

Pt, Pd 助剂对 Ni 基催化剂中 Ni 的分散度及抗积碳性能的影响

高群仰, 吕功煊*

(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, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 研究了添加少量贵金属(Pt, Pd)的 Ni/Al₂O₃ 催化剂对甲烷水蒸汽重整反应抗积碳能力和催化性能的影响。催化活性实验表明, 添加少量 Pt 的样品显著提高了 Ni/Al₂O₃ 催化剂的活性, 稳定性, 抗积碳和抗氧化能力, 而添加 Pd 的样品对 Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化性能提高并不明显。利用氢气程序升温还原(H₂-TPR), X 射线晶体衍射(XRD), 热重-差热分析(TG-DTA)等手段对反应前后的催化剂进行了表征, 研究发现在 Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂中 Ni 与 Pt 之间存在较强的相互作用力, 在主要由 Ni 覆盖的表面形成了 Ni-Pt 双金属簇, 提高了 Ni 的分散度, 在催化剂的表面易于形成较小的 Ni 颗粒, 抑制了 Ni 的烧结, 改善了 Ni 基催化剂的抗积碳能力; 贵金属 Pt 通过 H₂ 的溢流效应促进了 Ni 的还原, 抑制了催化剂的氧化。而在 Ni-Pd/Al₂O₃ 中, Ni 和 Pd 存在着一定的偏析效应, 不能有效的形成 Ni-Pd 双金属簇, 在还原过程中分别被还原。

关键词: Ni/Al₂O₃ 催化剂, 贵金属助剂, 抗积碳能力, 水蒸汽重整, Pt, Pd

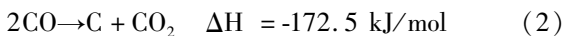
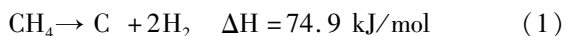
中图分类号: O643.32 CE43.32

文献标识码: A

能源与环境是可持续发展涉及的最主要问题之一, 随着石油资源的日益枯竭和环境污染的不断加重, 开发洁净的能源载体已成为研究的热点。氢气作为 21 世纪最具发展潜力的能源载体, 不仅具有清洁、高效的优点, 还在燃料电池领域有重要应用。近年来随着燃料电池技术的迅速发展, 氢气的需求量也在持续增加。目前, 制氢的主要方法有甲烷水蒸气重整^[1~3]、部分氧化^[4~9]、二氧化碳重整^[10~18]、电解水制氢等^[19~25]多种方式, 电解水是唯一产生纯氢的方法, 但是电解水制氢要比以化石原料制氢的成本高出 3~4 倍, 仅适合于少量用氢的场合。甲烷水蒸气重整制氢具有技术成熟, 成本低, 规模大等优点, 是最常用的制氢技术。

传统的甲烷水蒸汽重整反应所用催化剂为负载型的 Ni 基催化剂, 虽然具有较高的催化活性, 但催化剂在较高温度下活性组分 Ni 易团聚, 导致催化剂表面积碳, 积碳严重时还会引起催化剂的粉化。为了抑制积碳, 反应需要在较高的水碳比(S/C > 3)下进行, 这就要消耗更多的能源。

甲烷制合成气体中可能的积炭反应包括:



其中甲烷的裂解反应(1)是一个吸热反应, 高温下是造成积碳的主要反应, CO 歧化反应(2)和 CO 氧化还原反应(3)是放热反应, 当在较低温度下反应时是生成积碳的主要反应^[16]。

有研究表明可以通过控制活性组分的大小^[26~30]来提高催化剂抗积炭能力, 凡是能提高并保持催化剂分散度的物质都有可能成为抗积炭助剂。Rosttrup Nielsen^[31]研究了经过硫钝化的 Ni 基催化剂的甲烷水蒸汽重整反应, 发现经过硫钝化处理的催化剂改善了催化剂的抗积碳能力, 这归结于硫主要占据了催化剂中较大的活性位。

由于甲烷的分解是结构敏感反应^[32~33], CH₄在 Ni(110)和 Ni(111)晶面上的活化能比在 Ni(100)晶面上高。不同的 Ni 晶面对甲烷具有不同的活化行为。在 Ni 基催化剂上至少有两种对水蒸汽重整反应有活性的活性位: 高活性的台阶位(step sites), 较低活性的平台(阶丘)位(terraces sites)。在催化剂中加入一定量的碱或碱土金属(镁, 钙)氧化物能加速碳从催化剂表面的除去^[34~35], 但也降低了催化剂的活性。除了碱金属氧化物, 贵金属由于具有高的重整活性和低积碳的特性常被作为 Ni 基催化剂的有效助剂。通常贵金属具有比 Ni 强的抗积碳能力, 这与积碳不能在贵金属中溶解有关。

贵金属 Ru、Rh、Pt、Ir 抗积炭性能较好, 而 Fe、Co、Ni 容易积炭。

为了改善甲烷水蒸汽重整反应催化剂的抗积碳能力, 提高催化剂的活性和稳定性, 本文采用共浸渍法制备了 Ni-Pt/Al₂O₃ 和 Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂, 利用 H₂-TPR, XRD 和 TG-DTA 等技术对催化剂进行了表征, 研究了 Pt, Pd 助剂对 Ni 的分散度的影响, 还探讨了 Ni 的分散度与催化剂的抗积碳能力和催化活性之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

