

太阳能甲烷重整中催化活性吸收体的表面特性

桑丽霞, 王国瑞, 孙 彪, 吴玉庭, 马重芳

(北京工业大学 环境与能源工程学院 传热强化与过程节能教育部重点实验室与
传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要: 以 AISI316 泡沫金属为基体为太阳能甲烷重整反应制备出系列 Ru 基和 Ni 基催化活性吸收体 (Ru/Al₂O₃/AISI316, Ni/Al₂O₃(MgO)/AISI316), 着重利用 XRD、TPR、TPD 和 CO₂ 脉冲吸脱附等技术对所制整体式催化剂的表面特性进行了表征和分析. 结果表明: 以 AISI316 泡沫金属为基体可增加活性组分与涂层载体 Al₂O₃ 的相互作用以及活性物种的分散度. 对于 Ni 基催化活性吸收体, 在涂层载体中添加 MgO 助剂可显著地提高 Ni/Al₂O₃/AISI316 的催化活性; Al₂O₃ 涂层载体含量的增加可提高活性组分 NiO 的分散性. 相对 Ni/Al₂O₃/AISI316, Ru/Al₂O₃/AISI316 催化活性吸收体对 CO₂ 的吸附和活化能力更强, 因而具有相对更高的催化活性.

关键词: 太阳能; 甲烷重整反应; 催化活性吸收体; 泡沫金属; 表面特性

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

面对全球能源短缺和推进温室气体减排的严峻形势, 开发利用太阳能资源势在必行. 太阳能甲烷重整反应能实现太阳能的化学转存和高温蓄热而备受关注, 催化活性吸收体是进行太阳能吸收利用和甲烷催化重整的关键而成为太阳能甲烷重整反应的研究热点^[1-5].

Buck 等^[1]以泡沫氧化铝圆盘作基体, γ -Al₂O₃ 为载体, 制备了 Rh 基催化活性吸收体. 在太阳能最高吸收功率为 97 kW 时总体转换效率达到了 54%. Wörner 等^[2]在增强型的直接辐射型反应器中应用了两种泡沫基体: 泡沫氧化铝和泡沫碳化硅, 泡沫氧化铝吸收体的反应器的吸收功率最大为 290 kW, 甲烷转化率达到 84%. 而泡沫碳化硅吸收体的最大吸收功率可达 300 kW, 甲烷转化率达到 88%. Kodama 研究小组^[3-6]以 SiC 泡沫陶瓷和 Ni-Cr-Al 泡沫金属为基体制备了一系列催化活性吸收体用于太阳能甲烷重整反应, 发现以泡沫金属为基体的催化吸收体的催化活性、可塑性、稳定性和储能效率都优于相对有相近结构参数的 SiC 泡沫陶瓷基体的吸收体. 泡沫金属在发展太阳能甲烷重整反应的研究中显示了其独特的应用前景^[7], 但是对基于泡沫金属的催化活性吸收体的表面特性的研究鲜见报道.

我们利用 AISI316 不锈钢泡沫金属为基体, 采用溶胶浸渍法制备了 Ni/Ru 基系列催化活性吸收体, 并已对其甲烷二氧化碳重整反应的活性和稳定性进行了考察^[8], 在此基础上, 本研究着重利用 XRD、TPR、TPD 和 CO₂ 脉冲吸附等技术手段对 Ni/Ru 基系列催化活性吸收体的表面特性进行了表征和分析, 可为开发更高效的新型催化活性吸收体提供有益的基础数据.

1 实验部分

1.1 泡沫金属基催化活性吸收体的制备

以 SB 粉 (商用, 德国 Condea Chemic 公司产品, 成分为拟薄水铝石 AlOOH · nH₂O (n = 0.08 ~ 0.62)) 为原料 (或在 SB 粉的水溶液中加入一定量的 MgNO₃ 固体粉末), 加入一定量的 1 mol/L HNO₃, 制得稳定的 AlOOH 溶胶 (或含 MgNO₃ 的 AlOOH 溶胶). 将清洗后的 AISI316 泡沫不锈钢片 (厚度: 6.35 mm, 直径: 20 mm, 孔隙度: 24 孔/cm, 主要成分 Fe69/Cr18/Ni10/Mo3) 浸渍在已制备好的 Al₂O₃ 溶胶溶液中 60 min, 之后在干燥箱中 120 °C 下干燥 2 h, 最后在管式炉中空气气氛下 450 °C 焙烧 4 h. 重复上述过程以增加涂层的量, 从而制备出 Al₂O₃/AISI316 (或 Al₂O₃-MgO/AISI316).

收稿日期: 2013-03-29; 修回日期: 2013-04-30.

基金项目: 北京市教育委员会科技计划项目 (KM201210005006); 国家重点基础研究发展计划项目 (2010CB227103).

作者简介: 桑丽霞 (1975-), 女, 副研究员.

* 通讯联系人, E-mail: sanglixia@bjut.edu.cn.

