

甲烷干重整反应应用 Ni-Ru/MgAl 类水滑石催化剂的研究

余晓鹏^{1*}, 张付宝²

(1. 四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 中昊晨光化工研究院有限公司, 四川 自贡 643002)

摘要: 采用焙烧记忆法分别制备 Ni/MgAlO 和 NiRu/MgAlO 类水滑石催化剂用于甲烷干重整反应. 利用 XRD、TPR、TG、XPS、CO₂-TPD、TEM 等表征催化剂的结构及失活特征, 发现在 Ni/MgAlO 中添加 Ru, 有利于增加催化剂表面 Ni 含量, 并促进 Ni²⁺ 的还原. 不同 Mg/Al 比双金属催化剂中, 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂具有较高的催化活性, 这归结为该催化剂适宜的碱性、较高表面 Ni 含量以及小尺寸的 Ni⁰ 物种. 添加 Ru 明显抑制 Ni/MgAlO 催化剂表面的丝状碳的形成. 而 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 较强的抗积碳性能与其较小 Ni⁰ 晶粒尺寸及适宜催化剂碱性有关.

关键词: 水滑石; 焙烧记忆法; Ni-Ru; 甲烷干重整; 积碳

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

甲烷二氧化碳重整(甲烷干重整)制合成气反应不仅能综合利用天然气、温室气体产生氢气, 并对保护全球环境和缓解能源危机做出积极贡献; 由于其产物 H₂/CO 摩尔比接近于 1, 亦可作为 Fischer-Tropsch^[1-2]、二甲醚合成^[3-4]的原料气.

Ni 基催化剂由于其低成本、高活性备受研究者的关注. 然而, 在重整反应条件下 Ni 粒子易发生烧结, 且易在催化剂表面形成不活泼的碳, 堵塞孔结构或包裹活性位, 导致催化剂快速失活. 已有文献表明, 在 Ni 基催化剂中添加少量贵金属能改善催化剂的抗积碳性能^[5-6].

此外, Ni 基催化剂的表面酸碱性及 Ni⁰ 的分散度, 对其抗积碳性能也有重要影响. 水滑石作为一类阴离子层状粘土, 经焙烧后可获得高分散度、小晶粒、适宜碱性的混合金属氧化物^[7]. 目前, 利用水滑石作为前驱体制备高分散的 Ni 基催化剂用于甲烷干重整反应体现出较好的催化性能^[7-8]. 但水滑石的制备多采用共沉淀法, 对于一些离子半径大于 Mg²⁺ 的金属阳离子很难进入水滑石结构. 而采用焙烧记忆法则能将较大离子半径的金属配合物引入水滑石, 通过焙烧形成一种均匀的、相互作用力较强的金属氧化物^[9-10]. Hammoud 等^[11]利用焙烧记

忆法制备 Cu/Zn-Al 水滑石催化剂, 发现水滑石的结构重建过程有利于增强 Cu 物种与载体之间的相互作用. Li 等^[12]表明在乙醇水蒸气重整反应中, 利用记忆效应制备的 Ni/Mg-Al 核壳结构催化剂活性高于共沉淀法制备的 Ni/Mg-Al 催化剂. Tsyganok 等^[13]认为: 与传统共沉淀法制备的 NiMgAl 水滑石催化剂相比, 焙烧记忆法制备的 NiMgAl 催化剂具有较高的分散度及较少的积碳量.

然而, 在甲烷二氧化碳重整反应过程中, 关于焙烧记忆法制备的双金属类水滑石催化剂重整性能的研究甚少. 我们采用焙烧记忆法制备 Ni/MgAlO 及 NiRu/MgAlO 类水滑石复合氧化物催化剂用于甲烷干重整反应, 并考察 Mg/Al 比对 NiRu/MgAlO 催化剂性能的影响, 深入探讨 Ru 对 Ni/MgAlO 催化剂抗积碳性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

镁铝复合氧化物的制备方法参照本课题组文献^[8]. 分别利用硝酸镍及三氯化钌与 Na₄EDTA 形成配合物 [Ni(EDTA)]²⁻ 及 [Ru(EDTA)]⁻. 将镁铝复合氧化物在 [Ni(EDTA)]²⁻ 及 [Ru(EDTA)]⁻ 溶液中

收稿日期: 2015-08-13; 修回日期: 2015-09-30.

基金项目: “绿色催化四川省高校重点实验室开放基金资助”(LYJ1502) (Supported by the Opening Project of Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education (LYJ1502)).

作者简介: 余晓鹏(1980-), 女, 博士, 讲师, 主要从事纳米催化材料的可控制备及应用研究. (Yu Xiao-peng(1980-), female, PhD degree, lecturer, engages in controllable preparation and application of nanometer catalytic materials).

* 通讯联系人, xiaopengyu505@163.com.

搅拌 5 h、随后过滤、洗涤、干燥即得 NiRuMgAl 水滑石。将 NiRuMgAl 水滑石在 500 ℃ 焙烧 8 h, 即得 NiRuMgAl 复合氧化物催化剂。为了方便, 将它们标记为 $x\text{Ni-}y\text{Ru/MgnAl}$, 其中 x 代表 Ni 的担载量 (wt%), y 代表 Ru 的担载量 (wt%), n 代表 Mg/Al 摩尔比。

1.2 催化剂的表征

催化剂晶相分析在 Philips X'pert pro MPD 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源。Ni 的晶粒尺寸根据 $\text{Ni}^0(200)$ 晶面利用 Scherrer 公式进行计算。

催化剂的程序升温还原 (TPR) 实验在自搭反应装置中进行。50 mg 催化剂装入石英反应管中。通入含 5.0% H_2 的 H_2/N_2 混合气, 保持流速为 30 mL/min, 升温速率为 10 ℃/min, 反应尾气由 SC-200 型气相色谱仪进行在线分析 (TCD 检测器)。

