

# 水蒸汽对 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> 重整反应的影响

李春林, 伏羲路\*, 孟明, 卞国柱

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

谢亚宁, 胡天斗, 张静

(中国科学院高能物理研究所, 北京 100039)

**摘要:** 采用水热合成法制备了 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂. 进行了添加和不添加水蒸汽的 CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> 催化重整反应, 测试了活性和稳定性, 测量了积碳量, 并用 XAFS 手段测试了催化剂 Ni 的 K 吸收边. 结果表明, 在反应过程中有 CeAlO<sub>3</sub> 的生成, 但积碳是无水蒸汽添加的反应活性降低的原因. 反应气中添加水蒸汽能够减少积碳, 从而提高催化反应的稳定性. 由于碳原子插入 Ni 晶格, 无水蒸汽反应后的最近邻 Ni-Ni 配位数有较大幅度的减少. 添加了水蒸汽的反应, 最近邻 Ni-Ni 配位数比反应前减少幅度小, 这主要是由于在反应气中添加水蒸汽减少了积碳, 从而稳定催化剂中活性 Ni 金属结构的结果.

**关键词:** CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> 重整反应; 添加水蒸汽; Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; XAFS; 积碳

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

## Influence of CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> Reaction Performance by Adding Vapor on Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

Li Chunlin, Fu Yilu\*, Meng Ming, Bian Guozhu

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Xie Yaning, Hu Tiandou, Zhang Jing

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100039)

**Abstract** The Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared with the hydrothermal method. The catalytic performance for the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> reaction with or without small amount of steam was tested and the amount of coke deposition was measured. The XAFS of Ni K-edge was attained. The results show that the formation of CeAlO<sub>3</sub> occurs in reaction, but the coke deposition is responsible for the deactivation of the catalyst. The addition of steam into feed gas can decrease the amount of coke deposition, and promote the stability. Due to the carbon atom penetration into the Ni lattice, for the catalyst sample after reaction without the addition of steam into feed gas, the coordination number of the first Ni-Ni shell decreases sharply. For the catalyst sample after reaction with the addition of steam in feed gas, the coordination numbers of the first Ni-Ni shell decrease slightly. It is due to the addition of steam into feed gas, which can suppress the coke formation and maintain the metallic structure of active Ni metal.

**Keywords** CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> reaction, Steam addition, Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, XAFS, Coke deposit

## 1 引言

$\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  催化重整制合成气,在化学工业、环境、能源等许多方面有潜在的利用价值,因而在最近几年受到广泛的关注。 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  转化为低  $\text{H}_2/\text{CO}$  比的合成气,是合成液体燃料的优质气体<sup>[1]</sup>。由于受高温下  $\text{CH}_4$  裂解积碳( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ )和低温下  $\text{CO}$  歧化反应积碳( $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ )的影响<sup>[2]</sup>,虽然贵金属催化剂显示比 Ni 基催化剂更好的性能,然而考虑其高昂的花费和有限的资源,Ni 基催化剂受到普遍关注<sup>[3]</sup>。该反应实现工业化的主要障碍是严重的积碳<sup>[4]</sup>。积碳毁坏催化剂结构,阻塞活性位,甚至堵塞反应管。

为了抑制积碳,一些研究者从催化剂着手,例如,在催化剂中添加碱或碱土金属助剂<sup>[3]</sup>、用硫毒化积碳活性位置等<sup>[5]</sup>。水蒸汽重整  $\text{CH}_4$  已被广泛应用于高  $\text{H}_2/\text{CO}$  比值( $\geq 3$ )的合成气工业化生产<sup>[6]</sup>。故  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  催化重整制合成气中添加水蒸汽,可能防止积碳的生成,但添加过量的水蒸汽会导致  $\text{CO}$  的选择性和产率较低。

