

甲烷催化制氢气的研究进展

许 珊 王晓来³ 赵 睿

(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室 兰州 730000)

摘 要 氢气作为二次能源将成为未来主要能源之一。用甲烷作原料制备氢气有重要意义。本文论述了目前国内外甲烷制氢技术的研究进展, 分别对制氢的各种技术方法、反应器的分类、所用催化剂的种类及性能, 以及目前解决催化剂结炭问题的研究成果等方面进行了详尽的论述。

关键词 甲烷 氢气 合成气 甲烷重整反应 甲烷分解反应 催化剂

中图分类号: O 623.111; O 613.12; O 643.136 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-2281X (2003) 02-2014-1210

Study on the Production of Hydrogen from Methane

Xu Shan Wang Xiaolai³ Zhao Rui

(State Key Laboratory of Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract The developing trends and preparation technology of producing hydrogen from methane are introduced. The characteristics of conversion processes and sorts of reactor are discussed. The focus is on analyzing reaction condition, catalytic properties and methods of settling soot.

Key words methane; hydrogen; syngas; CH₄ reforming; CH₄ decomposition catalyst

一、引 言

随着经济的发展, 人类迫切需要开发环境友好工业及新能源。氢能作为高效、洁净的二次能源, 早在 20 世纪 70 年代中期就已经受到人们的高度重视。其用途主要有以下几方面^[1]: 氢作为一种高能燃料, 用于航天飞机、火箭等航天行业及城市公共汽车中; 氢气用作保护气应用于电子工业中; 在炼油工业中用氢气对石脑油、燃料油、粗柴油、重油等进行加氢精制; 氢气在冶金工业中可以作为还原剂将金属氧化物还原为金属; 在食品工业中, 食用的色拉油就是对植物油进行加氢处理的产物; 在精细有机合成工业中, 在合成氨工业中氢气也是重要的合成原料之一。近几年来, 氢气又有新的用途, 用作燃料电池的燃料, 与其它燃料相比具有无可比拟的优越性, 如氢气热值高、无空气污染等。所以氢能的应用一方面解决了能源短缺问题, 另一方面又不造成环境污染。

因此氢能的开发越来越重要。

天然气是非常丰富的石油化工燃料资源, 现已探明的世界天然气储量为 14211 万亿立方米, 其能量相当于 9 143 亿桶原油。远景储量为 250—350 万亿立方米^[2]。甲烷是天然气的主要成分, 因而近年来世界上许多国家对甲烷的加工利用十分重视。我国已探明的天然气储量为 1167 万亿立方米, 远景储量为 26—33 万亿立方米, 约占世界远景储量的 16.1%。因此天然气资源优化利用受到高度重视。基于上述原因, 用甲烷制取氢气越来越受重视。

目前以甲烷为原料制备氢气主要是通过两种途径: 一种是通过制备合成气(H₂ 和 CO 的混合气)从而得到氢气; 另一种是通过甲烷的直接分解得到氢气。这两种方法都需要首先活化甲烷分子, 由于甲烷分子惰性很强, 其反应条件十分苛刻。以甲烷制合成气为例, 尽管在温度低于 700 K 时, 甲烷就可以生成合成气, 但只有在高于 1100 K 的温度下, 才能生成

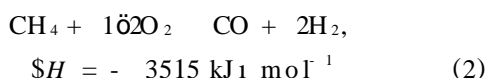
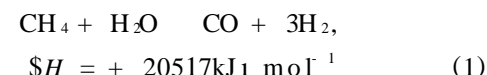
收稿: 2001 年 12 月, 收修改稿: 2002 年 11 月

³ 通讯联系人 e-mail: fpierc@ns.lzb.ac.cn

高产率的合成气。

二、甲烷制合成气的现状

在甲烷制合成气的反应中, 有两步重要反应: 甲烷的水蒸汽重整和甲烷的部分氧化。水蒸汽重整是个强吸热反应, 而部分氧化是个温和的放热反应。反应动力学方程如下:



主要副反应是积炭的生成。炭沉积主要来自 CO 、 CO_2 、 CH_4 的分解反应。反应(1)和(2)包含的重整反应有以下三种: 传统的水蒸汽重整(SRM)(只有反应(1)参与); 催化部分氧化(POM)(只有反应(2)); 自热催化重整(ATR)(反应(1)和反应(2)同时发生)。

1.1 催化剂的研究现状

(1) 催化剂的分类

虽然甲烷制合成气的原料不同, 但所用催化剂大体相同。催化剂都应同时具有解离活化甲烷分子和活化 $\text{O}-\text{O}$ 键或 $\text{H}-\text{O}$ 键的能力。目前已研究了 Ni 、 Co 、 Pd 、 Pt 、 Rh 、 Ru 、 Ir 等多种过渡金属和贵金属负载型催化剂。这些催化剂都能在高空速下使反应达到热力学平衡, CH_4 转化率和 $\text{CO} \rightarrow \text{H}_2$ 选择性均很高。

目前所用的催化剂体系大致可分为两类: 以 Ni-Co 为主的 B 族复合金属氧化物或担载在 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Yb_2O_3 和独石上的担载型催化剂; 担载在 Al_2O_3 、独石、 SiO_2 、 MgO 和 ZrO_2 上的贵金属(Pt 、 Pd 、 Rh 、 Ru 、 Ir)催化剂及其与稀土金属氧化物形成具有烧绿石结构的复合氧化物。

Ni 、 Co 和 Fe 催化剂的研究

这几年这类催化剂被广泛研究^[3], 因为它们有良好的催化活性, 好的稳定性和低价格, 现在已经大规模用于工业生产。商业上的催化剂是担载在陶瓷材料($\text{X}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、尖晶石、 ZrO_2)上 NiO 型催化剂。目前催化剂组成中 NiO 一般占 15% (wt), NiO 的担载量可以从 7% 到 79% (wt)。一般而言, 沉积在载体上金属的量决定了 Ni 的分散度和它的表面积。因此, 随着 Ni 含量的增多, 表面积会增加, 分散度会减少。一些作者制备^[4]催化剂时, Ni 含量高, 在反应时, 容易有结炭形成。

在 Ni 基催化剂制备中, 需要添加少量别的化合

物来提高最终产物的性能: 铝酸钙(10wt% CaO 13wt%), 起到了提高催化剂颗粒性能的作用; PtO (7wt% 以上)作用是抑制结炭作用, 如果没有稳定剂存在, 这个化合物不稳定; SiO_2 (16wt% 以上)与 PtO 可以反应生成稳定的硅酸盐, 如果他们分别单独作用, 两者都不稳定。

Vernon 等^[5]比较了 5% (wt) Ni 催化剂对 POM (2816% CH_4/O_2 空气)和对 SRM 的催化活性, 发现 POM 比 SRM 快 13 倍。

