文章编号:1001-3555(2008)05-0385-07

# Ni-La 催化剂上乙醇水蒸气重整制氢

—燃料电池氢源技术

张利峰,王一平,黄群武<sup>1)</sup>(天津大学 化工学院,天津 300072)

**摘** 要:采用浸渍法制备出 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>负载的 Ni-La 催化剂,用 XRD、TPR、XPS、H<sub>2</sub>-TPD、 NH<sub>3</sub>-TPD 和 TG 等手段对催化剂进行了表征,结果表明:这 3 种负载型催化剂中的活性组分 Ni 的分散度较高, La<sup>3+</sup>氧化物高度分散于载体表面.在温度为 400 ℃、水醇比为 4.0 和液体空速为 8.0 mL h<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>的条件下,催化剂 进行稳定性测试,结果表明:γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>负载的 Ni-La 催化剂在整个 100 h 稳定性测试过程中,氢气的选择性 保持在 67.0% 左右,且稳定性良好.对经过稳定性测试后的 Ni-La 催化剂进行热重分析,发现 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>负载 的 Ni-La 催化剂具有较少的积碳量,仅仅是 0.86 g C・g<sup>-1</sup>,其中石墨碳占 42.81%.

**关 键 词**: Ni; La; γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>; 乙醇; 氢气 **中图分类号**: 0643.32 文献标识码: A

随着全球化石能源的日渐枯竭,环境保护要求 的日益迫切,作为可再生能源的氢能已经引起了人 们广泛的关注<sup>[1]</sup>.相对于其它氢源来说,乙醇具有 毒性小、容易储存、高能量密度以及来源于生物 质,因此乙醇是最有发展前途的燃料电池氢源<sup>[2,3]</sup>, 乙醇水蒸气重整制氢以下列方式进行:

 $CH_3CH_2OH + 3H_2O \rightarrow 6H_2 + 2CO_2$ 

 $\triangle H_{298}^0 = +347.4 \text{ kJ/mol}$ 

Ni 作为加氢和脱氢反应的候选催化剂具有高 活性且价格低廉. 但是由于 Ni 在高温下断裂 C-C 键的过程中,催化剂表面易积碳导致催化剂失 活<sup>[4]</sup>.

载体的性质强烈影响着 Ni 催化剂上乙醇水蒸 气重整反应的性能. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有稳定的物理和化 学特性和好的机械强度,适合用作水蒸气重整反应 的催化剂载体,然而 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是酸性的,能促进乙 醇脱水制乙烯反应的发生,生成的乙烯聚合在催化 剂表面形成积碳. 载体 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中添加 Si 可以增强 载体的水热稳定性,避免高温下被烧结, Si 稳定的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体负载 Pd 催化剂对甲烷的燃烧反应具有良 好的活性<sup>[5]</sup>.

稀土氧化物(诸如 La 和 Ce 氧化物)能够去除 金属表面积碳,稳定 Ni 基催化剂<sup>[6]</sup>. 基于以上原因,我们研究载体 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>对 Ni-La 系催化剂结构和性能的影响.采用 XRD、TPR、XPS、H<sub>2</sub>-TPD、NH<sub>3</sub>-TPD 和 TG 等表征手段对上述催化剂进行表征,以求查明 催化剂结构和性能之间内在的关系.

# 1 实验部分

#### 1.1 催化剂制备

 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>负载 30% Ni 和 5% La 的催化剂采用浸渍法制备.以制备 5 克催化 剂为例加以说明,将 0.78 克 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 与 7.5 克 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 溶于 250 mL 0.1 M 的尿素 溶液中,将 3.25 克  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>或  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub> (天津化工研究院,BET: 177 m<sup>2</sup>/g,Al: Si 摩尔比 2.5: 1)粉末分别加入到上述混合溶液中不停搅拌. 然后将混合溶液缓慢加热至 90 ℃直至水蒸干.固体 物 120 下干燥 12 h、650 ℃下焙烧 2 h 制得催化剂. 为了简化起见,催化剂以 xNiyLa/A、xNiyLa/S 和 xNiyLa/A-S 表示,例如: 30Ni5La/A-S 催化剂表示  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>载体负载 30% Ni 和 5% La.

