

# 负载型 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷与氘化氢之间的氢氘交换性能

韩 军, 古 梅, 胡 胜, 任兴碧, 熊亮萍

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 实验研究了以浸渍法制备的负载型 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂体系上甲烷与氘化氢之间的氢氘交换性能, 考察了各反应工艺条件包括反应温度、反应原料气流量、反应原料气中 HD/CH<sub>4</sub> 的比等因素对 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷与氘化氢之间的氢氘交换性能的影响, 采用程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 和 X 射线粉末衍射 (XRD) 手段对催化剂进行了检测。实验结果表明, Ru 和载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生了强相互作用; 在对甲烷与氘化氢间的氢氘交换反应中, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂显示出较好的催化活性和稳定性。

**关键词:** Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 甲烷; 氢氘交换

中图分类号: TL33 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0096-06

## Catalytic Exchange Performance of Hydrogen-Deuterium and Methane Over Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst

HAN Jun, GU Mei, HU Sheng, REN Xing-bi, XIONG Liang-ping

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

**Abstract:** The Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared via incipient impregnation method, and the catalytic properties in the hydrogen-deuterium exchange of methane have been examined over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ru catalyst. The effects of various parameters, such as the temperature of reaction, the flow of reactant, the ratio of HD/CH<sub>4</sub>, on structure and performance were investigated and catalysts were measured through the H<sub>2</sub>-TPR, XRD. The results indicate that the Ru atoms are in the support interior of the Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the stronger interaction between Ru and support on the Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst possesses higher catalytic activity and stability in the hydrogen-deuterium exchange of methane.

**Key words:** Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; methane; hydrogen-deuterium exchange

磁约束聚变反应装置内, 聚变反应过程中会产生各种杂质气体。氘氚等离子体在聚变反应堆或聚变-裂变混合堆等反应装置内经过一段时间反应后, 随氦灰, 和少量甲烷、水等杂质气体的增加, 需排出装置进行净化处理<sup>[1-4]</sup>。

由于氘总量较大, 基于环境保护及经济角度考虑, 除分离回收排灰气中未反应的 Q<sub>2</sub> (Q 表示氢同位素原子, 下同) 形式存在的氘氚燃料外, 还需回收各种化合物 (甲烷、水) 形式存在的氘氚<sup>[1-5]</sup>。聚变反应堆排灰气中氘氚主要以氢气、

碳氢化合物和水的形式存在。

针对等离子体排灰气净化方面，德国、加拿大、日本和美国等国家已有较多研究。各国均普遍采用 Pd/Ag 合金膜分离器预处理排灰气，实现杂质气体与氢气分离，回收大部分 DT 气体<sup>[6-8]</sup>，另外对排灰气中甲烷、水中氘气的回收，各国选择的技术路线各有差异，但都把具体的单元技术与 Pd/Ag 合金膜分离器结合，提高回收效率。而我国在排灰气氘循环方面，仅有少量 Pd 合金膜用于氢同位素分离方面的研究。

膜反应器一般在 400 °C 左右的高温运行，如果温度过高，会致使 Pd 基膜吸收氢气后，会发生晶格膨胀，最终导致 Pd 基合金管明显增长或变形，影响膜反应器的使用寿命，因此，选择合适的催化剂及制备工艺，使其在较长时间内保持高的活性尤其重要。从而研究在尽可能低的温度下实现等离子排灰气中以甲烷形式存在的氘气的去除，具有重要的科学意义和实用性。

据文献报道，镍基和贵金属基（如 Rh、Ru、Pt、Ir、Pd 等）催化剂对甲烷的氢氘交换反应具有较好的催化活性，并且关于甲烷的氢氘交换反应的研究，国外早在 50 年代就已有报道，但基本上都偏重于机理研究，而对交换反应工艺条件的研究很少<sup>[7-14]</sup>。而国内关于甲烷的氢氘交换反应的研究尚未见文献报道。

本工作拟采用 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对甲烷的氢氘交换反应进行催化性能研究，从而为等离子排灰气中以甲烷形式存在的氘气的去除研究提供一定的依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂、原料气及仪器

三氯化钌（RuCl<sub>3</sub>·*n*H<sub>2</sub>O），国药集团化学试剂有限公司生产；载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，姜堰市奥特催化剂载体研究所提供。

