar的保护下于423 K恒温2 h,进行脱水处理,自然冷却至室温,在393 K的Ar气氛中吹扫1 h,在10% H<sub>2</sub>/Ar或CH<sub>4</sub>/Ar(30 mL/min)中,常压下以15 K/min的升温速率升温至1173 K,采用Dycor System 1000型四极质谱仪进行在线检测。

**1.3.2 连续流动反应** 连续流动反应装置和催化剂用量同上,在1173 K下用11% O<sub>2</sub>/Ar混合气(23 mL/min)预氧化30 min,并在纯Ar中吹扫10 min,然后切换到相同流量反应气(11% CH<sub>4</sub>-89% Ar)进行反应,采用Dycor System 1000型四极质谱仪进行在线检测。

多通道质谱采样质荷比分别为m/e=2(H<sub>2</sub>),

m/e=15(CH<sub>4</sub>),m/e=18(H<sub>2</sub>O),m/e=28(CO),m/e=32(O<sub>2</sub>)和m/e=44(CO<sub>2</sub>),其中m/e=28的曲线在绘制时扣除了来自CO<sub>2</sub>的强度的11%,甲烷的质荷比选择15是为了避免来自氧离子的干扰.CO选择性采用CO/(CO+CO<sub>2</sub>)×100%计算,每次实验前后采用纯CH<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>,CO和CO<sub>2</sub>定量脉冲工作曲线或空白连续流动反应进行产物的定量分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 La-B-O 氧载体表征

A位离子为La、B位为具有变价性能的离子Cr、Ni,其复合氧化物的容限因子利用 $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$ 进行了计算表明(如表1所示),容限因子均在0.95以上,理论上所设计的氧化物均可形成钙钛矿结构.图1为不同B位离子的复合氧化物的XRD谱图.可以看出,Cr和Ni分别形成了对应的LaCrO<sub>3</sub>和LaNiO<sub>3</sub>钙钛矿结构氧化物(JCPDS标准卡号分别为24-1016和33-0710),且无杂相生成.由Scherrer公式计算得到LaCrO<sub>3</sub>和LaNiO<sub>3</sub>晶粒的粒径分别为49.5和64.0 nm,LaBO<sub>3</sub>的BET比表面积较低,La-Cr氧化物具有较高的BET表面积,而La-Ni氧化物比表面积最小,仅为1.76 m<sup>2</sup>/g(见表1),这与复合氧化物在高温下焙烧有关.钙钛矿结构中存在大量的氧晶格缺陷及可变价的B

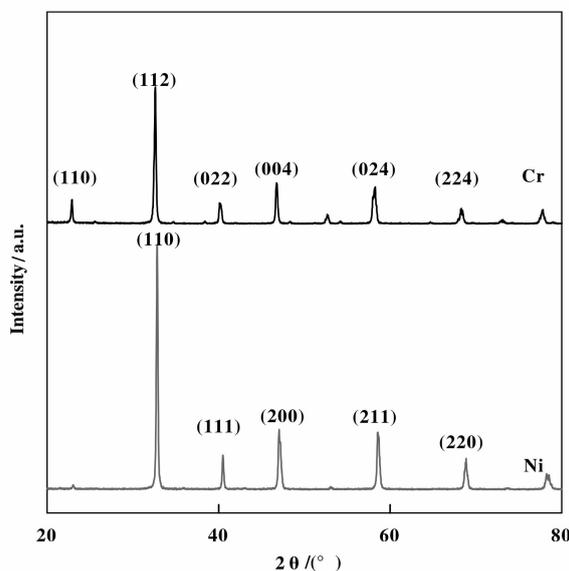


图1 1173 K焙烧的Cr、Ni基氧载体的XRD谱  
Fig.1 XRD patterns for Cr, and Ni-based oxides calcined at 1173 K

