

# 天然气、煤层气优化利用的催化基础<sup>\*</sup>

关键词 天然气, 煤层气, 甲烷, 催化, 清洁燃料, 化工产品

## 1 首席科学家

**包信和** 男, 中国科学院大连化学物理研究所所长, 研究员。1959 年 8 月生于江苏省扬中市。1987 年 7 月在复旦大学获博士学位。1989 年 8 月获德国洪堡基金资助在德国 Fritz Haber 研究所从事金属催化理论研究。1995 年 5 月回国。

研究工作的重点集中在用原位、动态方法观察反应过程中金属催化剂表面在时间和空间坐标下发生的结构自组合效应以及由此导致的非线性表面反应动力学特征。近年来主要从事金属催化剂基础研究和应用开发工作。在烷烃活化相关的新催化剂研制和涉及的基础理论研究等方面取得了出色的成果。先后担任“九五”国家攀登预选项目“甲烷、低碳烷烃及合成气转化的催化基础”和“973”培植项目“天然气、煤层气优化利用的催化基础”项目主持人, 中德马普伙伴研究组组长和《催化学报》副主编。发表研究论文 160 余篇, 申报专利 8 项。获 1987 年度国家教委科技进步奖二等奖、1995 年度国家杰出青年基金和 1996—2000 年度香港求是“杰出青年学者奖”等。

## 2 科学意义和内涵

我国是天然气和煤层气资源比较丰富的国家, 天然气可开采资源量达 16 万亿  $\text{m}^3$  (折合原油约 160 亿 t), 煤层气储量也与此相当。然而, 截至 1997 年底, 已探明的 2.1 万亿  $\text{m}^3$  可开采储量大都分布在能源需求量相对较小的中、西部地区, 除经长途输送用作城市燃气和少量用作合成氨生产原料外, 如何进一步高效利用这些气态碳氢资源已成为制约我国能源工业发展的重要环节。以乙烯为代表的石油化工原料工业(上百种, 总量数千万 t)与钢铁、建

材等同为国民经济的重要支柱, 今后几十年内, 我国这些石化原料将会出现巨大的缺口, 成为制约国民经济发展的主要瓶颈。从石油出发制备这些原料的潜力已近枯竭, 从煤出发经济上尚无法与石油化工竞争, 天然气的催化转化是弥补此缺口的最为现实的途径。因此, 天然气、煤层气资源的转化利用符合我国为优化能源结构, 保护生态环境, 缓解石油供应不足而提出的“油气并重, 上下游并举”的国民经济发展战略。努力提高天然气在我国一次能源的比重, 是贯彻我国能源战略方针, 实施可持续发展战略的一项重要措施。

天然气高效转化所需的核心技术是催化。迄今, 催化科学的发展已能较为有效地进行从大分子(如原油等)到小分子的“选择剪裁”, 然而, 对诸如甲烷等有机小分子的“定向装配”在科学和技术上仍是一大难题, 将成为下世纪化学领域面临的一个巨大挑战。天然气、煤层气的主要成份甲烷和低碳烷烃是自然界中相当稳定的有机分子, 在转化过程中, 一方面需要相当高的反应温度才能使其活化, 另一方面, 活化后形成的中间物在活化必需的苛刻条件下又很不稳定, 极易发生深度反应产生污染物  $\text{CO}_2$  等。因此, 甲烷和低碳烷烃的催化转化涉及到化学反应过程如何在催化剂作用下“控制活化”和“选择转化”的重要科学问题。

现今, 新催化剂的创制主要是依靠经验对大量催化材料进行筛选, 依据静态研究结果建立的催化理论对指导新催化剂设计和新催化过程的建立还有很大的局限性。该项目研究总体目标是发展一系列以催化为核心技术, 具有创新性的化学、化工

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2001 年 8 月 20 日

过程, 最终实现将矿区开采的上述资源直接转化为高洁净度的液体燃料和具有更高经济价值且便于运输的甲醇、烯烃、芳烃、含氧化合物等基本化工原料。其基础研究旨在以 C-H 选择活化和定向转化为目标, 创新催化过程和催化剂, 建立和发展动态催化理论, 从本质上认识天然气、煤层气优化利用关键技术涉及到的“控制活化, 选择转化”的核心问题, 进一步为上述体系乃至相关催化领域的技术创新提供科学基础。