将 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液滴加到 AISI316 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ (或 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}/\text{AISI316}$) 泡沫金属片上, 使泡沫金属润湿, 隔夜晾干. 直到负载至需要的量, 在干燥箱中 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 2 h, 最后在管式炉中空气气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h. 即制得 $\text{Ru}/\text{AISI316}$, Ru (或 $\text{Ni})/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}/\text{AISI316}$ 催化活性吸收体.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试采用德国 BRUKER/AXS 公司的 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪分析样品的晶型结构和组成. 衍射仪采用 Co 靶, 扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $0.02^\circ/0.4\text{ s}$.

程序升温还原 (TPR), 程序升温脱附 (TPD) 和 CO_2 脉冲吸脱附均在 Micromeritics ChemiSorb 2720 仪器上进行测试. TPR 测试时, 样品先于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下 Ar 气预处理 30 min, 后冷却至室温, 再以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$. 还原气为 $5\%\text{ H}_2/\text{N}_2$ 混合气, 利用 TCD 检测耗氧量.

TPD 测试时, 样品先于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $5\%\text{ H}_2/\text{N}_2$ 混合气氛中进行还原 1 h, 冷却至室温后切换成 CO_2 动态吸附至饱和, 再用 He 气吹扫 0.15 h, 基线稳定后以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$. 气体流量为 $25\text{ mL}/\text{min}$, 利用 TCD 检测 CO_2 脱附量.

CO_2 脉冲吸附测试时, 样品先于 $5\%\text{ H}_2/\text{N}_2$ 混合气氛中还原 2 h, 随后切换成 Ar 气恒温吹扫再降

温至 $35\text{ }^\circ\text{C}$. 分析时, 以每间隔 3 min 进行一次 1 mL CO_2 定量脉冲吸附, TCD 记录 CO_2 脉冲吸脱附信号.

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性测定在常压固定床流动反应系统中进行. 内径为 20 mm 的石英管反应器内通入体积比为 $V(\text{CO}_2)/V(\text{CH}_4)=1:1$ 的反应原料气, 气体的流量通过质量流量计进行控制与测量. 反应温度范围为 $600 \sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 在反应温度下稳定 30 min, 产物经冷阱除水后通入安捷伦 GC-4890 型气相色谱 (TDX-01 填充柱, TCD 检测器) 进行在线分析. CH_4 的转化率 (X) 分别按下式计算:

$$X(\text{CH}_4) = (F_i(\text{CH}_4) - F_o(\text{CH}_4))/F_i(\text{CH}_4).$$

式中 F 为气体流量, mL/min . 下标 i 和 o 分别代表进口 (进料) 和出口 (尾气).

2 结果与讨论

2.1 催化活性吸收体的表面组成及其作用

甲烷二氧化碳重整反应的高温反应条件要求适用于重整反应的催化活性吸收体具有合适的催化剂载体涂层和高活性组分的表面组成^[9]. 高比面积的涂层以浆态形式涂布到基体整体结构表面上, 能够增大比表面积来附着催化活性组分.

图 1 是 AISI316、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ 、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ 和反应后 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ 样品的 XRD 谱图. 由图 1 (a) 可看出, AISI316 在 $2\theta = 43.6^\circ$ 、

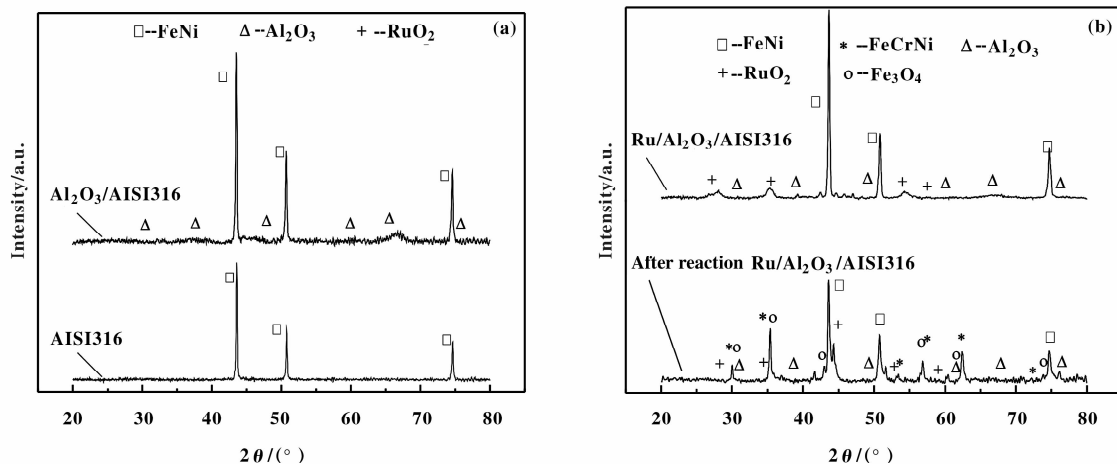


图 1 AISI316、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ 、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ 和反应后 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns for AISI316 foam, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ foam, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ foam and

