

文章编号: 1001-3555(2016)05-0480-16

碳质与金属催化剂热催化裂解甲烷产氢研究进展

刘攀, 陆继长, 陈定凯, 刘峰, 刘江平, 余杰, 陈珂臻, 罗永明*
(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要: 甲烷裂解制氢方法具有产氢纯度高和清洁无污染的特点, 被认为是当前最有前景的制氢方法之一。现阶段甲烷裂解制氢的研究工作主要集中于制备活性与稳定性兼备的催化剂。我们综述了近年来甲烷裂解制氢反应中碳质催化剂和金属催化剂两大系列催化剂的研究进展, 从载体、活性组分、助剂3个方法对目前催化剂裂解甲烷产氢性能的影响进行了系统分析, 总结了反应机理和催化剂的失活与再生情况, 在以上基础上对催化剂未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 甲烷; 催化; 制氢; 碳基催化剂; 金属催化剂
中图分类号: TQ 116.2 **文献标志码:** A

在人类发展过程中, 能源起着至关重要的作用, 化石燃料的发现和和使用使人类的发展前进了一大步, 但是随着发展的进行, 环境的破坏以及不可再生的化石燃料储量日益减少, 环境和能源问题已经成为全人类都不得不面对的问题。

随着经济的发展, 人类迫切需要开发洁净无污染的能源, 氢能作为洁净高效的二次能源, 早在20世纪70年代已经受到人们的高度重视, 氢气由于具有相对分子质量小、产生热量高、有稳定的来源、燃烧不会产生CO_x等优点, 成为新兴的可持续能源的代表。在航天领域、电子行业、冶金和化工领域、贮氢材料性能研究方面有着广泛的应用^[1]。

目前, 已有大量的制氢技术已经被研发出来, 氢气的年产量达0.1×10⁹ t, 98%来自化石能源重整^[2]。主要的制氢技术有以下几种, 如太阳能光电解水、生物制氢、甲烷水蒸汽重整(SRM)、甲烷部分氧化(POX)、石油气化、热化学过程等^[3-4]。上述方法各有其优缺点, 太阳能光电解系统具有巨大的潜力, 但是光电解对光电极的要求非常高, 光电极材料的选择是一大难题^[5]。气化和重整生物质都广泛的用于产氢, 但是在产生氢气的同时也会产生其他杂质气体, 需要额外的气体分离工艺来纯化氢气, 提高了成本且分离的气体纯度有限^[6]。甲烷水

蒸汽重整制氢(SRM)有着较高的效率和相对较低的成本, 但是会释放出很多CO_x, 且纯化后的气体中仍然含有较大量的CO。甲烷部分氧化制氢(POX)也会产生温室气体, 在全球温室效应问题日益严重的背景下, 仍然有其局限性。

近年来, 科研工作者在研究新的制氢方法上付出了很多努力, 寻找一种方便快捷又无二次污染的制氢方法已成为解决现代能源和环境问题中的一个关键性的综合课题。热催化裂解甲烷技术的发现引起了人们的广泛关注。反应方程式如下^[7]:



甲烷裂解反应不会产生温室气体, 且产生每摩尔氢气消耗的能量要比传统的SRM方法少(37.8 kJ/mol H₂热催化裂解甲烷方法<69 kJ/mol H₂ SRM方法)^[8]。并且这种方法产生的氢气纯度非常高, 不需要额外的气体净化程序, 所以产生的氢气可以直接应用于质子交换膜燃料电池(PEMFCs), 氢燃料电池和其他领域。更重要的是, 在反应过程中唯一的副产物是单壁或多壁碳纳米管、纳米纤维和石墨烯片层等碳纳米材料, 它们可直接用于碳燃料电池, 还可用作先进功能材料^[9]。所以无论从能源还是环保方面来看, 热催化裂解甲烷制氢都是一种很有前景的方法。

收稿日期: 2016-05-31; 修回日期: 2016-08-25.

基金项目: 国家自然科学基金(U1402233, 21267011, 21367015)(Nation Science Foundation of China(U1402233, 21267011, 21367015)).

作者简介: 刘攀(1994-), 男, 硕士研究生, 主要研究先进功能材料催化. E-mail: 953401258@qq.com (Liu Pan(1994-), male, Master Degree

Candidate, major in catalysis. E-mail: 953401258@qq.com).

* 通讯联系人, E-mail: environcatalyst222@163.com.

1 催化剂种类

1.1 碳质催化剂

碳质催化剂由于具有来源广泛,价格低廉,催化剂稳定性好等优点,广受研究者青睐,在工业上的应用相当广泛.一般来说,碳都是作为催化剂的载体,但是也有些工业反应(氢化、氧化、卤化)直接用碳做催化剂^[10].在甲烷裂解制氢过程中,因为C-H键高的分子对称性和较强的键能,所以要在

1 200 °C下才能裂解,碳质催化剂既能满足高温的苛刻要求,又能显著的降低反应温度.此外,碳质催化剂相比金属催化剂有如下优点:(1)燃烧即会产生,来源广泛,且抗硫中毒;(2)价格低廉;(3)在催化过程中产生的碳可直接作为催化剂的前驱体,所以催化活性稳定^[14].

碳基催化剂种类有很多,笔者对目前碳质催化剂的基本情况总结,列于表1.常用的碳催化剂有:活性炭,炭黑,碳纳米管,富勒烯,石墨和金

表1 已有报道的碳质催化剂催化表现

Table 1 Summary of methane activation on carbonaceous catalysts

Catalyst	Surfacearea /(m ² · g ⁻¹)	Reduction temperature(°C)	Initial reaction rate /(mmol/(g · min))	Carbon yield /(g · g _{cat} ⁻¹)	Ref.
CG Norit	1 300	900	7.1	0.7	
Fluka 05120	788	900	1.48	0.49	
XC72	223	900	0.53	2.74	[14]
BP1300	251	900	2.04	1.45	
BP2000	495	900	0.78	6.13	
BP1100	1 337	900	1.29	0.78	
AC	1 152	1 100	0.83 ^a	0.37	
CB-bp	1 285	1 100	1.51 ^a	0.71	
CB-v	196	1 100	1.15 ^a	0.56	
MWNT-1	65	1 100	0.98 ^a	0.49	[15]
MWNT-2	-	1 100	0.95 ^a	0.48	
CMK-3	1 323	1 100	2.92 ^a	1.31	
CMK-5	1 940	1 100	5.61 ^a	2.57	
Cochin Carbon	1 478	800	0.24	0.33	
GAIL Carbon	1 023	800	0.25	0.27	
Hyderabad Carbon	1 096	800	0.20	0.23	[16]
Carbon Black	117	800	0.08	0.09	
IIP Carbon	870	800	0.23	0.19	
CG Norit/50	-	850	0.49	0.60	
CG Norit/100	-	850	0.69	0.66	[17]
Fluka 05120/50	788	850	0.37	0.69	
CNT	161	850	0.10	0.33	
AC-mic	1 983	850	0.37	0.38	[18]
AC-mes	2 019	850	0.62	0.49	
OMC	2 154	850	0.43	0.86	
CG	1 100	850	0.29	0.45	
GAC	1 300	850	0.16	0.40	
SUPRA	925	850	0.17	0.35	
SC800	52	850	0.14	0.05	[19]
SCA600	161	850	0.14	0.05	
SCA750	360	850	0.23	0.10	

a. the average reaction rate(mmol/(g · min)). "-" not mentioned in the original paper.

刚石等,催化裂解甲烷活性最高的是活性炭,炭黑稍低于活性炭,炭黑的初始活性相对较低,但是催化活性更稳定,活性炭初始活性高但是失活更快.除去富勒烯的活性与活性炭接近,有序结构的碳材料(如金刚石,石墨,碳纳米管)的催化活性比无序结构的碳材料更低^[11].影响碳质催化剂活性的因素有很多,如形态结构、表面化学性质、催化剂颗粒大小和碳材料的孔径大小及有序性等因素都会产生很大的影响. I. Suelves 等^[14]选取了5种炭黑 XC72, BP1100, BP1300, BP2000, Fluka05120 和商业活性炭 CG Norit,研究了它们形态结构和表面化学性质与催化活性之间的联系,动力学实验结果表明,900 °C 下 BP2000 的碳沉积量最大(6.13 g/g 催化剂),CG Norit 初始碳沉积速率最高(每分钟 85.9 mg/g 催化剂).结合 N₂ 吸脱附和 TPD 实验结果,发现碳沉积量和催化剂中总孔容成正比,含氧基团浓度与初始反应速率有着良好的相关性,含氧基团越多初始反应速率越快.此外,XRD 结果显示失活之后的催化剂比未反应的催化剂结构有序性更高.催化剂的活性与颗粒大小与比表面积等物理性质有着很大联系,颗粒越小传质越快则催化速率越快. Kim 等^[12]发现小颗粒的活性炭比大颗粒催化活性高,说明存在颗粒内部传质效应,但是活性炭的比表面积和初始反应活性却没有线性相关性. Ashok 等^[16]使用活性炭催化甲烷裂解,也发现初始反应速率和比表面积大小没有明显的相关性.甲烷裂解会降低催化剂的比表面积、孔容和微孔容量,并增加平均孔径,因此分解反应和吸附主要发生在活性炭的微孔上.除了表面化学性质之外,碳材料的孔径以及有序性也会对催化性能产生很大影响. Wang^[18]认为碳材料的表面缺陷位点在催化过程中发挥着巨大的作用,他们使用有序介孔碳(OMCs)、无序微孔碳、介孔碳和碳纳米管用于热催化裂解甲烷,结果表明表面缺陷浓度越高初始反应速率越快,但是催化剂的稳定性受比表面积和孔容等物理性质影响.相比其他无序碳材料,有序介孔碳 OMCs 能维持更长时间的活性,但是当大多数孔被堵塞了之后催化活性直线下降.因此表面化学性质决定了催化剂的初始反应速率,孔道结构则影响着催化剂的寿命.靳立军等^[13]总结了甲烷裂解制氢催化反应中多种孔结构炭材料的催化表现,具有大比表面积和孔容的介孔碳比微孔的碳表现出更好的催化活性和稳定性.微孔的孔道较小,易造成