样品的 X 射线电子能谱测定是在 XSAM 800 型 X 射线光电子能谱仪上进行, 以 Al $K\alpha$ (1 486.6 eV) 为激发光源, 样品的荷电效应以 C 1s (284.6 eV) 为内标加以校正。

催化剂的 CO_2 -TPD 在自搭反应装置中进行, 催化剂经氢气还原后, 再用氩气吹扫降至 50 ℃。每隔 2 min 脉冲 1 mL CO_2 进入氩气流, 连续 10 次。氩气继续吹扫 2 h 移除催化剂表面物理吸附的

CO_2 。然后, 样品在氩气流中以 10 ℃ /min 的升温速率从 50 ℃ 升温至 900 ℃。脱附的 CO_2 信号 ($m/z=44$) 用 QIC-20 型质谱仪检测。催化剂的碱量根据 CO_2 脱附曲线的峰面积进行计算^[14]。

反应后催化剂的 TG/DTG 分析采用 TGA Q500 型热重分析仪进行分析。实验条件为: 流动空气 200 mL/min; 升温速率 10 ℃ /min。

催化剂的表面积炭种类采用程序升温加氢 (TPH) 分析。100 mg 反应后催化剂于 100 ℃ 下用氩气吹扫 1 h, 再切换成纯氢, 流速为 30 mL/min, 并以 10 ℃/min 速率升温至 900 ℃。反应尾气由 SC-200 型气相色谱仪进行在线分析 (TCD 检测器)。

1.3 催化反应性能评价

重整反应在固定床常压反应装置上进行。反应前催化剂经 H_2 还原。原料气配比为 $n(\text{CH}_4) : n(\text{CO}_2) = 1 : 1$, 气体流量由质量流量计控制。尾气的组成由 GC-1690 气相色谱仪在线分析。采用 TDX-01 填充柱分离, TCD 检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂前驱体及催化剂物相结构

一系列 $x\text{Ni-}y\text{Ru/MgnAl}$ 及 MgnAl 水滑石的 XRD 谱图示于图 1a。可以看出, 所有样品均在衍射

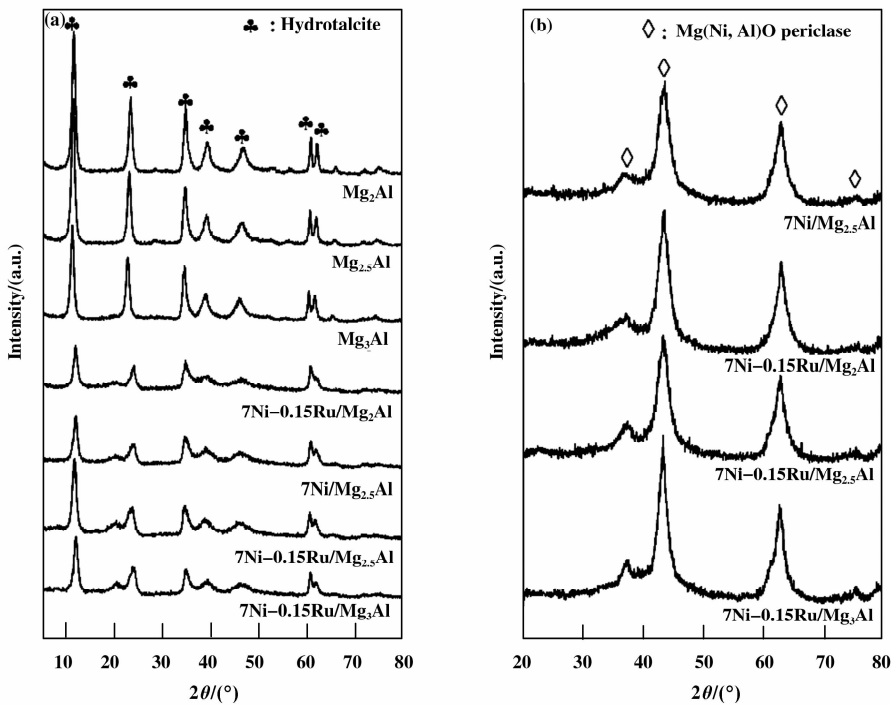


图 1 $x\text{Ni-}y\text{Ru/MgnAl}$ 水滑石及焙烧产物的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $x\text{Ni-}y\text{Ru/MgnAl}$ hydrotalcite-like (a) and $x\text{Ni-}y\text{Ru/MgnAl}$ mixed oxides (b)

角 11° 、 23° 、 35° 、 39° 、 47° 、 61° 、 62° 附近出现了水滑石的特征衍射峰,分别对应水滑石的(003)、(006)、(009)、(015)、(018)、(110)和(113)晶面^[15-16].说明镁铝复合氧化物在 $[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-}$ 及 $[\text{Ru}(\text{EDTA})]^-$ 水溶液中,水滑石层状结构得以恢复;且并未观察到其他衍射峰,说明镁铝复合氧化物被完全重建.此外,与 Mg_3Al 水滑石的特征衍射峰强相比,7Ni/ $\text{Mg}_{2.5}\text{Al}$ 及7Ni-0.15Ru/ Mg_3Al 的衍射峰强度明显减弱,表明通过重建方式形成的水滑石结晶度变差.

从图 1b 可以看出,所有催化剂均在衍射角 37.2° 、 43.2° 、 62.5° 附近出现了 $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ 方镁石型固溶体的特征衍射峰^[10],分别对应其

(111)、(200)、(220)晶面.此外,在含 Ru 样品中,并未观察到 Ru 氧化物的特征衍射峰,这可能是由于 Ru 含量非常低.

