

Ni/Al₂O₃ 和 Fe/Al₂O₃ 催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢的对比研究

毛丽萍^{1,2}, 吕功煊^{1*}

(1. 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;

2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

关键词: Ni-Fe; 双金属催化剂; 乙醇水蒸气重整; 制氢**中图分类号:** O643.32**文献表示码:** A

甲醇、乙醇等低碳醇催化重整制氢是燃料电池氢源的重要技术之一。乙醇和甲醇相比, 更容易存储, 低毒且可以从生物质经发酵获得^[1, 2]。乙醇可以通过裂解、部分氧化、水蒸气重整和氧化重整等途径制氢^[3~6]。已有的文献表明, Pt、Ru、Rh、Pd等贵金属可有效地催化乙醇重整反应, 载体多选用La₂O₃、CeO₂、Y₂O₃和ZrO₂等金属氧化物^[2, 8~14], 而非贵金属催化剂的报道尚不多见。

我们以Ni和Fe为活性组分, 利用浸渍法分别担载于Al₂O₃上制备了不同组成的催化剂, 用于乙醇重整制氢。结果表明担载Ni催化剂具有较高的乙醇转化率和氢气收率, 但对甲烷的选择性较高而对CO₂的选择性较低; 担载Fe的催化剂虽然表现出较低的乙醇转化率, 但是具有较高的氢气选择性和较低的甲烷选择性。根据这些结果, 本文制备了NiFe双金属催化剂, 该催化剂表现出了较高的乙醇转化率, 同时具有较低的甲烷选择性和较高的氢收率。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂用常规浸渍法制备。经过预处理的 γ -Al₂O₃用一定浓度的Ni(NO₃)₂和Fe(NO₃)₃混合溶液浸渍, 经红外灯烘干、383 K干燥12 h, 于773 K空气中焙烧3 h, 得到Ni、Fe担载的负载型催化剂。

1.2 催化剂表征

催化剂的XRD谱图在D/max-RB型X射线衍

射仪上测定, 采用Cu K α 射线(0.15418 nm), 管压为50 kV, 电流为60 mA, 扫描角度 2θ 为10°~90°。

1.3 催化剂评价

催化剂活性评价在常压连续流动固定床反应器中进行, 反应管为内径10 mm的不锈钢管, 催化剂用量为1克, 粒径1.5~3.0 mm。反应前先用H₂(30 mL/min)和N₂(30 mL/min)的混合气体在400 °C下还原2 h, 然后在还原气氛中降温至反应温度, 通入C₂H₅OH和H₂O的混合液进行活性评价, 混合液的水醇摩尔比为13: 1, 反应温度范围为250 °C~600 °C。利用气相色谱仪分析产物: 13X分子筛填充柱分析H₂、N₂、O₂、CO(热导检测); Porapak Q填充柱分析N₂、CH₄、CO₂(热导检测); Porapak T毛细管柱分析CH₄、C₂H₅OH、CH₃CHO、CH₃COOH等, 以N₂为内标物标定反应生成的H₂、N₂、CO和CO₂等物质。

2 结果与讨论

乙醇转化率 x 定义为单位时间内反应的乙醇摩尔数与单位时间内输入的乙醇摩尔数之比; 氢气选择性 S_{H_2} 定义为单位时间内重整反应生成的氢气摩尔数与单位时间内反应乙醇的理论产氢摩尔数之比; 副产物CO、CO₂、CH₄的选择性 S_{CO} 、 S_{CO_2} 、 S_{CH_4} 的定义与氢气选择性类似。

表1-2中给出了不同催化剂对乙醇重整的性能。M/Al₂O₃催化剂上各金属的担载量均相同, 为

收稿日期: 2007-05-28; 修回日期: 2007-06-08.

作者简介: 毛丽萍, 硕士生, 讲师.

* 通讯联系人, Tel: (0931)4968178; e-mail: gxlu@lzb.ac.cn.