我们已经研究了水热合成法制备 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中添加不同含量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO 对活性的影响<sup>[7,8]</sup>。结果表明,适量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO 含量有利于催化剂的稳定。本工作考察了添加少量水蒸汽在反应气中对催化剂稳定性、抗积碳性能以及催化剂的结构变化的影响。

## 2 实验

### 2.1 催化剂制备

本实验中的催化剂采用水热法制备<sup>[7]</sup>。称取一定量分析纯的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  化合物,分别用去离子水溶解,将四种溶液混合均匀。用氨水调节混合液的 pH 值到约 2.5。放入体积为 80 mL 的高压釜中,115℃ 下恒温 24 h。取出混合液后在 70℃ 的水浴中蒸至粘稠态,于 115℃ 下烘干。所得样品在 800℃ 下焙烧 8 h。催化剂中 NiO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数分别为 7.0% 和 10.0%,CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 质量比为 68/32 (等于原子比 1.5)。

### 2.2 X 射线衍射(XRD)

XRD 实验是在 D/MAX- $\gamma$ A 衍射仪上进行的,以 Cu K $\alpha$  射线为射线源,波长为 0.15418 nm。

### 2.3 活性和积碳量测定

甲烷和二氧化碳重整反应活性试验在 U 形石英管反应器上进行。催化剂为 800℃ 下用纯氢气还原 2 h 的还原态样品。反应气为  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1.0$  的混合气,流速为 16 mL/min,压力为 0.1 MPa,反应温度为 800℃。产物用 GC102 型色谱仪的热导池进行检测,所用载气为高纯氩气(流速为 20 mL/min),色谱柱使用 2 m TDX-01 柱,分别检测  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 。

反应一定时间后,反应管在氩气中冷却到室温,催化剂上的积碳量由反应一定时间的催化剂质量增加来确定。采用自制的加水装置给反应气中添加不同温度下饱和蒸汽压的水蒸汽,根据加水量多少将样品命名为 Ni-30(30℃ 饱和蒸汽压)、Ni-10(10℃ 饱和蒸汽压)、Ni-no(无水反应),Ni-r 为新鲜还原态样品。

### 2.4 Ni-K 边 X 射线吸收精细结构测定(XAFS)

XAFS 实验是在北京高能物理研究所同步辐射装置(BSRF)XAFS 实验站 4W1B 光束线上进行,存储环能量为 2.2 GeV,平均电流为 50~90 mA,单色器为双平晶 Si(111)。采用荧光模式用 Lytle 荧光电离室检测。测试了粉末样品上 Ni-K 边的荧光吸收谱。对样品的 X 射线吸收曲线( $\mu\chi \sim E$ )经能量校正,背景扣除,归一化后以三次样条函数拟合  $\mu_0$ , $E \rightarrow k$  空间转换后得到 EXAFS 函数  $\chi(k)$ ,采用  $k^3$  加权得到  $k^3\chi(k)$  函数,选取  $k$  空间 15~120 nm<sup>-1</sup>,经 Fourier 变换后得到 Ni-K 边的径向结构函数(RSF)。第一 Ni-Ni 配位层经反 Fourier 变化到  $k$  空间。由 FEFF8.10 作理论计算得到金属 Ni 的理论函数,在  $k$  空间对第一 Ni-Ni 配位层进行拟合。

## 3 结果和讨论

### 3.1 活性测试

反应气中添加和没添加水蒸汽的活性和稳定性测试在 800℃ 下进行。图 1 是  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率随时间变化曲线。所有反应都显示很高的初始活性。Ni-no 反应中,其  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率随反应进行较快的下降。Ni-10 的反应, $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率随反应进行缓慢的下降。然而对于 Ni-30 的反应, $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率随反应进行没有明显的下降。这表明在反应气中添加水蒸汽能够提高  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  反应的稳定性。图 2 显示了反应气中添加水蒸汽后  $\text{H}_2/\text{CO}$  比值的变化。很明显添加水蒸汽后  $\text{H}_2/\text{CO}$  比值

有所提高. 这可能是由于部分 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 反应生成的 H<sub>2</sub>/CO 比值等于 3 的缘故.