Shimizu 等^[6]报道了 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}$ 系列催化剂, 当 $y=0.12$ 时, $x=0.12$ 的催化剂具有最高的生成合成气活性; $x=0.12$ 时, $y=0.11$ 的催化剂也有高的生成合成气活性。

Hayakawa 等^[7]制备了 $\text{Ca}_{0.18}\text{Sr}_{0.12}\text{Ti}_{0.18}\text{Ni}_{0.12}$ 混合氧化物催化剂并用于 POM 反应, 发现对生成合成气反应具有高活性。反应后的催化剂的 XRD 表征结果表明, Ni 氧化物从钙钛矿结构中析出并被还原为具有催化活性的金属颗粒。

李文钊等^[8]用浸渍法制备了 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 用共沉淀法制备了 NiO/MgO 、 NiO/CaO 催化剂, 给出的活性顺序为: $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiO}/\text{MgO} > \text{NiO}/\text{CaO}$ 。在常压、973K、 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = (2-5) \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ 空速条件下, 这三种催化剂上都可得到 80%—85% 的甲烷转化率和 90% 以上的合成气选择性。

对于一系列未还原的 Ni 稀土 (La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Er 、 Dy 、 Yb) 氧化物催化剂, 它们在 573—1073 K 之间具有活性。据估计^[9]其反应开始温度在 808—833 K 之间, 这比未还原的 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂起始温度低得多。非常有趣的是, 催化剂的活性和选择性在高温下没有明显变化, 无论温度升高还是降低。

贵金属催化剂的研究

对于用 Ni 基催化剂的 POM 和 ATR 反应, 如果利用贵金属作为催化剂会更有活性。这方面 Ashcroft 等^[10]和 Vernon 等^[11]都做了大量研究。但是贵金属催化剂的价格比 Ni 催化剂贵 100—150 倍。在不同的贵金属中, Rh ^[12]最受重视。

Bhattacharya 等^[13]制备了一系列担载型 Pd 催化剂, 载体为 A 族、 IIA 族和 La 系金属氧化物以及 CaAl_2O_6 和 SiO_2 , 在 750、5000 h^{-1} 空速, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8/1$ 下对催化剂的活性进行了评价, 得到的 CH_4 转化率在 3314%—6619% 之间, 除 SiO_2 外, 其它载体担载的催化剂上均可达到 99% 以上的 CO 选择性(无 H_2 选择性的数据)。然而所给出的甲烷

转化率多超过了 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 8:1$ 时的最大理论转化率 (25%), CH_4 转化率的这种偏差可能是由于积炭反应所致。

国际专利^[14]给出的催化剂配方是将 Pt 族金属负载在 La 系金属氧化物、B 族金属氧化物、B 族金属氧化物和 Al_2O_3 上, 实验例子是在含 Pd 的催化剂上进行的, 操作条件为: 常压、750 ~ 5000 h^{-1} 空速, 原料组成 45% CH_4 5% O_2 50% Ar, 结果指出 La 系金属氧化物、B 族金属氧化物、B 族金属氧化物和 Al_2O_3 为载体的催化剂具有高的 CO 选择性, 相反以 Sm_2O_3 、 SiO_2 、BaO 或 SrO 混合氧化物为载体的催化剂的 CO 选择性很低, 代之以生成大量的 CO_2 。

Olsson 等^[15]制备了一系列 LaM_xO_3 催化剂, $M = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Rh}, \text{Co}$, $x = 1 \sim 3$, 还制备了 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Rh})\text{O}_3$ 催化剂, 在常压、800 ~ $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2:1:4$ 反应接触时间约 1 s 下进行的稳定性试验结果表明, LaRhO_3 和 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Rh})\text{O}_3$ 具有很好的反应稳定性。

Schmidt 等^[16]用独石陶瓷材料负载 Rh、Pt、Ir、Pd、 La_2O_3 作催化剂, 在 114 atm、600—1080 ~ $1 \times 10^5 \text{h}^{-1}$ 空速下进行 POM 反应, 结果指出 Rh、Ni 的催化性能最好; 他们还在 Al_2O_3 负载的 Rh、Pt 催化剂上采用流动床, 在常压、850 ~ 接触时间 0.12—0.13 s 下的研究结果表明, Rh 比 Pt 好, 并指出 Ni 催化剂在反应中会生成 NiAl_2O_4 尖晶石相和发生活性组分的气化流失。

Kunimori 等^[17]发现 $\text{RhVO}_4/\text{SiO}_2$ 和 Rh/SiO_2 对 POM 反应和 SRM 反应都具有很高的催化活性, 在约 700 °C 可将 90% 以上的甲烷转化为合成气。 $\text{RhVO}_4/\text{SiO}_2$ 可在约 500 °C 启动反应, 但 Rh/SiO_2 须较高温度 (> 600 °C) 才能启动反应。对反应后的催化剂进行表征指出, 金属 Rh 在 $\text{RhVO}_4/\text{SiO}_2$ 上比在 Rh/SiO_2 上具有更小的平均粒径。他们把这两种催化剂在活性上的差异归于催化剂的金属粒径、形态和金属载体间相互作用的不同。

Kikuchi 等^[18]研究 SRM 反应, 他们已经证实了在 SiO_2 上负载不同金属, 其活性也不同, 活性大小依次为: $\text{Ru} = \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pd} = \text{Pt} > \text{Co} = \text{Fe}$, 而且, Ru 和 Rh 是其中最稳定的。

Ru 在这些贵金属中较便宜, 它比 Ni 更稳定, 因为高蒸汽压下不会形成羰基。比 Ni 贵的 Ru 因为它良好的催化性能而被广泛研究。只要在 Al_2O_3 上负载少量的 Ru (0.1015 wt %), 就比 Ni 有更好的活

性和选择性, 如果负载在 SiO_2 上^[19], Ru 可以在很低的温度下 ($T = 673 \text{K}$) 氧化甲烷。

Buyevskaya 等^[12]提出使用 Rh (无载体) 或负载在 CeAlO_3 上的催化体系进行研究。试验是在在线分析产物的反应器 (ATP) 上进行甲烷部分氧化反应。文章指出甲烷首先在被还原的催化剂表面上脱氢, 形成碳物种, 接着与表面氧反应形成 CO_2 。作者认为甲烷活化与 Rh_2O_3 和 Rh_2O 无关, 而可能是部分被氧化的 Rh^+ , 或高分散的 Rh^{3+} 起作用, 对于负载在 CeAlO_3 上的 Rh 催化剂而言, Rh^+ 和 Rh^{3+} 可以被载体稳定^[20]。

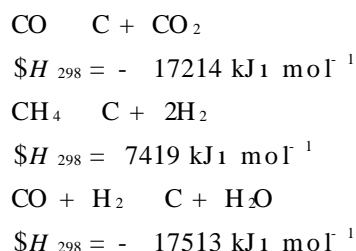
Basini 等^[21]做了不同压力、接触时间和温度的试验, 反应是在 Ir 催化剂上进行的, 其目的是为了研究由 Hickman 和 Schmidt^[22]提出的贵金属催化剂上部分氧化甲烷的机理。