2.2 催化剂的还原性

图 2a 为 $x\text{Ni}-y\text{Ru}/\text{Mg}_n\text{Al}$ 催化剂的 H_2 -TPR 图.所有催化剂均出现了两个耗氢峰.低温耗氢峰(峰温介于 $414 \sim 488^\circ\text{C}$)归属于 NiO 的还原.高温耗氢峰(峰温介于 $817 \sim 852^\circ\text{C}$)归属为 $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ 方镁石中 Ni^{2+} 的还原^[17].与 7Ni/ $\text{Mg}_{2.5}\text{Al}$ 催化剂相比,7Ni-0.15Ru/ Mg_3Al 双金属催化剂的高温耗氢峰明显向低温方向发生了位移,这可能是由于加入 Ru 产生了氢溢流效应,促进了 $\text{Mg}(\text{Ni},\text{Al})\text{O}$ 方镁石中 Ni^{2+} 的还原.

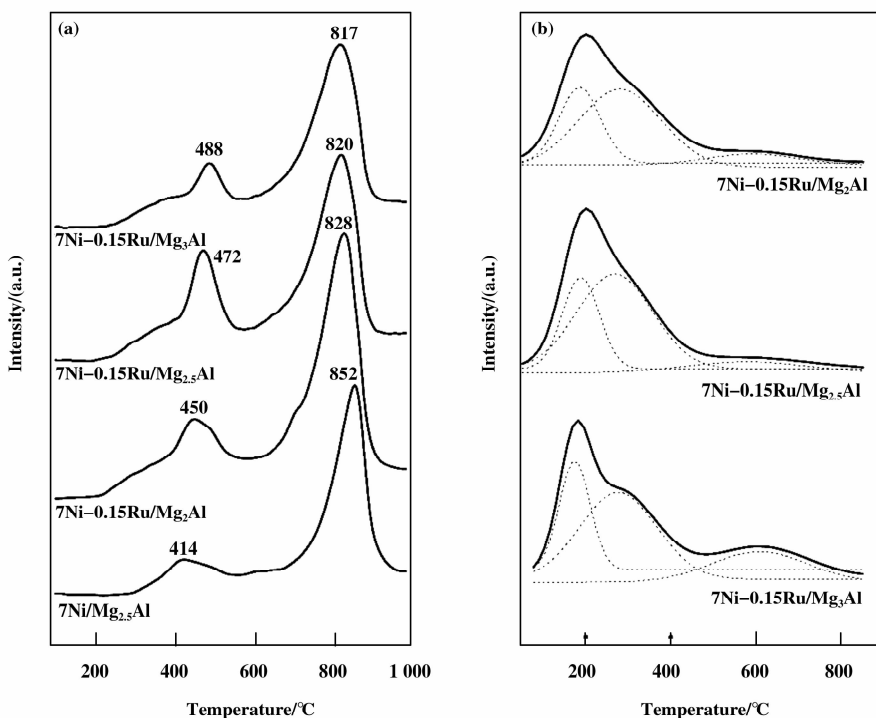


图 2 催化剂的 H_2 -TPR(a) 及 CO_2 -TPD (b) 图

Fig. 2 H_2 -TPR profiles (a) and CO_2 -TPD profiles (b) of the catalysts

2.3 催化剂的 CO_2 -TPD

不同 Mg/Al 比的 $x\text{Ni}-y\text{Ru}/\text{Mg}_n\text{Al}$ 催化剂的 CO_2 -TPD 曲线示于图 2b, 3 个样品均出现了 3 个 CO_2 脱附峰, 其峰位置分别位于 $173 \sim 188^\circ\text{C}$ (弱碱位), $270 \sim 285^\circ\text{C}$ (中等强度碱位), $586 \sim 614^\circ\text{C}$ (强碱位). 随着 Mg/Al 比增加, 低温及中温 CO_2 脱附峰温无明显位移, 但 CO_2 高温脱附峰温从 586°C 位移到 614°C , 说明强碱性位的强度增强. 3 个催

化剂的碱量计算结果见表 1. 总碱量按以下顺序递增: $7\text{Ni}-0.15\text{Ru}/\text{Mg}_2\text{Al} < 7\text{Ni}-0.15\text{Ru}/\text{Mg}_{2.5}\text{Al} < 7\text{Ni}-0.15\text{Ru}/\text{Mg}_3\text{Al}$, 表明总碱量随着 Mg/Al 比增大而增加.

2.4 催化剂的 X-射线光电子能谱

表 2 列出了催化剂的 Ni $2p_{3/2}$ 及 Ru $3d_{5/2}$ 轨道结合能及表面元素组成. 所有催化剂的 Ni $2p_{3/2}$ 轨道结合能均为 $856 \pm 0.2 \text{ eV}$, 并在 $862 \pm 0.3 \text{ eV}$ 处

表 1 $x\text{Ni-yRu/MgnAl}$ 催化剂的碱性位分布及碱量

Table 1 The distribution and amounts of base sites for $x\text{Ni-yRu/MgnAl}$ catalysts

Sample	Base sites distribution and amounts			
	L ^a /%	M ^a /%	H ^a /%	/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
7Ni-0.15Ru/Mg ₂ Al	37.7	52.5	9.8	109
7Ni-0.15Ru/Mg _{2.5} Al	33.0	54.5	12.5	133
7Ni-0.15Ru/Mg ₃ Al	26.8	50.4	22.8	146

a. L: T < 200 ℃; M: 200 ℃ < T < 350 ℃; H: T > 350 ℃

表 2 催化剂的 Ni 2p_{3/2} 及 Ru 3d_{5/2} 结合能及表面原子比

Table 2 Binding energy (eV) of Ni 2p_{3/2} and Ru 3d_{5/2} and surface atomic ratios of the catalysts