CH<sub>4</sub>（四川天科股份有限公司泸州分公司，纯度为 99.99%），HD（成都金克星气体有限公司，氘含量为 0.305%），N<sub>2</sub>（成都金克星气体有限公司，纯度为 99.99%），H<sub>2</sub>（成都金克星气体有限公司，纯度为 99.99 9%）。

TP-5000-II 化学吸附仪，D/max-RB 型 X

射线衍射仪，微型固定床反应器，Agilent6890N 型气相色谱仪。

### 1.2 催化剂的制备及预处理

催化剂用浸渍法制备，称取一定量的商品氧化铝，经粉碎制成 60~80 目的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体，取上述载体在 573 K 下焙烧（预处理）3 h。取适量一定浓度的溶液与适量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体，在超声波的作用下震荡 1 h 后，静置 24 h，然后烘干备用，即得具有一定负载量的 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（*w*（Ru）≥1.2%）催化剂。

催化剂用量约为 300 mg，反应前催化剂经 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 混合气在 773 K 还原 3 h，为确定最佳还原条件和还原彻底，在反应器中升温到 800 K（实验最高温度），并在相同实验条件下观测该反应，发现这两种还原条件情况下的甲烷转化率是一致的。

催化剂用 2 倍相同粒度的石英砂稀释，以控制单位床层容积的热效应，基本可以消除反应器的轴向和径向温度梯度，满足等温反应的要求。在装填的过程中，将其装在反应器的恒温区内，两端再用石英棉，目的是为了预热原料和均匀流体流速、稳定操作条件和避免催化剂流失。

### 1.3 催化剂的物化性能表征

程序升温还原（TPR）测试在天津先权仪器有限公司生产的 TP-5000-II 化学吸附仪上进行。样品先用 Ar 气进行预处理，升温范围 40~300 °C，升温速率为 10 °C/min，然后冷却到室温，再以 10%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体做为还原气，进行样品的氧化还原性能分析，温度范围是 40~800 °C，气体流速为 20 mL/min，升温速率为 10 °C/min。检测器为 TCD。在 D/max-RB 型 X 射线衍射仪上测定催化剂 XRD 谱图，采用 Cu K<sub>α</sub> 射线（0.154 18 nm），管压为 50 kV，电流为 60 mA，2 $\theta$  为 10°~90°。

### 1.4 催化剂活性表征

本实验采用固定床微型反应器来考察催化剂对甲烷与氘化氢间的氢氘交换性能，其流程如图 1 所示。

CH<sub>4</sub> 和 HD 两股进料，分别由质量流量控制器来测量和控制进料量。混合气体经由预热装置的管路进入固定床反应器（内径  $\phi$ 8 mm）。本实验在 200 kPa 压力下操作，反应产物直接

进入 Agilent6890N 型气相色谱仪（热导池检测器，“601”填充柱，定量方法为外标法）进行在线分析。甲烷的转化率根据尾气中氘化氢的百分含量进行计算，即：

$$\eta_{\text{CH}_4} = (1 - C/C_0) \times 100\%$$

其中： $\eta_{\text{CH}_4}$  为甲烷的转化率； $C_0$  为初始时氘化氢的百分含量； $C$  为尾气中的氘化氢的百分含量。

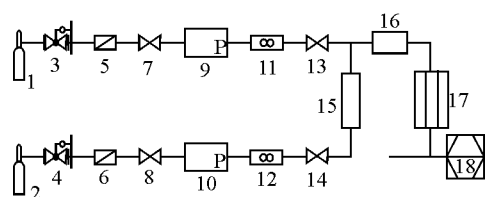


图1 PRHRS 简图

Fig. 1 Simplified figure of PRHRS

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的物化性能表征

#### 1) 程序升温还原 (TPR)

图2为样品的程序升温还原图。

由图2可看出，Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上出现两个还原峰，分别归属为表面 RuO<sub>x</sub> 微晶以及分散态 RuO<sub>x</sub> 的还原，后者呈现出1个较大的耗氢峰，这说明 Ru 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生了强相互作用，还原峰温较高，使得催化剂难以还原。

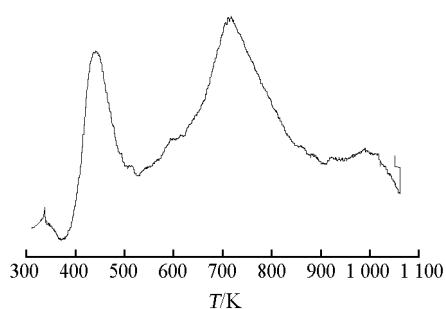


图2 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TPR 图

Fig. 2 TPR profile of Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

#### 2) X 射线粉末衍射分析 (XRD)

XRD 衍射峰的强弱取决于研究对象的晶粒大小，晶粒越大，衍射峰越强，晶粒变小，衍射峰也逐渐变弱，当晶粒足够小或成为无定形时，衍射峰消失。载体和催化剂的 XRD 谱