(2) 催化剂抗积炭性能的研究

引起催化剂失活的原因很多, 其中包括: 催化剂表面积炭中毒、活性组分的烧结和重新组合等。在引起催化剂失活的众多因素中, 积炭是主要因素之一, 它会引起催化剂活性中心中毒、孔道阻塞, 严重的还会引起催化剂的粉化。

催化剂积炭分析

甲烷转化制合成气反应中积炭问题是阻碍其走向实际应用的关键问题之一。甲烷制合成气体系中可能的积炭反应包括:



甲烷热解反应的反应机理可以认为是不断脱氢生成中间产物 CH_3 、 CH_2 、 CH , 最终生成炭和氢气。一般常见的积炭有丝状炭、聚合物炭和石墨炭。

因积炭反应是发生 C—H、C—C 键断裂后的表面碳聚反应, 这种反应需要催化剂表面配位数多或大的活性基团。近年来在不少研究工作中证实, 在烃类转化反应中积炭反应所需活性基团大于烃类转化反应所需的活性基团^[23]。Rostrup Nielsen^[3]推测, 在 Ni 催化剂表面上转化为 $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 需 12 个相邻的活性基团位, 而炭的形成需要 6 个相邻的活性位。这就提供了通过活性基团大小的控制, 提高催化剂抗积炭性能的途径。所以凡是能提高并保持催化剂活性组分的分散度的物质都有可能成为抗积炭助

剂。

添加稀土金属氧化物对抗积炭性能的影响

近年来在催化剂中添加少量稀土金属氧化物作为助剂已引起了科研工作者的广泛重视,在Ni基催化剂中添加稀土氧化物对催化剂有改性作用,它能提高催化剂的稳定性和选择性,使活性组分Ni的分散度和抗积炭性能有明显的提高^[24]。在以往的研究工作中,以 Y_2O_3 、 La_2O_3 和 Ce_2O_3 等稀土氧化物研究得最多,NiO/Al₂O₃经 Y_2O_3 或 La_2O_3 改性后,比表面和孔容明显提高,这有利于Ni在催化剂表面的分散,使Ni的分散度得到提高,并且加入的稀土氧化物能高度分散于Ni晶粒的边界,降低了Ni的表面自由能,抑制了由于表面扩散引起的晶粒长大,从而减少了Ni的活性基团数,提高了催化剂的抗积炭性。这可能是 La_2O_3 或 Y_2O_3 在Al₂O₃表面生成RE₂Al₂O₆物种,占据了本可以生成NiAl₂O₄的位置,削弱了Ni与载体间的相互作用,降低了表面Ni物种的还原温度,但同时由于Ni处于 La_2O_3 或 Y_2O_3 的包埋之中,使得表面Ni的活性位变小,并且Ni物种处于周围 La_2O_3 或 Y_2O_3 较高的势能环境中,抑制了反应过程中在高温条件下Ni晶粒的迁移和晶粒的长大,减少了进行积炭反应的活性基团,因而增加了催化剂的抗积炭性能。

CeO₂与载体Al₂O₃之间的相互作用跟 La_2O_3 和 Y_2O_3 的包埋或掺杂作用不同,而是一种典型的SMSI作用。由于CeO₂是一种非化学计量的化合物,具有n型半导体性质,Tempere等^[25]研究表明,在高温还原性气氛下,部分CeO₂被还原生成Ce³⁺,使得CeO₂中存在一定数量的氧空穴,CeO₂中的氧空穴很容易释放出自由电子,在Ni存在的情况下,自由电子能够从CeO₂上迁移到Ni/CeO₂界面上,从而导致Ni富电子性,Ni与CeO₂之间的SMSI作用使Ni原子在CeO₂表面的迁移作用受到抑制,从而提高了Ni的分散度,减少了进行积炭反应的活性基团,增强催化剂的抗积炭性能。同时由于Ni原子富电子,抑制了Ni对CO的吸附,使CO还原积炭和CO歧化积炭速度大大降低,金荣超^[26]研究发现,稀土氧化物中只有CeO₂在500—1000条件下有显著的加速石墨气化的活性。Ni/CeO₂/Al₂O₃催化剂在甲烷部分氧化制合成气反应中的良好的抗积炭性能与CeO₂容易进行Ce⁴⁺→Ce³⁺的氧化还原过程(redox机理)有关,CeO₂的存在加速了氧与Ni/CeO₂界面上吸附的炭和积炭前驱体等炭物种的反应,因此表面含炭物种在Ni与CeO₂的协同作

用下能迅速地转化成产物气体而离开催化剂表面,避免了催化剂表面的积炭,提高催化剂的抗积炭性能。

制备工艺对催化剂抗积炭性能的影响

催化剂的制备工艺对提高活性组分的分散度起着决定性的作用,所以化学组成相同的催化剂,其抗积炭性能会因制备工艺的不同而千差万别。Barciki在研究NiO/Al₂O₃催化剂上的Ni晶粒平均大小与正丁烷蒸气转化的积炭速率之间的关系中发现,在一定的原料配比下,积炭速率随Ni晶粒的大小降到临界值2nm以下时,即使原料配比变化很大,积炭速率始终为零。可见催化剂抗积炭性能的好坏不仅主要取决于化学组成,还和制备工艺有很大的关系。

(a) 添加顺序的影响

催化剂组分的添加顺序对催化剂的抗积炭性能有一定的影响。刘光明等^[27]研究了添加稀土金属氧化物对甲烷水蒸汽重整反应的NiO/Al₂O₃/CaO催化剂抗积炭性能的影响,实验表明添加稀土金属氧化物后可提高Ni催化剂的抗积炭性能,效果最好的是先加稀土后加Ni。严前古等^[28]研究了Ni₂Pt催化剂的添加工艺对催化剂抗积炭性能的影响,结果表明在POM反应制合成气的NiO/Al₂O₃催化剂中添加Pt后积炭明显减少,并且Pt添加量越多积炭量越少。Pt的添加对积炭影响顺序为:后浸Pt的催化剂的抗积炭性能最好,先浸Pt的则略差一些。这是因为后浸Pt的催化剂表面覆盖一层抗积炭性能良好的贵金属。

(b) 制备方法的影响

制备方法的不同对活性组分的分散度有很大的影响,负载金属催化剂的制备方法有好几种,其中适宜于制备高分散负载催化剂的是吸附法或离子交换法。根据载体和金属盐溶液pH不同,金属盐在载体上吸附的机理和强度也在变化。载体和金属盐的反应大致有以下几种:载体表面的O₂⁻或碱性OH基和金属络合物阴离子及其配位基交换;载体上特殊中心吸附金属盐;载体表面的酸性OH基的H⁺和金属离子及其阳离子交换。前两种主要指对于H₂PtCl₆和(NH₄)₂PdCl₄类金属络合离子的阳离子在具有碱中心的Al₂O₃载体上,于酸性水溶液中强吸附。而第3种的阳离子交换法指的是[Pt(NH₃)₄]Cl₂这样的化合物的阳离子在载体表面的B酸中心吸附。在碱性水溶液中,[Pt(NH₃)₄]²⁺,[Pd(NH₃)₄]²⁺这些阳离子在SiO₂、硅酸铝等载体上发生强吸附。由于这种载体和络合离子间的相互作用,