添加 Pt 和 Pd 的 Ni 基催化剂采用共浸渍法制备, Al₂O₃ (贵州氧化铝厂, 比表面积为 250 m²/g, 粒径 0.403 ~ 0.252 mm) 在 1 173 K 焙烧 6 h 备用。将一定量的 Al₂O₃ 加入 Ni(NO₃)₂ 和 H₂PtCl₆ 或 PdCl₂ 的混合溶液中浸渍 1 h, 红外干燥除去多余水分, 373 K 下烘箱中干燥过夜, 在 823 K 空气气氛中焙烧 6 h。催化剂中 Ni 的含量为 10%, Pt 或 Pd 的含量为 1%。

1.2 催化剂的表征

催化剂样品的 H₂-TPR 测试在一个固定床连续流动装置中进行, 催化剂用量为 20 mg, 在 5% H₂/Ar (30 mL/min) 的气氛中, 以 20 K/min 的升温速率由室温升至 1 073 K, 尾气用 TCD 检测器检测。催化剂的晶相结构用 RigakuD/MAX2RB 型 X 射线衍射仪上分析, Cu K α 辐射为激发源, 操作电流 60 mA, 操作电压 50 kV, 扫描速度 0.5°/min, 扫描范围为 10° ~ 90°。催化剂表面的积碳用 PerkinElmer TG/DTA 型热分析仪进行检测, 样品在空气气氛中以 10 K/min 的加热速度由 373 K 升至 1 173 K。

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在常压固定床连续流动石英反应器上进行, 管式炉加热, 反应管内径为 6 mm, 催化剂装填量为 50 mg, 反应前催化剂用体积比为 1:1 的 H₂/N₂ (60 ml/min), 973 K 下还原 1 h, 反应原料配比为 H₂O:CH₄:N₂ = 2:1:1, 反应尾气经冰水冷凝除水后, 用热导池检测器 (TCD) 检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 H₂-TPR 从图 1 的 TPR 谱图可以发现, Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂只在 633 K 有一个还原峰, 这个

还原峰介于单独的 Ni 和 Pt 的氧化物的还原峰之间, Ni 和 Pt 同时被还原表明 Ni 与 Pt 之间可能存在较强的相互作用力, 有助于 Ni-Pt 双金属原子簇的生成。

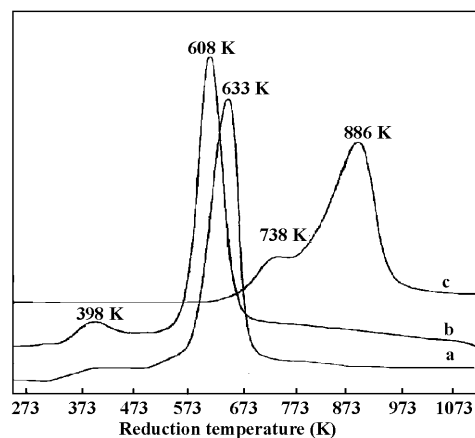


图 1 Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig. 1 H₂-TPR profiles of Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts

a: Ni-Pt/Al₂O₃, b: Ni-Pd/Al₂O₃, c: Ni/Al₂O₃

与 Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图相比, Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂在 398 K 和 608 K 有两个还原峰, 398 K 的还原峰对应于 PdO 的还原, 608 K 的还原峰对应于 NiO 的还原, 说明 Ni 与 Pd 之间的作用力较弱, 不能有效的形成 Ni-Pd 双金属原子簇, 而是倾向于单独析出。

Ni/Al₂O₃ 催化剂在 738 K, 886 K 有两个还原峰。738 K 的还原峰对应于与载体作用力较弱的 NiO 的还原, 886 K 的还原峰对应于与载体作用力较强的 NiO 的还原。

以上对各种催化剂的 H₂-TPR 谱图分析可以发现, 在少量贵金属 Pt, Pd 的存在下, NiO 的还原峰向低温方向移动, 这可能是由于贵金属对 H₂ 具有活化作用, 首先被还原的贵金属通过 H₂ 的溢流效应促进了 NiO 的还原。

C. Crisafulli 等^[34] 对 Ni-Ru/SiO₂ 催化剂和 Ni-Pd/SiO₂ 催化剂进行了 FT-IR 表征, 研究表明只有很少量的 Ru 单独存在于 Ni-Ru/SiO₂ 催化剂的表面, 大部分的 Ru 是以 Ni-Ru 双金属簇的形式存在于催化剂的表面, Ni 的含量在催化剂的表面上得到了提高。而 Ni-Pd/SiO₂ 催化剂中 Pd 主要是以单金属的形式而不是 Ni-Pd 双金属的形式存在于催化剂的表面上, Ni 在催化剂表面没有得到富集, 这也与

Ni-Pd/SiO₂ 催化剂中 Ni 与 Pd 之间的作用力较弱, 不能有效的形成 Ni-Pd 双金属原子簇, 而是倾向于单独析出的结论一致.