表 1 Cr、Ni 复合氧化物的晶格参数、粒径和 BET 比表面积

Table 1 Lattice parameter, particle size and BET area of Cr, and Ni-based oxides

Oxides	$\text{B}^{3+}$ ionic radii/nm	Tolerance factors	Phase symmetry	Lattice parameter/nm			V / $\text{nm}^3$	$D_{\text{hkl}}$ /nm	BET /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
				a	b	c			
$\text{LaCrO}_3$	0.0615	0.969	Orthorhombic (pbnm 62)	0.5476	0.5512	0.7758	0.23420	49.5	7.86
$\text{LaNiO}_3$	0.0600	0.976	Cubic (pm-3m 221)	0.3858	0.3858	0.3858	0.05744	64.0	1.76

位离子, 高温下是电子和氧离子的良导体, 可以为反应提供单原子形态的氧, 并且可以通过 Redox 反应进行氧的补充<sup>[17]</sup>, 因此所考察的  $\text{LaBO}_3$  均具有一定的携氧能力, 有可能作为 CLR 工艺潜在的氧载体。

红外吸收谱图表明(图 2 所示), 含 Cr 和 Ni 的复合氧化物在  $600 \text{ cm}^{-1}$  和  $420 \text{ cm}^{-1}$  附近均有较强的特征红外吸收峰, 具有钙钛矿结构 ( $\text{ABO}_3$ ) 的基本特征, 分别归属于  $\text{BO}_6$  八面体中  $\text{O}^{2-}$  离子的位移沿 B-O-B 轴线的 B-O 键伸缩振动和  $\text{O}^{2-}$  离子的位移垂直于 B-O-B 轴线的 B-O 键的弯曲振动,  $\text{BO}_6$  八面体是  $\text{ABO}_3$  钙钛矿结构的基本框架, 这与 XRD 的结果相一致。

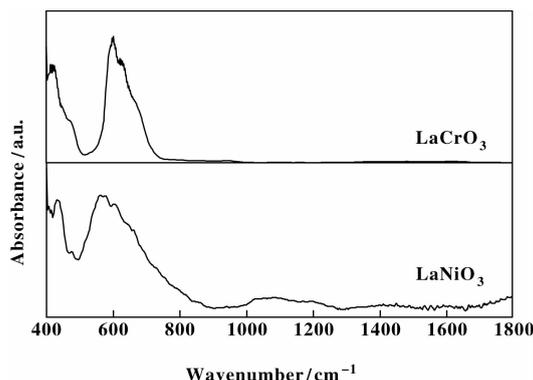


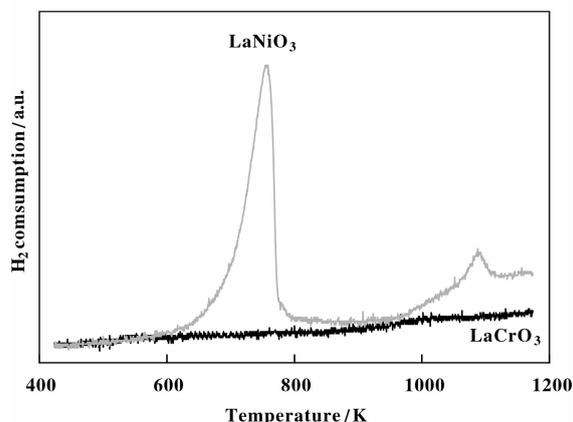
图 2 Cr、Ni 基氧化物的红外吸收光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of Cr and Ni-based oxides