#### 1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射(XRD)测试在荷兰 Philips 公司的 PANalytical X 射线衍射仪上进行,使用 CuKα

作者简介:张利峰(1971-),男,博士,电话:15822947536,电邮:zlf1971@eyou.com.

<sup>1)</sup> 通讯联系人, Tel: 022 - 27404771, E-mail: huangqw@tju.edu.cn

射线,工作电压40 kV,工作电流40 mA,扫描范围 2θ 为 10°~90°. 程序升温还原(TPR)实验在美国 Micromeritics 公司生产的 AutoChem 2910 型程序升 温仪上进行,从室温升至900℃,仪器在此过程中 根据系统软件自动记录氢气消耗的感应,并给出 TPR 谱图. H,程序升温脱附(H,-TPD)实验在美国 Micromeritics 公司生产的 AutoChem 2910 型程序升 温仪上进行. 催化剂在 H₂气氛下 650 ℃下还原1 h, 在 Ar 气氛下降至室温: 在室温下对催化剂进行 H, 吸附直至饱和,在Ar气氛下程序升温至650℃,通 过 TCD 检测器检测出口气中的氢气含量. NH<sub>3</sub>程序 升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)实验在美国 Micromeritics 公司 生产的 AutoChem 2910 型程序升温仪上进行. 催化 剂在120 ℃下吸附氨气1 h, 然后在 He 气流下进行 程序升温脱附氨气, 直至升温到 650 ℃, 通过 TCD 检测器检测出口气中的氨气含量.采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Pyris Diamond 型热重分析仪对催 化剂积碳量进行热分析. 以 10 ℃ · min<sup>-1</sup>的升温速 率从室温升温至1000℃.

## 1.3 催化剂性能评价

催化剂的性能评价在常压固定床反应器上进



行,催化剂装量 150mg (粒径 0.405 – 0.252 mm). 催化剂反应前用 H<sub>2</sub>在 650 ℃还原 2 h. 乙醇水溶液 用微量泵注入管路,流量为 1.2 mL /h, 150 ℃气化 并与 N<sub>2</sub>混合, N<sub>2</sub>流量为 80 mL/min. 用 SP3420 气 相色谱在线分析, PorapakQ 柱测定 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> OH、CH<sub>3</sub>CHO、H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>COOH 和 CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等 的百分含量,TDX-01 柱测定 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>等的百分含量,测定条件:柱温 80 ℃,汽化室 140 ℃,TCD 热导检测室 140 ℃;载气 He 气.

# 2 结果与讨论

## 2.1 X 射线衍射(XRD)

图 1A 为  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>载体以 及 30Ni5La/A、30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂 650℃焙烧后的 XRD 图, SiO<sub>2</sub>载体在 2 $\theta$  = 21.604°出 现一个宽峰,这是无定形态 SiO<sub>2</sub>特征峰,即载体 SiO<sub>2</sub>是以无定形态存在, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・ SiO<sub>2</sub>载体的 X 射线衍射峰是相似的, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub> 载体在 2 $\theta$  = 21.604°处出现一个宽的无定形 SiO<sub>2</sub>特 征峰,表明  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>2</sub>载体中的 SiO<sub>2</sub>是以无定 形形式存在.