2.1.2 XRD 图 2, 图 3, 和图 4 给出了各种催化剂反应前后的 XRD 谱图, Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂, Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂和 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图中只在 $2\theta = 44.4, 51.7$ 和 76.0° 发现了 Ni 的衍射峰, 分别为 Ni(111), Ni(200) 和 Ni(220) 的衍射峰, 未发现贵金属 Pt, Pd 的衍射峰, 可能是由于贵金属的含量比较低, XRD 不能检测出来.

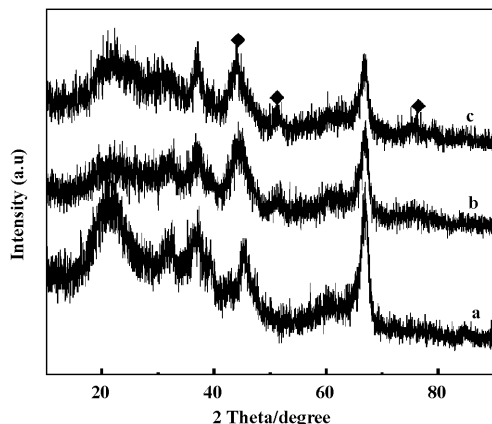


图 2 反应前后 Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of Ni-Pt/Al₂O₃ catalysts before and after reaction

(a) Al₂O₃, (b) Reduced sample, (c) The sample after 75 h lifetime test at 1 073 K
◆: Ni

从在 $T = 1\ 073\ \text{K}$, $\text{GHSV}_{\text{CH}_4} = 36\ 000$, $\text{S/C} = 2$ 条件下反应 75 h 的催化剂的 XRD 谱图可以发现: Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂中 Ni 还是以还原态的形式存在, 只是衍射峰变的比较尖锐, 说明 Ni 在反应中发生了一定程度的烧结. 而 Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂和 Ni/Al₂O₃ 催化剂 $2\theta = 37.2^\circ, 43.4^\circ$ 和 62.8° 发现了 NiO 的衍射峰, 说明有部分 Ni 已经被氧化了, 并且催化剂发生了严重的烧结现象, 其中 Ni/Al₂O₃ 催化剂的情况更严重一些. 添加贵金属 Pt 的 Ni 基催化剂在较高温度下反应时, 活性组分 Ni 的晶粒变化不大, 可能是由于活性组分 Ni 与 Pt 在主要由 Ni 覆盖的表面形成了 Ni-Pt 双金属簇, 它们之间存在较强的相互作用力, 提高了 Ni 的分散度, 抑制了 Ni 的烧结, 这也与催化剂的 H₂-TPR 分析结果相吻合. 同时贵金属 Pt 通过 H₂ 的溢流效应促进了 Ni 的还

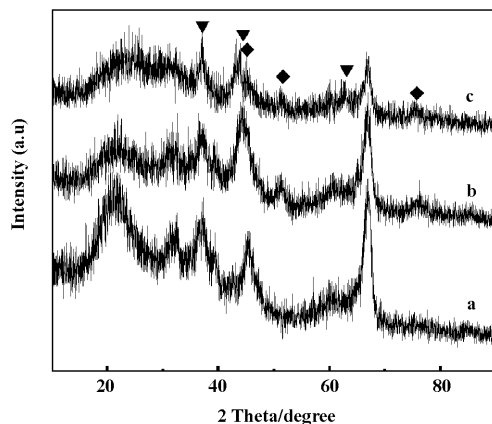


图 3 反应前后 Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of Ni-Pd/Al₂O₃ catalysts before and after reaction

(a) Al₂O₃, (b) Reduced sample, (c) The sample after 75 h lifetime test at 1 073 K
◆: Ni, ▼: NiO

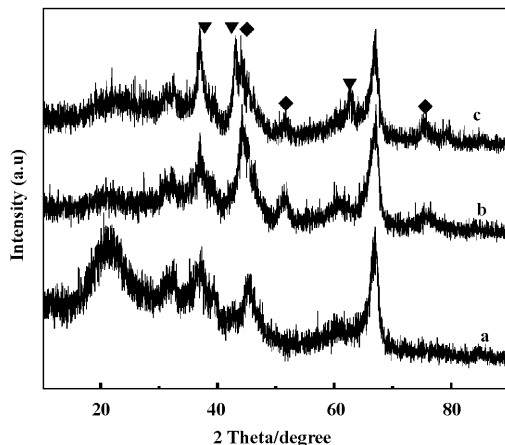


图 4 反应前后 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图
Fig. 4 XRD patterns of Ni/Al₂O₃ catalysts before and after reaction

(a) Al₂O₃, (b) Reduced sample, (c) The sample after 75 h lifetime test at 1 073 K
◆: Ni, ▼: NiO

原. 由于 Pd 未能有效的与 Ni 形成双金属簇, 因此催化剂在反应中发生了部分的氧化和烧结现象.