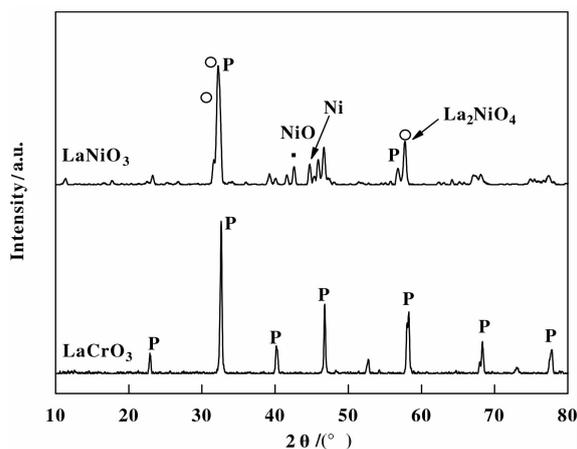
## 2.2 $\text{LaBO}_3$ 型氧载体物种的程序升温反应性能

### 2.2.1 $\text{H}_2$ 气氛下 $\text{LaBO}_3$ 型氧载体物种的程序升温反应

$\text{LaBO}_3$  型氧化物的  $\text{H}_2$ -TPR 如图 3 所示,  $\text{LaCrO}_3$  的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线有一个信号强度很弱, 但却很宽的还原峰,  $\text{H}_2$  消耗量很少, 说明钙钛矿复合氧化物中 Cr 离子难还原且表面吸附氧数量少, 结构稳定。  $\text{LaNiO}_3$  的  $\text{H}_2$ -TPR 曲线中在  $600 \sim 800 \text{ K}$

图 3 La-B-O 氧化物  $\text{H}_2$ -TPR 图Fig. 3  $\text{H}_2$ -TPR curves of La-B-O oxides

范围有一不对称的还原峰(可解析为两个峰), 分别对应于  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$  的还原过程<sup>[18]</sup>, 前者形成  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , 后者形成  $\text{Ni}^0/\text{La}_2\text{O}_3$ , 高于  $900 \text{ K}$  出现的  $\text{H}_2$  消耗可能对应于体相 Ni 物种的还原,  $\text{H}_2$ -TPR 后 XRD 表征结果证实了上述还原过程(见图 4)。对  $\text{H}_2$ -TPR 后的样品进行 XRD 表征(见图 4), 结果表明, 反应后  $\text{LaCrO}_3$  氧化物仍然是单一钙

图 4 La-B-O 氧化物  $\text{H}_2$ -TPR 后的 XRD 谱Fig. 4 XRD patterns for the La-B-O samples after  $\text{H}_2$ -TPR

钛矿结构,  $\text{LaNiO}_3$  的钙钛矿结构几乎被破坏, 并转变为  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  类钙钛矿结构为主 ( $\text{La}_2\text{NiO}_4$ , JCPDS 卡号 11-0557), 且有少量  $\text{LaNiO}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、金属  $\text{Ni}$  晶相和少量  $\text{La}_2\text{O}_3$  的衍射峰。

2.2.2  $\text{CH}_4$  气氛下氧载体物种的程序升温 图 5 为  $\text{LaBO}_3$  氧化物上  $\text{CH}_4$ -TPSR 结果, 可以看出,  $\text{LaCrO}_3$  氧化物在 680 K 附近有少量的  $\text{CH}_4$  消耗生成  $\text{CO}_2$ , 在 1 020 K 形成一个大的  $\text{CH}_4$  消耗峰, 生成大量  $\text{H}_2$  和少量  $\text{CO}$ , 几乎没有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  生成, 表明  $\text{CH}_4$  在  $\text{LaCrO}_3$  上主要发生裂解反应, 仅有少量碳物种与  $\text{LaCrO}_3$  的氧物种发生部分氧化反应, 而大量的碳物种沉积在催化剂表面, 说明  $\text{LaCrO}_3$  的氧物种具有较弱的氧化能力, 即  $\text{Cr}^{3+}$  难于还原并提供氧物种参与反应, 在 1 020 K 的还原峰可能是由  $\text{CH}_4$  与少部分晶格氧反应, 将极少量  $\text{Cr}^{3+}$  还原成  $\text{Cr}^{2+}$  引起的<sup>[19]</sup>。  $\text{LaNiO}_3$  氧化物在 600 K 低温时开始与  $\text{CH}_4$  发生完全氧化反应, 主要生成  $\text{H}_2\text{O}$  和