使得 Pt 和 Pd 的前体离子活动性减弱, 经不同的气氛和温度还原时, Pt 和 Pd 处于高度分散状态, 减少了发生积炭的活性基团, 使催化剂具有良好的抗积炭性能。实验结果表明, 利用阳离子交换制得的 Pt δ -Al δ O δ 催化剂前驱体在 500 $^{\circ}$ C 的空气中焙烧和 500 $^{\circ}$ C 的氢气中还原, Pt 的分散度达 0.19 以上^[29]。

载体对抗积炭性能的影响

(a) 载体酸碱性的影响

催化剂表面酸碱性对催化剂抗积炭性能影响很大, 从文献报道上看, 采用碱性或弱酸性载体时催化剂上的积炭量明显减少, 对于酸性载体 Al δ O δ 、SiO δ 往往通过添加碱金属或碱土金属氧化物来降低它的酸性。Michael 等^[30]对 CeAl δ O δ 、TiO δ 、ZrO δ 载体负载的 Ni-Pt 催化剂在 CO δ -CH δ 重整反应中的积炭进行了研究, 发现催化剂上的积炭量与载体的 Lewis 酸行为呈顺变关系。Choudhary 等^[31]比较了有和没有 MgO 涂层的活性炭和 SiO δ 负载的 Co 催化剂的抗积炭性能, 发现有 MgO 涂层的催化剂能明显降低催化剂表面积炭。CO δ -TPD 分析表明, 氧化镁涂层的存在能使催化剂在高温下吸附大量的 CO δ , 从而使催化剂表面的积炭及时被吸附的 CO δ 反应除去。刘光明等^[32]考察了不同载体对 Ni 催化剂的抗积炭性能的影响后指出, 载体碱性的增强能有效降低 Ni 催化剂上的积炭量。

(b) 不同载体的影响

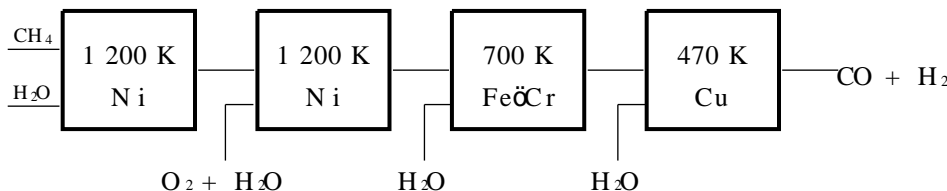


图 1 SRM 的工艺流程图

Fig 1 The flow chart of SRM

这个反应是一个强吸热反应, 要求在高温下进行, 一般反应条件是 1.51919—3.03918 kPa, 850—900 $^{\circ}$ C, 采用 Ni δ -Al δ O δ 催化剂, 生成的 H δ -CO 之比约为 3。通入过量的水蒸汽是为了抑制炭沉积, 所以原料气 H δ O-CH δ 摩尔比为 2—5。通常在催化剂里加入一定量的钾或碱土金属 (镁, 钙) 加速炭从催化剂表面除去, 并且 SRM 的产物中 CO-H δ 还需水汽转换反应 (CO + H δ O = CO δ + H δ , $\Delta H = -4110$ kJ \cdot mol $^{-1}$) 进行调整 (一般在 700 K 用 Fe-CrO δ 氧化物或在 470 K 用铜基催化剂), 提高氢气产率。此反应的缺点就是设备投资和能耗均很高, 尤其目前使用

金属负载型催化剂中载体作为活性组分的骨架起着支持和分散金属组分的作用, 同时也增加了催化剂的强度。实际上载体还有着广泛的化学作用, 有的载体直接参与催化作用。Sachtler^[33]利用 NaY 型分子筛作为载体, 运用离子交换法制得的 Rh-NaY 催化剂活性组分 Rh 的分散度接近于 1, 对催化剂在 CR 反应中进行了 30h 的稳定性试验, 反应后催化剂表面发现无积炭。作者同时比较了 NaY、NaZSM 5、Al δ O δ 、SiO δ 作为载体时催化剂的失活速率, 结果发现, 在同样的反应条件下, 无定型载体上的 Rh 催化剂很快失活, 从而也充分显示了沸石分子筛作为载体的优越性。最近, Goula 等^[34]在 Ni δ -Al δ O δ -CaO 催化剂上对 CR 反应进行研究, 表明, CaAl δ O δ 尖晶石化合物作载体对改善催化剂的抗积炭性能具有明显作用, 反应 20h 的 Ni-CaAl δ O δ 和 Ni-Ca δ -Al δ O δ 催化剂的积炭分别为 3192% (mass) 和 714% (mass)。

2.1 甲烷制合成气的反应过程及反应器类型

(1) 甲烷水蒸汽重整 (steam reforming of methane, SRM)

SRM 自 1926 年^[35]第一次应用至今, 经数十年的工艺改进, 是目前已工业化了的通过天然气制氢应用最广泛的方法。传统的 SRM 过程包括: 原料的预热和预处理, 重整, 高和低温的转换, CO 的除去和甲烷化。工艺流程见图 1^[36]

的催化剂要求水汽比较高 (如 3:1, 以防结炭), 能耗就更高。单程转化率较低^[37]。

(2) 甲烷部分氧化法 (partial oxidation of methane, POM)

POM 是一个轻放热反应, 并且反应速率比重整反应快 1—2 个数量级, 而且生成的 CO-H δ 为 1:2, 是理想的费托过程制甲醇和高级醇的理想 CO-H δ 配比。因而目前甲烷部分氧化制合成气的方法得到欧、美、日各国产业界和学术界的重视^[38]。

部分氧化的研究进展

最早研究甲烷和氧气混合气催化转化制合成气

的是 Parettre 等^[39]。他们应用还原后的担载在耐火材料上的 10wt% Ni 催化剂, 考察了在 1011325 kPa 下 650—1 050 °C 反应温度区间的催化反应过程。

进入 90 年代, POM 反应开始受到人们的关注。A schcroft 等^[8]首先对此进行报道。对复合氧化物 $\text{Lu}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (Lu 为稀土元素) 的反应活性进行了研究。在 1 atm, 1 000 K, $4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 空速下, 对原料气 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/4$ 和 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ 进行考察, 结果表明, 无 N_2 稀释的 CH_4 转化率以及 CO 和 H_2 的选择性相对低一些, A schcroft 等认为是由于 CH_4 和 O_2 分压增加造成的。实验结果还表明, 随着温度升高, 合成气的选择性增加。所以, 在实验条件允许情况下, POM 最好在高温下进行。