反应气体分子不易扩散或传输至微孔内部,往往只有接近微孔口的孔道部分才能参与催化反应,介孔或大孔的存在使反应物扩散进出催化剂内部的路径大大缩短,降低了材料内部孔道的分子筛效应和扩散阻力,提高了比表面积,另一方面,介孔和大孔还能承载更多的积碳,延长催化剂寿命.

1.2 金属催化剂

金属对 C-H 键断裂反应有着很高的催化活性,目前用于热催化裂解甲烷的金属催化剂种类繁多,笔者将从非负载型金属催化剂和负载型金属催化剂两方面进行详细论述和总结.

1.2.1 非负载型金属催化剂

非负载型金属催化剂分为单金属和合金两类.据报道,金属单质催化剂催化甲烷裂解速率为: Ni, Co, Ru, Rh>Pt, Re, Ir>Pd, Cu, W, Fe, Mo^[20].其中, Ni, Co 和 Fe 催化剂因为易于得到、价格低、催化活性和稳定性好,所以备受科研工作者关注^[21-22].金属单质催化剂相对于双金属或者负载型金属催化剂,催化活性和稳定性都相对较低,不能在较高温度下反应.

合金催化剂一般以双金属居多,相比单金属催化剂,它活性组分的有效分散度大大提高,因此催化效果更好. Cunha 等^[23]在利用 Ni-Al 和 Cu-Al 合金形成骨架结构,再除去铝合成 Ni-Cu 骨架双金属催化剂,并与单金属的 Ni 骨架催化剂进行比较,实验结果表明添加 Cu 显著的提升了骨架 Ni 催化剂在热催化裂解甲烷反应上的稳定性,集团效应减少了积碳的形成,从而导致了催化剂寿命的延长.双金属组分的种类和含量对催化活性影响最大,其他如,晶粒的大小、载体的气孔结构^[24]、催化剂的结构^[25]、合成方法^[26]、催化剂的清洗溶液^[27]等也影响催化剂的活性.晶粒的大小影响着活性组分分散度、金属相还原的难易程度和催化剂与反应物的接触,因此对催化剂活性有着巨大的影响. Li 等^[28]通过控制沉淀温度制备了不同晶粒大小的 Ni 催化剂,发现 10.8 nm 大小的 Ni 催化剂具有最高的氢气和碳纳米材料产量,20 nm 时活性则相对较低,当晶粒大小增加到 24 nm 时催化活性极低.催化剂的制备方法会影响结构、活性组分分散度和晶体大小,所以不同制备方法也会对催化剂活性产生影响. Suelves 等^[33]利用共沉淀法、熔融和浸渍法合成 Ni-Al 和 Ni-Cu-Al 催化剂以比较不同合成方法对催化剂性能的影响,在 700 °C,通纯净的甲烷(20 cm³/min)进行活性测试,结果表明 500 min 内熔融

法制备的催化剂的 Ni-Al 催化剂 H_2 产量高于其他两种方法, 共沉淀法和熔融法制得的 Ni-Cu-Al 的 H_2 产量大约为 80%, 高于浸渍法. Salmones 等^[24] 通过控制 Ni 负载量来调节 Ni/Mg-Al-O 混合氧化物催化剂的孔道结构, 低含量的 Ni 基催化剂中的孔为缸状, 孔径分布较集中, 高 Ni 含量(50%)的催化剂中孔径分布较广泛, 孔形状为墨水瓶型. 活性实验表明低浓度的 Ni 含量(15% 和 25%) 催化剂活性 15 h 没有明显下降, 高浓度 Ni 含量的则快速失活, 因为高含量的 Ni 催化剂中 Ni 分布在墨水瓶孔内, 很容易就被积碳堵塞从而不能与反应物接触, 低含量 Ni 催化剂中 Ni 主要分布在开放式的孔和产生的碳纳米管顶端, 所以反应生成积碳不会阻止反应物与活性组分接触. 双金属催化剂组分中过渡金属和贵金属使用最多, 大量的研究表明, 各种过渡金属和贵金属的金属基催化剂进行甲烷裂解反应, 表现出很高的催化活性. Ni 催化剂价格便宜且反应活性高, 应用最为广泛, 在 Ni 中加入少量贵金属改性, 可以得到大量既廉价又催化性能好的双金属催化剂. 除此之外, Ni-Cu^[29-30], Ni-Zn^[31], Fe-Pd, Fe-Mo, Fe-Ni^[32] 和 Ni/Cu/Al^[33] 等经研究都能有着不错的催化活性和稳定性. Lua 等^[31] 利用草酸镍分解产生介孔 Ni 的氧化物, 400 °C 下通 5% H_2 还原 1 h 得到介孔金属 Ni, 同样的方法合成了介孔的 Ni-Cu 合金, 在 500 ~ 700 °C, 总流速 25 mL/min (甲烷浓度 20%) 情况下反应, 结果表明较低的温度可以避免催化剂烧结成大颗粒, 反应过程中产生的碳纳米纤维起到了载体的作用, 可以防止金属粒子烧结, Cu 的添加能使催化剂在 500 ~ 750 °C 下保持稳定, 且 Ni-Cu 催化剂在催化过程中生成的“章鱼型”多孔碳纳米管比表面积比 Ni 催化剂生成的碳纳米管大的多. 过渡金属 Cu 的加入对 Ni 金属催化剂起着明显的促进作用.

非负载型金属催化剂的催化性能受很多因素影响, 集团效应、金属间相互作用力的存在使合金催化剂优于单金属催化剂, 想要获得催化性能好的合金催化剂必须要注意以下条件:

(1) 合金中各种金属的比例, 金属比例不同, 催化剂的性能也会有很大变化;

(2) 晶粒的大小, 通过控制制备条件来控制催化剂晶粒的大小, 往往小的晶粒尺寸催化性能更好;

(3) 合金催化剂的微观结构, 金属骨架结构能

显著提高催化剂的稳定性, 纳米金属催化剂由于其特有的表面效应和界面效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应, 显现出许多特有性质, 这些性质在催化反应中具有重要作用.

1.2.2 负载型金属催化剂 负载型金属催化剂比非负载型催化剂有着更加优异的结构, 根据载体的性质不同, 催化剂的性能也会发生变化, 不同的载体、活性组分、助剂的添加都会对催化剂的活性造成很大的影响.

金属氧化物和非金属氧化物被广泛地用作甲烷裂解催化制氢的载体. 金属氧化物做载体催化甲烷裂解时表现出不错的活性和稳定性, 常见的金属氧化物载体有 Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , MgO 等. 金属作为活性组分负载在载体上, 受依附在载体上的电荷影响会发生极化^[34]. 在这类多相催化剂中, 金属和载体若有强相互作用力则会导致金属粒子流动性减小而增加分散度, 也会根据相互作用力的强弱一定程度上影响金属的结晶度和电子状态^[35]. Shen 等^[36] 对比了纯净的 NiO 和用溶胶凝胶法合成的 NiO/ TiO_2 , 结果表明在氢气生成速率和稳定性方面 TiO_2 做载体的 Ni 催化剂都远远好于纯净的 NiO, 且 TiO_2 含量越高催化效果越好. 其效果好的原因归结于 Ni 粒子的均匀散布和金属载体相互作用. 除金属氧化物载体外另一种常用的非金属氧化物载体是 SiO_2 , 其衍生出的各种形貌的纳米材料都具有非常优异的性能, 如 SBA-15、MCM-41 等, 它们在催化领域有着非常广泛的应用. Takenaka 等^[37] 探究了不同载体 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , $MgO \cdot SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, H^+ -ZSM-5 对 Ni 基催化剂催化裂解甲烷的影响, 实验表明 Ni 负载在 Al_2O_3 、 MgO 、 $SiO_2 \cdot MgO$ 上是以氧化态存在, 因此几乎没有催化活性, Ni 负载在 SiO_2 , TiO_2 石墨上是以金属态存在, 所以有着高活性和稳定性, 其中 SiO_2 是负载 Ni 效果最好的载体, 催化活性和催化剂寿命都是最好的, 由此得知催化剂的效果和 Ni 在载体上的存在状态密切相关. SBA-15 介孔分子筛有着大的表面积和三维孔道结构, 是性能非常优异的载体. Pudukudy 等^[41] 使用 SBA-15 作为双金属催化剂的载体, 负载 Ni-Co、Ni-Fe、Co-Fe 合金, 活性实验结果表明着 3 种催化剂即使 700 °C 通纯度为 99.95% 的甲烷(250 mL/min) 下反应 300 min 仍有着高活性和稳定性.