图 1 30Ni5La/A、30Ni5La/S和 30Ni5La/A-S催化剂的 XRD 图(A: 650 ℃下焙烧后、B: 650 ℃下还原后)

这三种催化剂都在 2θ = 37.2°、43.3°和 62.9° 时出现立方晶的 NiO 晶体衍射峰,都没有出现 La 氧化物的衍射峰,可能是 La 氧化物高度分散于催 化剂载体表面. 30Ni5La/A 催化剂的 XRD 图中存 在 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的(440)衍射峰向低角度移动的现象(从 66.8 移动到 66.4°),γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和二价金属在高温下 能发生强的相互作用,形成金属-铝酸盐相<sup>[7]</sup>(例 如,镍-铝酸盐). 30Ni5La/A-S 催化剂中 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 (440)晶面衍射峰几乎没有移动,可能因为 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的 相互作用. 以 NiO(200)衍射峰为基准,用谢乐公式

Fig. 1 XRD patterns of NiLa/A, NiLa/S and NiLa/A-S catalysts(A: calcined at 650 ℃, B: reduced at 650 ℃)三种催化剂都在 2θ = 37.2°、43.3°和 62.9°估算催化剂中 NiO 的晶粒大小,列于表 1,从中看立方晶的 NiO 晶体衍射峰,都没有出现 La出,催化剂中 NiO 晶粒的大小顺序为: 30Ni5La/A的衍射峰,可能是 La 氧化物高度分散于催<30Ni5La/A-S < 30Ni5La/S.</td>

表1 焙烧后与还原后催化剂中 NiO 与 Ni 的晶粒尺寸 Table 1 Average size of NiO and Ni<sup>0</sup> crystalline particles from

XRD data of calcined and reduced catalysts

catalysts	NiO(nm)	Ni <sup>0</sup> (nm)
30Ni5La/A	8.9	6.8
30Ni5La/S	13.4	15.9
30Ni5La/A-S	11.6	11.0

图 1B 为 650 ℃下 H<sub>2</sub>还原 2 h 后 30Ni5La/A、 30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂的 XRD 图,用谢 乐公式估算催化剂中 Ni 单质的晶粒大小,列于表 1,从中看出:催化剂中 Ni 晶粒的大小顺序为: 30Ni5La/A(Ni: 6.8 nm) < 30Ni5La/A-S(Ni: 11.0 nm) < 30Ni5La/S(Ni: 15.9 nm).催化剂在还 原前后的 NiO 和 Ni 晶粒大小很接近,说明催化剂 的还原是原位还原,在还原过程中没有发生 Ni 的 聚集和迁移.

## 2.2 程序升温还原(TPR)

图 2 为 30Ni5La/A、30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂的 TPR 图, 30Ni5La/S 催化剂的主还原峰出 现在 430℃附近,另外一个肩峰集中在 640℃,根据 文献报道<sup>[8]</sup>,400℃附近出现的还原峰应该归因于 NiO 还原为 Ni<sup>0</sup>,640℃出现的肩峰是 NiSiO<sub>3</sub>相(NiO 与载体 SiO<sub>2</sub>之间由于相互作用形成)的还原峰<sup>[9]</sup>. 可以看出 30Ni5La/S 催化剂中大量存在的是 NiO 相,还少量存在 NiSiO<sub>3</sub>相.



图 2 NiLa/A、NiLa/S和NiLa/A-S催化剂的TPR图 Fig. 2 TPR-H<sub>2</sub> profiles for NiLa/A, NiLa/S and

NiLa/A-S catalysts

30Ni5La/A 催化剂的主还原峰在大约 740 ℃出现,两个肩峰分别在 400 ℃和 550 ℃出现.550 ℃ 还原峰表示与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间有弱相互作用NiO的还 原<sup>[10]</sup>,较高温度下出现的还原峰(例如730℃)表示 NiO 与载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间较强相互作用形成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相 的还原<sup>[11]</sup>,由此可知 30Ni5La/A 催化剂中的镍主 要是以 NiO 与载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间较强相互作用形成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相形式存在.