$\text{CO}_2$ , 仅有少量  $\text{CO}$  生成, 随着温度升高至约 960 K,  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的生成量显著增加,  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  成为次要产物, 从图中可以看出,  $\text{CH}_4$  出现了两个明显消耗峰, 这说明  $\text{LaNiO}_3$  氧载体上可能存在着两种不同的氧物种, 其在较低温度范围内所提供的氧物种具有较强的氧化能力, 可与  $\text{CH}_4$  发生完全氧化反应, 而在高温时所提供的氧物种具有很好的选择性, 能够将  $\text{CH}_4$  氧化为  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ 。钙钛矿型氧化物有两个氧物种脱附峰, 即低温区脱附的  $\alpha$  氧物种和高温区的  $\beta$  氧物种, 这两种氧物种来源于钙钛矿结构外层,  $\alpha$  氧物种来源于表面吸附氧, 它与 B 位离子空穴及  $\text{O}^{2-}$  的扩散有关,  $\beta$  氧物种则是表层晶格氧的扩散, 前者具有较强的深度氧化性能, 后者具有选择氧化性能<sup>[20, 21]</sup>, 这与  $\text{CH}_4$ -TPSR 中产物分布的结果相一致。经比较可知,  $\text{LaNiO}_3$  氧化物更易于与  $\text{CH}_4$  发生深度氧化和选择氧化,  $\text{LaCrO}_3$  氧化物则利于  $\text{CH}_4$  裂解, 其氧物种氧化  $\text{CH}_4$  的能力较弱。

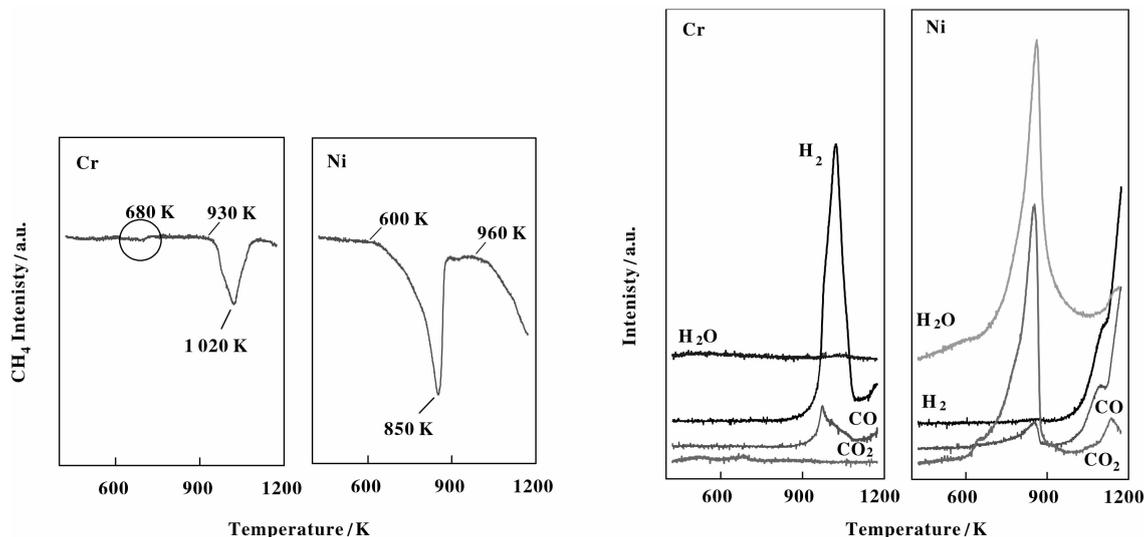


图 5 Cr、Ni 基氧化物的  $\text{CH}_4$ -TPSR 图

Fig. 5  $\text{CH}_4$ -TPSR curves of Cr and Ni-based oxides

$\text{CH}_4$ -TPSR 后的 XRD 谱表明,  $\text{LaCrO}_3$  氧化物的钙钛矿结构并没有发生变化, 峰强度较反应前的氧化物明显减弱, 但较  $\text{H}_2$ -TPR 后样品的峰强度高, 而  $\text{LaNiO}_3$  氧化物在  $\text{CH}_4$ -TPSR 后, 出现明显的金属  $\text{Ni}$  特征峰, 且较  $\text{H}_2$ -TPR 后峰强度更高, 只检测到少量的  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  特征峰 (如图 6 所示), 表明不同还原剂对 Cr、Ni 基氧化物的还原程度有显著的影响。