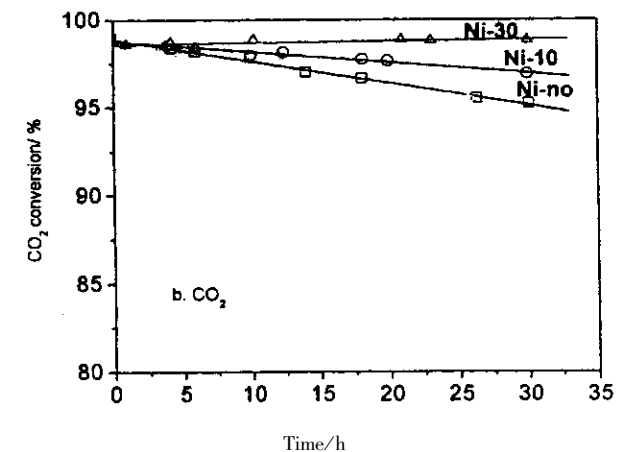
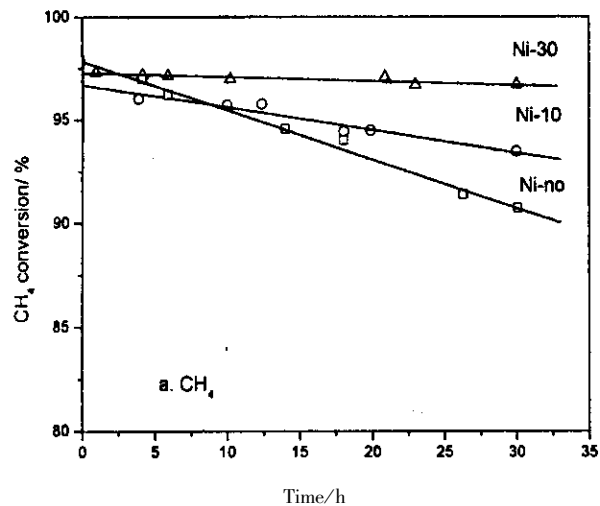


图 1 Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率随时间变化曲线

Fig. 1 The CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> conversion-dependence on time over the reduced Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst  
Reaction conditions : P = 101 kPa ; T = 800 °C ;  
CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1.0 ; W/F = 0.12 mg s/mL

### 3.2 XRD 结果

图 3 显示了反应后催化剂的 XRD 谱. 结果表明在还原态样品中的主要晶相是立方相 CeO<sub>2</sub>. 四方相 ZrO<sub>2</sub> 和金属 Ni 相也同时存在. 没检测到含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相. 无水蒸汽反应后, 出现了几个新的衍射峰, 而 CeO<sub>2</sub> 相的衍射峰强度有所减弱. 这些峰归属为 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作用形成的六方相 CeAlO<sub>3</sub>. 添加水蒸汽反应后样品的 XRD 谱和无水蒸汽反应的样品的 XRD 谱没有明显区别, 也出现了 CeAlO<sub>3</sub> 相, CeO<sub>2</sub> 相的衍射峰强度也有所减弱. 在催化剂的性能