A schcroft 等还对过渡金属 Ni 及 Rh、Pd、Ir、Pt 的催化活性, 在 650—1 050 K, 1 atm, $4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 空速及 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/4$ 的条件下进行了研究^[11]。在 1 050 K 时, 反应结果表明, 随着 CH_4/O_2 的增加 (从 1172 到 2115), 甲烷的转化率下降, CO 和 H_2 的选择性增加; 随着反应压力的增加 (从 1 到 20 atm), CH_4 的转化率和 CO、 H_2 的选择性均下降; 在 650—1 050 K 温度范围内, 反应温度越高, 活性和选择性越低。

Vemirenen 等^[5]从载体、空速、反应温度等对 POM 反应的影响进行研究。结果表明, 非酸性载体 Al_2O_3 和 $\text{SiO}_2/2\text{TiO}_2$ 担载的 Ni 基催化剂, 使 CH_4 的转化率和 CO 的选择性都很高; 酸性载体, 如 $\text{SiO}_2/2\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 HY, 使 CH_4 的转化率较低, 在 1 073 K 时, CH_4 的转化率和 CO 的选择性与空速无关; 而在 873 K, 空速越高, CH_4 的转化率和 CO 的选择性越低。

部分氧化的反应器的研究

图 2 给出了用于部分氧化反应的反应器。

(a) 固定床反应器

目前 POM 的研究主要集中在常压下, 利用固定床石英反应管。反应温度为 1 070—1 270 K, 1 atm, 催化剂为 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[40]。这种反应器的结构使得其不仅可以在绝热条件下工作, 而且可以周期性地逆流工作, 因此, 可以达到较高温度。甲烷刚与催化剂接触时, 一部分 CH_4 充分燃烧, 此时温度可达 1 220 K, 再深入催化剂内部, 未反应的 CH_4 与 H_2O 和 CO_2 重整, 最后生成合成气。甲烷转化率可达 85% 以上, H_2 和 CO 的选择性分别为 75%—85% 和 75%—95%。接触时间为 0.125 s。

在这方面, A schcroft 等^[10, 41]和 Vernon 等^[11, 42]

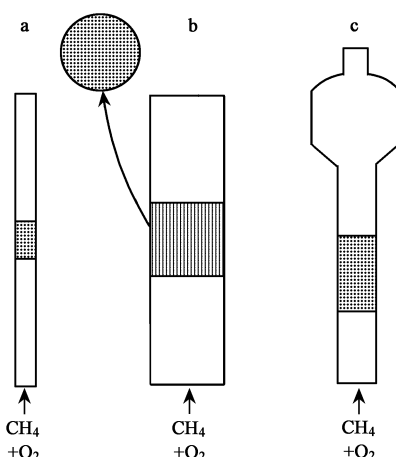


图 2 用于 POM 反应的反应器

Fig. 2 POM reactors with different geometry

(a) fixed bed (b) honeycomb bed (c) fluidized bed

作出了重要贡献。他们在固定床上, 研究不同催化剂对 POM 反应的活性特征, 主要是一些稀土和 Ru 的复合氧化物, 如 $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 和烧绿石结构的复合氧化物, 还有担载在氧化铝上的过渡金属。发现对 POM 反应活性最好的是担载在 Al_2O_3 上的 Pd 和 Ni 催化剂。有很好抗积炭性的是 Pt 和 Ir。

(b) 蜂窝状反应器

蜂窝状反应器是指反应器内的催化剂结构为多孔状或蜂窝状。蜂窝状反应器最先被 Korchnak 等^[43]和 Zwinkels 等^[44]用于甲烷氧化。在 Korchnak 等的专利中^[43], 通过加入水来缓和 POM 反应。在催化剂的出口处测量温度, 当水蒸汽与甲烷的比在 0.14/1 到 0.1/1 之间, 此处的温度在 1 143—1 313 K 范围内, 空速在 20 000 到 500 000 h^{-1} 之间, 反应无积炭。原料气进口的温度要求不能低于混合气体自燃温度 (一般 561—866 K) 93 K。蜂窝状催化剂的表面积与体积比大约为 20—40 cm^2/cm^3 。Schmidt 等^[22, 36, 45, 46]对担载在蜂窝状结构上的贵金属催化剂在 POM 反应中的活性做了研究。在常压下, 接触时间为 0.11—10 ms, 使用空气代替纯氧作氧化剂, 在绝热条件下反应。

(c) 流动床反应器

流动床反应器与固定床反应器相比有着明显的优点。由于 POM 反应过程是放热过程, 需要谨慎操作, 避免甲烷与氧气混合比例达到爆炸极限。在流动床内反应, 因为混合气体在翻腾的催化剂里可以充分与催化剂接触, 不仅可以使热量及时传递, 而且反应更加完全。还有流动床内的压降比同尺寸同空速

固定床内的压降低。有关流动床的优点, British Petroleum 的研究人员进行了全面的研究, 包括有催化剂和无催化剂的反应床^[47, 48]。

无催化剂过程的专利^[47]描述的是由惰性固体和耐火材料构成的流动床反应器, 通过 CH_4/O_2 的混合气体, 气体流速足以使惰性物质沸腾。这种结构有利于水蒸汽作为猝灭剂注入反应器中, 而对于固定床反应器, 这是不行的。猝灭可以降低产物气体的温度, 使得进一步的不利反应无法进行, 从而降低副产物和结炭, 尤其是在压力大于 1 atm 时。为了维持沸腾床内稳定的反应, 在反应器的出口处安有一个燃烧炉。惰性材料选用 Al_2O_3 、 ZrO_2 和耐火砖。在用 Al_2O_3 颗粒填充在反应器中时, CH_4/O_2 为 1178, 空速为 26—400 h^{-1} , CH_4 的转化率为 68%, CO 的选择性为 5617%。

专利^[48]描述的催化剂在反应中的作用是多种的, 既可以对部分氧化有活性, 又对水蒸汽重整有活性。主要是指第一主族金属元素, 还在其中添加碱金属作为助剂。在 Pt 作为催化剂时, CH_4 的转化率为 87%, CO 的选择性可达 9413%。同时用这种催化剂在流动床上进行传统的水蒸汽重整反应, CH_4/O_2 为 1162, 温度为 1050K, 这时 CH_4 的转化率为 9112%, CO 的选择性为 9014%。

Bharadwaj 和 Schmidt^[49]研究了常压下在流动床上的 POM 过程。催化剂是担载在粒径为 0.11 mm Al_2O_3 上的 Pt、Rh 和 Ni 催化剂。当原料气为甲烷和空气时, 在 Rh 和 Ni 催化剂上 CH_4 的转化率达到 90% 以上, CO 的选择性达 95%。然而, Pt 催化剂没有这么高的活性, 可能因为反应中生成较多的水, 而对水蒸汽重整活性不强。