$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI316}$ foam tested in reaction

50.8°和74.7°处均出现了奥氏体基体合金的衍射峰, 即 Fe-Ni 衍射峰。Al₂O₃/AISI316 的 XRD 谱图中除了有 Fe-Ni 衍射峰外, 在 2 θ 处还有 67.3°, 45.8°, 37.5°的特征衍射峰为 γ -Al₂O₃ (JCPDS 47-1308) 载体的衍射峰。整体式催化剂的稳定性在很大程度上依赖于涂层表面积大小和涂层在基体上的附着力。根据已有研究^[7], Ru/AISI316 在 800 °C 甲烷重整的转化率仅有 10% 左右, 而 Ru/Al₂O₃/AISI316 上在 800 °C 甲烷转化率提高到 75%。这说明 AISI316 泡沫金属负载 Al₂O₃ 过渡涂层可有效提高泡沫金属表面的表面积和分散活性成分增加催化活性位, 从而使得 Ru/Al₂O₃/AISI316 具有更高的催化活性。高温煅烧后的催化活性吸收体 Ru/Al₂O₃/AISI316 的 XRD 谱图(图 1(b))中出现了 Fe-Cr 和 Ni-Cr-Fe 的衍射峰, 说明泡沫金属组分经高温处理后有合金化的趋势。除了 γ -Al₂O₃ 载体的衍射峰, 还具有了 RuO_x 的特征衍射峰。催化活性吸收体表面的 RuO_x 经还原后可得到活性组分金属 Ru⁰。与 Ru/Al₂O₃/AISI316 的 XRD 谱图对比, 发现反应后的 Ru/Al₂O₃/AISI316 催化活性吸收体中除了具有合金(FeNi)、Al₂O₃ 和 RuO₂ 的衍射峰, 还出现了 FeCrNi 和 Fe₃O₄ 的衍射峰。一方面, 在高温反应过程中泡沫金属进一步合金化; 另一方面, 泡沫金属在高温反应条件下可能与气体组分发生反应。泡沫金属基体在反应气体中加热时, Fe 与反应气体发生反应, 高温环境中的 CO₂, 水蒸气也会造成泡沫金属的高温氧化(Fe + CO₂ → Fe + CO; Fe + H₂O → FeO + H₂)。温度对泡沫金属高温氧化影响极大, 温度升高, 反应和腐蚀速率显著增加^[10-11]。尽管泡沫金属在高温处理和高温反应后表面组分发生变化, 但结合对泡沫金属催化吸收体稳定性的研究可知^[8], 泡沫金属组分的变化不会影响泡沫金属催化吸收体的稳定性。

图 2 是 Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AISI316 和 Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AISI316 的 XRD 谱图。从图可知, 负载不同含量 Al₂O₃ 涂层的催化活性吸收体上大多数为 γ -Al₂O₃ 晶相, 还出现了 NiO 晶相衍射峰(2 θ =43.3°, 62.9°)。图中并没有明显的 MgO 的衍射峰存在, 这可能是由于 MgO 的含量较少。比较两个样品的 XRD 图谱, 发现衍射峰位置并未随着 Al₂O₃ 含量变化而较大变化, 而 Al₂O₃ 特征峰强度随着含量提高而提高。载体含量增加时, NiO 特征峰的强度出现了稍微的减弱, 可能是由于催化剂

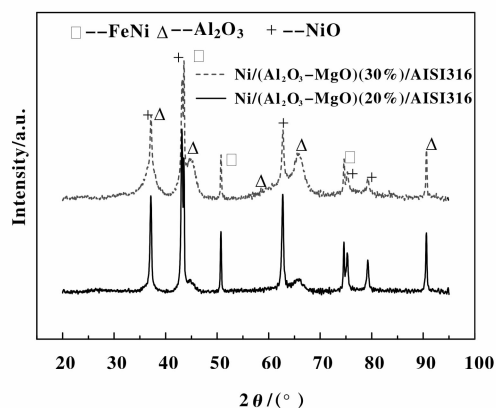


图 2 Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AISI316 和 Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AISI316 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns for Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AISI316 and Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AISI316

中 NiO 被增加的氧化铝分散了。采用溶胶浸渍法制备的催化剂活性组分 NiO 与载体 γ -Al₂O₃ 间具有强相互作用, 催化剂经过高温焙烧后, Ni 以一种类尖晶石结构的固熔体形式存在, 这种固溶体态尖晶石可抑制 Ni 的烧结和流失, 提高催化剂的稳定性。