### 2.3 $\text{LaBO}_3$ 氧载体连续流动反应制合成气

$\text{LaBO}_3$  复合氧化物在高温下可能发生如下反

应:  $\text{LaBO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{LaBO}_{3-\delta}(\text{s}) + (\delta/2) \text{O}_2$ , 同时伴随着 B 位离子价态变化, 从而提供出反应需要的氧物种。1 173 K 下氧载体与甲烷连续流动反应结果如图 7 和表 2 所示。在  $\text{LaNiO}_3$  氧化物上反应初始阶段首先生成  $\text{CO}_2$ , 随着表面氧物种的消耗,  $\text{CO}_2$  迅速降低到较低水平,  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  量逐渐增加, 同时  $\text{CH}_4$  转化率缓慢降低, 反应进行约 260 s 后,  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  强度达到稳定, 整个反应过程  $\text{CH}_4$  的平均转化率约 23.4%,  $\text{CO}$  选择性约 86.9%, 产物中

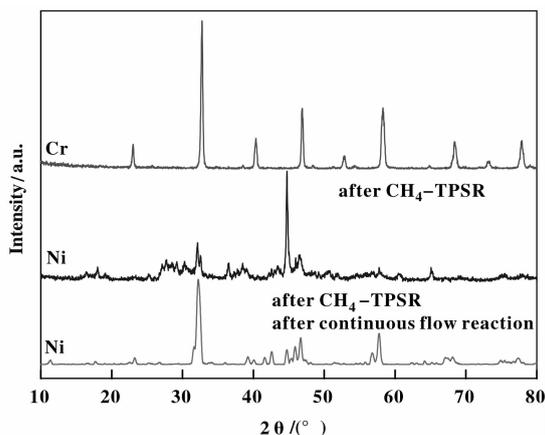


图6 LaBO<sub>3</sub> 氧化物 CH<sub>4</sub>-TPSR 后的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns for Cr and Ni-based oxides after CH<sub>4</sub>-TPSR

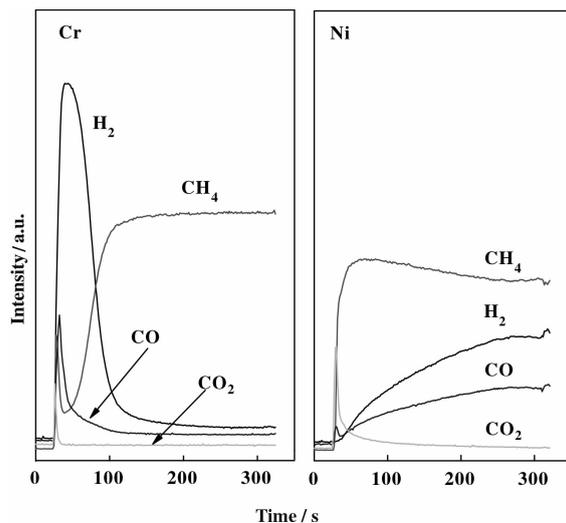


图7 1173 K 下 Cr、Ni 基氧化物上的连续流动反应

Fig. 7 Continuous flow reactions for 5 mins over Cr and Ni-based oxides at 1173 K

H<sub>2</sub>/CO 比约 1.45, 低于 CH<sub>4</sub> 部分氧化的理论值, 表明有重整反应同时发生. 计算表明, 反应生成 CO 和 CO<sub>2</sub> 消耗的氧物种总计约 683 μmol/g LaNiO<sub>3</sub> 氧载体, 根据碳平衡和氢平衡可知(假设 CH<sub>4</sub> + oxygen carrier → CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, 其中 H<sub>2</sub>O 质谱难于准确定量, 不考虑积炭), 生成 H<sub>2</sub>O 约 451.9

μmol/g LaNiO<sub>3</sub> 氧载体, 共提供 1134.9 μmol/g LaNiO<sub>3</sub> 氧载体, 远低于 Ni<sup>3+</sup> → Ni<sup>2+</sup> 的还原可提供的氧物种量(2035.9 μmol/g), 仅为 Ni<sup>3+</sup> → Ni<sup>2+</sup> 还原的 55.7%, 因此仍能维持钙钛矿结构(图6所示).