(3) 甲烷自热催化重整 (autothermal reforming of methane, ATR)

现在最受关注的是 POM 和 ATR 反应, ATR 反应是结合 SRM 和 POM 的一种新方法。如上所述 POM 是个放热反应, ATR 法是将 POM 反应放出的热量提供给 SRM, 既限制了反应器内的最高温度又降低能耗。

过程和设备

ATR 的过程见图 3^[50]。Halder 和 Topsøe^[51]设计并安装了一个由两部分组成的 ATR 反应器。反应器的上部是一个燃烧室, 用于甲烷的不完全燃烧, 同时水蒸汽和甲烷重整在下部进行。这个设置最恰当的设计是反应在充分混合的情况下进行, 而且上部燃烧提供给下部热量。燃烧室的工作压力预计高于

12 atm (在 2000K)。对于燃烧室, 最主要的要求是提高反应气体的混乱度 (水蒸汽、甲烷、氧气), 没有结炭, 耐火墙的低温和输出气体有恒定的流量和温度。选择高压和恰当的 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 和 H_2/C 比例是抑制结炭的重要环节。反应器底部装有催化剂, 用于水蒸汽重整反应和水汽转化反应。这里要求有高性能的催化剂, 适当几何形状的反应器因为影响反应气的流动也对压力的增加产生较大影响。

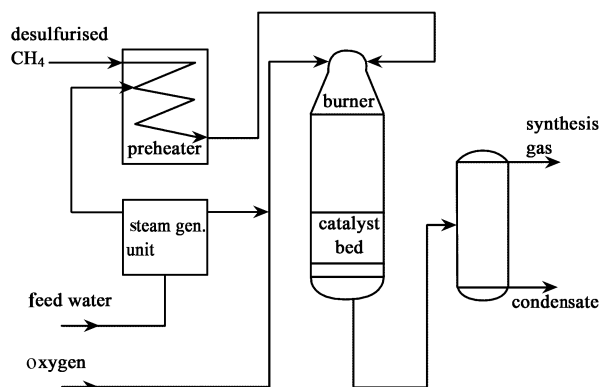
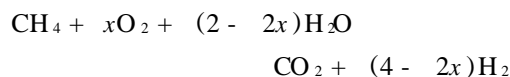


图 3 ATR 反应装置图

Fig 3 Scheme of the ATR plant

反应

自热反应的气体有氧气、水蒸汽和甲烷。



x 为 O_2/CH_4 的摩尔比值

通过方程式可以看出, 减小 x 值, 相当于增加 H_2O 的量, 而且 H_2 的产量增加。如图 4^[52]所示也证明了这一点。

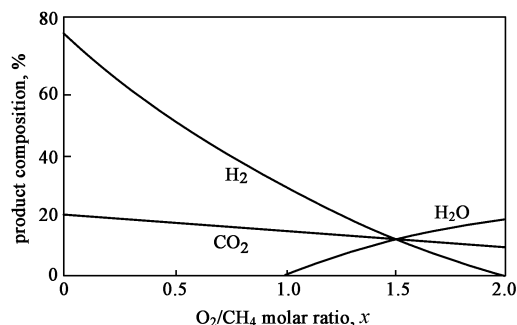


图 4 O_2/CH_4 与产物组成的关系

Fig 4 Relationship between O_2/CH_4 molar ratio and product composition

一些参数如 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 和 O_2/CH_4 是 ATR 反应过程的关键。实质上, 这些参数对于这些反应的动力学平衡有着重要的影响。

表 1 几种制备方法之比较^[53]

Table 1 Comparison of preparation techniques

technology	advantages	disadvantages
SRM	most extensive industrial experience; oxygen not required; lowest process temperature requirement; best H_2O/CO ratio for hydrogen production applications	usually requires excessive steam; large equipment investment; high energy requirement; low conversion at one way
ATR	low energy requirement; lower process temperature requirement than POM; low methane slip; preset H_2/CO ratio easily regulated by $CH_4/O_2/H_2O$ ratios	limited commercial experience; usually requires oxygen
POM	feedstock desulfurization not required; steam not required; low methane slip; low natural H_2/CO ratio is an advantage for applications requiring ratio < 2.0	low natural H_2/CO ratio is a disadvantage for applications requires ratio > 2.0; very high process operating temperatures; usually requires oxygen; high temperature heat recovery and soot; syngas methane content is inherently low and not easily modified to meet downstream processing requirements

Cavallaro 等^[52]研究了 H_2O/CH_4 的比例、流速、温度对于生成气的影响和结炭条件的限制。研究表明 H_2O/CH_4 的增加有利于氢气的生成。当水蒸气重整反应进行时, 氧气量大使甲烷氧化为主要反应, 会有较低的氢气产生。

H_2O/CH_4 和 O_2/CH_4 的比值是 ATR 反应过程的关键。实质上, 这些参数对于这些反应的动力学平衡有着重要的影响。因为 ATR 是由 SRM 和 POM 组成, 一个是吸热反应, 一个是放热反应, 结合后一定存在一个新的热力学平衡, 从而决定了反应温度。而这个热力学平衡又是由原料气中 O_2/CH_4 和 H_2O/CH_4 的比例所决定。而且最佳的 O_2/CH_4 和 H_2O/CH_4 , 可以得到最多的 H_2 量, 最少的 CO 量和炭沉积量。所以掌握最佳的 O_2/CH_4 和 H_2O/CH_4 的关系, 是 ATR 反应的关键。

上述几种方法及过程之比较见表 1。

3.1 甲烷制氢气反应中膜反应器的研究

(1) 选择透氢型膜反应器

近年来, 越来越多的研究人员把注意力放在膜反应器上, 特别是国外的学者。通过以上反应, 甲烷制得的是氢气和一氧化碳的混合气体, 如何分离出

纯氢, 是研究人员越来越关注的课题。Grace 领导的研究小组主要研究流动床上钯膜反应器^[54]。钯膜是一种可以选择渗透氢气的膜, 把它用在制合成气的反应器里, 可以选择渗透生成的氢气, 既可以一次性得到纯净的氢气, 更重要的是可以提高产率, 因为氢气不断被渗透出去, 化学平衡不断向右进行, 可以最大限度地完成反应。用于反应的选择性渗透膜有钯膜和钯合金膜等。Adris 等^[55]发现在流动床里利用钯管束比钯膜可以明显提高氢气产率, 反应器如图 5^[55]所示。Roy^[56]提出在钨钼合金管的内外表面涂上钯膜^[57]比纯钯管更利于氢气渗透。有研究表明, 钯膜的渗透率与钯膜的厚度成反比。钯膜的一大缺点为不耐高温, 钯膜一般适用于 800K 以下的温度, 高温下不能使用^[58]。