图 3 是 Ni/Al₂O₃/AISI316、Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AISI316 以及 Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AISI316 的甲烷重整反应的甲烷转化率和 H₂/CO 比随反应温度的变化情况。由图 3 可知, 催化反应活性: Ni/Al₂O₃-MgO/AISI316 > Ni/Al₂O₃/AISI316, 特别是在温度高于 700 °C 后, Ni/Al₂O₃-MgO/AISI316 的甲烷转化率明显超过 Ni/Al₂O₃/AISI316, 当温度升高到 1 000 °C 时, 两者之间的活性差异开始缩小, 但 Ni/Al₂O₃-MgO/AISI316 上 98% 的甲烷转化率仍然高于 Ni/Al₂O₃/AISI316 上 89% 的转化率。低温使活性受到抑制从而导致两种催化活性吸收体的反应活性差异较小。因此经 MgO 改性涂层载体的 Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AISI316 催化活性吸收体在整个实验温度区间的活性明显的高于 Ni/Al₂O₃/AISI316。一方面, 在 Al 溶胶中添加 MgO 助剂, 经高温焙烧后活性组分与载体间容易生成镍铝尖晶石和镍镁固溶体, 可以增强活性组分与载体间的相互作用力, 而且 Ni 金属与载体之间的相互作用越强, 催化剂越难还原, 还原后金属在表面的分散度也越大, 在反应过程中的抗烧结能力也就越强^[12]。另一方面, MgO 助剂的加入可以有效地增加催化剂的抗积碳效果, 延长催化剂的寿命。其原因可能是镍

镁固溶体能形成稳定的小的镍晶粒，从而抑制积炭的产生。也有报道^[13-14]认为 MgO 是碱性金属氧化物，NiO 物种与 MgO 物种形成的固溶体具有碱性，

使二氧化碳易于被吸附，从而有利于二氧化碳的解离，能够提高消碳反应速率，对积炭的形成能够起到抑制作用。

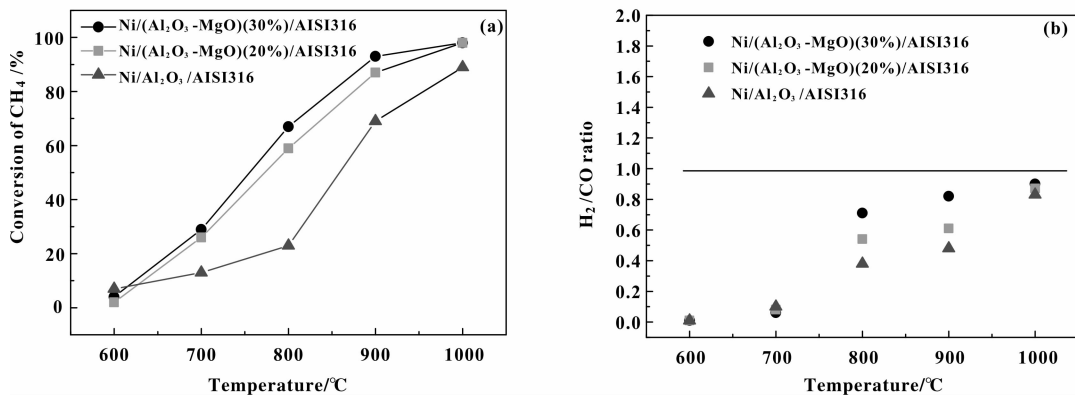


图 3 Ni/Al₂O₃/AlSi316、Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AlSi316 和 Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AlSi316 的甲烷重整反应性能

Fig. 3 The methane reforming catalytic performance of Ni/Al₂O₃/AlSi316, Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AlSi316 and Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AlSi316

对比 Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AlSi316 的重整反应性能和 Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AlSi316 的性能可发现，随着载体层涂覆量的增加催化活性吸收体的催化活性不断增加，特别是在反应温度高于 800 °C 后，涂层含量的增加对催化活性的影响较大，催化活性吸收体活性的差距增大，如图 3(a) 所示 Ni/(Al₂O₃-MgO)(30%)/AlSi316 催化剂上甲烷转化率明显超过 Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AlSi316 催化剂，当温度升高到 1 000 °C 时，催化剂之间的活性差异开始缩小。图 3(b) 中的 H₂/CO 比随反应温度的变化呈现同样的趋势。这说明采用增加涂层的量的方法能一定程度上提高催化剂的活性。根据上述催化性能的分析可知，Ni/Al₂O₃-MgO(30%)/AlSi316 的催化活性高于和 Ni/(Al₂O₃-MgO)(20%)/AlSi316，这与图 2 中 XRD 的结果对应，随着涂层含量提高，Al₂O₃ 特征峰强度变强，而 γ-Al₂O₃ 具有较高的比表面积，能更好的分散 Ni 金属活性组分。

2.2 催化活性吸收体表面的活性物种及其分散性

图 4 是 Ru/Al₂O₃ 和 Ru/Al₂O₃/AlSi316 样品的 H₂-TPR 谱图。由图 4 可知，Ru/Al₂O₃/AlSi316 样品在 110、400 和 850 °C 处各出现一个还原峰，而 Ru/Al₂O₃ 样品的主要的还原峰在 180、400 和 700 °C 处有较弱的还原峰。通常低于 400 °C 的还原峰分别归属于小颗粒和较大颗粒 RuO₂ 物种的还原，这些物种与载体的相互作用较弱；高于 700 °C 的还原