表2 LaBO<sub>3</sub> 复合氧化物上连续流动反应 CH<sub>4</sub> 转化率和 CO 选择性

Table 2 CH<sub>4</sub> conversion and O atom amount by continuous flow reaction and CH<sub>4</sub>-TPSR over LaBO<sub>3</sub> oxide with different B-site cations at 1173 K

La-B-O oxide	CH <sub>4</sub> conversion/%	O atom amount / (μmol · g <sup>-1</sup> )			H <sub>2</sub> /CO
		CO	CO <sub>2</sub>	Total	
LaCrO <sub>3</sub>	10.1	169.1	20.3	189.4	4.36
LaNiO <sub>3</sub>	23.4	524.4	158.6	683.0	1.45

与 LaNiO<sub>3</sub> 氧化物的反应结果相比, LaCrO<sub>3</sub> 氧化物上 CO 和 CO<sub>2</sub> 生成量明显减少, 且有大量 H<sub>2</sub> 生成, 表明 LaCrO<sub>3</sub> 氧化物具有较强的 CH<sub>4</sub> 裂解能力, 从反应开始到第 80 s, CH<sub>4</sub> 强度迅速上升并维持恒定, 而 H<sub>2</sub> 和 CO 的强度迅速下降到较低水平, 表明此时 LaCrO<sub>3</sub> 氧化物已经不具有转化 CH<sub>4</sub> 的能力. 从产物分布可以看出, LaCrO<sub>3</sub> 氧化物不能及时提供氧物种与 CH<sub>4</sub> 裂解后的含碳物种反应, 造成 H<sub>2</sub> 和 CO 的比值明显较 LaNiO<sub>3</sub> 高, 且其供氧量和持续供氧能力明显低于 LaNiO<sub>3</sub> 氧化物. 高温下 LaCrO<sub>3</sub> 氧化物难于提供氧物种与 CH<sub>4</sub> 反应, 而

LaNiO<sub>3</sub> 氧化物较容易提供与 CH<sub>4</sub> 反应的氧物种, 这可能与 B 位离子的电子构型相关, Cr<sup>3+</sup> 离子的 d 电子组态为半满状态(t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>0</sup>), 结构较为稳定, 不容易失去电子<sup>[22]</sup>, 而 Ni<sup>3+</sup> 的电子构型为 t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>, 易于失去电子, 较为活泼.

通过以上对比可知, 在连续流动反应中, LaNiO<sub>3</sub> 氧载体上 CH<sub>4</sub> 转化率明显高于 LaCrO<sub>3</sub> 氧化物, 但其选择性略有下降, 而 CH<sub>4</sub>-TPSR 中 LaNiO<sub>3</sub> 氧载体上 CH<sub>4</sub> 转化率相对较高, 但选择性均较低, LaNiO<sub>3</sub> 氧化物上能生成 H<sub>2</sub>/CO 比约 1.45 的合成气, 因此, 以合成气为目标产物的 CLR 中, LaNiO<sub>3</sub>