30Ni5La/A-S 催化剂的主还原峰在 630℃出现, 320℃和 410℃出现的两个还原峰归因于 NiO 还原 峰,此温度区间出现多重峰表示几种不同形态 NiO 的还原,630℃出现还原峰表示 NiO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之间由 于较强相互作用形成具有高度分散、非化学计量 比、无定形 NiAl<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 相的还原<sup>[11]</sup>.可以看出: 30Ni5La/A-S 催化剂中 Ni 氧化物主要是以高度分 散、非化学计量比、无定形 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相形式存在,也 含少量的 NiO. 这与该催化剂具有较高的活性和氢 气选择性有关.

# 2.3 X 射线光电子能谱(XPS)

利用 XPS 技术对 30Ni5La/S、30Ni5La/A 和 30Ni5La/A-S 催化剂的表面元素组成及化合价态进 行研究,如表2所示,这些催化剂的 Ni2p<sub>3/2</sub>核电子 结合能都位于 854.3 eV 和 856.1 eV 附近, 854.3 eV 附近结合能对应于 NiO(854.30 eV), 856.1 eV 附近结合能分别对应于 NiSiO<sub>3</sub>(856.10 eV)或 NiAl, O<sub>4</sub>(855.8 eV)<sup>[12]</sup>中的 Ni<sup>2+</sup>. 这些催化剂的 La3d<sub>5/2</sub> 核电子结合能都位于 835.7 eV 附近, 对应于载体 上高度分散的 La 氧化物<sup>[13]</sup>.对于 30Ni5La/S 和 30Ni5La/A 催化剂来说, Ni/Si 和 La/Si 值小于理论 值,说明在焙烧过程中,Ni元素和La元素有向载 体内部迁移的趋势,造成催化剂表面活性位下降, 导致催化剂活性的下降. 对于 30Ni5La/A-S 催化剂 来说, Ni/Al 和 La/Al 值要高于理论值, 这意味着 Ni 氧化物和 La 氧化物都高度分散于催化剂表面, 有利于提高催化剂活性.

表 2 30Ni5La/S、30Ni5La/A 和 30Ni5La/A-S 催化剂表面元素组成及核电子结合能

Table 2 Binding energies (eV) of core electrons and surface atomic ratios for calcined 30Ni5La/S,

30Ni5La/A and 30Ni5La/A-S catalysts								
Catalysts	Ni 2p <sub>3/2</sub>	$La3d_{5/2}$	Al2p	Si2p	Ni/Al	La/Al	Ni/Si	La/Si
30Ni5La/S	854.5(84.3%)	835.7	/	102.6	11	0.056	0.0043	
	856.2(15.7%)					0.61 *	0.043 *	
30Ni5La/A	854.4(25.2%)	835.3	74.1	/	0.23	0.012	/	/
	856.2(74.8%)				0.52*	0.037 *		
85	854.4(24.4%)	835.6	74.1	102.7	1.33	0.047	1.18	0.042
30N15La/A-S	856.2(75.6%)				0. 59 *	0.042 *	1.47 *	0.10*

\* corresponding to nominal values

# 2.4 H<sub>2</sub>程序升温脱附(H<sub>2</sub>-TPD)

H<sub>2</sub>-TPD 法是测定还原态金属催化剂活性表面 的有效方法之一,脱附温度的高低可以反映 H<sub>2</sub>在 金属表面吸脱附的难易,且脱附峰面积的大小可以 反映 H<sub>2</sub> 脱附量的多少.



图 3 还原后催化剂的 H,-TPD 图

Fig. 3 TPD frofiles of H2 adsorbed on reduced catalysts

图 3 可知, 30Ni5La/A 催化剂出现了三个明显 的氢脱附峰,分别位于 145 °C、248 °C 和 664 °C, 说明在该催化剂表面上至少存在有三种不同的吸附 氢的活性中心. 30Ni5La/S 催化剂出现了两个明显 的氢脱附峰,一个位置在 138 °C,另一个位置在 699 °C,说明在该催化剂表面上至少存在有两种不 同的吸附氢的活性中心. 30Ni5La/A-S 催化剂出现 了两个明显的氢脱附峰,一个位于 136 °C,该峰对 应着物理吸附和弱化学吸附的 H<sub>2</sub>的脱除,另一个 位于 646 °C,该峰对应着吸附强的 H<sub>2</sub>的脱除,说明 该催化剂表面上至少存在有两种不同的吸附氢的活 性中心,分别对应两种与催化剂表面不同键合强度 氢的吸附态.