2.1.3 TG-DTA 图 6 为 Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂的 TG 图, 373 K 到 671 K 的失重归属于吸附水的脱附及易氧化碳物种的氧化, 671 ~ 948 K 的增重归属于催化剂活性组分 Ni 的氧化, 948 ~ 1 173 K 的失重归属于积碳的氧化消除, 该阶段的失重量很少, 表明催化剂的积碳量很少. 这说明贵金属 Pt 的添加显著的改善了 Ni/Al₂O₃ 催化剂的抗积碳能力. 综合以

上的 H_2 -TPR 和 XRD 分析结果, 可以认为 Ni-Pt/ Al_2O_3 催化剂中 Ni 与 Pt 之间存在较强的相互作用力, 在主要由 Ni 覆盖的表面形成了 Ni-Pt 双金属簇, 提高了 Ni 的分散度, 当催化剂在较高温度下反应时, 抑制了活性组分 Ni 的烧结. Rostrup Nielsen 等^[31]推测, 在 Ni 基催化剂上甲烷水蒸汽重整需要较小的活性位, 而碳的形成需要较大的活性位, 因此可以通过提高活性组分 Ni 的分散度来提高催化剂的抗积碳能力.

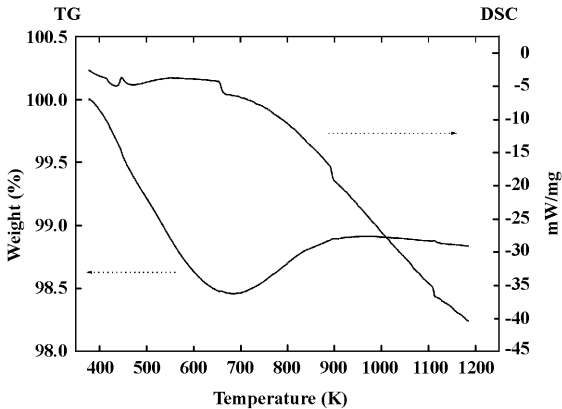


图 5 反应后 Ni-Pt/ Al_2O_3 催化剂的 TG-DSC 图.

Fig. 5 TG-DTA behavior of Ni-Pt/ Al_2O_3 catalyst after 75 h lifetime at 1 073 K

图 6 中, Ni-Pd/ Al_2O_3 催化剂在 373 K 到 778 K 的失重归属于吸附水的脱附及易氧化碳物种的氧化, 778 ~ 838 K 的增重归属于催化剂活性组分 Ni 的氧化, 838 ~ 1 173 K 的失重归属于积碳的氧化消除. 从 TG 图中可以看出, 该催化剂的失重较多, 说明 Ni-Pd/ Al_2O_3 催化剂在反应中积碳较为严重. 贵金属 Pd 的添加未能有效的改善 Ni/ Al_2O_3 催化剂的抗积碳能力, 这与金属 Ni 与 Pd 的作用力较弱, 不能有效的形成 Ni-Pd 双金属簇, 从而造成 Ni 的烧结有关.

C. Crisafulli 等^[34]考察了 Ni-Ru/ SiO_2 催化剂和 Ni-Pd/ SiO_2 催化剂表面积碳的氢气-程序升温表面反应(催化剂表面的积碳是甲烷在 673 K 裂解 5 min 得到的), 研究发现 Ni-Pd/ SiO_2 催化剂上有低反应活性的碳物种(积碳的氢化温度超过 900 K), 而 Ni-Ru/ SiO_2 催化剂上的积碳在较低的反应温度下就可以被氢化, 说明 Ni-Ru/ SiO_2 催化剂上的积碳具有高的反应活性, 从而降低了碳物种在催化剂表面的沉积速度, 抑制了催化剂的失活.

图 7 中, Ni/ Al_2O_3 催化剂只有一个失重阶段,

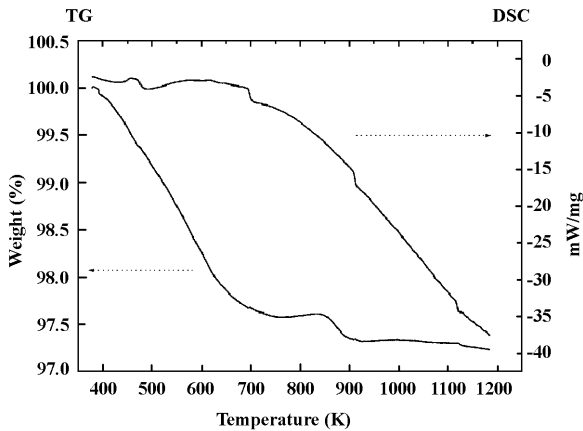


图 6 反应后 Ni-Pd/ Al_2O_3 催化剂的 TG-DSC 图.

Fig. 6 TG-DTA behavior of Ni-Pd/ Al_2O_3 catalyst after 75 h lifetime at 1 073 K

就是 373 K 到 936 K 的失重, 失重归属于吸附水的脱附及各种碳物种的氧化消除. 失重较多, 说明 Ni/ Al_2O_3 催化剂在反应中积碳严重. 这与 Ni 在反应中烧结严重, 造成活性组分的粒径长大, 促进了积碳的产生有关.