峰可归属为与载体 Al₂O₃ 具有强相互作用的 Ru-O-Al 物种的还原^[15]。与 Ru/Al₂O₃ 上的谱峰相比，Ru/Al₂O₃/AlSi316 样品上的峰较宽，而且还原温度更高，由此可知 AlSi316 泡沫金属作为基体可增加活性组分与载体的相互作用，并增加高度分散的活性物种。催化活性吸收体上高分散的 RuO₂ 物种，在反应过程中被还原为金属 Ru⁰，金属 Ru⁰ 的分散度越高，就有较多的活性 Ru⁰ 物种分散在载体表面，从而促使泡沫金属催化活性吸收体具有较优的反应性能。

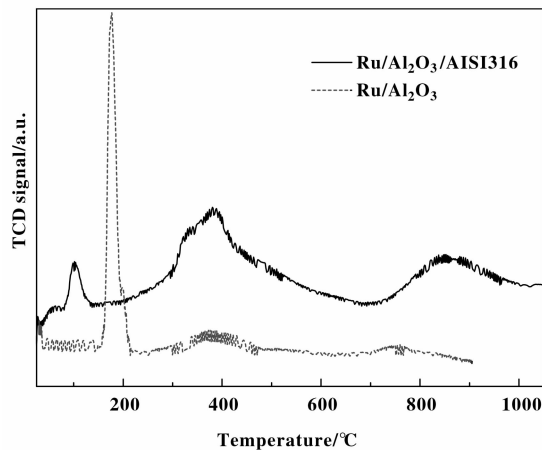


图 4 Ru/Al₂O₃ 和 Ru/Al₂O₃/AlSi316 的 H₂-TPR 谱图

Fig. 4 H₂-TPR profiles of Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃/AlSi316

图 5 是 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ni/Al₂O₃ 样品的 H₂-TPR 谱图。由图中曲线可知，Ni/Al₂O₃/AISI316 具有 3 个还原峰，而 Ni/Al₂O₃ 仅具有一个高温 800 °C 的还原峰。由于 NiO 与 Al₂O₃ 载体相互作用强度不同，有的形成“Ni—O—Al”键，以尖晶石型结构形成分散在载体表面，有的没有形成“Ni—O—Al”键，以高分散态的 NiO 形式分散在载体表面^[16]。因此，可认为温度在 550 ~ 750 °C 的还原归属为分散的 NiO 的还原，温度高于在 750 °C 的还原归属于固定的 NiO 的还原，而固定的 NiO 还原峰值的不同可以归因于固定的 NiO 形态的差异。低于 550 °C 的还原峰则归属于自由的 NiO 物种。对比 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ni/Al₂O₃ 的还原峰温和峰面积不难发现，泡沫金属 AISI316 的引入使高度分散的 NiO 物种得到显著增加。在进行甲烷二氧化碳重整反应中，催化活性吸收体在高空速下仍然保持高催化活性部分地验证了这种 Ni 的状态与催化活性对应的关系。

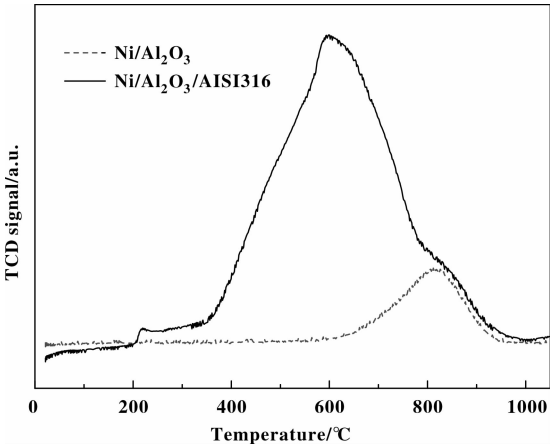


图 5 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃/AISI316 的 H₂-TPR 谱图
Fig. 5 H₂-TPR profiles of Ni/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃/AISI316

2.3 催化吸收体对 CO₂ 的吸脱附性能

图 6 是 Ru/Al₂O₃/AISI316 和 Ni/Al₂O₃/AISI316 样品的 CO₂-TPD 谱图。由图 6 可知，Ru/Al₂O₃/AISI316 样品在 100 ~ 170 °C、200 ~ 300 °C 和 450 ~ 500 °C 处各出现一个 CO₂ 脱附峰。这与图 3 中的 H₂-TPR 结果相对应，低于 400 °C 出现较宽 CO₂ 脱附峰，是因为高分散的 RuO₂ 物种提供表面活性位吸附了 CO₂，使 CO₂ 能在 Ru/Al₂O₃/AISI316 催化活性吸收体表面活化，进而能提高 Ru/Al₂O₃/AISI316 催化活性吸收体的反应活性。Yang^[17]等对