图示于图3。

由图3可见，Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品的 XRD 谱图中只出现了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的衍射峰，并没有出现明显的 RuO<sub>x</sub> 的特征衍射峰，这是由于 Ru 的负载量较小，不易形成大尺寸的金属颗粒，Ru 在载体表面高度分散。另外，Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性与 Ru 颗粒大小及分散度有密切关系，颗粒越小，分散越均匀，催化剂的活性就越高。

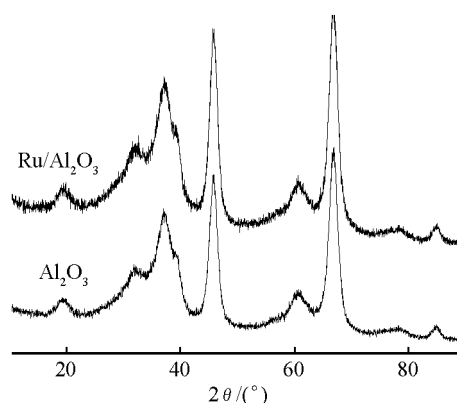


图3  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD profiles for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 2.2 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性评价

#### 1) 空白实验

由于甲烷和氘化氢是在较高温度下进行同位素交换的，因此有必要考察在反应条件下，固定床微型反应器是否对该反应有影响，所以本实验在固定床微型反应器内装石英砂作为惰性填料，在 800 K（实验最高温度）下进行空白试验，未检测到甲烷转化，表明石英和不锈钢材料均对本反应体系没有影响。

#### 2) 温度对甲烷转化率的影响

进料组成不变（HD : CH<sub>4</sub> = 66 mL/min : 60 mL/min）的条件下，考察了 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上温度对甲烷转化率的影响（图4）。

由图4可看出，Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷的氢氧交换对温度十分敏感，当温度小于 692 K 时，甲烷的转化率随温度的增加而快速升高；当温度大于 692 K 时，甲烷的转化率几乎不随温度的增加而变化，这可能是当温度高于 692 K 时，Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷的氢同位素交换反应接近热力学平衡。当无催化剂时，虽然甲

烷的转化率随温度的增加而升高,但是反应的转化率要比催化剂存在时低的多,并且需要很高的温度才能达到热力学平衡。

由图 4 也可看出,在无催化剂的情况下,甲烷的氢同位素交换反应约发生在 653 K;而对于 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,当温度低于 494 K 前,甲烷的氢同位素交换反应就已经发生。另外,半经验理论化学<sup>[15]</sup>计算表明,由于 CH<sub>3</sub> 物种中金属与吸附质之间相互作用力较弱,高氢量的 CH<sub>x</sub> 例如 CH<sub>3</sub> 比 CH<sub>2</sub>、CH 更为活跃,因此在金属活性位与载体之间迁移的物种主要为 CH<sub>3</sub>。H. Miura 等<sup>[16-18]</sup>在 Pt-Ru/SiO<sub>2</sub> 催化剂上对甲烷的氘代反应进行了较为详细地研究,发现在单个 Pt 原子上进行的是逐步取代反应,CH<sub>3</sub>D 是反应的主要产物;在由几个 Ru 原子组成的系综上进行的是多重取代反应,并且直接生成 CD<sub>4</sub>。

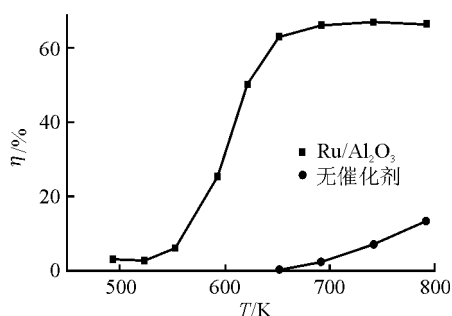


图 4 温度对甲烷转化率的影响

Fig. 4 Effect of temperature to CH<sub>4</sub> conversion

在 524~653 K 范围内,研究了反应温度对 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的甲烷化活性的影响,结果表明,在该范围内,甲烷的转化率随温度的上升而提高,根据催化剂活性与温度的关系,获得了 Arrhenius 图 (图 5),测得了直线的斜率分别为 -8.96,线性系数在 0.99 以上,由阿仑尼乌斯公式求得的 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂作用下,HD 和 CH<sub>4</sub> 甲烷化反应的表观活化能分别为 74.5 kJ/mol,这和文献[12]报道的是一致的。