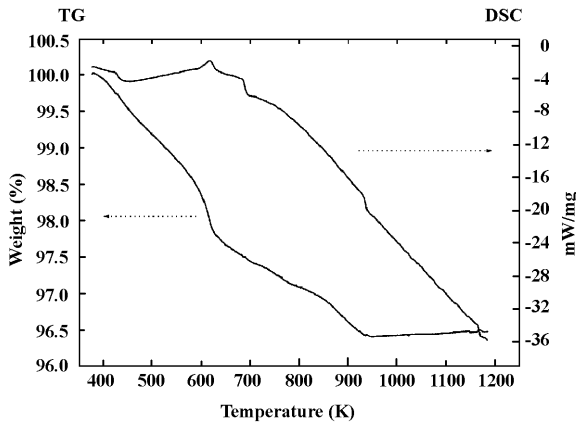


图 7 反应后 Ni/ Al_2O_3 催化剂的 TG-DSC 图

Fig. 7 TG-DSC behavior of Ni/ Al_2O_3 catalyst after 75 h lifetime at 1 073 K

2.2 催化活性的研究

2.2.1 反应温度的影响 甲烷水蒸汽重整反应是一个强吸热反应, 较高的温度有利于反应, 而水煤气变换反应为放热反应, 升高温度不利于反应. 从图 8 可以看出, 随着反应温度的升高, CH_4 的转化率和 CO 选择性不断提高. Ni-Pt/ Al_2O_3 催化剂的 CH_4 甲烷转化率由 773 K 时的 28.8% 升高到 1 073 K 时的 97.7%, CO 选择性则由 773 K 时的 3.6% 升高到 1 073 K 时的 72.7%. 相比 Ni-Pt/ Al_2O_3 催化剂, Ni-Pd/ Al_2O_3 催化剂和 Ni/ Al_2O_3 催化剂的

活性要低一些. 从以上的数据可以看出, Pt 的添加

提高了 Ni 基催化剂的活性.

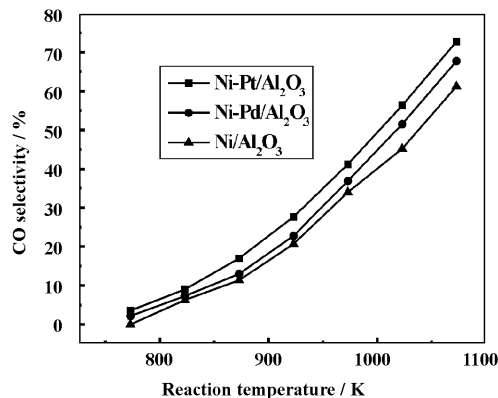
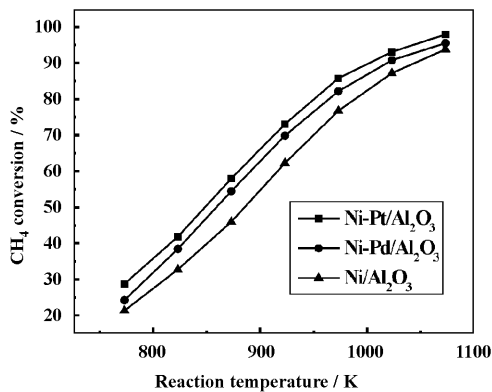


图 8 反应温度对 Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂反应性能的影响

Fig. 8 Influence of reaction temperatures on performance of Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts

Reaction conditions : $T = 773 \sim 1\,073\text{ K}$, $\text{GHSV}_{\text{CH}_4} = 36\,000$, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4:\text{N}_2 = 2:1:1$

2.2.2 空速的影响 图 9 给出了 Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 CH₄ 转化率和 CO 选择性随空速变化的曲线, 当催化剂在 $\text{GHSV}_{\text{CH}_4} = 7\,200$ 反应时, Ni-Pt/Al₂O₃ 和 Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂上的 CH₄ 甲烷几乎完全转化, CO 选择性约为 77.1%, 随着甲烷空速的增加, CH₄ 转化率不断下降, CO 选择性也随之下降, Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂的 CH₄ 转化率下降到 $\text{GHSV}_{\text{CH}_4} = 36\,000$ 时的 96.7%, CO 选择性则降低到 70.0%. 随着空速的增加, Ni-Pd/Al₂O₃ 催

化剂和 Ni/Al₂O₃ 催化剂的活性下降比较明显. 增加空速使 CH₄ 与催化剂的接触时间变短, 不利于反应分子在催化剂上的吸附、活化, 造成 CH₄ 转化率下降. 在 Kaihu Hou^[2] 假设的反应机理中, CO 和 CO₂ 是平行生成, 空速增加时, CH₄ 解离吸附可能变得困难, 而 CO 的脱附可能受空速影响较小, 这样过剩的活性氧物种与未来得及脱附的 CO 反应生成 CO₂, 导致 CO 选择性下降.

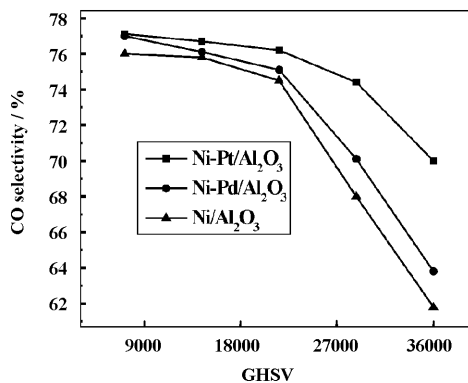
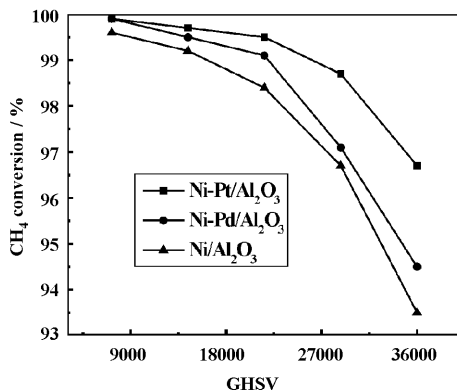