Catalyst		Ni 2p _{3/2}	Ru 3d _{5/2}	
		Binding energy /eV	Binding energy /eV	
7Ni/Mg _{2.5} Al	Mg(Ni,Al)O periclase	856.2, 862.1	—	—
	Ni/(Mg+Al) ^a	0.028	—	—
7Ni-0.15Ru/Mg _{2.5} Al	Mg(Ni,Al)O periclase	855.9, 861.9	RuO ₂	281.8
	Ni/(Mg+Al) ^a	0.035	Ru/(Mg+Al) ^a	0.0059
7Ni-0.15Ru/Mg ₂ Al	Mg(Ni,Al)O periclase	856.0, 861.8	RuO ₂	281.6
	Ni/(Mg+Al) ^a	0.033	Ru/(Mg+Al) ^a	0.0062
7Ni-0.15Ru/Mg ₃ Al	Mg(Ni,Al)O periclase	855.8, 862.0	RuO ₂	281.6
	Ni/(Mg+Al) ^a	0.031	Ru/(Mg+Al) ^a	0.0054

a. The surface atomic ratios were calculated from XPS

出现一个卫星峰,表明表面 Ni²⁺以 Mg(Ni,Al)O 方镁石型固溶体的形式存在. 此外,并未观察到结合能 854.5 eV 处出现以 NiO 形式存在的 Ni²⁺特征峰^[18],且 XRD 结果也未出现 NiO 的特征衍射峰. 但根据 H₂-TPR 结果,低温却出现了 NiO 的还原峰. 综合以上 3 种(XPS、XRD、H₂-TPR)结果分析,我们推测 NiO 可能以无定形形式存在于催化剂体相或其含量较低. 对于含 Ru 催化剂, Ru 3d_{5/2} 轨道结合能为 281.6 ~ 281.8 eV,与文献报道^[19]的 RuO₂的 281.5 eV 接近,表明 Ru 以 RuO₂ 的形式存在.

$x\text{Ni-yRu/MgnAl}$ 催化剂表面的 Ni/(Mg+Al) 及 Ru/(Mg+Al) 摩尔比结果列于表 2. 与 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂相比,加入 Ru 提高了表面 Ni/(Mg+Al) 摩尔比. 表明添加 Ru 有利于 Ni 物种从体相转移到表面,从而增加了表面 Ni 含量. 比较不同 Mg/Al 比的 7Ni-0.15Ru/Mg_nAl 催化剂的 Ni/(Mg+Al) 摩尔

比,发现当 Mg/Al 比为 2.5 时,其表面 Ni/(Mg+Al) 摩尔比最大,说明其表面 Ni 物种分散度最高.

2.5 催化剂的反应性能

当反应温度为 600 ℃ 时,催化剂的反应性能列于表 3. 与此条件下热力学平衡数据(甲烷及二氧化碳转化率分别为 46.5% 及 56.0%) 相比可知,所有催化剂均为 CH₄ 转化率更接近平衡数据,这可能是由于甲烷重整反应过程中伴随着 CH₄ 裂解反应的发生. 且所有催化剂的 CO₂ 转化率略高于 CH₄ 转化率,这可能是因为发生了反向水汽变换反应(CO₂ + H₂ → H₂O + CO) 及 CO 的反向歧化反应(CO₂ + C → CO); 且 H₂/CO 摩尔比总是低于 1,进一步证明反向水汽变换反应的发生. 与 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂相比,7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂具有较高的催化活性,这可能是由于加入 Ru 不仅加速了 Ni²⁺ 的还原(图 2),同时还提高了表面 Ni

物种的含量(表 2). 此外, 不同 Mg/Al 比的 7Ni-0.15Ru/MgnAl 催化剂中, 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 活性最高. 而根据 CO₂-TPD 结果, 不同 Mg/Al 比的 7Ni-0.15Ru/MgnAl 催化剂的碱量按以下顺序递减: 7Ni-0.15Ru/Mg₃Al > 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al >

7Ni-0.15Ru/Mg₂Al. 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂碱性并非最强, 但其活性最高. 表明催化剂的活性不仅与碱性有关, 还与表面活性组分的含量(表 2)、分散度、活性物种的粒径大小等多种因素有关.

表 3 催化剂甲烷二氧化碳重整活性
Table 3 Catalytic activity of the catalysts in the CO₂ reforming of methane

Catalyst	CH ₄ conversion /%	CO ₂ conversion /%	H ₂ yield/%	CO yield/%	H ₂ /CO
7Ni/Mg _{2.5} Al	32.6	34.5	22.3	25.6	0.86
7Ni-0.15Ru/Mg ₂ Al	40.3	42.7	28.9	31.2	0.88
7Ni-0.15Ru/Mg _{2.5} Al	43.8	46.3	30.4	34.6	0.90
7Ni-0.15Ru/Mg ₃ Al	39.5	41.0	28.1	30.8	0.89

Conditions: T = 600 °C, CO₂/CH₄ = 1 : 1, GHSV = 72 000 mL/(h · g_{cat}), P = 0.1 MPa

为了考察催化剂的稳定性, 所有催化剂在 700 °C 进行活性测试. 甲烷及二氧化碳转化率示于图 3. 所有催化剂的甲烷转化率高于二氧化碳转化率, 这可能是由于甲烷裂解反应(CH₄→C + 2H₂)的发生. Luo 等^[20] 也认为当反应温度高于 700 °C 时, Ni-La₂O₃/5A 催化剂上 CH₄ 的裂解及 CO₂ 的完全离解(CO₂→C + CO 与 CO→C + O)能提高甲烷的转化率. 除 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂以外, 其它催化剂都显

示出较稳定的催化性能. 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂显示了较低的初始活性, 反应 2 h 后, 甲烷及二氧化碳的转化率分别降低了 1.9% 及 2.9%. 反应 18 h 后, 甲烷及二氧化碳的转化率分别降低了 12.9% 及 13.5%. 这可能是由于 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂表面发生了积碳而导致其活性快速下降. 相反地, 对 7Ni-0.15Ru/MgnAl 催化剂, 反应 18 h 后, 甲烷及二氧化碳的转化率分别降低了 1.9% ~ 3.1% 及 0.6% ~