活性组分是影响催化剂催化性能的决定性因素

之一。目前催化裂解甲烷反应效果较好的活性组分主要有 Ni、Fe、Cu 和 Co，在甲烷裂解催化剂中，Ni 基催化剂是最高效的催化剂之一^[39-40]。在 Pudukudy^[41]的研究中，对比了负载 Ni、Co、Fe 的 SiO₂ 催化剂，在 800 °C 的反应温度下 Ni 基催化剂具有最高的催化活性（氢气产量最高可以达到 74%），但是稳定性不如 Co、Fe 催化剂，Co 和 Fe 基催化剂的活性则相对稳定，300 min 以内氢气产量分别为 43% 和 46%。除了 Ni、Co、Fe 外添加某些金属可能会降低催化活性。Takenaka 等^[42]将 Cu、Rh、Pt、Ir 和 Pd 添加到负载 5% 的 Ni/SiO₂ 催化剂中，研究它们的加入对催化剂效果的影响，结果发现所有添加金属的催化剂在反应初期甲烷转化率都有轻微下降，Rh、Ir、Pt 的加入缩短了催化剂的寿命，Cu 和 Pd 则延长了寿命，其中 Ni-Pd 在催化剂上形成了合金，通过合金效应表现出最好的催化活性与稳定性。Bayat 等^[43]研究了在 Ni/Al₂O₃ 上添加 Pd，合成含 Ni-Pd 合金的催化剂，结果表明 Ni-Pd 合金的催化剂无论是活性还是寿命都比只负载 Ni 和 Pd 的催化剂好，Pd 的添加能增加碳的迁移率，从而阻止碳在金属表面积累掩盖活性位点，从而延长了催化剂寿命。Ni 基催化剂的催化温度范围是 500 ~ 900 °C，在 750 °C 达到最高甲烷转化率 85%，Fe 基催化剂相比 Ni 基催化剂虽然活性低，但是能在 200 ~ 1 200 °C 下进行催化，在 800 °C 下最高甲烷转化率可达 90% 以上^[44-45]。Bayat 等^[46]使用添加 Fe 的 Ni/γ-Al₂O₃ 来催化甲烷裂解，结果表明向 Ni 基催化剂中添加 Fe 强化了碳扩散从而减少了包覆碳的产生，因此增加了催化剂的稳定性。Ibrahim 等^[47]研究了不同负载量 Fe(15% ~ 100%) 的 Fe/Al₂O₃，700 °C 下催化甲烷裂解，在 60% Fe 负载量的催化剂取得了最高氢气产量(77%)，过高的 Fe 含量会造成活性位点的有效比表面积降低从而降低 Fe 的分散度，导致了 H₂ 产量下降。

向催化剂中添加助剂改性是提高催化剂性能的常见方法，在甲烷裂解产氢反应中，向催化剂中添加助剂会对催化剂性能产生很大影响，如添加 Cu 会增加催化剂的活性和稳定性。Saraswat 等^[66]研究了向 Ni/SiO₂ 中添加不同含量 Cu 对催化剂的影响，将催化剂在 750 °C 空速为 1 800 mL/h. g_{cat} 条件下反应，测试结果如图 1，其中 10% Cu-50% Ni/SiO₂ 的甲烷转化率最高可达 88%，氢气产量最高达 86%，且经 47 h 反应后仍然具有催化活性。Anjaneyulu

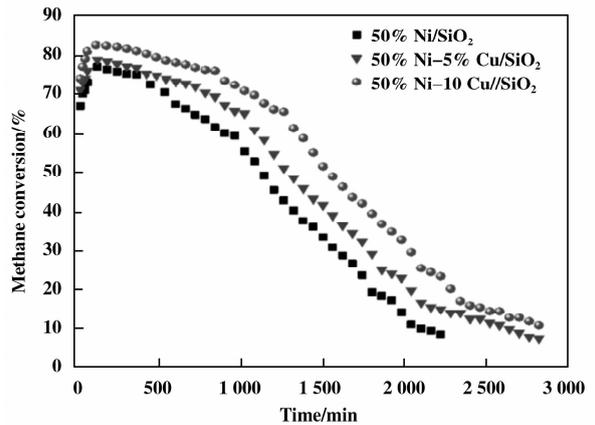


图 1 Ni-Cu/SiO₂ 催化剂在 750 °C 空速为 1 800 mL/h. g_{cat} 下稳定性测试

Fig. 1 The stability test of various Ni-Cu/SiO₂ catalysts at 750 °C, GHSV 1 800 mL/h. g_{cat}

等^[48]在研究了 Ni-Al 体系中掺杂 La、Pr、Nd、Sm、Gd 等稀有金属，发现添加稀土元素 La 的催化剂 Ni-La-Al 比不添加稀土的催化剂 Ni-Al 产氢量高了 1 000 (mol H₂/mol Ni) 表明掺杂稀土金属能显著改变 Ni 粒子的催化性能，提高产氢量。其中 Ni-La-Al 产氢量最高达 1 200 (mol H₂/mol Ni)，金属之间较强的相互作用造成了催化剂性能的变化。稀土改性催化剂在很多方面都有应用，铈锆固溶体有着高储氧能力、优异的基础性能和相对较高的 H₂ 吸收能力，在甲烷裂解制氢方面也有很好的应用。Hyun-Seog^[63]利用溶胶凝胶法合成出了 Ni/CeO₂、Ni/ZrO₂、Ni/Ce-ZrO₂ 等催化剂用于催化甲烷裂解，通入 CH₄: H₂O = 1 : 3 的混合气进行反应，发现 Ni/Ce-ZrO₂ 甲烷转化率达到 97%，且氢气产量达到了 113%，说明氢气的来源不仅仅是甲烷裂解产氢，过量的水蒸气会发生水煤气转化反应产生氢气。对催化剂进行 H₂-TPR 和 CO₂-TPD 实验测其还原性位点和碱性位点，实验结果表明 Ce-ZrO₂ 有着强还原能力，可能因为其富含可移动氧；铈锆固溶体上有着强碱性位点，能阻止积碳的形成，并且较高的 H₂ 吸附能力还可以促进甲烷重整反应，因此铈锆固溶体做载体催化效果非常优异。Hornés 等^[30]利用反相微乳溶液共沉淀法制备了 Ni-Cu/CeO₂ 和 Ni-Cu/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}，研究 Gd 的添加对催化剂性能的影响，实验中使用氧同位素标记来测定氧迁移，结果表明 Gd 的添加能增加氧迁移的能力。添加某些稀土金属或其他助剂能让催化剂活性和稳定性提升巨

大,但是过量添加助剂可能会降低催化剂的活性,由于添加助剂会增加催化剂合成的步骤和难度,所以目前的研究一般是添加一种或两种助剂来改性催化剂。

表2总结了目前文献中报道的大部分催化剂活性和稳定性,内容包括催化剂质量、反应前通 H_2 还原温度和时间、催化反应的温度和时间、最大甲烷转化率和 H_2 产量。总体而言, Ni 基催化剂的研究相当

广泛,它也是催化活性最好的催化剂之一,一般而言负载型 Ni 基催化剂效果较非负载型更好,双金属比单金属催化剂更好;此外,添加 Cu、Ca、K、Ce、Fe、Mo、Pt、La 等助剂均对催化剂的活性有一定提升;目前的金属催化剂还不能达到稳定性和活性兼备,虽然金属催化剂比碳催化剂拥有更高的催化活性,但是稳定性却不如碳催化剂,将金属的高活性和碳的高稳定性相结合是一种不错的研究思路。

表2 已有报道的金属催化剂活性和稳定性汇总

Table 2 Summary of reported methane activation on metal catalysts

Catalyst	W/(g)	Reduction condition T_1 ($^{\circ}C$)/ t_1 (h)	Stability and activity maintained		Max. CH_4 conversion /%	Max. H_2 produced /%	Ref.
			T_2 ($^{\circ}C$)	t_2 (h)			
Ni	0.04	500/0.5	650	130	35		[49]
Ni	0.04	500/1	500	37	9	-	[50]
Fe	2	-	900	>75	98	-	[51]
Ni-Cu	1	-	900	5	96	-	[52]
Fe-Cu	0.75	-	600	5	51	-	[53]
Ni-Cu-Al	0.05	550/3	800	2.75	-	75	[77]
Ni/Ce-MCM-41	0.05	550/2	580	>23	75	-	[54]
Ni-Cu-Zn/MCM-22	1	550/5	800	>50	85	-	[35]
Ni/SiO ₂	0.15	450/2	600	>10	22	-	[21]
Ni/SiO ₂	0.03	650/1	650	4	42	-	[55]
Ni/TiO ₂	0.3	550/3	700	8	-	73	[56]
Ni/Al ₂ O ₃	-	550/-	700	3	-	73	[57]
Ni/La ₂ O ₃	0.53	600/2	600	5	75	-	[58]
Fe/Al ₂ O ₃	-	550/-	800	3	-	91	[57]
Fe/Al ₂ O ₃	0.02	0=750/1.25	900	6	68	-	[59]
Fe/MgO	0.15	550,700,800/1	800	3	-	55	[60]
NiCu/Al ₂ O ₃	10	550/3	750	>7	-	80	[61]
Ni-Ca/SiO ₂	0.05	-	580	3	39	-	[62]
Ni-K/SiO ₂	0.05	-	580	3	40	-	[62]
Ni-Ce/SiO ₂	0.05	-	580	3	90	-	[62]
Ni/CeO ₂	0.05	700/2	750	3	54	61	[63]
Ni/ZrO ₂	0.05	700/2	750	3	77	82	[63]
Ni/Ce-ZrO ₂	0.05	700/2	750	3	97	115	[63]
Ni-Fe/SiO ₂	0.03	650/1	650	>4	46	-	[55]