图 9 空速对 Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂反应性能的影响

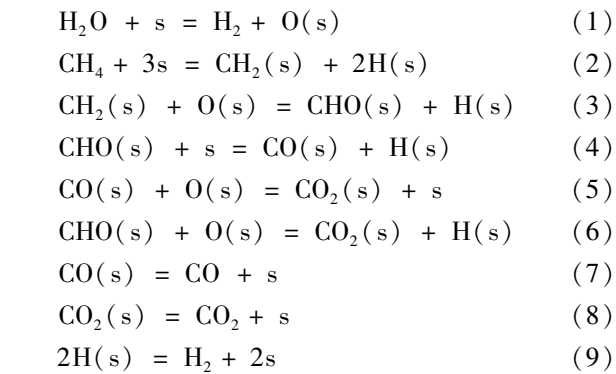
Fig. 9 Influence of $\text{GHSV}_{\text{CH}_4}$ on performance of Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts

Reaction conditions: $T = 1\,073\text{ K}$, $\text{GHSV}_{\text{CH}_4} = 7\,200 \sim 36\,000$, $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4:\text{N}_2 = 2:1:1$

2.2.3 水碳比 (W/C) 的影响 在图 10 的水碳比实验中, 当催化剂在 $T = 1\,073\text{ K}$, $\text{GHSV}_{\text{CH}_4} = 36\,000$ 反应时, 随着水碳比由 1 增加到 3, CH₄ 的转化率随之升高, CO 的选择性则不断下降. 三种催化

剂的活性顺序: Ni-Pt/Al₂O₃ > Ni-Pd/Al₂O₃ > Ni/Al₂O₃. Kaihu Hou 等人^[2] 对水蒸气重整反应的动力学进行了研究, 认为甲烷水蒸气重整反应在 Ni/ α -Al₂O₃ 催化剂上按下面机理进行, 重整反应受吸附

物种间的表面反应控制. 其中 S 代指催化剂表面活性位.



可见, 增大 H₂O/CH₄ 比, 增加了催化剂表面的活性氧物种数量, 有利于 CH₄ 转化率的提高, 同时活性氧物种的增多也有利于生成 CO₂, 从而导致 CO 选择性的下降.

2.2.4 稳定性实验 图 11 给出了 Ni-Pt/Al₂O₃,

Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂和 Ni/Al₂O₃ 催化剂在 T = 1 073 K, W/C = 2, GHSV_{CH₄} = 36 000 下, 75 h 稳定性实验结果, 相比 Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂和 Ni/Al₂O₃ 催化剂, Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂具有较高的活性和稳定性. 随着反应时间的增加, Ni-Pt/Al₂O₃ 催化剂的活性略微下降, 甲烷转化率由 99.4% 下降到了 99%, CO 选择性维持在 72% ~ 69.1%, 而 Ni-Pd/Al₂O₃ 催化剂的催化活性下降则比较快, 反应 75 h, 甲烷转化率由最初的 99% 降低到 95%, CO 选择性由 70.5% 下降到 62.1%, 说明 Pd 的添加未能有效的改善 Ni 基催化剂的抗积碳能力和抗氧化能力, 导致了催化剂活性的下降. Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化活性下降的更快, 反应 75 h, 甲烷转化率由最初的 98.9% 降低到 90.5%, CO 选择性由 70.6% 下降到 54.6%, 从催化剂的 XRD 和 TG-DTA 结果可以发现, 积碳和活性组分的氧化造成了催化剂的失活.

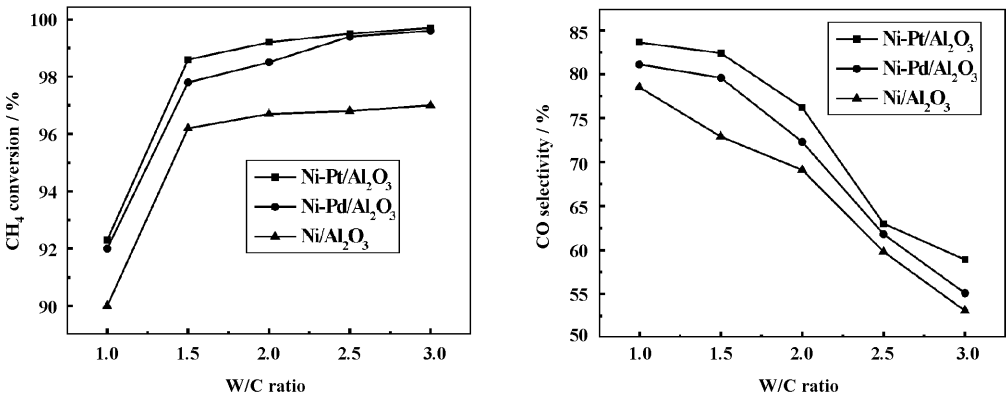


图 10 水碳比对 Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂反应性能的影响
Fig. 10 Influence of W/C ratio on performance of Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts
Reaction conditions: T = 1 073 K, GHSV_{CH₄} = 36 000, CH₄:N₂ = 1:1, W/C = 1 ~ 3