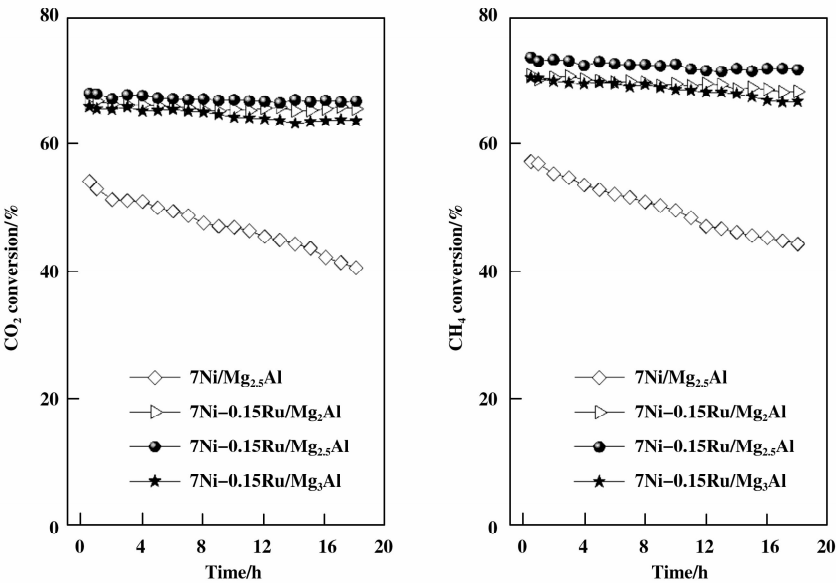


图 3 xNi-yRu/MgnAl 催化剂的稳定性

Fig. 3 Catalytic stability for the xNi-yRu/MgnAl catalysts
(Conditions: GHSV = 72 000 mL/(h · g_{cat}), 700 °C, P = 0.1 MPa)

2.2%。表明加入 Ru 提高了 Ni/MgAlO 催化剂的稳定性。

2.6 催化剂的失活分析

2.6.1 反应前后催化剂的物相结构 为了探讨催

化剂的失活机理，我们选择 700 ℃ 反应 18 h 后的催化剂进行分析。为了便于比较，催化剂反应前后的 XRD 谱图示于图 4，由图可见，所有催化剂均在衍射角 44.5°，51.8°，76.0°附近呈现出 Ni⁰ 的特征衍

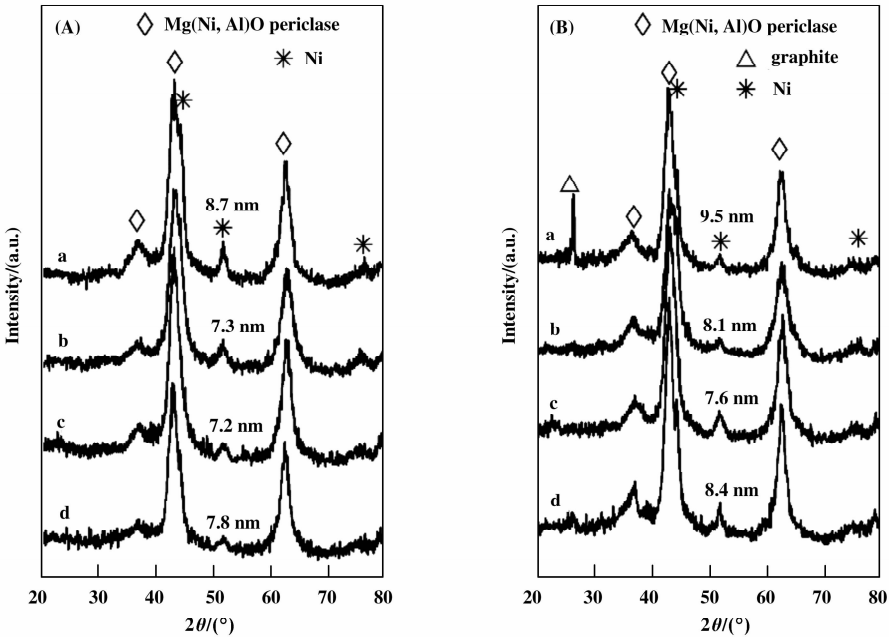


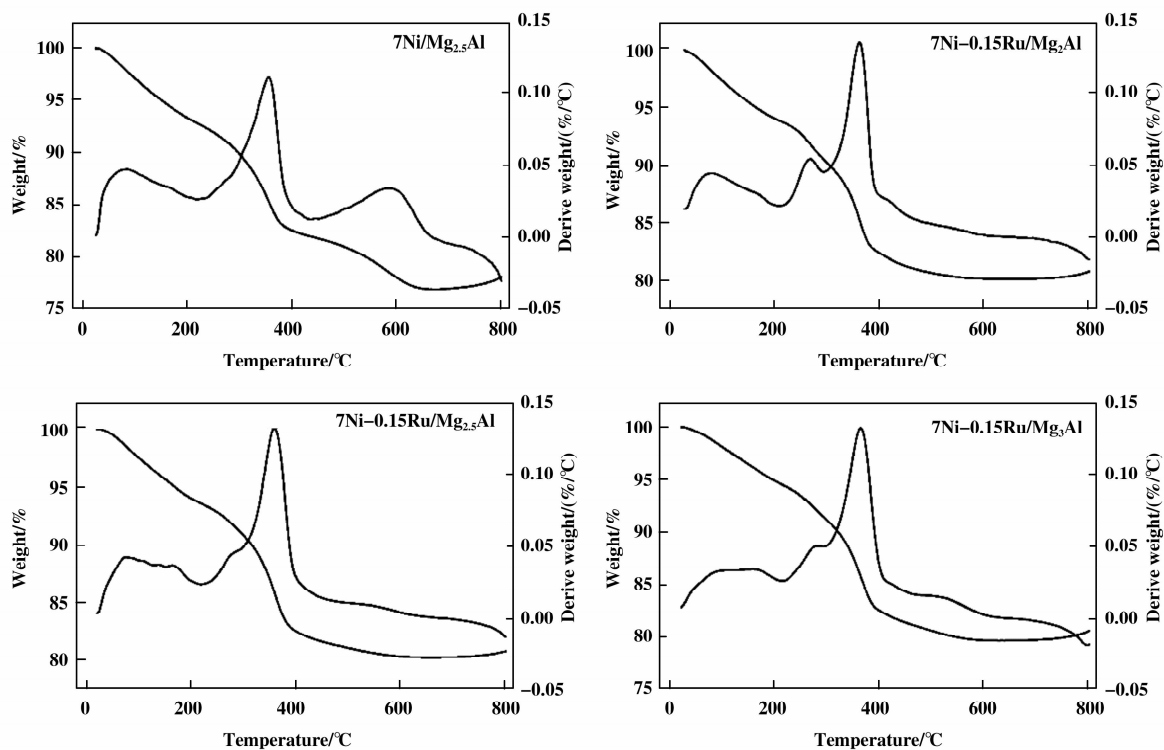
图 4 xNi-yRu/MgAl 催化剂反应前后的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of the fresh (A) and spent (B) xNi-yRu/MgAl catalysts
a. 7Ni/Mg_{2.5}Al; b. 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al; c. 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al; d. 7Ni-0.15Ru/Mg₃Al