文献[14] 报道, H<sub>2</sub>的脱附量反映了催化剂表 面活性中心数目的多少.图 3 可以看出, 3 种催化 剂的 H<sub>2</sub>的脱附量大小顺序为 30Ni5La/A-S > 30Ni5La/A > 30Ni5La/S(脱附峰面积),这说明三种 还原后的催化剂中, 30Ni5La/A-S 催化剂的活性金 属组分的分散度最大,催化剂表面活性中心数目也 最多,催化活性相应也最好.

# 2.5 NH<sub>3</sub>程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)分析

图 4 示出了催化剂的脱附温度和脱附氨气量, 从图 4 可以看出:所有催化剂的酸性位都位于两个 脱附区,即 150 ~ 250 ℃ 和 250 ~ 550 ℃,150 ~ 250 ℃出现的峰代表弱酸性位,250 ~ 550 ℃出现的 峰代表中强酸性位,30Ni5La/S 催化剂在 160 ℃, 195 ℃和 220 ℃出现三个峰,都对应于弱酸性位, 因此 30Ni5La/S 催化剂属于弱酸性催化剂. 30Ni5La/A-S 催化剂分别在 205  $^{\circ}$  235  $^{\circ}$  和265  $^{\circ}$  出现三个峰, 205  $^{\circ}$  和 235  $^{\circ}$  出现的峰对应于弱酸性位, 265  $^{\circ}$  出现的峰是中强酸性位, 因此该催化剂属于较弱的中强酸, 30Ni5La/A 催化剂的酸性位分布与 30Ni5La/A-S 的酸性位分布相似, 也有两个弱酸性位和一个中强酸性位, 也属于较弱的中强酸. 酸度大小顺序为: 30Ni5La/A > 30Ni5La/A-S > 30Ni5La/S.



图 4 焙烧催化剂 NH<sub>3</sub>的 TPD

Fig. 4 TPD frofiles of NH3 adsorbed on calcined catalysts

## 2.6 催化剂稳定性测试

30Ni5La/A、30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂 在 400 ℃、水醇比 4.0、液体空速 8 mL g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>的条件 下进行乙醇水蒸气重整制氢稳定性测试,如图5所 示: 30Ni5La/A-S 催化剂经过 100 h 稳定性测试, 30Ni5La/A 和 30Ni5La/S 催化剂都是经过 48 h 稳定 性测试. 30Ni5La/A 催化剂稳定性测试开始时反应 产物为氢气、一氧化碳、甲烷和二氧化碳,选择性 分别为58.4%、6.61%、45.4%和44.9%,随着时 间推移,氢气选择性保持55.5%左右.一氧化碳选 择性经过 25 h 以后逐步升高同时 CO,选择性逐步 下降,说明这时一氧化碳水煤气变换反应已经减 弱. 30Ni5La/S催化剂在35h之前,乙醇转化率保 持在100%, 35 h 之后乙醇转化率开始下降, 48 h 时降到 92.7%. 氢气选择性在整个 48 h 内保持稳 定,一直在59.0% 左右,在整个48 h 内没有乙烯生 成,这与该催化剂的酸性较弱有关,在38h时出现 乙醛,这与该催化剂中活性组分 Ni 由于积碳导致 活性下降有关,值得注意的是该催化剂23h之前没 有检测出一氧化碳, 23 h 以后一氧化碳开始出现并 且迅速增加,48h时增加到15.1%左右,二氧化碳 也有下降趋势. 甲烷的选择性 38 h 之内保持稳定, 38 h 后才开始下降. 30Ni5La/ A-S 催化剂 在前 50 h 内,乙醇保持100%转化率,从52h起乙醇转化率开 始有些下降,100 h 时乙醇转化率仍然超过93.3%, 一氧化碳选择性在整个100 h 内保持在3.1% 左右, 30 h 时乙醛开始出现并且保持在一个较低的水平, 最引人注目的是100 h 稳定性测试过程中氢气选择 性始终保持在67.2% 左右并且无乙烯生成.据文献 [15]报道:Ni/MxOy - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M = Ce、La、Zr和Mg) 催化剂在500 ℃下进行乙醇水蒸气重整反应的稳定 性测试,在整个24 h 内,这几种催化剂的氢气选择 性都在60% 左右,随着反应的进行,都产生乙烯,中 间产物乙烯的选择性随时间逐渐升高,到24 h 时几 乎都超过40%.由此可见,30Ni5La/S、30Ni5La/A 和 30Ni5La/A-S 催化剂的低温活性和长期稳定性要 好于上述催化剂,尤其是 30Ni5La/A(48 h)和 30Ni5La/A-S(100 h)催化剂在整个稳定性测试过程 中没有中间产物乙烯出现(容易积碳).