Ru/MgO 催化剂进行 CO₂-TPD 测试，结果表明在 27 ~ 140 °C、150 ~ 300 °C 和 500 ~ 550 °C 处各有一个 CO₂ 脱附峰。一般认为 CO₂ 脱附峰所对应的温度越高，说明催化剂碱性位越强；CO₂-TPD 峰面积越大，说明催化剂的碱性位越多。观察 Ni/Al₂O₃/AISI316 的 TPD 图谱，CO₂ 的脱附峰在 130 °C 左右，Ni/Al₂O₃/AISI316 上 CO₂ 的脱附温度低于 Ru/Al₂O₃/AISI316 的温度，脱附峰的面积也较小，说明 Ni/Al₂O₃/AISI316 对 CO₂ 的吸附和活化能力弱于 Ru/Al₂O₃/AISI316。为进一步研究 Ru/Al₂O₃/AISI316 和 Ni/Al₂O₃/AISI316 对 CO₂ 吸附性能，将通过 CO₂ 脉冲吸脱附技术比较两者对 CO₂ 吸附能力强弱。

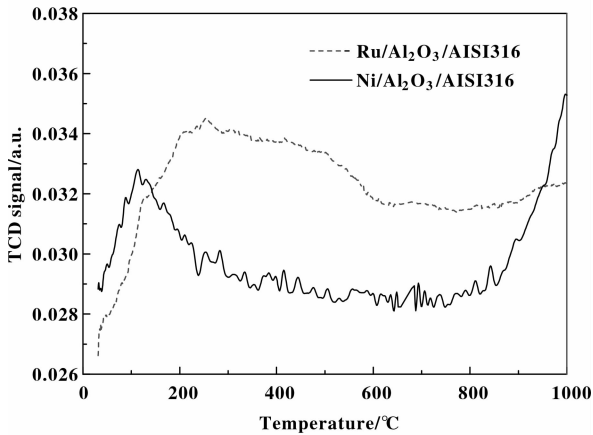


图 6 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ru/Al₂O₃/AISI316 的 CO₂-TPD 谱图

Fig. 6 CO₂-TPD profiles of Ni/Al₂O₃/AISI316 and Ru/Al₂O₃/AISI316

图 7 是 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ru/Al₂O₃/AISI316 的 CO₂ 脉冲吸脱附峰谱图。比较两个样品经过 CO₂ 脉冲以后的 TCD 响应曲线，通过计算单位质量催化剂 CO₂ 脉冲吸脱附峰的面积，Ru/Al₂O₃/AISI316 的峰面积要大于 Ni/Al₂O₃/AISI316 的峰面积，而且 CO₂ 在 Ru/Al₂O₃/AISI316 样品上停留时间较 Ni/Al₂O₃/AISI316 的长一些。这说明 Ru/Al₂O₃/AISI316 上 CO₂ 的吸附中心数目相对于 Ni/Al₂O₃/AISI316 较多一些，对 CO₂ 的吸附能力更强。而催化剂吸附 CO₂ 的能力越强，催化剂也就有越高的催化活性与稳定性。另外，CO₂ 的吸附量和保留时间不仅表明载体对二氧化碳的吸附能力，也是载体表面碱中心数目的一种度量，从以上数据可

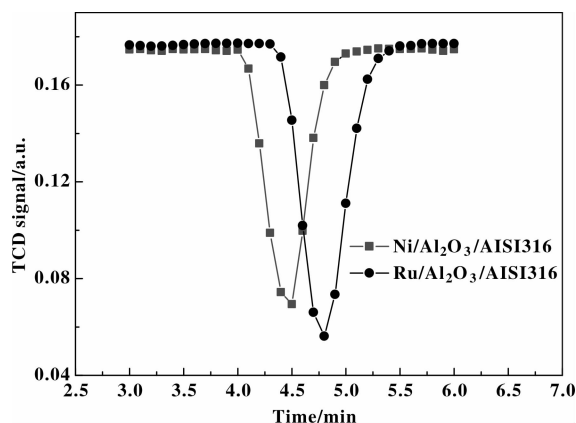


图7 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ru/Al₂O₃/AISI316 的
CO₂ 脉冲吸附脱附峰谱图

Fig. 7 Adsorption and desorption profiles of Ni/Al₂O₃/AISI316
and Ru/Al₂O₃/AISI316

以得出, 催化活性吸收体 Ru/Al₂O₃/AISI316 上载体表面的碱性更强, 催化剂上的路易斯碱中心可向金属提供电子, 增强其对 CO₂ 反馈电子的能力, 使表面的 CO₂ 得到活化, 这样可以降低 CO₂ 活化反应的活化能^[18].