射峰，分别对应为 Ni 金属的(111)，(200)，(220)晶面。此外，Mg(Ni, Al)O 方镁石也被观察到，说明在我们的实验条件下，Ni²⁺并未被完全还原。在所有含 Ru 催化剂的谱图中，并未观察到 Ru⁰ 的特征衍射峰，这可能是由于 Ru 含量较低。对比反应前后的 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂谱图，发现反应后，在衍射角 26°处出现了尖锐而明显的石墨碳的特征衍射峰，说明催化剂表面发生了明显的积碳。

根据 Scherrer 公式对 Ni⁰ 的粒径进行计算，其结果也示于图 4。对于反应前催化剂，加入 Ru 以后，不同 Mg/Al 比的双金属催化剂的 Ni⁰ 粒径均有所降低。说明加入 Ru 提高了表面 Ni⁰ 物种的分散度，降低了 Ni⁰ 的粒径，这与 XPS 结果一致。对比反应前后 Ni⁰ 的粒径（图 4），发现 Ni⁰ 粒径增加最多不超过 11%（反应前后催化剂 Ni⁰ 粒径之差/反应前催化剂粒径），表明在重整反应过程 Ni⁰ 粒子的烧结是非常低的。因此，我们认为：Ni⁰ 粒子的烧结并非导致催化剂活性快速下降的主要因素，而表面积碳可能在催化剂失活过程中起着重要作用。

2.6.2 反应后催化剂的热重分析 为了考察反应后催化剂的表面积碳量及积碳物种的类型，对反应后的催化剂进行了 TG/DTG 分析，如图 5。4 个催化剂的 DTG 曲线均在低于 100 ℃ 显示了一个失重峰，这是由于反应后催化剂吸水而引起的。不同 Mg/Al 比的 7Ni-0.15Ru/Mg_nAl 催化剂均在 270 ℃ 及 360 ℃ 附近出现两个明显的失重峰，归属为活泼碳物种的氧化或涂层碳的氧化。一般认为：易氧化碳物种主要在甲烷干重整反应初期通过甲烷裂解而产生的^[21]；而 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂除在 360 ℃ 附近出现一个失重峰以外，还在 583 ℃ 处出现了一个失重峰，这可能是由于丝状碳或不活泼碳物种的氧化而形成^[22]。这与反应后 7Ni/Mg_{2.5}Al 的 XRD 谱图中出现了石墨碳的特征衍射峰相吻合。

催化剂的失活与催化剂表面的积碳类型密切相关。当仅考虑失活碳物种时，催化剂的积碳量按以下顺序递减：7Ni/Mg_{2.5}Al (5.89%) > 7Ni-0.15Ru/Mg₃Al (1.22%) > 7Ni-0.15Ru/Mg₂Al (0.94%) > 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al (0.58%)。表明添加 Ru 明显

图 5 $x\text{Ni}-y\text{Ru}/\text{MgAl}$ catalysts 的 TG/DTG 曲线Fig. 5 TG/DTG profiles of the spent $x\text{Ni}-y\text{Ru}/\text{MgAl}$ catalysts

抑制了失活碳物种的形成, 增强了催化剂的抗积碳性能. Shiraga 等^[23] 采用贵金属 (Ru、Rh、Pd、Ir、Pt)-Ni/MgAlO 催化剂用于丙烷部分氧化反应中也发现了类似的现象.

2.6.3 反应后催化剂的 TPH 分析 为了进一步考察催化剂表面沉积炭的种类, 进行了 TPH 表征, 其结果见图 6. 由图中的曲线可知, 甲烷干重整反应过程中各催化剂表面存在两种碳物种. 所有催化剂均在 240 °C 左右出现第 1 个耗氢峰, 这与催化剂表面活泼碳物种或无定型碳物种的氢化有关. 而在 550 °C 附近出现的第 2 个耗氢峰, 归属为丝状碳物种的氢化^[24]. 且与 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂相比, 添加贵金属 Ru 后, 不同 Mg/Al 比双金属催化剂的 TPH 曲线中对应第 2 耗氢峰的强度明显降低. 表明添加 Ru 能明显抑制丝状碳的形成. 此外, 不同 Mg/Al 比双金属催化剂中, 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂的第 2 耗氢峰面积最小, 表明其具有较强的抗积碳性能. 这与 TG 结果是一致的.