(2) 致密透氧型膜反应器

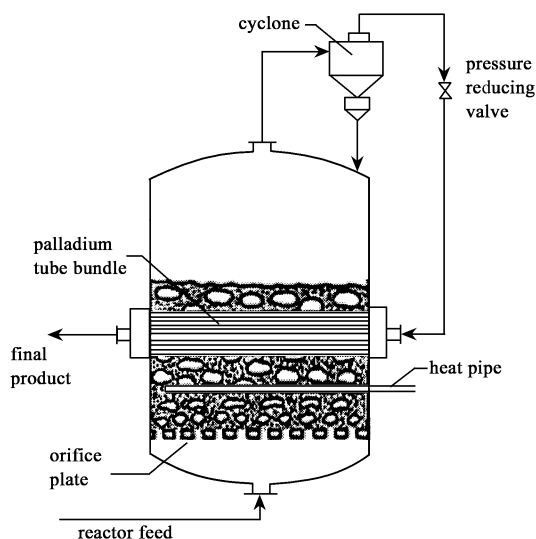
图 5 钯管束流动床反应器^[54]

Fig 5 A schematic representation for palladium tube bundle reactor

钙钛矿型致密透氧膜在高温下具有氧离子、电子混合导电性。当膜两侧存在氧分压梯度时, 高压侧的氧表面经化学吸附解离成氧离子、电子, 在膜主体

内扩散至另一侧,并重新结合、脱附至低氧压体系。将致密透氧膜反应器用于 POM 制合成气反应为天然气利用开辟了一条崭新的路径,近年来受到普遍关注。该过程集空分与反应于一体,降低了大量的操作成本,通过膜壁控制氧气的进料有效控制了反应进程。提高膜的透氧量,解决还原性气氛下膜的稳定性等问题,是该过程实现工业化的关键。Balachandran^[59]、Tsai^[60]、Jin^[61]、Dong^[62]等先后采用 $\text{SrFe}_2\text{Co}_{0.15}\text{O}_{x-1}\text{La}_{0.12}\text{Ba}_{0.18}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{3-\delta}\text{La}_{0.16}\text{Sr}_{0.14}\text{Co}_{0.12}\text{Fe}_{0.18}\text{O}_{3-\delta}\text{Ba}_{0.15}\text{Sr}_{0.15}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{3-\delta}$ 膜材料进行了甲烷部分氧化制合成气膜反应试验,都集中在对材料稳定性的研究以及对膜的透氧量大小的报道。

有文献报道^[63] $\text{SrCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 具有较高的透氧性能,但其热化学稳定性较差。Li 等^[64]开发出 ZrO_2 掺杂的 $\text{SrCo}_{0.14}\text{Fe}_{0.16}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFZ) 新型钙钛矿型透氧膜材料,研究发现,其不但具有较高的透氧通量,还原性气氛下热稳定性也得到明显的改善。

三、甲烷直接分解制氢气

传统的制氢方法如水蒸汽甲烷重整 (SRM), 甲烷部分氧化 (POM), 甲烷自热重整 (ATR) 等在生成氢气的同时产生了大量的 CO, 从合成气中除去 CO 不仅使反应复杂化, 而且对整个过程的经济化也不利。所以, 目前正在探索其他无 CO 生成的制氢方法^[65]。甲烷裂解作为甲烷均相反应已经被广泛研究, 而作为制纯氢的方法却不太被重视。甲烷分解反应是温和的吸热反应, 生成每摩尔 H_2 所要消耗的能量为 $3718\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 小于甲烷水蒸汽重整反应生成每摩尔 H_2 所要消耗的能量 ($6313\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。此反应需要的能量较小, 小于甲烷燃烧放出热量的 10%。此反应不需要 WGS 过程和 CO_2 除去过程, 大大简化了反应过程, 而且此反应的主产物是氢气, 副产物为纯碳^[65]。近来有人提出逐步水蒸汽重整法 (the stepwise reforming process) 制备无 CO 的氢气。这个反应的温度通常不高 (673 K), 第一步催化甲烷裂解生成纯氢, 还有表面炭、氢氧化物或碳化物等。这些含碳化合物在第二步与水反应时出去。然而在低温下, 甲烷转化率很低, 因此需要研究在较高温度下的甲烷裂解反应^[66]。Choudhary 等研究在 823 K 时 Ni_2SiO_2 流动催化床上的甲烷裂解将导致在 $90\% \text{ Ni}_2\text{SiO}_2$ 上沉积的炭为 $384\text{ gC}\cdot\text{gNi}^{-1}$ 。因为不能使催化剂很快失活, 所以催化剂活化了金属表面, 使甲烷脱氢后的炭沉积在上面, 导致丝状炭的生成。近来, 人们主要采用氧化物催化剂, 使其反应时放出的

氧气与丝状炭反应生成 CO 或 CO_2 除去。然而这些研究并没有给出在稳定条件下, CO 和 H_2 的生成速率, 因此, 在 H_2 气氛中的 CO 含量不能确定^[67]。

值得一提的是甲烷的高温分解已经不是新的反应, 它作为制备碳黑的方法已经被运用几十年了, 在这种反应中, 氢气用作辅助燃料。反应用两个反应器一前一后在高温下 (1400°C) 反应。近些年相继有一些新型反应器出现, 例如 Muradov 设计的反应器是个熔融态的金属池 (Sn 或 Cu), 甲烷在 900°C 以上时, 通过金属池被分解^[68]。目前, 有人研究不同的催化剂来降低甲烷分解的温度。Ni、Fe、Co、Pd 等金属催化剂已经广泛用于甲烷分解反应, 但生成的炭沉积在催化剂表面而使催化剂失活^[67]。在相关的文献中, 除去积炭的方法有燃烧积炭, 从而活化催化剂, 还有通入水蒸汽, 与积炭反应生成额外的氢气。这两种方法生成的 CO_2 量不比 SRM 方法少, 从而使生成的氢气被 CO_2 污染。所以通过甲烷分解反应制氢还需要进一步研究和发展。Muradov 选择碳基催化剂, 这样可避免在金属催化剂上的积炭失活现象。

四、总结

本文综述了有关甲烷制取氢气的各种方法, 比较了各方法的优缺点, 从中发现 SRM 作为最传统和最成熟的制备方法, 存在着一些缺点。而 POM 法、ATR 法和甲烷直接分解的方法与之相比有着一定的优势, 但由于研究时间不长, 有许多进一步发展的空间。今后, 可以改进反应器的结构和组成, 如加入必要的膜等来提高反应转化率和效率。同时, 还应研制和开发更有效、更经济的催化剂体系并应用于工业化生产, 从而使氢气产量大幅度提高以满足社会对氢能的需要。