对 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ru/Al₂O₃/AISI316 的催化活性测试结果如图 8 所示. 从图 8 中可看出, Ru/Al₂O₃/AISI316 的催化活性明显高于 Ni/Al₂O₃/AISI316, 这与 CO₂ 脉冲吸附技术的表征结果一致. Ru 基催化活性吸收体对 CO₂ 的吸附能力较强, 其吸附中心数目较多, 催化活性吸收体也就有越高的

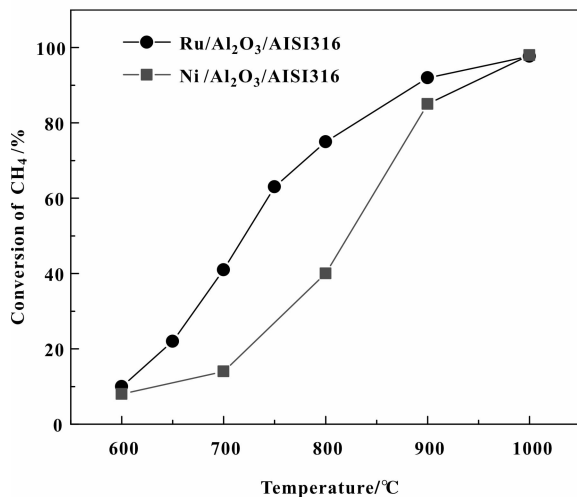


图8 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ru/Al₂O₃/AISI316 的
催化活性

Fig. 8 Catalytic activities of Ni/Al₂O₃/AISI316 and
Ru/Al₂O₃/AISI316

催化活性. 催化活性除了与催化活性吸收体对 CO₂ 的吸附能力有关外, 还与其抗积碳性能相关. 由图 8 还可看出, 在反应温度大于 900 °C 时, 在 Ni/Al₂O₃/AISI316 和 Ru/Al₂O₃/AISI316 上甲烷和二氧化碳重整反应具有相近的甲烷转换率, 但在反应温度低于 800 °C 时, 二者的甲烷转换率差距很大, 这是因为 Ni 基催化剂在甲烷和二氧化碳催化重整的过程中其表面更容易积碳^[8,19], 而 Ru 基催化剂的抗积碳性能更优而具有相对更高的催化反应活性.

3 结 论

3.1 泡沫金属 AISI316 的引入、MgO 助剂的添加和 Al₂O₃ 涂层负载量的增加均可以增强活性组分与载体之间的相互作用, 增加活性物种的分散度, 提高催化活性吸收体的催化活性.

3.2 高温反应过程中 Ru/Al₂O₃/AISI316 物种的晶相发生了改变, 但这不影响催化活性吸收体的催化活性和稳定性.

3.3 相对 Ni/Al₂O₃/AISI316, Ru/Al₂O₃/AISI316 催化活性吸收体对 CO₂ 的吸附和活化能力更强, 因而具有较高的催化活性.

参考文献:

- [1] Buck R, Muir J F, Hogan R E, *et al.* Carbon dioxide reforming of methane in a solar volumetric receiver/reactor: the caesar project [J]. *Solar Energy Materials*, 1991, **24** (1/4): 449-463.
- [2] Womer A, Tamme R. CO₂ reforming of methane in a solar driven volumetric receiver [J]. *Catalysis Today*, 1998, **46**(2): 165-174.
- [3] Kodama T, Moriyama T, Shimoyama T, *et al.* Ru/Ni-MgO catalyzed SiC-foam absorber for solar reforming receiver reactor [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2006, **118**(4): 318-325.
- [4] Gokon N, Yamawaki Y, Nakazawa D, *et al.* Ni/MgO/Al₂O₃ and Ni/MgO catalyzed SiC foam absorbers for high temperature solar reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35** (14): 7441-7453.
- [5] Gokon N, Yamawaki Y, Nakazawa D, *et al.* Kinetics of methane reforming over Ru/ γ -Al₂O₃ catalyzed metallic foam at 650-900 degrees C for solar receiver-absorbers [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**(1): 203-215.