图 5 30Ni5La/S、30Ni5La/A 和 30Ni5La/A-S 催化剂的稳定性测试

Fig. 5 Catalytic performance of 30Ni5La/S, 30Ni5La/A and 30Ni5La/A-S with time on stream in the reforming of ethanol ( $T = 400 \text{ }^{\circ}C$ , LSHV = 8 mL g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> and water/ethanol ratio =4)

这三种催化剂400 ℃下反应开始时的主要产物 是氢气、二氧化碳、甲烷和一氧化碳,并且甲烷、 氢气和二氧化碳较多,一氧化碳相对较少,意味着 这三种催化剂有很高的脱氢反应活性,乙醇先按照 脱氢反应路径生成乙醛,Ni有很强的断裂 C-C 健 的能力,马上把生成的乙醛分解为甲烷和一氧化 碳,生成的一氧化碳又在 Ni 基催化剂上进行水煤 气变换反应生成二氧化碳.30Ni5La/A 催化剂产生 了中间产物乙烯和乙醛,30Ni5La/A 催化剂产生 了中间产物乙烯和乙醛,30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂只产生副产物乙醛,没有产生乙烯.我们 通过 NH<sub>3</sub>-TPD 比较催化剂表面酸性强弱顺序为: 30Ni5La/A > 30Ni5La/A-S > 30Ni5La/S, 30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂酸性相对较弱,没有供乙醇 脱水生成乙烯的占优势的酸性位.

#### 2.7 催化剂稳定性测试后积碳分析

称取 15 mg 经过稳定性测试后的 30Ni5La/A、 30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂进行 TG 表征研 究催化剂的积碳问题,低于 550 ℃的氧化峰归因于 催化剂表面单层碳和须状碳的氧化<sup>[16,17]</sup>,单层碳 有很高的反应性很容易在 Ni 表面被氧化除去<sup>[18]</sup>, 须状碳较稳定在高温下能和二氧化碳反应被除 去<sup>[19]</sup>.高于 550 ℃出现的氧化峰归因于催化剂上 石墨碳的氧化<sup>[16]</sup>,石墨碳很容易使催化剂失活<sup>[20]</sup>. 如图 6 所示, 30Ni5La/A 催化剂的大部分积碳是以