(续)表2 已有报道的金属催化剂活性和稳定性汇总
Table 2 Summary of reported methane activation on metal catalysts

Catalyst	W/(g)	Reduction condition T_1 ($^{\circ}\text{C}$)/ t_1 (h)	Stability and activity maintained		Max. CH_4 conversion /%	Max. H_2 produced /%	Ref.
			T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	t_2 (h)			
Ni-Cu/SiO ₂	1	550/5	750	45	88	86	[64]
Ni-Cu-TiO ₂	0.3	550/3	700	8	—	80	[56]
Ni-Cu/MgO	—	550/—	700	3	—	79	[57]
Ni/MgAl ₂ O ₄	0.1	550/1,3;700/1,3	700	5	37	—	[65]
Ni-Cu/La ₂ O ₃	0.53	600/2	900	>26	97	—	[58]
Ni/Ce-SiO ₂	0.2	—	600	2	50	—	[66]
Fe-Mo/MgO	—	550/—	800	3	—	92	[57]
FeMo/MgO	0.15	550,700,800/1	950	3	—	96	[60]
FeMo/Al ₂ O ₃	0.15	550,700,800/1	800	3	—	88	[60]
Co/Ce-TiO ₂	0.2	—	500	2	5	—	[66]
Co/Al ₂ O ₃ /SiO ₂	—	—	700	30	90	—	[67]
CoO-MoO/Al ₂ O ₃	0.4	—	700	2	78.9	—	[68]
Pt-Ni/MgAl ₂ O ₄	0.1	700/1	700	4	45	—	[69]
MgO/SiO ₂	—	500/2	900	200	—	45	[70]
K/MgO/SiO ₂	—	500/2	900	200	—	77	[70]
Ni/K/MgO/SiO ₂	—	500/2	900	200	—	61	[70]
LaNiO ₃	0.05	700/1	700	4	81	—	[71]
LaNiO ₃	—	600/1	800	5	91	—	[72]
NiO/La ₂ O ₃	—	600/1	800	5	93	—	[72]
Pd-Ni/SBA-15	1	500/1	700	7	50	59	[73]
Ni-Co/SBA-15	3	500/1.5	700	5	—	56	[38]
Ni-Fe/SBA-15	3	500/1.5	700	5	—	51	[38]
Co-Fe/SBA-15	3	500/1.5	700	5	—	50	[38]
Ce-Fe/Al ₂ O ₃	0.3	500,950/1.5	700	3	—	65.6	[74]
Co-Fe/Al ₂ O ₃	0.3	500,950/1.5	700	3	—	62.9	[74]

W = catalyst mass (g), T_1 = reduction temperature ($^{\circ}\text{C}$), t_1 = reduction time (h);

T_2 = reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$), t_2 = reaction time; "—" not mentioned in the original paper.

2 反应机理

根据催化剂种类的不同,各种催化剂催化分解甲烷活性位点也有不同,如石墨催化位点是表面的缺口,金属催化剂催化位点是负载的金属,还有可能是催化剂表面的酸碱位点,氧化还原位点等,

根据催化剂而异.但是总体来说,它的分解机理包含5个步骤^[75]:

- (1) 甲烷分子化学吸附在催化剂粒子的表面;
- (2) 被吸附的甲烷分子中4个C-H键依次断裂,这一步形成基态的碳和氢^[76];
- (3) 原子态的氢聚合成分子态,同时伴随着气

体的释放;

(4) 原子态的碳聚集形成积碳, 导致催化剂孔道结构堵塞和活性位点被覆盖, 或者是原子碳由于浓度梯度的存在, 碳从催化剂粒子的活性相扩散到惰性相;

(5) 在催化剂粒子的次要面上形成了碳纳米纤维, 随后碳发生成核现象。

催化剂的性能与催化活性中心的性质(如催化剂比表面积、活性组分颗粒尺寸、活性位点数量和分散度等)密切相关。相关研究表明, 催化剂活性随着比表面积增大而增大^[76-77], 如乙炔墨和石墨, 然而这个规律却不适用于活性炭和炭黑^[78-79]。相关研究人员采用活性炭和炭黑为甲烷裂解催化剂时发现, 当它们的比表面积大幅降低, 其催化活性并没有发生很大的变化^[80-81]。进一步的研究表明, 最初的甲烷分解速率并不是由比表面积大小决定, 而是由催化剂表面氧化基团所主导, 其中, 比表面积大小和气孔容量决定了催化剂失活的速度^[82]。Moliner 等^[19]研究了活性炭结构和表面化学性质对催化活性的影响机理, 实验采用了商业活性炭和自制的廉价煤源活性炭, 以 10 °C/min 的加热速率升至 1 050 °C, 程序升温脱附(TPD)活性炭表面的含氧基团从而计算出比表面含氧基团浓度, 结合动力学实验结果发现短期内比表面含氧基团浓度和初始反应速率成正比, 他们提出了两条可能的反应机理: 其一, 表面的含氧基团直接与甲烷分子发生部分氧

化反应; 其二, 表面的含氧基团以 CO 和 CO₂ 的形式释放出来, 同时形成表面活性位点。此外, 还有学者认为碳质催化剂的催化活性是由于不同的表面缺口产生的, 所以无序碳材料(无定型或微晶结构, 比如炭黑和活性炭)比有序的碳结构(金刚石和石墨)缺口数量少, 从而表现出较低的催化活性。目前, 普遍为人们所接受的一个观点是碳材料上规则排列的碳键断裂, 形成了自由价态, 不连续(也就是石墨晶体的边缘和角)的表面缺口和错位, 这些被认为是碳基催化剂的活性位点。因此, 炭黑和活性炭等无序的(或无定型, 微晶)碳就有大量的活性位点, 因而展现出较高的活性。Serrano 等^[15]认为, 活性位点的缺口主要有 3 种类型: 单空位缺陷、双空位缺陷、s-w 拓扑结构缺陷(分别为图 2(a), 2(b), 2(c)), 这些缺口能提供多环芳烃碳键断裂的键能。在 284.8 eV 处的半峰宽对应了缺口的数量, 一些碳质材料在 284.8 eV 处半峰宽的值排列如下: CMK-5>CMK-3>AC ≈ CB-bp>MWNT-1>GRAPH, 动力学实验表明初始反应速率也遵循以上排列。可以得知, 表面缺口数量和初始反应活性有很大的联系。Ryu^[83]研究表明, 在催化甲烷裂解过程中, 随着碳沉积初始的活性位点会转换成稳定的结构且失去活性, 但是在表面突出物上不连续的石墨层上生成了新的活性位点, 其活性并没有原始的活性位点高。故催化活性总体降低, 但是催化剂的稳定性较好。

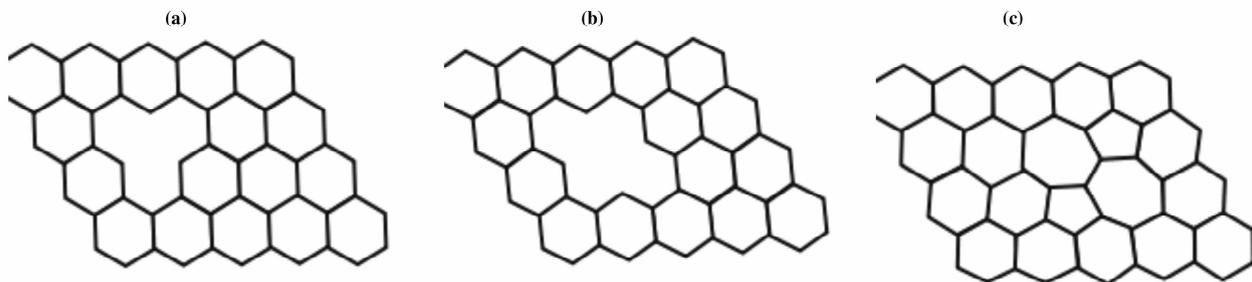


图 2 石墨烯上 3 种不同点缺陷的原子结构

Fig. 2 The atomic structure of graphene with three different point defects: (a) a mono-vacancy defect, (b) a di-vacancy defect, (c) a Stone-Wales defect