具有更佳的选择氧化性能。

### 3 结 论

采用溶胶-凝胶法制备了不同 B 位可变价离子的钛矿结构  $\text{LaCrO}_3$ 、 $\text{LaNiO}_3$  氧载体, 其氧化物氧化  $\text{CH}_4$  的能力具有较大差异。  $\text{LaNiO}_3$  氧化物更易于与  $\text{CH}_4$  发生深度氧化和选择氧化,  $\text{LaCrO}_3$  氧化物则利于  $\text{CH}_4$  裂解, 其氧化物氧化  $\text{CH}_4$  的能力较弱。 在连续流动 CLR 反应中,  $\text{LaCrO}_3$  不能及时提供氧化物与  $\text{CH}_4$  反应, 产物中  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的比值明显较  $\text{LaNiO}_3$  高, 其供氧量和持续供氧能力明显低于  $\text{LaNiO}_3$  氧化物。  $\text{LaNiO}_3$  氧载体能将  $\text{CH}_4$  选择氧化为  $\text{H}_2/\text{CO}=1.45$  的合成气, 但  $\text{CH}_4$  转化率仍偏低, 氧载体性能有待提高。

### 参考文献:

- [1] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T, Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor [J]. *Fuel*, 2006, **85** (12-13): 1631-1641
- [2] a. de Diego L F, Ortiz M, Adánez J, *et al.* Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers [J]. *Chem. Eng. J.*, 2008, **144**(2): 289-298  
b. Zhang An-jie (张安杰), Ding Tian-ying (丁天英), Liu Yun (刘云), *et al.* 介质阻挡放电等离子体-Cu-Ni/r- $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂体系在甲烷二氧化碳重整反应中的协同作用 [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(1): 11-16
- [3] de Diego L F, Ortiz M, García-Labiano F, *et al.* Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers [J]. *J. Power Sources*, 2009, **192**(1): 27-34
- [4] Fan L S, Zeng L, Wang W L, *et al.* Chemical looping processes for  $\text{CO}_2$  capture and carbonaceous fuel conversion-prospect and opportunity [J]. *Energ. Environmental Sci.*, 2012, **5**(6): 7254-7280
- [5] Dai X P, Li J, Fan J, *et al.* Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using perovskite  $\text{LaFeO}_3$ -based oxygen carriers [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**(34): 11072-11082
- [6] Zafar Q, Mattisson T, Gevert B. Redox investigation of some oxides of transition-state metals Ni, Cu, Fe, and Mn supported on  $\text{SiO}_2$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [J]. *Energ. Fuel*, 2006, **20**(1): 34-44
- [7] Zafar Q, Mattisson T, Gevert. Integrated hydrogen and power production with  $\text{CO}_2$  capture using chemical-looping reforming-Redox reactivity of particles of  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  using  $\text{SiO}_2$  as support [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**(10): 3485-3496
- [8] Rydén M, Lyngfelt A, Mattisson T, *et al.* Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming:  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-d}$  perovskites and mixed-metal oxides of  $\text{NiO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [J]. *Int. J. Greenh. Gas Con.* 2008, **2**(1): 21-36
- [9] Johansson M, Mattisson T, Lyngfelt A, *et al.* Using continuous and pulse experiments to compare two promising nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies [J]. *Fuel*, 2008, **87**(6): 988-1001
- [10] Dai X P, Yu C C, Wu Q, Comparison of  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ , and  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  perovskite oxides as oxygen carrier for partial oxidation of methane [J]. *J. Nat. Gas Chem.*, 2008, **17**(4), 415-418
- [11] Dai Xiao-ping (代小平), Yu Chang-chun (余长春), Li Ran-jia (李然家), *et al.* Direct Methane Oxidation in the Absence of Gaseous Oxygen Using  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  Perovskite Oxide as the Oxygen Carrier (无气相氧条件下  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  钙钛矿氧化物的氧化物直接氧化甲烷) [J]. *Chin. J. Catal.* (催化学报), 2008, **29**(10): 954-956
- [12] Nalbandian L, Evdou A, Zaspalis V.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$  perovskites as oxygen-carrier materials for chemical-looping reforming [J]. *Int. J. hydrogen energy*, 2011, **36** (11): 6657-6670
- [13] Dai X P, Li R J, Yu C C, *et al.* Unsteady-state direct partial oxidation of methane to synthesis gas in a fixed-bed reactor using  $\text{AFeO}_3$  ( $\text{A} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ ) perovskite-type oxides as oxygen storage [J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, **110**(45): 22525-22531
- [14] Mihai O, Chen D, Holmen A. Catalytic consequence of oxygen of lanthanum ferrite perovskite in chemical looping reforming of methane [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**(5): 2613-2621
- [15] Murugan A, Thursfield A, Metcalfe I S. A chemical looping process for hydrogen production using iron-containing perovskites [J]. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, **4** (11): 4639-4649
- [16] Evdou A, Zaspalis V. Nalbandian L,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas [J]. *Fuel*, 2010, **89**(6): 1265-1275