### 3 研究进展和创新点

面向工业应用的天然气间接转化的研究课题在我国已有相当基础, 工业应用前景日趋明朗, 相关课题充分与大庆石油化工企业结合, 高水平地、较快地完成了扩试或中试计划。如“超临界相合成甲醇”是一项具有原始性创新特色的工作。优选出了具有工业应用前景的廉价溶剂, 并完成了百吨级中试。在天然气直接转化方面, 如在国际上首先提出了“甲烷无氧芳构化”课题, 并在近二年很快形成“原位核磁研究”的特点。又如用固相反应法和柠檬酸-EDTA 络合法制备了 8 个系列具有钙钛矿结构的和一个系列具有  $K_2NiF_4$  结构的透氧膜材料。材料透氧性能在  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 其透氧量为  $0.54\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{hr}$  ( $0.9\text{ ml}/\text{cm}^2\cdot\text{min}$ ), 在 POM 反应气氛下稳定运转了 2 200 小时, 远高于国内其它单位及国际文献报道的透氧膜材料透氧性能。两个基础性课题以重视催化研究新技术的开发为先导, 结合项目的相关课题开展基础研究。如研制成功紫外激光拉曼光谱仪和相关的原位测试样品池, 分别对 Mo/HZSM-5, Mo/MCM-22 催化剂上和甲醇在分子筛上转化反应过程中的积碳物种进行了紫外拉曼光谱研究。

甲烷无氧芳构化生成苯和氢是由大连化学物理研究所首先提出的具有原始创新性的课题。此后, 美、英、法、日和加拿大等国的研究组相继对该过程进行系统、深入的研究。我们以催化活性中心的动态变化为理论基础, 采用多种现代手段, 对甲烷无氧芳构化的反应机理进行了认真的研究。1999—2000 年, 在国际上发表了 8 篇研究论文。研究结果表明, 分散在 HZSM-5 分子筛表面的钼离子在高温下扩散进入分子筛孔道, 并与 Bronsted 酸中

心相互作用形成稳定的  $\text{Mo}\cdot\text{O}\cdot\text{Al}$  物种。它是活化甲烷分子的活性中心的前身。程序升温表面反应和原位顺磁共振研究获得了催化活性中心和反应中间体变化的信息。在自行设计原位固体核磁反应系统(专利装置)中, 第一次在接近真实反应条件下, 获得了有关 Bronsted 酸中心在反应过程中的动态变化的信息和亚甲基离子芳烃前驱体等中间体的直接证明。它被德国 *Angew. Chem* 杂志评为在催化过程原位动态表征中一项富有创造性的研究工作。在对该反应机理初步认识的基础上, 发展了一种新型的 Mo/MCM-22 的催化剂(专利技术), 使反应产物中苯的选择性大大提高。以重质烃为主要产物的钴基费托合成技术, 催化剂的稳定性将最终制约工艺的经济性。该项研究发展的新型催化剂在小试装置上, 在 CO 转化率  $> 70\%$ ,  $\text{C}_5^+$  选择性  $> 80\%$  的前提下, 催化剂可稳定运转 500 小时。但也观察到 CO 转化率明显下降。XRD 和 FT-IR 证实水合硅酸盐类物种的形成是催化剂的失活原因之一。TPR 表明水合硅酸盐类物种是不可还原的, 由此导致的催化剂失活是不可再生的。在轻度失活催化剂中, 钴主要因为氧化而失活, 这类失活是可再生的。在此基础上改进了钴催化剂, 使稳定性明显增强, 已在不同原料气氛(改变  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  含量)下完成了催化剂 1 500 小时的稳定性试验。氧化锆类助剂是钴催化剂有效的助剂。研究表明, 氧化锆在硅胶表面高度分散, 而氧化钴则以恒定大小的团簇形式存在。锆助剂的促进效率与钴-锆界面大小有良好的对应关系; 锆类助剂使钴催化剂对 CO 的吸附量增大, 但吸附强度减弱(吸收峰向高波数方向移动), 使催化剂表面的 H/CO 比下降, 因而有利于重质烃的生成。XPS 表征发现加入锆助剂后,  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  结合能值增加, 而  $\text{Zr}3\text{d}_{5/2}$  结合能值降低, 意味着从钴到锆的电子转移, 钴可能带有微量正电荷。这种荷微正电的钴有助于 CO 插入反应, 并有利于重质烃的生成。

近二年, 该项目研究工作在国内外刊物上发表研究论文 335 篇, 其中属 SCI 收录的有 200 篇。在国际、国内学术会议作特邀报告 20 次, 专利申请受理 48 项。