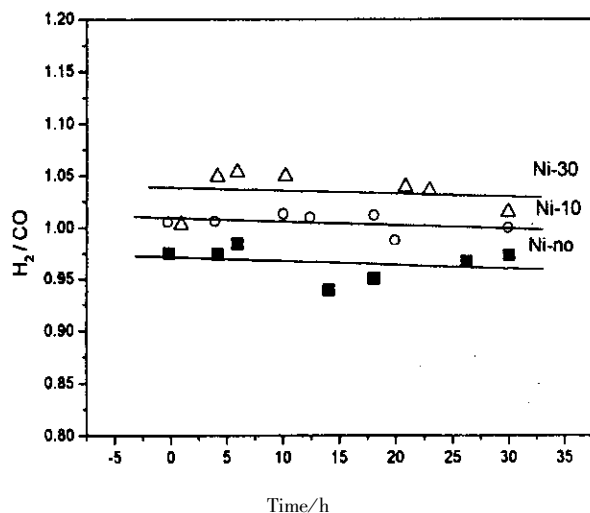


图 2 水蒸汽对 H<sub>2</sub>/CO 比的影响

Fig. 2 The influence of steam in feed gas on the ratio of H<sub>2</sub>/CO

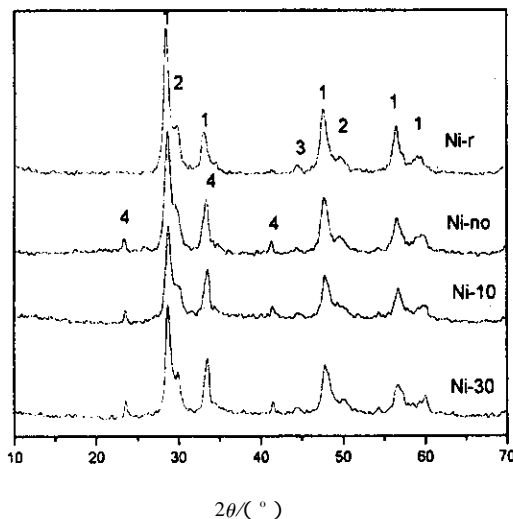


图 3 反应 30 h 后样品的 XRD 谱

Fig. 3 The XRD patterns of the reduced Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and after reaction 30 h  
1. CeO<sub>2</sub>, 2. ZrO<sub>2</sub>, 3. Ni, 4. CeAlO<sub>3</sub>

测试中, 在反应气中添加水蒸汽能够抑制催化剂失活, 而 XRD 结果显示添加水蒸汽无法抑制六方相 CeAlO<sub>3</sub> 生成, 这表明反应过程中 CeAlO<sub>3</sub> 相的生成并不是催化剂失活的原因.

### 3.3 积碳测量

测量了反应不同时间后的积碳量(图 4). 由图 4 计算得到的积碳速率列在表 1 中. 在反应气中添加 10 和 30℃ 的饱和水蒸汽后, 积碳速率分别下降到没有添加水蒸汽样品的 0.40 和 0.17 倍. 这表明反应气中添加少量水蒸汽能抵抗积碳的形成. 积碳

通过碳的汽化反应而被消除 ( $\text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ )<sup>[4]</sup>. 金属态 Ni 是  $\text{CH}_4$  活化和解离的活性中心<sup>[9,10]</sup>. 如果过量的积碳出现在 Ni 颗粒的体相和表面, Ni 原子将被 C 原子包围. 然而少量的水蒸汽却能抑制积碳的生成, 这对于受严重积碳影响而容易失活的  $\text{CO}_2$  重整  $\text{CH}_4$  反应非常有益.

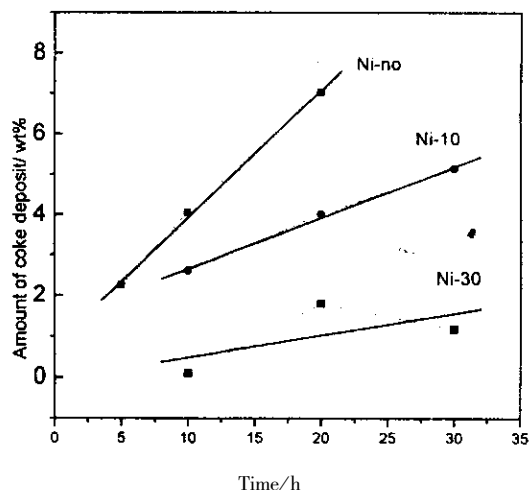


图 4 反应后催化剂上的积碳量

Fig. 4 The amount of carbon deposition on the Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