- [17] Ciambelli P, Cimino S, De Rossi S, *et al.* AFeO<sub>3</sub> (A = La, Nd, Sm) and LaFe<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites as methane combustion and CO oxidation catalysts: structural, redox and catalytic properties [J]. *Appl. Catal. B*, 2001, **29** (4): 239–250
- [18] HongqingChen, HaoYu, FengPeng, *et al.* Autothermal reforming of ethanol for hydrogen production over perovskite LaNiO<sub>3</sub> [J]. *Chem. Eng. J.*, 2010, **160**(1): 333–339
- [19] Liu Shu-qiang(刘树强), Song Yue-qin(宋月芹), He De-hua(贺德华), *et al.* Partial oxidation of methane to syngas over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制备合成气) [J]. *Chem. J. Chinese. U.* (高等学校化学学报), 2009, **30**(1): 106–112
- [20] Ziaei-Azad H, Khodadadi A, Esmailnejad-Ahranjani P, *et al.*, Effects of Pd on enhancement of oxidation activity of LaBO<sub>3</sub> (B = Mn, Fe, Co and Ni) perovskite catalysts for pollution abatement from natural gas fueled vehicles [J], *Appl. Catal. B*, 2011, **102**(1-2): 62–70
- [21] Russo N, Palmisano P, Fino D, Pd substitution effects on perovskite catalyst activity for methane emission control [J], *Chem. Eng. J.*, 2009, **154**(1-3): 137–141
- [22] Hansen K K, Skou E M, Christensen H, *et al.* Perovskites as catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide with propene: Relationship between solid state properties and catalytic activity [J]. *J. Catal.*, 2001, **199**(1): 132–140

## LaBO<sub>3</sub> Oxygen Carrier for Synthesis Gas Generation by Chemical-Looping Reforming

DAI Xiao-ping, YU Chang-chun<sup>1)</sup>

(The Key Laboratory of Catalysis, China National Petroleum Corporation, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** Chemical Looping Reforming (CLR) is a new technology that can be used for syngas production (CO+H<sub>2</sub>), which demands less energy than normal endothermic steam methane reforming (SMR) processes. CLR for syngas production avoids separation problems since the gasses are taken out separately from fuel reactor and air reactor. One key issue with the CLR concept that is being widely studied is the oxidation-reduction performance of potential oxygen-carrier materials. Two compound oxides (La-Cr-O and La-Ni-O) were prepared by sol-gel method, and characterized by XRD, BET, FT-IR, H<sub>2</sub>-TPR and CH<sub>4</sub>-TPSR. The catalytic performance of the prepared samples for CLR of CH<sub>4</sub> to syngas was investigated. The results indicated that LaNiO<sub>3</sub> should provide the oxygen species for the total oxidation and partial oxidation with CH<sub>4</sub>, whereas cracking reaction of CH<sub>4</sub> to H<sub>2</sub> is favourable on LaCrO<sub>3</sub> oxide. Among them, LaNiO<sub>3</sub> oxide has higher oxygen amount and continuous oxygen supply for CLR for CH<sub>4</sub> to syngas with H<sub>2</sub>/CO=1.45 in continuous flow reaction. The CH<sub>4</sub> conversion and CO selectivity are 23.4% and 86.9%.

**Key words:** methane; chemical-looping reforming (CLR); LaBO<sub>3</sub> perovskite oxides; oxygen carrier; synthesis gas