根据 XRD 结果, 与 7Ni-0.15Ru/Mg₃Al 催化剂相比, 7Ni-0.15Ru/Mg₂Al 与 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂的 Ni⁰ 晶粒尺寸相对较小. 镍基催化剂上丝状

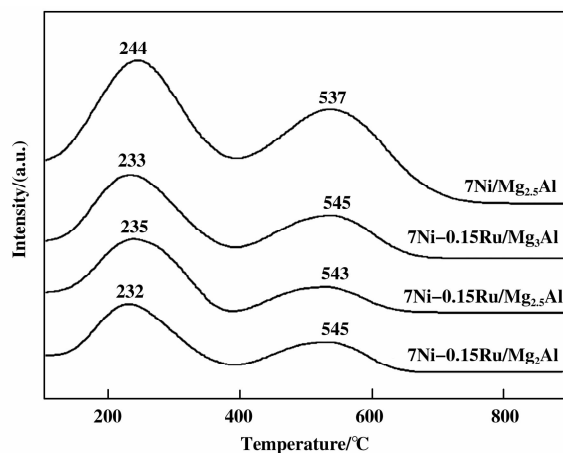


图 6 反应后催化剂的 TPH 曲线

Fig. 6 TPH profiles of the spent catalysts

碳的形成与镍粒子大小有关. Osaki 等^[25] 认为积碳与 Ni 活性集团的大小密切相关, 小活性集团容易抑制催化剂表面的积碳而大活性集团容易形成碳. 在甲烷干重整反应过程中, 二氧化碳分子在表面消碳过程中扮演着重要角色, 增加催化剂的碱性有利于二氧化碳的吸附及离解^[26-27], 进而加速甲烷干重整过程中 CO₂ 物种与 CH_x 之间的反应, 降低催

化剂表面的积碳速率. 因此, 尽管 7Ni-0.15Ru/Mg₂Al 与 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 的 Ni⁰ 晶粒尺寸相差较小 (XRD 结果), 但根据 CO₂-TPD 结果, 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂的碱性比 7Ni-0.15Ru/Mg₂Al 强, 故 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂表现出更强的抗积碳性能. 基于以上分析, 不同 Mg/Al 比双金属催化剂中, 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂较强的抗积碳性能源于其较小的 Ni⁰ 晶粒尺寸及适宜催化剂碱性.

3 结论

7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 催化剂具有最高的活性, 归因于该催化剂适宜的碱性、较高的表面活性组分含量以及小粒径的 Ni⁰ 物种. 添加 Ru 明显抑制了 7Ni/Mg_{2.5}Al 催化剂表面丝状碳的形成. 而不同 Mg/Al 比的双金属催化剂中, 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al 较强的抗积碳性能源于其较小 Ni⁰ 晶粒尺寸及适宜催化剂碱性.

参考文献:

- [1] a. Chu Wei, Wang Li-Nan, Chernavskii P A, *et al.* Glow discharge plasma-assisted design of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(27): 5052–5055.
b. Shi Shao-fei(师少飞), Wang Yu-qi(王玉琪), Ma Jin-cheng(马进成), *et al.* The preparation and performance of Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts for coupled methane partial oxidation/CH₄-CO₂ reforming to syngas (Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂制备及其甲烷部分氧化/CH₄-CO₂ 重整耦合制合成气反应性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 539–547.
c. Sang Li-xia(桑丽霞), Wang Guo-rui(王国瑞), Sun Biao(孙彪), *et al.* Surface properties of the catalytic active absorber for solar reforming of methane(太阳能甲烷重整中催化活性吸收体的表面特性) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 287–294.
- [2] Spadaro L, Arena F, Granados M L, *et al.* Metal-support interactions and reactivity of Co/CeO₂ catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis reaction [J]. *J Catal*, 2005, **234**(2): 451–462.
- [3] Mao Dong-Sen, Yang Wei-Min, Xia Jian-Chao, *et al.* Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component [J]. *J Catal*, 2005, **230**(1): 140–149.
- [4] Venugopal A, Palgunadi J, Deog J K, *et al.* Hydrotalcite derived Cu-Zn-Cr catalysts admixed with γ -Al₂O₃ for single step dimethyl ether synthesis from syngas; Influence of hydrothermal treatment [J]. *Catal Today*, 2009, **147**(2): 94–99.
- [5] García-Diéguez M, Pieta I S, Herrera M C, *et al.* Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO₂-reforming of methane [J]. *J Catal*, 2010, **270**(1): 136–145.
- [6] Nurunnabi M, Fujimoto K, Suzuki K, *et al.* Promoting effect of noble metals addition on activity and resistance to carbon deposition in oxidative steam reforming of methane over NiO-MgO solid solution [J]. *Catal Comm*, 2006, **7**(2): 73–78.
- [7] a. Daza C E, Gallego J, Mondragón F, *et al.* High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane [J]. *Fuel*, 2010, **89**(3): 592–603.
b. Bao Yu-hong(包玉红), Jia Mei-lin(贾美林), Wang jiang(王奖), *et al.* The production of Cu-Mg-Al hydrotalcite like compounds and their performance for the synthesis of diaryl ether(Cu-Mg-Al 类水滑石的制备及其对二苯醚合成的催化性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 548–555.
c. Yu Hua-liang(俞华良), Chen Ming-xia(陈铭夏), Zou Gu-chu(邹谷初), *et al.* Simultaneously catalytic removal of diesel particulates and NO_x on K/LiCoO₂ catalysts(K/LiCoO₂ 的制备及其同时催化去除碳烟和 NO_x 的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 49–54.
d. Sun Wen(孙雯), Wang Xiao-li(王晓丽), Zhao Zhen-hua(赵振华), *et al.* Selective Oxidation of Toluene to Benzyl Alcohol Catalyzed by F-Modified CuNiAl Hydrotalcite Compounds(F 改性 CuNiAl 水滑石选择性催化氧化甲苯生成苯甲醇) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 37–42.
e. Sun Fan(孙璠), Li Ze-long(李泽龙), Liu Pu(刘蒲), *et al.* Preparation of Pd nanoparticles supported on Mg-Al mixed metal oxide catalysts for one-pot synthesis imine from alcohol and primary amine(镁铝复合金属氧化物负载纳米 Pd 催化剂的制备及其在醇胺一步合成亚胺反应中的应用) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 410–417.
- [8] Yu Xiao-Peng, Wang Ning, Chu Wei, *et al.* Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites [J]. *Chem Eng J*, 2012, **209**: 623–632.
- [9] Tsyganok A, Sayari A J. Incorporation of transition me-