表 1 还原态样品和反应后样品的 EXAFS 拟合结果以及积碳速率  
Table 1 EXAFS fitting results of reduced samples and after reaction as well as the coke deposition rate

Sample	<i>N</i>	<i>R</i> /nm	$\Delta\sigma^2/\text{pm}^2$ <sup>a</sup>	$\Delta E_0/\text{eV}$ <sup>b</sup>	Coke deposition rate/(%/h)
Ni-r	9.7	0.2480	60.3	0.17	
Ni-no	6.9	0.2476	57.5	-2.41	0.316
Ni-10	8.8	0.2478	63.6	-2.05	0.126
Ni-30	9.0	0.2495	55.0	-6.33	0.054

a: Relative Debye-Waller factor of the sample.

b: Correction of the inner potentials of the samples.

### 3.4 XAFS 结果

图 5 是还原态样品, 反应 30 h 后样品以及 Ni 箔和 NiO 标样的 Ni-K 边的 X 射线吸收近边结构 (XANES) 谱. 所有催化剂样品的 XANES 与 Ni 箔的更接近, 表明虽然经过 800 °C 添加或不添加水蒸汽反应 30 h 后 Ni 主要还是以金属 Ni 的形式存在, 和 XRD 结果一致.

图 6 是催化剂样品反应 30 h 和还原态样品以及 Ni 箔和 NiO 标样的 Ni-K 边的径向结构函数

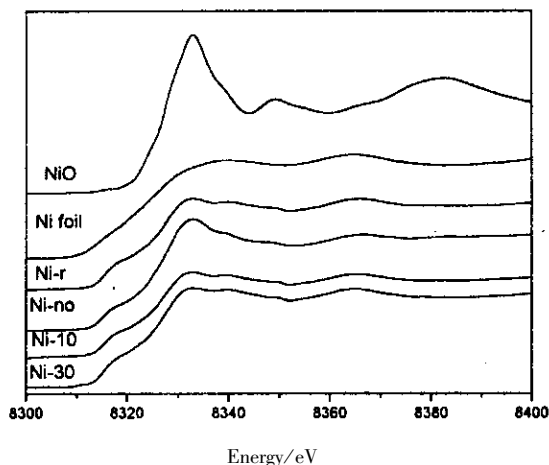


图 5 还原态样品、反应 30 h 后样品以及标样 Ni 箔和 NiO 的 Ni K 边 XANES 谱

Fig. 5 The Ni K-edge XANES spectra for Ni foil, NiO, reduced Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and after reaction 30 h

(RSF). 为了便于分析, Ni 箔和 NiO 标样的径向结构函数也显示其中. 所有催化剂的径向结构函数和 Ni 箔的基本相似, 表明在所有样品中 Ni 主要是以金属 Ni 的形式存在, 和 XANES 的结果一致. 对第一 Ni-Ni 配位层的实验 EXAFS 数据和理论 EXAFS 函数拟合以  $k^3$  权重在  $k$  空间进行. 所获得的结构参数列于表 1. 拟合结果表明, 在无水蒸汽添加反应后, Ni-Ni 配位数减少了 2.8. 然而添加水蒸汽反应后配位数只减少了约 0.8.

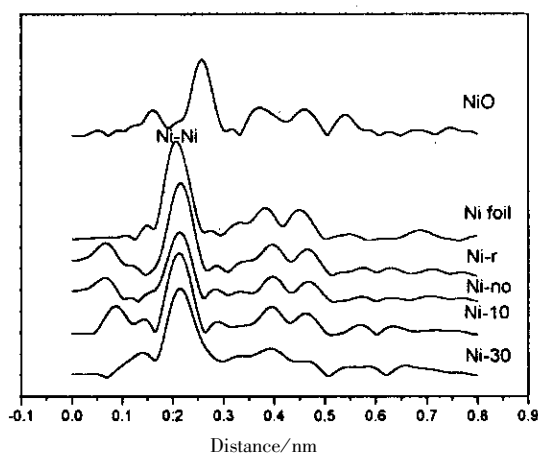


图 6 还原态样品、反应 30 h 后样品以及标样 Ni 箔和 NiO 的 Ni K 边的 RSF

Fig. 6 The RSF of Ni K-edge for Ni foil, NiO, reduced Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and after reaction 30 h