表 1 不同催化剂对 C₂H₅OH 重整性能

Table 1 The performance of different catalysts for C₂H₅OH reforming

Temperature (℃)	C ₂ H ₅ OH conversion (%)		H ₂ selectivities (%)	
	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Fe/ γ -Al ₂ O ₃	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Fe/ γ -Al ₂ O ₃
250	58.3	2.2	23.6	38.0
300	89.1	2.4	25.2	54.5
350	85.3	3.0	31.4	54.0
400	100	5.6	49.3	91.9
450	100	8.6	66.5	62.2
500	100	11.7	61.1	58.5
550	100	16.5	63.3	54.6
600	100	23.8	69.8	52.7

表 2 不同催化剂对 CO₂选择性和收率

Table 2 Effects of catalysts composition on CO₂ selectivities and yields

Temperature (℃)	CO ₂ selectivities (%)		CH ₄ Selectivities (%)	
	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Fe/ γ -Al ₂ O ₃	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Fe/ γ -Al ₂ O ₃
250	5.6	100	35.4	0
300	13.5	98.9	35.5	1.1
350	16.1	100	31.3	0
400	72.1	98.1	26.1	2.0
450	84.3	96.5	13.6	3.6
500	85.3	93.5	8.7	6.5
550	85.3	90.0	4.3	10.0
600	85.7	86.3	0.8	13.8

15%。可以看出,随着反应温度增加,Ni/ γ -Al₂O₃催化剂对乙醇重整的转化率显著增加,在300℃时已经接近90%;当反应温度高于400℃,可实现乙醇的完全转化。与此相比,Fe/ γ -Al₂O₃则表现出明显差异,在250~600℃的区间内,乙醇的转化率都较低,当反应温度为600℃时,乙醇的转化仅为24%左右。这说明对于乙醇重整反应而言,Ni是主要的活性组分,而Fe的活性则比较低。而且从两个催化剂的对氢的选择性也可以看出,尽管Fe/ γ -Al₂O₃催化剂在各温度条件下对乙醇的转化率较低,但对氢的选择性还比较高。表中还给出了不同催化剂上CO₂的选择性和收率结果,可以看出在所研究的反应温度范围内,Fe/ γ -Al₂O₃表现出较高的CO₂选择性。另外在反应过程中,还检测到甲烷的生成。表中的结果表明,Fe/ γ -Al₂O₃催化剂上甲烷的选择性和收率都较低,特别在250~500℃的范围内。以上结果表明,Ni虽然对乙醇的重整反应具有较高的活性和对氢的选择性,但Fe催化剂则表现出很高的对CO₂的选择性和较低的对甲烷的选择性。这表明Ni-Fe双金属催化剂有可能同时具有高的乙醇转化率和较低的甲烷选择性,得到较高氢的收率。

为此我们制备了Ni、Fe担载量分别为10%和5%的催化剂,考察了催化剂对乙醇重整反应的性能,

结果如图1所示。可以看出,双金属催化剂表

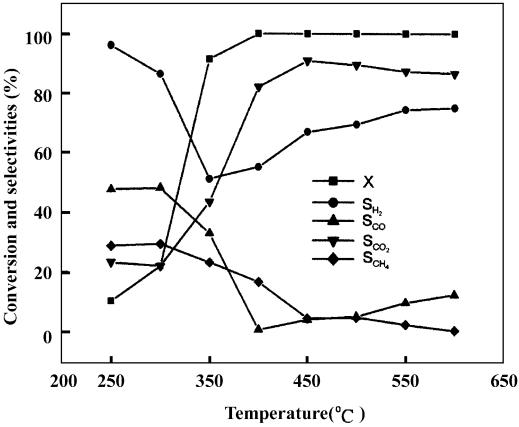


图 1 NiFe 双金属催化剂对乙醇重整反应的性能
Fig.1 Steaming reforming of ethanol over NiFe/Al₂O₃ catalyst
(nH₂O/nC₂H₅OH = 13)

现出与Ni单独担载催化剂相似的乙醇转化率,在温度为400℃时已经接近100%,但是同时表现出较高的CO₂选择性和较低的甲烷选择性和相对较低的CO选择性。氢气的收率在500℃时即接近70%。表明双金属催化剂具有比Ni、Fe单独担载高的多的反应性能。

2图给出了制备的双金属催化剂的XRD表征结果,从图中可以看出,反应前的双金属催化剂中NiFe主要以NiO, NiFe₂O₄形式存在,同时存在少量

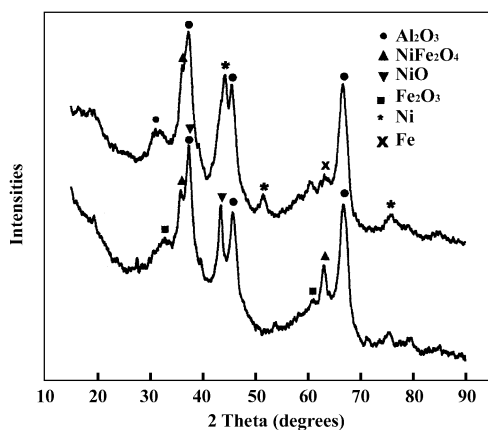


图2 双金属催化剂的 XRD 表征结果

Fig. 2 XRD patterns of NiFe/Al₂O₃ catalysts

a. fresh; b. used

Fe₂O₃. 反应后的催化剂发生了明显的重构, NiFe 主要以金属 Ni, 少量的 NiFe₂O₄ 和少量的 Fe 形式存在, 反映 NiFe 在反应过程中发生了比较明显的相互作用, 这种互补的作用有利于催化剂表现出优良的性能.