### 3) 流量对甲烷转化率的影响

反应物流量是制约催化剂性能的重要指标,流量增大,单位时间内反应物料的处理能

力增加,但过高的流量会导致反应物转化率下降,因此,选择合适的流量是极其重要的。在进料组成不变 (HD : CH<sub>4</sub> = 1.1 : 1),反应温度 494~792 K,操作压力 200 kPa 条件下,考察了 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷流量变化的对甲烷转化率的影响 (图 6)。

从图 6 可看出,当进料组成不变时,随着甲烷流量的增加,甲烷转化率明显下降。其原因主要是 CH<sub>4</sub> 在催化剂表面的离解产生吸附态的 H,而 H 物种在催化剂表面是弱的化学吸附物种,H 在催化剂表面停留时间短,催化剂表面吸附的 CH<sub>x</sub> 和 D 会很快地结合生成 CH<sub>x</sub>D<sub>x</sub>,另外,表面吸附的解离 H 也会二聚作用生成 H<sub>2</sub>。流量主要影响表面吸附物种的浓度和停留时间,在低流量下,表面吸附物种的停留时间长,使反应物种得到充分的交换,甲烷的转化率高,而在高流量下,表面吸附物种停留时间短,使反应物分子未来得及反应就离开催化剂床层,导致甲烷的转化率降低。

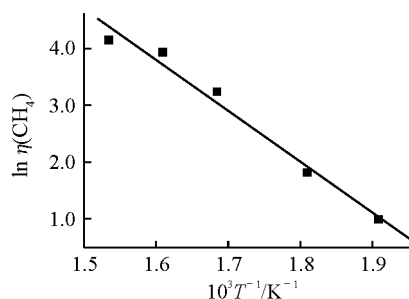


图 5 甲烷与氘化氢交换反应的 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius plots for catalytic exchange performance of hydrogen-deuterium and methane

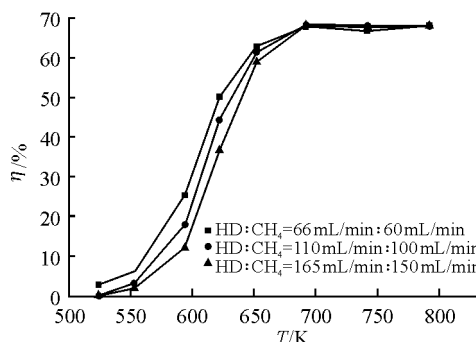


图 6 反应物流量对甲烷转化率的影响 (594 K)

Fig. 6 Effect of flow to CH<sub>4</sub> conversion (594 K)

#### 4) HD/CH<sub>4</sub> 比对甲烷转化率的影响

在反应温度 49~792 K, 反应物总流量 (210 mL/min) 不变的条件下, 考察了 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 HD/CH<sub>4</sub> 比对甲烷转化率的影响 (图 7)。

由图 7 可看出, 当 HD/CH<sub>4</sub>=1.1~2.5 变化时, 甲烷的转化率随着 HD/CH<sub>4</sub> 增加而减小。

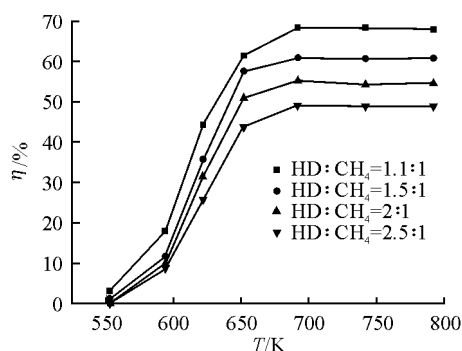


图 7 HD/CH<sub>4</sub> 比对甲烷转化率的影响

Fig. 7 Effect of HD/CH<sub>4</sub> to CH<sub>4</sub> conversion

#### 5) 催化剂稳定性实验

图 8 所示为 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 692 K 和 HD:CH<sub>4</sub>=110 mL/min:100 mL/min 条件下对甲烷氢氘交换反应的稳定性测试结果。