吸附的碳原子能诱导 Ni 表面局部重构<sup>[12]</sup>, 使得碳原子能更深的插入 Ni 晶格, 并通过金属 Ni 晶

格扩散, 积累在金属 Ni 的背面<sup>[4]</sup>. 由此, 我们可给出反应后 Ni-Ni 配位数减少的合理解释. 在反应中来源于 CH<sub>4</sub> 裂解( CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub> )或 CO 歧化反应( 2CO → C + CO<sub>2</sub> ) 的碳原子在反应中能插入 Ni 晶格, 从而替代 Ni 原子或占据在 Ni 原子之间, 导致配位数的减少和配位距离的扰动. 拟合结果显示配位距离没有明显的变化. 碳原子是轻元素, 其对光电子的散射而产生的 EXAFS 震荡信号较弱. 所以, 我们忽略了可能的 Ni-C 配位, 拟合得到的结果很好. Ni 原子周围 C 原子的出现导致最近邻 Ni 原子的减少. 无水蒸汽反应后催化剂的 Ni-Ni 配位数比添加水蒸汽反应后的催化剂的配位数更小, 意味着在 Ni-10 和 Ni-30 上的碳原子较少. 这表明在反应气中添加水蒸汽能够抵抗积碳的形成, 有利于维持 Ni 颗粒的金属结构, 这和积碳量测定的结果一致.

### 参 考 文 献

[ 1 ] Vannice M A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* , 1976 , **14** :153  
[ 2 ] Ashcroft A T , Cheetham A K , Green M L H , Vernon P D F. *Nature* , 1991 , **352** :225  
[ 3 ] Frusteri F , Arena F , Calogero G , Torre T , Parmaliana A. *Catal. Comm.* , 2001 , **2** :49

[ 4 ] Bradford M C J , Vannice M A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* , 1999 , **41** :1  
[ 5 ] Osaki T , Horiuchi T , Suzuki K , Mori T. *Catal. Lett.* , 1995 , **35** :39  
[ 6 ] Rostrup-Nielsen J R , in : Anderson J R , Boudart M. Eds. , *Catalysis , Science and Technology* , Vol. 5 , Springer , Berlin , 1984. 1  
[ 7 ] Li Chunlin ( 李春林 ) , Bian Guozhu ( 卞国柱 ) , Fu Yilu ( 伏羲路 ) , *et al. Chin. J. Mole. Catal.* ( 分子催化 ) , 2001 , **15** :351  
[ 8 ] Li Chunlin ( 李春林 ) , Fu Yilu ( 伏羲路 ) , Bian Guozhu ( 卞国柱 ) . *China Journal of Fuel Chemistry and Technology* ( 燃料化学学报 ) , 2002 , **30** :468  
[ 9 ] Trevor D J , Cox D M , Kaldor A. *J. AM. Chem. Soc.* , 1990 , **112** :3742  
[ 10 ] Kuijpers E G M , Breedijk A K , An der Wal W J J , Geus J W. *J. Catal.* , 1983 , **81** :429  
[ 11 ] Zdansky E O F , Nilsson A , Mártensson N. *Surf. Sci.* , 1994 , **310** :83  
[ 12 ] Somorjai G A , in *Bonding Energetics in Organometallic Compounds* , Marks T J , Ed. , ACS Symposium Series 428 , American Chemical Society , Washington DC , 1990. 218