结果表明 Ni-Fe/Al₂O₃ 双金属催化剂对乙醇水蒸气重整反应具有较好的中低温活性和氢气选择性, 鉴于催化剂中 Ni、Fe 的相互作用机制比较复杂, 我们将另文探讨.

参考文献:

- [1] Fatsikoatas A N, Kondarides D I, Verykios X E. *Chem. Commun*[J], 2001, 851 ~ 852
- [2] Freni S. *J. Power Sources*[J], 2001, **94**: 14 ~ 19
- [3] Wang Wei-ping(王卫平), Lü Gong-xuan(吕功煊). *J.*

Mol. Catal. (China) (分子催化)[J], 2002, **16**(6): 433 ~ 437

- [4] Xi Jing-yu(席靖宇), Wang Zhi-fei(王志飞), Wang Wei-ping(王卫平), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化)[J], 2001, **15**(4): 254 ~ 258
- [5] Freni S, Maggio G, Cavallaro S. *J. Power Sources*[J], 1996, **62**: 67 ~ 73
- [6] Vasudeva K, Mitra N, Umasankar P, *et al. Int. J. Hydrogen Energy*[J], 1996, **21**: 13 ~ 18
- [7] Fishtik I, Alexander A, Datta R, *et al. Int. J. Hydrogen Energy*[J], 2000, **25**: 31 ~ 45
- [8] Aupretre F, Descorme C, Duprez D, *et al. J. Catal.* [J], 2005, **233**(2): 464
- [9] Wang Jian-kang(王健康), Liu Shu-fa(刘树法), Chen Fang(陈方), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化)[J], 2005, **19**(6): 511 ~ 516
- [10] Yang Yu-xia(杨玉霞), Xu Xian-lun(徐贤伦), Sun Kun-peng(孙鲲鹏), *et al. J. Mol. Catal.* (China) (分子催化)[J], 2006, **20**(2): 182 ~ 186
- [11] Sun Jie(孙杰), Qiu Xin-ping(邱新平), Wu Feng(吴峰), *et al. J. Fuel Chem. Technol.* (China) (燃料化学学报)[J], 2004, **232**(5): 590 ~ 595
- [12] Wang Hong(王红), Liu Peng-xiang(刘鹏翔), Liu Yuan(刘源), *et al. Chin. J. Catal.* (China) (催化学报)[J], 2006, **27**(11): 976 ~ 981
- [13] Zhang Bao-cai(张保才), Xu Bin(许斌), Li Yong(李勇), *et al. J. Fuel Chem. Technol.* (China) (燃料化学学报)[J], 2006, **34**(4): 456 ~ 460
- [14] Sun Jie(孙杰), Wu Feng(吴峰), Qiu Xin-ping(邱新平), *et al. Chin. J. Catal.* (China) (催化学报)[J], 2004, **25**(7): 551 ~ 555

Comparative Study of Ni/Al₂O₃ and Fe/Al₂O₃ Catalysts for Ethanol Steam Reforming

MAO Li-ping^{1,2}, LU Gong-xuan¹

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

2. Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou, 730050, China)

Abstract: The comparative investigation of Ni/Al₂O₃ and Fe/Al₂O₃ catalysts for steaming reforming of ethanol was reported. The results indicated that Ni/Al₂O₃ catalyst exhibited high activity for ethanol conversion, lower selectivity for CO₂ and pretty high selectivity for methane. However, Fe/Al₂O₃ catalyst exhibited lower selectivity for methane and high selectivity for CO₂, while maintained low conversion for ethanol. Based on these results, we developed a Ni-Fe/Al₂O₃ for ethanol reforming. The catalyst showed high conversion of ethanol and high selectivity for CO₂ and lower methane selectivity.

Key words: Ni-Fe; /Al₂O₃, Ethanol Steam reforming; Hydrogen production