图 6 催化剂稳定性测试后 TG 和 DSC 图 Fig. 6 TG and DSC of catalysts used in the stability test (30Ni5La/A-S: 100 h, 30Ni5La/A and 30Ni5La/S: 48 h) 石墨碳形式存在,大约占总积碳量的 23.6%,单层 碳和须状碳大约为 76.4%, 30Ni5La/S 催化剂的单 层碳和须状碳大约占总积碳量的 60.6%,石墨碳大 约为 39.4%, 30Ni5La/A-S 催化剂的单层碳和须状 碳大约占总积碳量的 57.2%,石墨碳大约为 42.8%.催化剂的总积碳量列于表 3, 30Ni5La/A 催 化剂和 30Ni5La/S 催化剂都是 48 h 稳定性测试后 的总积碳量,30Ni5La/A 催化剂的总积碳量要高于 30Ni5La/S 催化剂的总积碳量,但是这两种催化剂 总积碳中石墨碳百分含量却相反.众所周知,不仅 催化剂载体的性质(包括酸性)能影响积碳量而且 活性金属颗粒大小也能影响积碳量<sup>[21]</sup>,Ni颗粒越 大(分散度越差)的催化剂越容易积碳.XRD 显示: 30Ni5La/A 催化剂中 Ni 颗粒尺寸最小应该最不容 易积碳,但是由于 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的酸性要高于 SiO<sub>2</sub>的酸 性又容易产生积碳,正是这两方面的因素导致这样 的结果.

文献[15] 报道的 Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M = Ce、 La、Zr 和 Mg) 催化剂在 500 ℃下进行乙醇水蒸气重 整反应 24 h 稳定性测试后的积碳如下所示, Ni// Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: 3.00 gC g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>, Ni//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>:1.73 g C g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>, Ni//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO<sub>2</sub>: 2.92 gC g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>, Ni//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.48 gC g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>. 30Ni5La/A、30Ni5La/S 和 30Ni5La/A-S 催化剂的积碳量明显少于上述催化 剂.说明该系列催化剂的抗积碳性能较好.

值得注意的是 30Ni5La/A-S 催化剂经过 100 h 稳定性测试后总积碳量仅仅是 0.86 gC g<sup>-1</sup>,石墨碳 占 42.81%,与 48 h 稳定性测试后 30Ni5La/A 和 30Ni5La/S 催化剂的总积碳量和石墨碳含量相当. 由此可见该催化剂具有良好的抗积碳性能.

#### 表3催化剂稳定性测试后的总积碳量

Table 3 Total carbon deposition on catalysts used after the stability test

Catalysts	30Ni5La/A	30Ni5La/S	30Ni5La/A-S
Total carbon deposition gC g <sup>-1</sup>	0.795	0.60	0.86

# 3 结 论

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>负载 Ni-La 催化 剂中活性组分 Ni(无论是氧化态还是还原态)的晶 粒尺寸都很小、分散度高.γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>负载 Ni-La 催化剂中 Ni 氧化物主要是以高度分散、非化学 计量比的无定形 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>相形式存在,有利于提高 催化剂的活性和氢气选择性.

催化剂的稳定性测试表明 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>负载 Ni-La 催化剂在整个 100 h 稳定性测试过程中不产 生乙烯,氢气选择性几乎没有下降,保持在 67.2% 左右, CO 的选择性也保持在 3.1% 左右, 具有良好 的长期稳定性. 经过热重分析得知  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> 负载的 Ni-La 催化剂经过 100 h 稳定性测试后总积 碳量仅仅是  $0.86 \text{ gC g}_{cat}^{-1}$ , 石墨碳占 42.81%, 与 48 h 稳定性测试后  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载 Ni-La 催化剂和 SiO<sub>2</sub>负载 Ni-La 催化剂总积碳量以及石墨碳含量相当, 由 此可见该催化剂具有良好的抗积碳性能.