密度泛函理论(DFT)是一种研究多电子体系电子结构的量子力学方法, 已经有研究者利用密度泛函理论进行了甲烷裂解反应的理论研究, 对于热催化裂解甲烷效果较好的 Ni 基双金属催化剂做了很多研究, 具体有 Ni-Au^[84-86], Ni-Co^[85], Ni-

Cu^[86], Ni-Sn^[87]等。研究结果表明 Au 和 Sn 掺杂进 Ni 中导致双金属表面裂解甲烷活性降低并且减弱了 C 吸附, 相对较高的能垒和较低的 C 键能解释了实验过程中积碳的形成。Li 等^[88]利用密度泛函法对甲烷分子在 NiPd(111)相上分解的机理进行了

详细的研究,同时还与单独的 Ni(111)相和 Pd(111)相进行对比,结果表明 CH_x ($x=1-3$)更倾向于吸附在有两个 Ni 原子的面心立方位点(HCP_{Pd} 和 FCC_{Pd}),它们的吸附能分别为 -6.27 eV 和 -6.24 eV , CH_x ($x=1 \sim 4$)在 Ni 活性中心比 Pd 活性中心更容易裂解,最大的电子能垒是 CH 在 NiPd(111)相上分解成原子碳和原子氢时产生的;由于协同作用, Ni-Pd 合金比它们的单金属催化活性更高. 孙进^[89]利用密度泛函理论研究了 Pd 原子催化活化甲烷碳氢键的机理,拓扑分析表明该反应的反应机理为: Pd 原子首先与甲烷两个碳氢键键合,形成 η^2 型复合物,再与一个碳氢键上的碳原子和氢原子逐步键合,削弱碳氢键,最后 Pd—C 键和 Pd—H 键进一步加强,碳氢键被迫断裂, Pd 原子成功插入到甲烷分子碳氢键中. 还有学者认为金属的催化活性和它的原子轨道有关, Ni、Co、Fe 能高效分解甲烷的原因是它们不饱和的 3d 电子轨道能接受电子,促进了碳氢分子的解体,这种由金属到碳氢键空轨道的“电子回给”改变了吸附的甲烷分子的电子轨道,所以导致了分子的解体^[44].

3 催化剂的失活与再生

目前催化剂失活的可能原因有:积碳,活性组分中毒,烧结等,其中最主要的原因就是积碳. 热催化裂解甲烷反应极易积碳,当大量的碳沉积时,不仅掩盖了催化剂的活性位点,使反应物难以接触到催化剂的活性位点,也会使催化剂的孔道结构堵塞,极大的降低了催化剂的比表面积和孔容,减少催化剂的活性和寿命. 反应过程中生成的碳纳米材料结构有很多种,影响其结构和形貌的主要因素是催化剂的活性相和催化反应条件^[90-92]. Pudukudy 等^[42]的研究表明,在 SiO_2 上负载 Ni 用于催化甲烷裂解会生成碳纳米管,负载 Co 的催化剂会生成不规则的碳颗粒,负载 Fe 的催化剂会生成层状的石墨结构,反应后的催化剂扫描电镜图如图 3 和图 4. Suelves^[59]也证明了反应会产生大量碳纳米材料,且温度越高生成越多有序积碳. Pudukudy 等^[91]使用掺杂 Pd 的 Ni/SBA-15 催化剂在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行甲烷裂解反应,高分辨率的 TEM 显示生成了碳纳米管(图 5),图中黑色的点为金属 Ni.

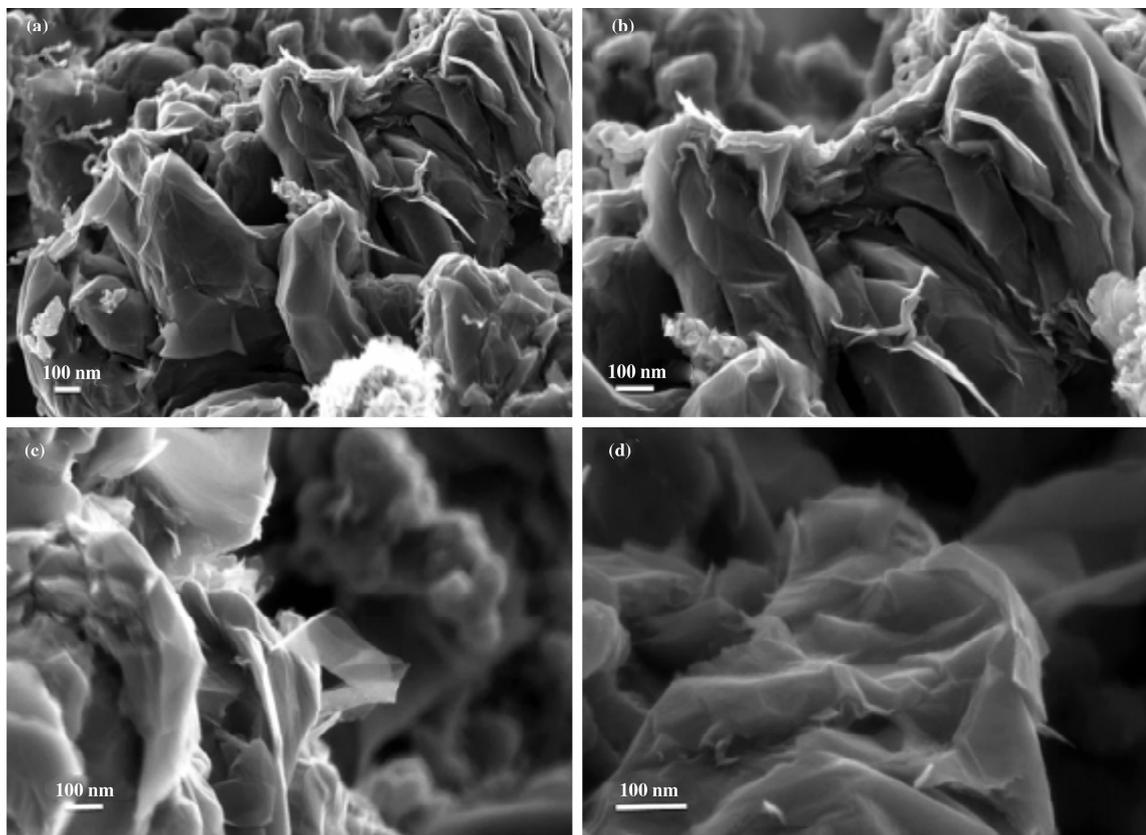


图 3 Fe/SiO₂ 催化剂经过甲烷裂解反应后的扫描电镜图

Fig. 3 FESEM images of the graphene sheets deposited over Fe/SiO₂ catalyst

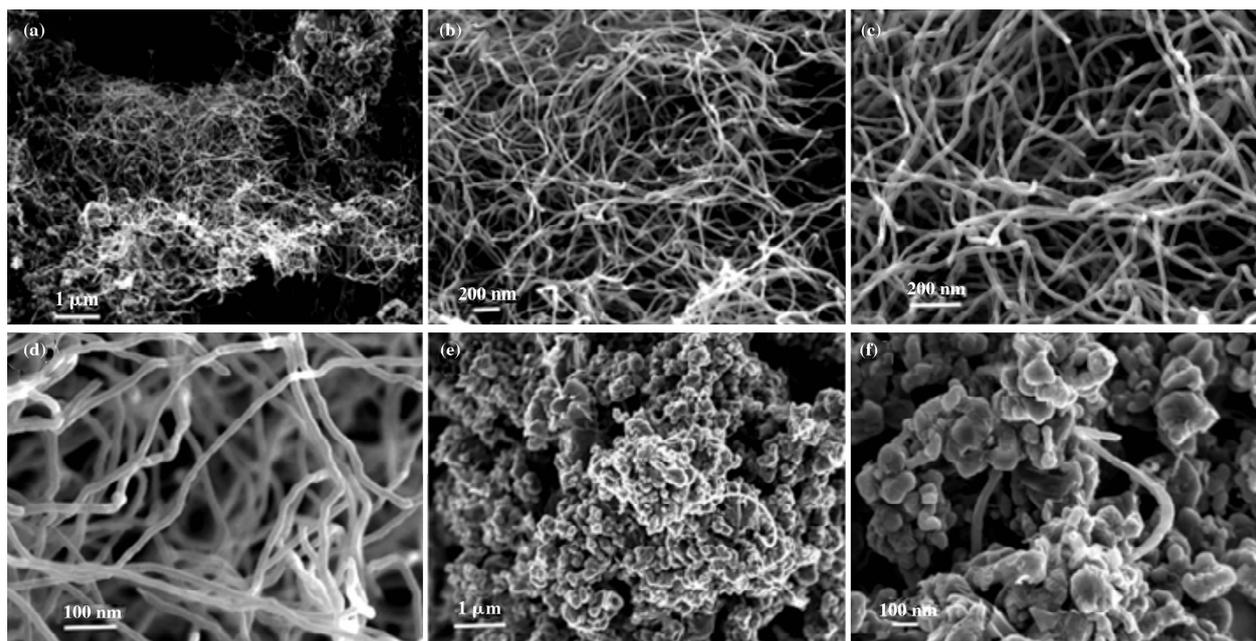


图 4 a-d 为 Ni/SiO₂ 经过甲烷裂解反应后扫描电镜图, e, f 为 Co/SiO₂ 经过甲烷裂解反应后扫描电镜图
Fig. 4 FESEM images of the nanocarbon deposited over (a-d) Ni/SiO₂ and (e and f) Co/SiO₂ catalysts