由图 8 可以看出, 在本实验中, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有较好的稳定性, 可在 692 K 下稳定反应 120 h 而无变化。

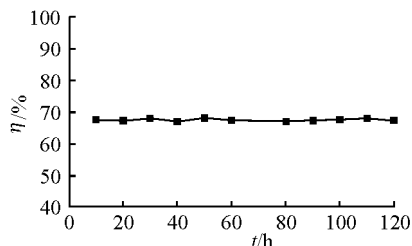


图 8 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对甲烷的氢氘交换反应的稳定性

Fig. 8 Stability of Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for hydrogen-deuterium exchange of methane

### 3 结论

Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TPR、XRD 研究结果表明, 活性金属 Ru 与载体之间存在较强的相

互作用, Ru 在载体表面高度分散。各种反应工艺条件对甲烷与氘化氢间的氢氘交换反应性能有明显的影 响, 同时 Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂显示出较好的催化活性。在实验温度范围内, Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有良好的催化稳定性。

#### 参考文献:

- [1] BIRDSELL S A, WILLMS R S. Design of an impurities detritiation system for ITER using a palladium membrane reactor[C]//Symposium on Fusion Technology. Marseille, France: [s. n.], 1998: 953-956.
- [2] WILLMS R S, BIRDSELL S A. Palladium membrane reactor development at the tritium systems test assembly[J]. Fusion Technol, 1995, 28(3): 772-777.
- [3] GLUGLA M, LASSER R, DORR L. The inner deuterium/tritium fuel cycle of ITER[J]. Fusion Engineering and Design, 2003, 69: 39-43.
- [4] PARR R G, YANG W. Density-functional theory of atoms and molecules[M]. Oxford, UK: Oxford University Press, 1989.
- [5] BECKE A D. Density-functional thermochemistry: The role of exact exchange[J]. J Chem Phys, 1993, 98: 5 648-5 653.
- [6] BORNSCHEIN B, GLUGLA M, GUNTHER K. Tritium tests with a technical PERMCAT for final clean-up of ITER exhaust gases[J]. Fusion Engineering and Design, 2003, 69: 51-56.
- [7] GLUGLA M, GROSS S, LASSER R T. Development of specific catalysts for detritiation of gases by counter current isotopic swamping[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 969.
- [8] KHODAKOV A, BARBOUTH N, BERTHIER Y, et al. Effect of Pt particle size on H/D exchange of methane over alumina- and zeolite-supported catalysts[J]. J Chem Soc, 1995, 91: 569-573.
- [9] KEMBALL C C. The structure and stability of hydrocarbon intermediates on the surface of catalysts[J]. Rev, 1971, 5(1): 33-54.

- [10] WONG T C, BROWN L F, HALLER G L, et al. Hydrogenolysis and hydrogenation of hydrocarbons on supported Rh-Ir bimetallic catalysts[J]. *J Chem Soc*, 1981, 77: 519-533.
- [11] FARO A C, KEMBALL J C. Influence of strong metal-support interaction on exchange with deuterium and other reactions of hydrocarbons: Part 1. Studies with Rh/TiO<sub>2</sub> and Rh/SiO<sub>2</sub>[J]. *J Chem Soc*, 1995, 91: 741-748.
- [12] SAGERT N H, POUTEAU R M L. The specific activity of silica supported platinum for the catalysis of hydrogen-methane deuterium exchange [J]. *Can J Chem*, 1973, 51: 3 588-3 595.
- [13] CECE J M, GONZALEZ R D. Studies of supported metal catalysts: II. The effect of dispersion on methane-deuterium exchange over supported nickel[J]. *J Catal*, 1973, 28: 260-264.
- [14] KHODAKOV A, BERTHIER Y, OUDAR J, et al. Deuteration of methane as a test reaction on Pt dispersion in mazzite zeolites and alumina based isomerization catalysts: Studies in surface science and catalysis[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84: 781-788.
- [15] ZADEH S M, SMITH K J. Kinetics of CH<sub>4</sub> decomposition on supported cobalt catalysts[J]. *J Catal*, 1998, 176(1): 115-124.
- [16] MIURA H, USHIKUBO Y, SUQIYAMA K. Effect of the surface composition of silica supported Pt-Ru bimetallic catalysts on methane-deuterium exchange reaction[J]. *React Kinet Catal Lett*, 1986, 32(2): 487-492.