- tals into Mg-Al layered double hydroxides; Coprecipitation of cations vs. their pre-complexation with an anionic chelator [J]. *J Solid State Chem*, 2006, **179** (6): 1830–1841.
- [10] Daza C E, Cabrera C R, Moreno S, *et al.* Syngas production from CO₂ reforming of methane using Ce-doped Ni-catalysts obtained from hydrotalcites by reconstruction method [J]. *Appl Catal A*, 2010, **378** (2): 125–133.
- [11] Hammoud D, Gennequin C, Aboukais A, *et al.* Steam reforming of methanol over $x\%$ Cu/Zn-Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen; Preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation [J]. *Inter J Hydro Energy*, 2015, **40** (2): 1283–1297.
- [12] Zeng Guang-Ming, Gu Rui-Xue, Li Yong-Dan. The preparation and catalytic behavior of a shell-core Ni/Mg-Al catalyst for ethanol steam reforming [J]. *Inter J Hydro Energy*, 2013, **38**(26): 11256–11267.
- [13] Tsyganok A I, Tsunoda T, Hamakawa S, *et al.* Dry reforming of methane over catalysts derived from nickel-containing Mg-Al layered double hydroxides [J]. *J Catal*, 2003, **213** (2): 191–203.
- [14] Viinikainen T, Rönkkönen H, Bradshaw H, *et al.* Acidic and basic surface sites of zirconia-based biomass gasification gas clean-up catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2009, **362**(1/2): 169–177.
- [15] Zhao Yuan-yuan(赵媛媛), Duan Zhen-wei(段振伟), Qi Sheng-jie(祁盛杰), *et al.* Synthesis and performance of hydro-desulfurization (HDS) catalyst Ni/Al₂O₃ with Ni-Al hydrotalcite-like compounds as precursors (Ni-Al 类水滑石的制备及其 Ni/Al₂O₃ 加氢脱硫研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28** (5): 418–426.
- [16] Zhang Yan-ping(张颜萍), Jia Mei-lin(贾美林), Bao Yong-sheng(包永胜), *et al.* The research of C-N coupling over catalysts obtained from CuZnAl hydrotalcite precursors (以类水滑石 CuZnAl 为前驱体制备的催化剂对 C-N 交叉偶联反应的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(4): 315–322.
- [17] Daza C E, Gallego J, Mondragón F, *et al.* High stability of Ce-promoted Ni/Mg-Al catalysts derived from hydrotalcites in dry reforming of methane [J]. *Fuel*, 2010, **89** (3): 592–603.
- [18] Velua S, Suzuki K, Vijayaraj M, *et al.* In situ XPS investigations of Cu_{1-x}Ni_xZnAl-mixed metal oxide catalysts used in the oxidative steam reforming of bio-ethanol [J]. *Appl Catal B*, 2005, **55**(4): 287–299.
- [19] Zanutelo C, Landers R, Carvalho W A, *et al.* Carbon support treatment effect on Ru/C catalyst performance for benzene partial hydrogenation [J]. *Appl Catal A*, 2011, **409/410**: 174–180.
- [20] Luo J Z, Yu L, Ng C F, *et al.* CO₂/CH₄ reforming over Ni-La₂O₃/5A: an investigation on carbon deposition and reaction steps [J]. *J Catal*, 2000, **194**(2): 198–210.
- [21] Liu Da-Peng, Quek Y X, Cheo W N E, *et al.* MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction [J]. *J Catal*, 2009, **266**(2): 380–390.
- [22] Chen Xiao-Yin, Tadd A R, Schwank J W. Carbon deposited on Ni/Ce-Zr-O isooctane autothermal reforming catalysts [J]. *J Catal*, 2007, **251**(2): 374–387.
- [23] Shiraga M, Li D L, Atake I, *et al.* Partial oxidation of propane to synthesis gas over noble metals-promoted Ni/Mg(Al)O catalysts-High activity of Ru-Ni/Mg(Al)O catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2007, **318**: 143–154.
- [24] Kambolis A, Matralis H, Trovarelli A, *et al.* Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane [J]. *Appl Catal A*, 2010, **377**(1/2): 16–26.
- [25] Osaki T, Mori T. Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni/Al₂O₃ [J]. *J Catal*, 2001, **204**(1): 89–97.
- [26] Choudhary V R, Uphade B S, Mamman A S. Simultaneous steam and CO₂ reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen [J], *Appl Catal A*, 1998, **168** (1): 33–46.
- [27] Li Xian-Can, Wu Min, Lai Zhi-Hua, *et al.* Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane [J], *Appl Catal A*, 2005, **290** (1/2): 81–86.

Ni-Ru/MgAl Catalysts Derived from Hydrotalcites for the Dry Reforming of Methane

YU Xiao-peng^{1*}, ZHANG Fu-bao²

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. Zhonghao Chenguang Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd., Zigong 643002, China)

Abstract: The Ni/MgAlO and NiRu/MgAlO catalysts were prepared by calcined reconstruction method for the dry reforming of methane. X-ray diffraction, temperature programmed reduction of hydrogen, thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed desorption of carbon dioxide and transmission electron microscopy were used to investigate the structure and deactivation characteristics of the catalysts. The introduction of Ru into the Ni/MgAlO increased the surface Ni content and facilitated the reduction of Ni²⁺ species. The 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al catalyst possessed the higher catalytic activity, which was ascribed to the optimum basicity, high surface active metal content and small metal particles of the catalysts. The introduction of Ru into Ni/MgAlO catalyst significantly suppressed the formation of filamentous coke. The 7Ni-0.15Ru/Mg_{2.5}Al catalyst exhibited strong resistance to coke formation, which was closely related to its small Ni⁰ particles and optimum basicity.

Key words: hydrotalcites; memory effect; Ni-Ru; dry reforming of methane; coke deposition

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。邮发代号:54-69。E-mail信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088。