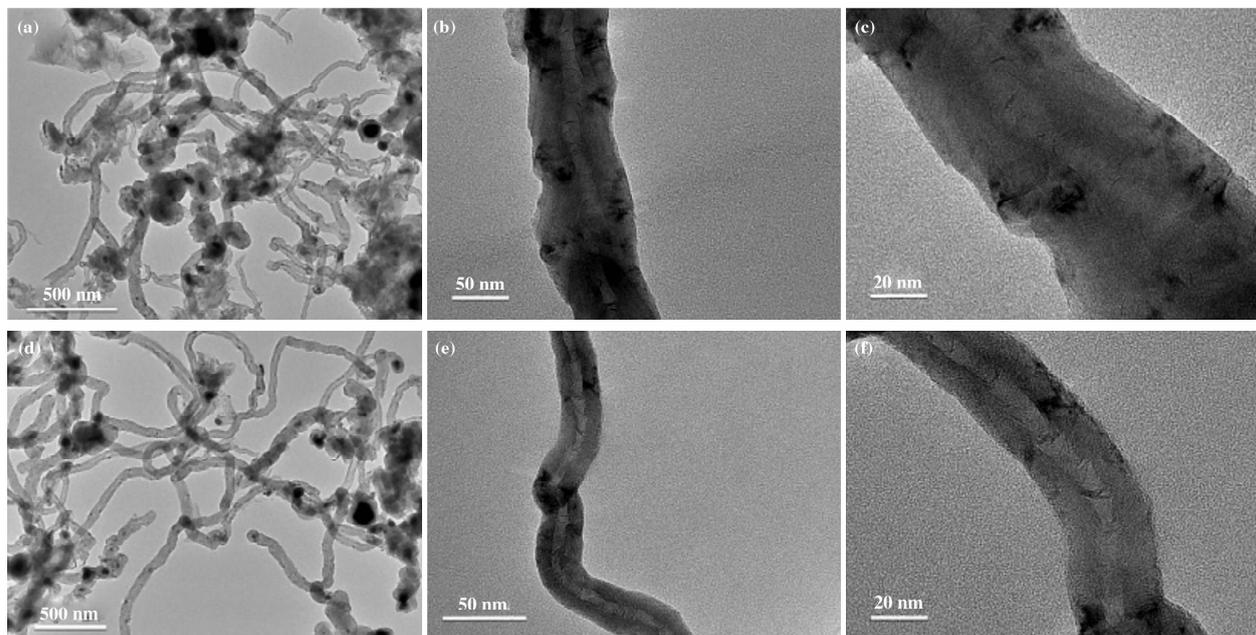


图 5 a-c 50% Ni/SBA-15 经过甲烷裂解反应后生成积碳的高分辨 TEM 图, d-f 为负载 0.4% Pd-50% Ni/SBA-15 经过甲烷裂解反应后生成积碳的 TEM 图
Fig. 5 TEM images of the open tip carbon nanotubes deposited over (a-c) 50% Ni/SBA-15 and (d-f) 0.4% Pd-50% Ni/SBA-15 catalysts

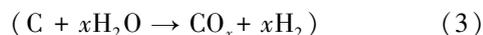
催化剂再生的原理就是去除沉积的积碳, 使催化剂的活性位点和孔道结构重新恢复反应前的水平。

目前去除积碳的方法主要有以下 3 种:

高温下通入空气氧化:



高温下通入水蒸汽:



高温下通入二氧化碳:



这 3 个方法各有其特点, 通氧气去积碳反应速率快, 除碳率高, 但是在高温氧化积碳的过程中, 高温强氧化氛围还可能氧化催化剂中某些组分; 通水蒸气去除积碳速率相对较慢, 且去除不完全; 通 CO_2 去除积碳会产生有毒的 CO , 尾气处理需额外装置. Aiello 等^[92] 使用在 923 K 通水蒸气对反应后积碳的 Ni/SiO_2 进行了 10 轮再生实验, 结果表明催化剂再生能去除大部分的积碳, 少部分的积碳仍然存在催化剂上, 但是对催化剂的活性影响不大. 所以具体除碳方法还需根据实际情况, 选择最适合的方法.

4 工业应用

甲烷裂解制氢目前仍处于实验室研究阶段, 尚未工业化应用, 因为其反应的特点, 工业化应用将会面临很多问题.

首先, 甲烷裂解制氢是吸热反应, 工业上为了得到高的甲烷转化率就要升高反应温度 (700 ~ 900 $^{\circ}C$), 因此反应器需要耐高温的材料制作, 还会加剧能源的消耗提高生产成本. 合成较低温度下甲烷转化率高的催化剂能很好的解决这一问题, 如向 Ni/SiO_2 中添加 Ce 合成 $Ni-CeO_2/SiO_2$, 能在 580 $^{\circ}C$ 下催化甲烷裂解且初始甲烷转化率^[21, 57, 64] 达到 90%, 降低反应温度的同时提高了甲烷转化率.

其次, 反应会生成大量积碳, 不仅使催化剂活性降低甚至失活, 还会堵塞反应器, 极大的降低了生产效率. 研究表明, 石墨化程度低的积碳更容易在高温下氧化去除, 控制催化剂上生成低石墨化程度的积碳能使再生变得更加简单方便. 徐少军^[93] 合成的双金属催化剂中, 通过控制催化剂上 Ni 的负载量在 30% 以下从而有效抑制高结晶度的石墨相积碳生成, 在高温下通空气即可完成催化剂的原位再生. 因此可以通过控制催化剂中的组分含量来控制积碳的石墨化程度.

工业生产中甲烷原料气的来源主要是天然气和油田气, 其中可能会含有大量硫化物, 通过一系列分离纯化, 经过低温精馏塔即可得到纯度 99% 的甲烷, 但还会存在微量的有机硫, 实际工业生产中原料气流量很大, 会导致气体中微量的硫富集在催化剂上, 导致催化剂中毒失去活性. 甲烷裂解制氢反应中应用最为普遍的 Ni 基催化剂极易被 H_2S 和其

他硫化物所毒害, 因此, 选择抗硫中毒的催化剂是一种好的解决方法, 如碳质材料.

在实验室研究阶段所有的反应的条件都是理想状态, 如果工业应用将会涉及到其他方面的问题, 工业上生产成本是必须考虑的重要因素, 从理论研究到工业应用也会经历一个漫长的过程.

5 结语

热催化甲烷裂解制氢是生产纯净 H_2 最有前景和环境友好的方法, 其生产的 H_2 无须净化可直接用于燃料电池和精细化工领域. 我们综述了碳质催化剂和金属催化剂在甲烷高温裂解制氢反应上的研究进展, 两类催化剂都有着优良的性能, 但是也都有各自的局限性. 虽然目前已经取得了很多研究成果, 但是仍然有很多问题等待科研工作者去解决:

(1) 积碳形态的控制. 在反应过程中会产生各种形貌的积碳, 如碳纳米管, 单壁或多壁的石墨片层, 无定型的碳等, 其中有些是具有利用价值的副产物, 关于产生碳纳米材料的原理众说纷纭, 控制积碳的形貌的方法目前少有报道, 所以如何控制积碳形貌, 使之形成人们所需要的副产物还需进一步的研究.

(2) 反应机理的研究. 目前关于反应机理的探究有很多, 明确反应机理能给催化剂的研究工作提供很大的指导帮助作用, 但是在反应机理上并未达成共识. 碳质催化剂中影响催化活性的因素有表面化学性质, 孔结构和有序性, 表面缺口等, 创造表面缺口和表面氧化基团从而提高碳材料的催化活性是一个可行的办法. 金属催化剂中影响催化活性的原因则是金属活性组分, 助剂, 电子轨道. 此外金属间相互作用力、金属与载体的相互作用力也会对催化剂的活性有很大影响, 较弱的金属载体相互作用力会导致金属在载体表面可移动性增强, 从而导致金属粒子更容易聚集成大颗粒降低分散度, 强的相互作用力可以降低晶粒尺寸, 提高分散度, 但是也会导致还原度降低, 所以合适的金属与载体之间相互作用力也很重要.

(3) 工业化应用. 目前所做的研究都是实验室规模, 工业大会涉及一系列问题, 氢气的市场需求量很大, 合成工业催化剂必须考虑多方面的问题, 降低工业生产中的成本是甲烷裂解制氢工业化应用的关键.