# 参考文献:

- [1] Davda R R, Shabaker J W, Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. Appl. Catal. B: Environ. [J], 2003, 43 (1): 13 ~ 26
- [2] Mao Li-ping(毛丽萍), Lu Gong-xuan(吕功煊). Mol. Catal. (China)(分子催化)[J], 2007, 21(4): 365 ~ 367
- [3] Mao Li-ping(毛丽萍), Hu Xun(胡 勋), Lu Gong-xuan(吕功煊). Mol. Catal. (China)(分子催化)[J], 2007, 21(5): 385~390
- [4] Bengaard H S, Nørskov J K, Sehested J, et al, J. Catal. [J], 2002, 209: 365 ~ 384
- [5] Ahlström-Sdversand A F, Ingemar Odenbrand C U I f. Appl. Catal. A: Gen. [J], 1997, 153(1-2): 157 ~ 175
- [6] Srinivas D, Satyanarayana C V V, Potdar H S, et al, Appl. Catal. A: Gen. [J], 2003, 246(2): 323 ~ 334
- [7] Kim P, Kim Y, Kim H, et al. J. Mol. Catal. A: Chem.
   [J], 2005, 231(1-2): 247 ~ 254
- [8] Lee J-H, Lee E-G, JOO O-S, et al. Appl. Catal. A: Gen. [J], 2004, 269(1-2): 1~6
- [9] Vizca no A J, Carrero A, Calles J A. Int. J. Hydrogen. Energy. [J], 2007, 32(10-11): 1 450 ~1 461
- [10] Richardson J T, Twigg M V. Appl. Catal. A: Gen. [J], 1998, 167(1): 57~64
- [11] Scheffer B, Molhoek P, Moulijn J A. Appl. Catal. [J], 1989, 46: 11 ~ 30
- [12] Shalvoy R B, Davis B H, Reucroft P. J. Surf. Interface. Anal. [J], 1980, 2: 11 ~ 16
- [13] Ledford J S, Houalla M, Proctor A, et al. J. Phys. Chem. [J], 1989, 93: 6 770 ~ 6 777
- [14] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, et al. J. Power. Sources. [J], 2004, 132: 139 ~ 144
- [15] S nchez-S nchez M C, Navarro R M, Fierro J L G. Int. J. Hydrogen. Energy. [J], 2007, 32: 1 462 ~ 1 471
- [16] Natesakhawat S, Watson R B, Wang X-Q, et al. J. Catal. [J], 2005, 234(2): 496 ~ 508
- [17] Sánchez-Sánchez M C, Navarro R M, Fierro J L G. Int. J. Hydrogen. Energy. [J], 2007, 32 (10-11): 1462 ~

1 471

- [18] Wang S, Lu G Q. Appl. Catal B: environ. [J], 1998, 19(3-4): 267 ~ 277
- [19] Wang P, Tanabe E, Ito K, et al. Appl. Catal. A: Gen.
  [J], 2002, 231: 35 ~ 44
- [20] Bengaard H S, N rskov J K, Sehested J, et al. J. Catal. [J], 2002, 209: 365 ~ 384
- [21] Anderson J R, Boudart M, Catalysis, science and technology. [M], vol 5 Berlin: Springer, 1984

# Hydrogen production for fuel cell via ethanol steam reforming reaction over Ni-La catalysts

ZHANG Li-feng, WANG Yi-ping, HUANG Qun-wu

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract**: Ni-La catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> were prepared using impregnation methods. The structure and surface characteristics of the catalysts were measured by XRD, TPR, XPS, H<sub>2</sub>-TPD, NH<sub>3</sub>-TPD and TG. It revealed that these catalysts had higher Ni metal dispersion degree, and La<sup>3+</sup> oxides were highly dispersed in the catalysts. The stability of the catalysts with different supports was examined at T = 400 °C, LSHV = 8 mL g<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, water / ethanol ratio = 4.0, and found that the hydrogen selectivity remained about 67.0% during the whole 100 h over Ni-La catalyst supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>. TG results were used to detect the carbon deposited on the catalysts and found that the deposition carbon over Ni-La catalyst supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub> was only 0.86 gC g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>, among which graphite carbon was about 42.81%. **Key word**: Ni; La;  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>; Ethanol; Hydrogen