- [6] Kodama T, Ohtake H, Shimizu K, *et al.* Nickel catalyst driven by direct light irradiation for solar CO₂-reforming of methane[J]. *Energy Fuels*. 2002, **16**(5):1016-1023
- [7] Sang Li-xia(桑丽霞), Sun Biao(孙彪), Li Yan-xia(李艳霞), *et al.* Catalytically active absorber in solar reforming of methane(太阳能甲烷重整反应中的催化活性吸收体)[J]. *Progress in Chemistry*(化学进展), 2011, **23**(11): 2233-2239.
- [8] Sang L X, Sun B, Tan H Y, *et al.* Catalytic reforming of methane with CO₂ over metal foam based monolithic catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(17): 13037-13043.
- [9] Sang Li-xia(桑丽霞), Liu Xiao-qian(刘晓倩), Huang Ying(黄莹), *et al.* Progress in research of solar reforming of methane(太阳能甲烷重整反应的研究进展)[J]. *Natural Gas Chemical Industry*(天然气化工), 2009, **34**(3): 67-71.
- [10] Su Chang-wei(苏长伟), He Feng-jiao(何凤姣). Study on heat treatment of electrodeposited Fe-Ni alloy foils(电沉积 Fe-Ni 合金箔的热处理研究)[J]. *Journal of Functional Materials*(功能材料), 2004, **35**: 3062-3065.
- [11] Brothers A H, Scheunemann R, Defouw J D, *et al.* Processing and structure of open-celled amorphous metal foams[J]. *Scripta Materialia*, 2005, **52**(4): 335-339.
- [12] a. Ji Min(纪敏), Zhao Mei-juan(周美娟), Bi Ying-li(毕颖丽), *et al.* Study of methane reforming with carbon dioxide over Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MgO and Ni/SiO₂ catalysts(Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MgO 和 Ni/SiO₂ 催化剂上甲烷与二氧化碳重整反应的研究)[J]. *Journal of Molecular Catalysis*(China)(分子催化), 1997, **11**(1):5-12.
- b. Jiang Wu(蒋武), Li Ning(李凝), Wei Li-ning(韦立宁), *et al.* Utilizing non-ferrous metal tailings to prepare Ni/SiO₂-CaO-Fe₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄ to syngas[J]. *J Mol Catal*(China)(分子催化), 2012, **26**(4):300-307.
- [13] Li Ji-tao(李基涛), Chen Ming-dan(陈明旦), Yan Qiqn-gu(严前古), *et al.* Development of higher stable Ni/MgO catalyst for CO₂ reforming of methane(高稳定度 CH₄/CO₂ 重整 Ni/MgO 催化剂的研究)[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2000, **21**(9): 1445-1447.
- [14] Suo Zhang-huai(索掌怀), Xu Xiu-feng(徐秀峰), Jin Ming-shan(金明善), *et al.* Effect of nickel precursor on the catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane on Ni/MgO/Al₂O₃ catalysts(Ni/MgO/Al₂O₃ 催化剂中 Ni 前体对甲烷二氧化碳重整反应活性的影响)[J]. *Journal of Molecular Catalysis*(China)(分子催化), 2001, **15**(3):175-180.
- [15] Zheng Hao-zhuan(郑好转), Wang Mei-liu(王梅柳), Hua Wei-qi(华卫琦), *et al.* Effect of calcination atmospheres on the performance of Ru/Al₂O₃ catalyst for partial oxidation of methane to syngas(焙烧气氛对 Ru/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应性能的影响)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2011, **32**(1): 93-99.
- [16] Zhang Yu-hong(张玉红), Xiong Gou-xing(熊国兴), Sheng Shi-shan(盛世善), *et al.* Interaction of NiO with γ -Al₂O₃ supporter of NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts (NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用)[J]. *ActaPhysico-ChimicaSinica*(物理化学学报), 1999, **15**(8):735-741.
- [17] Yang X L, Tang L P, Xia C G, *et al.* Effect of MgO/h-BN composite support on catalytic activity of Ba-Ru/MgO/h-BN for ammonia synthesis[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, **33**(2/3): 447-453.
- [18] Pan Y, Liu C, Wiltowski T S, *et al.* CO₂ adsorption and activation over γ -Al₂O₃ supported transition metal dimers: a density functional study[J]. *Catalysis Today*, 2009, **147**(2): 68-76.
- [19] Xu Z, Chang L, Zhang J Y, Zhao J B. CH₄ reforming with CO₂ over superfine Ni-based catalysts II. Effects of preparation methods on reactivity and carbon deposition over catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2000, **21**(4):309-13.

Surface Properties of the Catalytic Active Absorber for Solar Reforming of Methane

SANG Li-xia, WANG Guo-rui, SUN Biao, WU Yu-ting, MA Chong-fang

(*Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of Ministry of Education,
Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion of Beijing Municipality, Beijing University of
Technology, Beijing 100124, China*)

Abstract: Solar CO₂ reforming of methane has attracted a great attention because it can realize energy storage of high-temperature heat from concentrated solar radiation and optimal utilization of resources of natural gas. Catalytic active absorber has a key role on absorption of solar energy and reforming of methane and becomes focus of solar reforming of methane research. Catalytic active absorber, Ru/Al₂O₃/AISI316, Ni/Al₂O₃(MgO)/AISI316, were firstly fabricated by using AISI316 metal foam as the matrix. The surface properties of the resulting catalytic active absorber were characterized by means of XRD, H₂-TPR and CO₂-TPD techniques. Combination of the reactivity behavior of the as-prepared samples in a continuous flow fixed-bed reaction system with a quartz tube reactor, it can be found that the high activity and the long-term stability of Ru/Al₂O₃/AISI316 foam was unaffected by the components changes of in AISI316 foam matrix during the high temperature reaction. For nickel based catalytic active absorber, the activity for methane reforming of CO₂ can be improved by adding the promoter MgO or increasing the Al₂O₃ coating. Based on the characterization of XRD and H₂-TPR, AISI316 foam matrix can enhance the interaction between the Al₂O₃ coating and the active species Ru or Ni, particularly for Ru/Al₂O₃/AISI316, the formed Ru-O-Al surface species can lead to the increase of high dispersion of active species. From the peak area of adsorption and desorption behavior, the activating and absorption ability of CO₂ on Ru/Al₂O₃/AISI316 is higher than that of Ni/Al₂O₃/AISI316, which ascribes to the more active sites on the surface of the catalytic active absorber.

Key word: solar energy; reforming of methane; catalytic active absorber; metal foam; surface properties