参考文献:

- [1] a. Zhang Zhi(张志), Tang Tao(唐涛), Lu Guang-da(陆光达), *et al.* Research progress of hydrogen production by catalytic decomposition of methane(甲烷催化裂解制氢技术研究进展)[J]. *Chem Res Appl(化学研究与应用)*, 2007, **19**(1): 1-9.
- b. Qian Zhen(钱震), Zhao Wen-ping(赵文平), Geng Yu-xia(耿玉侠), *et al.* Advance in research on the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons(甲醇制烃反应机理研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2015, **29**(6): 593-600.
- c. Tan Wei(谈薇), Wang Yu-qi(王玉琪), Wang Jin-yan(王金艳), *et al.* Promoting effect of potassium on the performance of iron/cocoonut-char catalyst in direct synthesis of ammonia from methane and nitrogen at atmospheric pressure(K促进的Fe/椰壳炭催化剂对甲烷氮气常压合成氨性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2015, **29**(6): 513-524.
- d. Yan Yao-zong(晏耀宗), Guo Jin-wei(郭谨玮), Chen Ya-zhong(陈亚中), *et al.* $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ Perovskite catalysts preparation and their catalytic performance for methane combustion($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ 钙钛矿催化剂制备及其甲烷催化燃烧性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)(分子催化)*, 2015, **29**(1): 82-89.
- [2] Marba'n G, Valde's-Soli's T. Towards the hydrogen economy[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2007, **32**(12): 1625-1637.
- [3] Abbas H F, Wan Daud W M A. Influence of reactor material and activated carbon on the thermocatalytic decomposition of methane for hydrogen production[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2010, **388**(1/2): 232-239.
- [4] Shaobin W. Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, **42**(19): 7055-7063.
- [5] Nowotny J, Sorrell C C, Sheppard L R, *et al.* Solar-hydrogen: environmentally safe fuel for the future[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2005, **30**(5): 521-544.
- [6] Jana P, de la Peña O'Shea, Coronado J M, *et al.* Mild temperature hydrogen production by methane decomposition over cobalt catalysts prepared with different precipitating agents[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, **37**(8): 7034-7041.
- [7] Abbas H F, Daud Wan W M A. Hydrogen production by methane decomposition: a review[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, **35**(3): 1160-1190.
- [8] Serrano D P, Botas J A, Patricia Pizarro, *et al.* Hydrogen production through catalytic methane decomposition promoted by pure silica materials[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, **40**(15): 5237-5243.
- [9] Yongdan Li, Douxing Li, Gaowei Wang. Methane decomposition to CO_x -free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review[J]. *Catal Today*, 2011, **162**(1): 1-48.
- [10] Rodri' guez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis[J]. *Carbon*, 1998, **36**(3): 159-175.
- [11] Krzy Zyński S, Kozłowski M. Activated carbons as catalysts for hydrogen production via methane decomposition[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2008, **33**(21): 6172-6177.
- [12] Kima M H, Leea E K, Juna J H, *et al.* Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2004, **29**(2): 183-193.
- [13] Jin Li-jun(靳立军), Wang Jiao-fei(王焦飞), Zheng Yu(郑宇), *et al.* Research progress of hydrogen production by catalytic decomposition of methane over carbon catalysts(炭催化甲烷裂解制氢研究进展)[J]. *Chem Indus Engineer Pro(化工进展)*, 2014, **33**(12): 3124-3132.
- [14] Suelves I, Pinilla J L, Lázaro M J, *et al.* Carbonaceous materials as catalysts for decomposition of methane[J]. *Chem Eng J*, 2008, **140**(1/3): 432-438.
- [15] Serrano D P, Botas J A, Fierro J L G, *et al.* Hydrogen production by methane decomposition: Origin of the catalytic activity of carbon materials[J]. *Fuel*, 2010, **89**(6): 1241-1248.
- [16] Ashok J, Kumar S N, Venugopal A, *et al.* CO_x free hydrogen by methane decomposition over activated carbons[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(1): 164-169.
- [17] Suelves I, Lazaro M J, Moliner R, *et al.* Hydrogen production by methane decarbonization: Carbonaceous catalysts[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2007, **32**(15): 3320-3326.
- [18] Wang H Y, Lua A C. Hydrogen production by thermocatalytic methane decomposition[J]. *Heat Transf Eng*, 2013, **34**(11/12): 896-903.
- [19] Moliner R, Suelves I, Lázaro M J, *et al.* Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2005, **30**(3): 293-300.
- [20] Jin L, Si H, Zhang J, *et al.* Preparation of activated carbon supported $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ catalyst and its application for hydrogen production by catalytic methane decomposition

- [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, **38**(25): 1–8.
- [21] Cunha A F, Órfão J J M, Figueiredo J L. Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type catalysts [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2009, **34**(11): 4763–4772.
- [22] Venugopal A, Naveen K S, Ashok J, *et al.* Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂ [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2007, **32**(12): 1782–1788.
- [23] Cunha A F, Órfão J J M, Figueiredo J L. Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type catalysts [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2009, **34**(11): 4763–4772.
- [24] Salmones J, Wang J A, Valenzuela M A, *et al.* Pore geometry influence on the deactivation behavior of Ni-based catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon [J]. *Catal Today*, 2009, **148**(1/2): 134–139.
- [25] Pinilla J L, Suelves I, Lázaro M J, *et al.* Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed reactor [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, **35**(18): 9801–9809.
- [26] Chen D, Christensen K O, Ochoa-Fernández E Z, *et al.* Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition [J]. *J Catal*, 2005, **229**(1): 82–96.
- [27] Zhang W, Ge Q, Xu H. Influences of precipitate rinsing solvents on Ni catalyst for methane decomposition to CO_x-free hydrogen [J]. *J Phys Chem A*, 2009, **114**(11): 3818–3823.
- [28] Yong Li, Baocai Zhang, Xiaowei Xie, *et al.* Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers [J]. *J Catal*, 2006, **238**(2): 412–424.
- [29] Saraswat S K, Pant K K. Ni-Cu-Zn/MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, **36**(21): 13352–13360.
- [30] Hornés A, Bera P, Fernández-García M, *et al.* Catalytic and redox properties of bimetallic Cu-Ni systems combined with CeO₂ or Gd-doped CeO₂ for methane oxidation and decomposition [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **111/112**: 96–105.
- [31] Lua A C, Wang H Y. Decomposition of methane over unsupported porous nickel and alloy catalyst [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **132/133**: 469–478.
- [32] Shah N, Panjala D, Huffman G P. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane [J]. *Energy Fuels*, 2001, **15**(6): 1528–1534.
- [33] Suelves I, Lázaro M J, Moliner R, *et al.* Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane [J]. *Catal Today*, 2006, **116**(3): 271–280.
- [34] Chambers A, Nemes T, Rodriguez N M, *et al.* Catalytic behavior of graphite nanofiber supported nickel particles. 1. Comparison with other support media [J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(12): 2251–2258.
- [35] Li Y, Li D, Wang G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nanocarbon material on group 8-10 base metal catalysts: a review [J]. *Catal Today*, 2011, **162**(1): 1–48.
- [36] Shen Y, Lua A C. Sol-gel synthesis of titanium oxide supported nickel catalysts for hydrogen and carbon production by methane decomposition [J]. *J Pow Sour*, 2015, **280**: 467–475.
- [37] Takenaka S, Ogihara H, Yamanaka I, *et al.* Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime [J]. *Appl Catal A- Gen*, 2001, **217**(1/2): 101–110.
- [38] Pudukudy M, Yaakob Z, Akmal Z S. Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **330**: 418–430.
- [39] Ishihara T, Miyashita Y, Iseda H, *et al.* Decomposition of methane over Ni/SiO₂ catalysts with membrane reactor for the production of hydrogen [J]. *Chem Lett*, 1995, **1995**: 93–94.
- [40] Otsuka K, Kobayashi S, Takenaka S. Decomposition and regeneration of methane in the absence and the presence of a hydrogen-absorbing alloy CaNi₅ [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, **190**(1/2): 261–268.
- [41] Pudukudy M, Yaakob Z. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes [J]. *Chem Eng J*, 2015, **262**: 1009–1021.
- [42] Takenaka S, Shigeta Y, Tanabe E, *et al.* Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts [J]. *J Catal*, 2003, **220**(2): 468–477.
- [43] Bayat N, Rezaei M, Meshkani F. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/Al₂O₃ catalyst [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2016, **41**(12): 5494–5503.
- [44] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, *et al.* Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane

- to hydrogen[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2008, **33**(1): 264-272.
- [45] Lua A C, Wang H Y. Decomposition of methane over unsupported porous nickel and alloy catalyst[J]. *Appl Catal B; Environ*, 2013, **132/133**: 469-478.
- [46] Bayat N, Rezaei M, Meshkani F, et al. Methane decomposition over Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts for production of CO₂-free hydrogen and carbon nanofiber [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, **41**(3): 1574-1584.
- [47] Ibrahim A A, Fakeeha A H, Al-Fatesh A S, et al. Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2015, **40**(24): 7593-7600.
- [48] Anjaneyulu C, Naresh G, Kumar V V, et al. Influence of rare earth (La, Pr, Nd, Gd, and Sm) Metals on the methane decomposition activity of Ni-Al catalysts [J]. *ACS Sust Chem Eng*, 2015, **3**(7): 1298-1305.
- [49] Zhang W, Ge Q, Xu H, Influences of reaction conditions on methane decomposition over non-supported Ni catalyst [J]. *J Nat Gas Chem*, 2011, **20**(4): 339-344.
- [50] Zhang W, Ge Q, Xu H. Influences of reaction conditions on methane decomposition over non-supported Ni catalyst [J]. *J Phys Chem A*, 2009, **114**(4): 3818-3823.
- [51] Konieczny A, Mondal K, Wiltowski T, et al. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2008, **33**(1): 264-272.
- [52] Cunha A F, Órfão J J M, Figueiredo J L. Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type catalysts[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2009, **34**(11): 4763-4772.
- [53] Cunha A F, Órfão J J M, Figueiredo J L. Methane decomposition on Fe-Cu Raney-type catalysts[J]. *Fuel Pro Technol*, 2009, **90**(10): 1234-1240.
- [54] Guevara J C, Wang J A, Chen L F, et al. Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, **35**(8): 3509-3521.
- [55] Wang W, Wang H, Yang Y, et al. Ni-SiO₂ and Ni-Fe-SiO₂ catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, **37**(11): 9058-9066.
- [56] Lázaro M J, Echegoyen Y, Alegre C, et al. TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2008, **33**(13): 3320-3329.
- [57] Pinilla J L, Utrilla R, Lázaro M J, et al. Ni and Fe based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor [J]. *Fuel Pro Technol*, 2011, **92**(8): 1480-1488.
- [58] Figueiredo J L, Órfão J J M, Cunha A F. Hydrogen production via methane decomposition on Raney-type catalysts[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, **35**(18): 9795-9800.
- [59] Torres D, de Llobet S, Pinilla J L, et al. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor[J]. *J Nat Gas Chem*, 2012, **21**(4): 367-373.
- [60] Pinilla J L, Utrilla R, Karn R K, et al. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, **36**(13): 7832-7843.
- [61] Pinilla J L, Suelves I, Lázaro M J, et al. Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed reactor [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, **35**(18): 9801-9809.
- [62] Zapata B, Valenzuela M A, Palacios J, et al. Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO₂ catalysts for the methane decomposition reaction[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, **35**(21): 12091-12097.
- [63] Hyun-Seog R, Ki-Won J, Wen-Sheng D, et al. Highly active and stable Ni/Ce-ZrO₂ catalyst for H₂ production from methane[J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2002, **181**(1/2): 137-142.
- [64] Saraswat S K, Pant K K. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO₂ catalyst by thermocatalytic decomposition of methane[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2013, **13**: 52-59.
- [65] Nuernberg G D B, Foletto E L, Campos C E M, et al. Direct decomposition of methane over Ni catalyst supported in magnesium aluminate [J]. *J Pow Sour*, 2012, **208**: 409-414.
- [66] Tapia-Parada K, Valverde-Aguilar G, Mantilla A. Synthesis and characterization of Ni/Ce-SiO₂ and Co/Ce-TiO₂ catalysts for methane decomposition [J]. *Fuel*, 2013, **110**: 70-75.
- [67] Italiano G, Delia A, Espro C, et al. Methane decomposition over Co thin layer supported catalysts to produce hydrogen for fuel cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, **35**(20): 11568-11575.
- [68] Lee K-Y, Yeoh W-M, Chai S-P, et al. Catalytic decomposition of methane to carbon nanotubes and hydrogen: the effect of metal loading on the activity of CoO-MoO/Al₂O₃ catalyst [J]. *Full Nanotub Carbon Nanostruct*,

- 2012, **21**(2): 158–170.
- [69] Nuernberg G D B, Fajardo H V, Foletto E L, *et al.* Methane conversion to hydrogen and nanotubes on Pt/Ni catalysts supported over spinel MgAl_2O_4 [J]. *Catal Today*, 2011, **176**(1): 465–469.
- [70] Hussain T, Iqbal M, Anal J. Pyrolysis of methane by catalytic properties exhibited by ceramics [J]. *Appl Pyrolysis*, 2011, **90**(2): 106–111.
- [71] Gallego G S, Barrault J, Batiot-Dupeyrat C, *et al.* Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalysts originated from LaNiO_3 perovskite [J]. *Catal Today*, 2010, **149**(3/4): 365–371.
- [72] Maneerung T, Hidajat K, Kawi S. LaNiO_3 perovskite catalyst precursor for rapid decomposition of methane; influence of temperature and presence of H_2 in feed stream [J]. *Catal Today*, 2011, **171**(1): 24–35.
- [73] Pudukudy M, Yaakob Z, Akmal Z S. Direct decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **353**: 127–136.
- [74] Al-Fatesh A S, Amin A, Ibrahim A A, *et al.* Effect of Ce and Co addition to $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ for catalytic methane decomposition [J]. *Catal*, 2016, **6**(3): 40–55.
- [75] Suelves I, Pinilla J L, Lázaro M J, *et al.* Effects of reaction conditions on hydrogen production and carbon nanofiber properties generated by methane decomposition in a fixed bed reactor using a NiCuAl catalyst [J]. *J Pow Sour*, 2009, **192**(1): 35–42.
- [76] Muradov N, Smith F, T-Raissi A. Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction [J]. *Catal Today*, 2005, **102/103**: 225–233.
- [77] Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon [J]. *Catal Commun*, 2001, **2**(3/4): 89–94.
- [78] Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuel [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2001, **26**(11): 1165–1175.
- [79] Muradov N, Smith F, T-Raissi A. Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction [J]. *Catal Today*, 2005, **102/103**: 225–233.
- [80] Lee E K, Lee S Y, Han G Y, *et al.* Catalytic decomposition of methane over carbon blacks for CO_2 -free hydrogen production [J]. *Carbon*, 2004, **42**(12/13): 2641–2648.
- [81] Kim M H, Lee E K, Jun J H, *et al.* Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbon: kinetic study [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2004, **29**(2): 187–193.
- [82] Moliner R, Suelves I, Lazaro M J, *et al.* Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons; Influence of textural properties and surface chemistry [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2005, **30**(3): 293–300.
- [83] Ryu B H, Lee S Y, Lee D H, *et al.* Catalytic characteristics of various rubber-reinforcing carbon blacks in decomposition of methane for hydrogen production [J]. *Catal Today*, 2007, **123**(1/4): 303–309.
- [84] Besenbacher F, Chorkendorff I, Clausen B S, *et al.* Design of a surface alloy catalyst for steam reforming [R]. *Science*, 1998, **279**(5358): 1913–1915.
- [85] Liu H Y, Zhang R G, Yan R X, *et al.* CH_4 dissociation on NiCo (111) surface: A first-principles study [J], *Appl Surf Sci*, 2011, **257**(21): 8955–8964.
- [86] Liu H Y, Zhang R G, Yan R X, *et al.* Insight into CH_4 dissociation on NiCu catalyst: A first-principles study [J], *Appl Surf Sci*, 2012, **258**(20): 8177–8184.
- [87] Nikolla E, Schwank J, Linic S. Comparative study of the kinetics of methane steam reforming on supported Ni and Sn/Ni alloy catalysts; The impact of the formation of Ni alloy on chemistry [J]. *J Catal*, 2009, **263**(2): 220–227.
- [88] Kai Li, Zhongjun Zhou, Ying Wang, *et al.* A theoretical study of CH_4 dissociation on NiPd (111) surface [J]. *Surf Sci*, 2013, **612**: 63–68.
- [89] Sun Jin (孙进). Research of carbon hydrogen bond in methane activated by palladium atom with DFT methods (DFT 法研究钯原子催化活化甲烷碳氢键的反应机理) [J]. *Guangdong Chem Indus* (广东化工), 2014, **41**(12): 249–250.
- [90] Piao L Y, Chen J L, Li Y D, Carbon nanotubes via methane decomposition on an alumina supported cobalt aerogel catalyst [J]. *Chin Partic*, 2003, **1**(6): 266–270.
- [91] Pudukudy M, Yaakob Z, Shamsul Z, *et al.* Decomposition of methane over Pd promoted Ni/SBA-15 catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **353**: 127–136.
- [92] Rita A, Jeffrey F E, Hans-Conrad zur L, *et al.* Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: Catalyst deactivation and regeneration [J]. *Appl Catal A- Gen*, 2000, **192**(2): 227–234.
- [93] Xu Shao-jun (徐少军). Mater Degree Thesis of China University of Petroleum (中国石油大学硕士论文) [D]. 2014.

Research of Hydrogen Production by Thermocatalytic Decomposition of Methane on Carbonaceous and Metal Catalysts

LIU Pan, LU Ji-chang, CHEN Ding-kai, LIU Feng, LIU Jiang-ping, YU Jie,
CHEN Ke-zhen, LUO Yong-ming

(*Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China*)

Abstract: Thermocatalytic decomposition of methane is a promising method for hydrogen production due to the high yield towards hydrogen and no pollution produced. To date, the research and developments on thermocatalytic decomposition of methane mainly have been focusing on the preparation of the catalysts with high performance and stability. This article has covered the recent developments of the carbonaceous and metal catalysts for thermocatalytic decomposition of methane, and discussed the relationship among the catalyst activities and the supporters, active phase, promoters of catalyst. The review summarized the reaction mechanism and the regeneration method of used catalyst yet, and have a perspective about its development trend.

Key words: methane; catalysis; hydrogen production; carbonaceous catalysts; metal catalysts