参考文献

- [1] 王艳辉 (Wang Y H), 吴迪镛 (Wu D Y), 迟建 (Chi J). 化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress), 2001, 1: 6
- [2] 栗源材 (Li Y C), 刘树人 (Liu S R), 唐廷川 (Tang T C). 天然气工业 (Natural Gas Industry), 1992, 20(2): 25
- [3] Hemmans L A M, Geus J W. Proc 2nd Int Symp on Heterogeneous Catal, Elsevier, 1979, 113
- [4] Arena F, Frustri F, Pammaliana A. J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1998, 94: 3385
- [5] Vermeiren W J M, Blomenda E, et al Catal Today, 1992, 13: 427
- [6] Takehira K, Hayakawa T, et al Catal Today, 1995, 24: 237
- [7] Hayakawa T, Anderson A G, et al Catal Lett, 1993, 22: 307

- [8] 曹立新(Cao L X), 李燕馨(Li Y X), 李文钊(Li W Z). 分子催化(J. Mol Catal (China)), 1994, 8(5): 375
- [9] Choudhary V R, Rajput A M, Rane V H. Catal Lett, 1993, 22: 289
- [10] Ashcroft A T, Cheetham A K, et al Nature, 1990, 344: 319
- [11] Vernon P D F, Green M L H, et al Catal Lett, 1990, 6: 181
- [12] Buyevkaya O V, Walter K, Wolf D. Catal Lett, 1996, 38: 81
- [13] Bhattacharya A K, Breach J A, et al Appl Catal, 1992, 80: 1
- [14] Bhattacharya A K. International Patent WO93001130
- [15] Slagtem A, Olsbye U. Appl Catal A, 1994, 99: 110
- [16] Hickman D A, Schmidt L D. A ChE J., 1993, 39(7): 1164
- [17] Kunimori K, Umeda S, et al Chem. Soc Jpn, 1992, 65: 2562
- [18] Kikuchi E, Tanaka S, Yamazaki Y. Bull Jpn Petrol Inst, 1974, 16: 95
- [19] Matsumura Y, Moffat J B. Catal Lett, 1994, 24: 59
- [20] Buyevskaya O V, Wolf D, Baerns M. Catal Lett, 1994, 29: 249
- [21] Basini L, Aragno A, Vlaic G. Catal Lett, 1996, 39: 49
- [22] Hickman D A, Schmidt L D. Science, 1993, 259: 343
- [23] 李文英(Li W Y), 冯杰(Feng J). 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 1997, 25(5): 460
- [24] Tornaiainen P, Chu X, Schmidt L D. J. Catal, 1994, 146: 1
- [25] Ranorson E, Tempere J F, et al J. Chem. Soc, 1992, 88(8): 1211
- [26] 金荣超(Jin R C), 陈燕馨(Chen Y X)等. 物理化学学报(Acta Phys. Chim. Sin.), 1998, 14(8): 737
- [27] 刘光明(Liu G M)等. 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 1988, 16(3): 253
- [28] 严前古(Yan Q G). 博士学位论文(Doctoral Dissertation). 长春应化所(Chongchun Institute of Applied Chemistry), 1998
- [29] 戚蕴石编著. 固体催化剂设计. 华东理工大学出版社, 1994: 106
- [30] Bradford M C J, Vannice M A. Appl Catal, 1996, 142: 73
- [31] Choudhary V P, Uphade B S. J. Catal, 1997, 172: 281
- [32] 刘光明(Liu G M), 邱发礼(Qiu F L), 郭慎独(Guo S D). 催化学报(Chin. J. Catal), 1990, 11(1): 45
- [33] Bhat R N, Sachtler W M H. Appl Catal, 1997, 150: 279
- [34] Goula M A, Lemonidou A A, Efsthion A M. J. Catal, 1996, 161: 626
- [35] Satterfield C N. Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. New York: McGraw-Hill, 1991
- [36] Bharadwaj S S, Schmidt L D. Fuel Process Technol, 1995, 42: 109
- [37] Baade W F, Snyder G D, Abrardo J M. Hydrocarbon Processing, 1993, 72: 77
- [38] Peña M A, Gomez J P, Fierro J L G. Appl Catal A: General, 1996, 144
- [39] Parette M, Eichner C, Perrintrans M. Faraday Soc, 1946, 43: 335
- [40] Blanks R E, Witrig T S, Peterson D A. Chem. Eng Sci, 1990, 45: 2407
- [41] Ashcroft A T, Cheetham A K, Green M L H. Nature, 1991, 352: 225
- [42] Vernon P D F, Green L H, Cheetham and A K, et al Catal Today, 1992, 13: 417
- [43] Korchnak J D, Dunster M A. WO9006282, PCT/US89005369
- [44] Zwinkels M F M, Jaras S G, Menon P G. Catal Rev. Sci Eng, 1993, 35: 319
- [45] Hickman D A, Schmidt L D. J. Catal, 1992, 138: 267
- [46] Bharadwaj S S, Schmidt L D. J. Catal, 1994, 146: 11
- [47] Brophy J H, Weinberg F J. WO8504647, PCT/GB85000141
- [48] Brophy J H, Telford C D. WO8505094, PCT/GB85000186
- [49] Bharadwaj S S, Schmidt L D. J. Catal, 1994, 146: 11
- [50] Freni S, Calogero G, Cavallaro S. Journal of Power Sources, 2000, 87: 28
- [51] Christensen T S, Primdahl I I. Hydrocarbon Process, 1994, 73: 39
- [52] Cavallaro S, Freni S. Journal of Power Sources, 1998, 76: 190
- [53] Wilhelm D J, Simbeck D R, Karp A D, et al Fuel Processing Technology, 2001, 71: 139
- [54] Grace J R, Li X T, Lin J. Catalysis Today, 2001, 64: 141
- [55] Adris A M, Lin C J, Grace J R. Chem. Eng Sci, 1994, 49: 5833
- [56] Poy S. Doctoral Dissertation. University of Calgary, Alberta, 1998
- [57] Buxbaum R E, Kinney A B. Ind Eng Chem. Res, 1996, 5: 530
- [58] Ostrowski T, Giroir-Fendler A, Mirodatos C, et al Catalysis Today, 1998, 40: 191
- [59] Balachandran U, Dusek J T, Mievile R L, et al Appl Catal A: General, 1995, 133: 19
- [60] Tsai C Y, Dixon A G, Moser W R, et al A ChE J., 1997, 43(11): 2741
- [61] Jin W, Li S, Huang P, et al J. Membr. Sci. Bull, 2000, 166(1): 13
- [62] Dong H, Xiong G, Shao Z, et al Chin. Sci. Bull, 2000, 45(3): 224
- [63] Rostrup-Nielsen J R. Catal Sci Technol, 1984, 5: 1
- [64] Alzamora L E, Ross J R H, Kruissink E C. J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1981, 177: 665
- [65] Otsuka K, Mito A, Takenaka S, et al International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 191
- [66] Aiello R, Fiscus J E, zur Loge H C, Amiridis M D. Applied Catalysis A: General, 2000, 192: 227
- [67] Muradov N. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 1165
- [68] Monnerat B, Kivimäskier L, Renken A. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 633