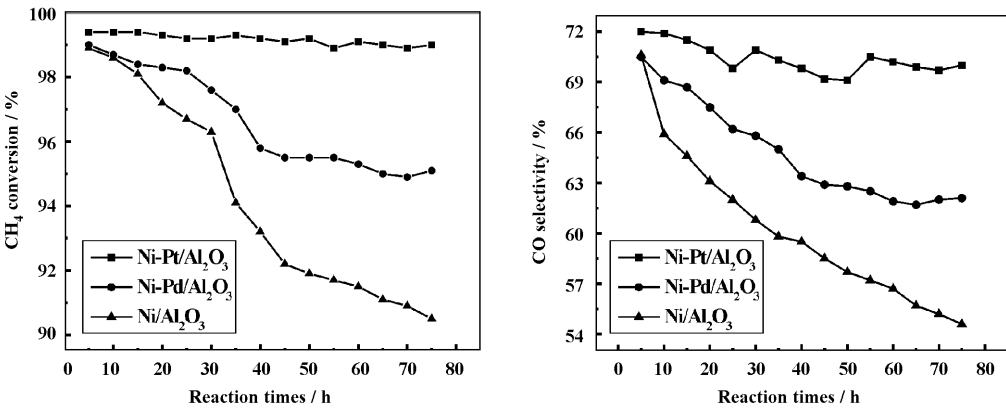


图 11 Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂的稳定性实验
Fig. 11 Stability of Ni-Pt/Al₂O₃, Ni-Pd/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts
Reaction conditions: T = 1 073 K, GHSV_{CH₄} = 36 000, H₂O:CH₄:N₂ = 2:1:1

催化剂的活性实验表明:添加贵金属 Pt 的 Ni/ Al_2O_3 催化剂中 Pt 和 Ni 之间表现出一种协同催化效应,样品显著的提高了 Ni 基催化剂的活性,稳定性,抗积碳和抗烧结能力.与 Ni-Pt/ Al_2O_3 催化剂相比, Pd 助剂未能有效的改善 Ni 基催化剂的活性和抗积碳能力.

结合以上的 H_2 -TPR, XRD 和 TG-DTA 等表征分析结果,可以认为:大部分的 Pt 是以 Ni-Pt 双金属簇的形式存在于主要由 Ni 覆盖的催化剂表面上,且 Ni 在催化剂表面上的含量应该得到了提高. Crisafulli 等^[34]对 Ni-Ru/ SiO_2 的甲烷二氧化碳重整反应进行了研究,发现 Ru 的添加极大的提高了 Ni/ SiO_2 催化剂的活性和稳定性,并认为 Ni/ SiO_2 催化剂的活性提高归结于双金属催化剂表面上 Ni 活性位数量的增加. H_2 -TPR 和 FT-IR 分析结果表明:在主要由 Ni 覆盖的催化剂表面形成了 Ni-Ru 簇,这与 Ni 相对于 Ru 有较小的升华热,倾向于在 Ru 的表面上结晶析出有关. Ru 结晶核首先形成小的 Ru 原子簇,当 Ni 还原时, Ni 原子沉积在 Ru 原子簇的上面,形成 Ni-Ru 双金属簇,从而提高了 Ni 的分散度.

从以上对积碳机理的探讨可以知道,积碳的生成需要较大的活性位,而甲烷水蒸汽重整反应反应则需要较小的活性位,这就提供了通过控制活性位的大小,来提高催化剂抗积碳能力的途径. Ni-Pt/ Al_2O_3 催化剂中 Ni 与 Pt 之间较强的的相互作用力促进了 Ni-Pt 双金属簇的形成,提高了 Ni 的分散度,易于形成较小的 Ni 颗粒,在较高温度下反应时抑制了 Ni 的烧结,从而提高了 Ni-Pt/ Al_2O_3 催化剂的抗积碳能力. Ni-Pd/ Al_2O_3 催化剂中 Ni 与 Pd 之间的作用力较弱,不能有效的形成 Ni-Pd 双金属原子簇,而是倾向于单独析出,未能有效的改善活性组分 Ni 的分散度,催化剂活性组分粒径较大,造成催化剂比较容易积碳失活.

参考文献:

- [1] Rostrup-Nielsen J R, *Catal. Today* [J], 2000, **63**: 159 ~ 164
- [2] Kaihu Hou, Ronald Hughes. *Chem. Eng. J.* [J], 2001, **82**: 311 ~ 328
- [3] Qin-Hui Zhang, Yan Li, Bo-Qing Xu. *Catal. Today* [J], 2004, **98**: 601 ~ 605
- [4] Zhu Quan-li(朱全力), Yang Jian(杨建), Ji Sheng-fu(季生福), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**(5): 362 ~ 366
- [5] Wang Jia-xin(王嘉欣), Chou Lin-jun(丑凌军), Zhang Bing(张兵), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(4): 306 ~ 310
- [6] Yang Ji-hai(杨继海), Wang Yi-ping(王一平), Guo Cui-li(郭翠梨), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(6): 530-534
- [7] Zhang Xiao-hang(张宵航), Zhang Min-hua(张敏华), Jiang hao-xi(姜浩锡), *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J]. 2006, **20**(6): 535 ~ 538
- [8] Sun Wei-zhong(孙卫中), Wu Xiang-yang(武向阳), Jin Guo-qiang(靳国强), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 200 ~ 204
- [9] Chen Yi-fei(陈毅飞), Zhang Min-hua(张敏华), Jiang Hao-xi(姜浩锡). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(4): 351 ~ 355
- [10] Zhu Quan-li(朱全力), Yang Jian(杨建), Ji Sheng-fu(季生福). *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2003, **17**(2): 118 ~ 123
- [11] Li Jiang-zhong(李建中), (Lü Gong-xuan) 吕功煊. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(3): 188 ~ 192
- [12] Xiao Li-hua(肖利华), Yang Yu-xia(杨玉霞), Qiu Feng-yan(邱凤炎), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(3): 167 ~ 171
- [13] Li Ning(李凝), Luo Lai-tao(罗来涛), *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 366 ~ 370
- [14] Zhao Ya-jun(赵雅郡), Liu Xin-mei(刘欣梅), Qian Ling(钱岭), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(5): 346 ~ 350
- [15] Dong Xin-fa(董新法), Ji Tao(姬涛), Lin Wei-ming(林维明), *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2004, **18**(4): 261 ~ 265
- [16] Suo Zhang-huai(索掌怀), Jin Ming-shan(金明善), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **15**(5): 359 ~ 363
- [17] Xu Zheng(许峥), Zhang Liu(张鑾), Zhang Ji-yan(张继炎), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2001, **15**(5): 346 ~ 350
- [18] Jiang Hong-tao(姜洪涛), Li Hui-quan(李会泉), Zhang Yi(张懿), *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(2): 122-127.
- [19] Yin Zhong-huan(尹忠环), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shao-qin(彭绍琴), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(2): 155 ~ 161
- [20] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li

- Shu-ben(李树本), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 239 ~ 244
- [21] Zhuge Fu-yu(诸葛福瑜), Jin Zhi-liang(靳治良), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 233 ~ 238
- [22] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu uo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **24**(4): 362 ~ 364
- [23] Maio-li-ping(毛丽萍), Hu Xun(胡 勋), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(5): 385 ~ 390
- [24] Chen Qing-bo(陈清波), Luo Lai-tao(罗来涛). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 529 ~ 533
- [25] Li Qiu-ye(李秋叶), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(6): 590 ~ 598
- [26] Shi Ke-ying(史克英), Xu Heng-yong(徐恒泳), Fan Ye-mei(范业梅). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 1996, **10**(1): 41 ~ 47
- [27] Bengaard H S, Sehested J, *et al.* *J. Catal.* [J], 2002, **209**: 365 ~ 384
- [28] Watwe R M, Bengaard H S, Rostrup-Nielsen J R. *J. Catal.* [J], 2000, **189**: 16 ~ 30
- [29] Wang Ling-wang(王令光), Zhang Min-hua(张敏华), Jiang Hao-xin(姜浩锡). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2005, **19**(4): 293 ~ 297
- [30] Rostrup-Nielsen J R, Catalyst deactivation 1991 in: C. H. Bartholomew, J. B. Butt (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.* [J], 1991, **68**: 85
- [31] Rostrup-Nielsen J R. *J. Catal.* [J], 1984, **85**: 31 ~ 43
- [32] Horiuchi T, Sakuma K, Fukui T, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1996, **144**: 111 ~ 120
- [33] Trimm D L. *Catal. Today* [J], 1999, **49**: 3 ~ 10
- [34] Crisafulli C, Scire S, Maggiore S, *et al.* *Catal. Lett.* [J], 1999, **59**: 21 ~ 26
- [35] Hou Z, Yashima T. *Catal. Lett.* [J], 2003, **89**: 193 ~ 197

The Effect of Pt, Pd Promoters on the Dispersion of Ni and the Ability to Coke Resistance of Ni-based Catalyst

GAO Qun-yang, LV Gong-xuan*

(a. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

b. The Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049)

Abstract: This paper studies the effect of noble metal addition (Pt, Pd) to supported Ni/Al₂O₃ towards the ability to coke resistance and catalytic activity for the reaction of steam reforming of methane. The results have shown that in the case of Ni/Al₂O₃ catalyst, the addition of Pt strongly enhances the catalytic activity, stability, the abilities to coke resistance and oxidization. The sample with addition of Pd does not improve the catalytic performance obviously. On the basis of H₂-TPR, XRD and TG-DTA characterization measurements, it has been proposed that there exist strong metal-metal interaction between Ni and Pt due to the formation of Ni-Pt clusters with the surface mainly covered by Ni. This leads to an increase in the metallic dispersion, favoring the formation of small Ni particles on the surface of Ni-based catalysts, which in-turn inhibit the sintering of Ni and improve the ability to coke resistance. The presence of Pt promotes the reduction of the Ni precursor by a spillover effect of H₂, retarding the oxidization of Ni. However, in Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst, Ni and Pd tends to be separately reduced with a segregation effect of Pd and Ni on the surface, Ni-Pd clusters do not formed in the sample.

Key words: Ni/Al₂O₃ catalyst, noble metal, coke resistance, steam reforming of methane, Pt, Pd