

文章编号: 1001-3555(2012)01-0089-09

甘油水蒸气重整制氢催化剂研究进展

刘琦, 张鹏博, 王星会, 陈崇启, 林性贻, 郑起, 詹瑛瑛*
(福州大学化肥催化剂国家工程研究中心, 福建 福州 350002)

关键词: 生物柴油; 甘油; 水蒸气重整; 催化剂; VIII族
中图分类号: O643.36; TQ426.8 文献标识码: A

能源危机与环境恶化已成为影响当今人类可持续发展的首要问题. 随着人们对于化石燃料使用量的增加和环保意识的增强, 可替代能源的开发与研究受到了越来越多的关注. 生物柴油作为生物能源的形式之一, 因其来源广泛, 污染小, 可再生等一系列优点引起了世界各国的高度重视. 早被美国能源发展委员会(DOP)、美国环保署(EPA)和美国试验与材料协会(ASTM)三大机构认可^[1]. 目前, 生物柴油主要是通过植物油和动物油脂与低级醇(如甲醇)在酸或碱催化条件下进行酯交换反应, 生成相应的脂肪酸甲酯^[2]. 生物柴油的主要副产物是甘油, 每生产10 t生物柴油将副产1 t甘油. 而粗甘油中往往含有大量的水和杂质不能直接用作化工原料, 往往需要对其精制除杂, 但这又增加了生产成本. 因此, 大幅提高生物柴油产业利润的关键在于利用甘油来生产高附加值的化工产品^[1].

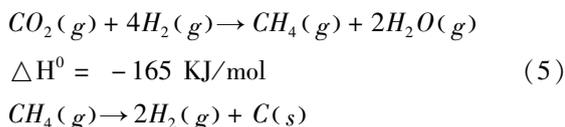
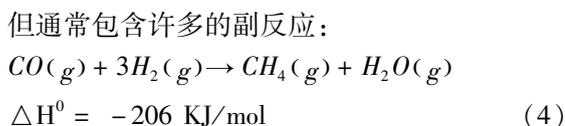
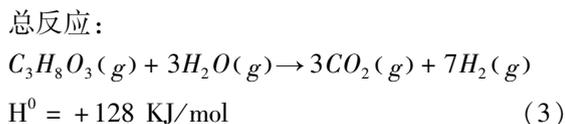
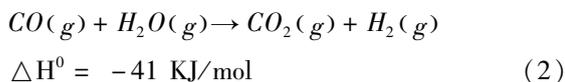
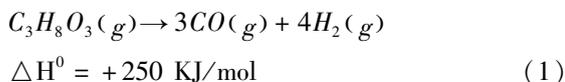
近年来, 燃料电池技术的发展带动了氢能的开发与应用, 而生物柴油副产物甘油的增加导致甘油市场出现了供过于求的现象致使甘油价格急剧下降. 甘油制氢技术的研究与发展一方面可以解决甘油过量问题, 另一方面又提供了一种制氢来源. 甘油制氢通常可以通过三种方式实现: 水蒸气重整(SR)、液相重整(APR)和超临界重整(SCR). 水相重整反应虽然反应温度较低, 但其需要在较高的压力下实现, 产出的气体易滞留在催化剂表面影响甘油转化效果和氢选择性, 且催化活性组分易于氧化失活. 此外, Gupta等^[3-4]对超临界重整制氢催化剂的研究, 虽然获得了较高的甘油转化率和氢选择性, 但此类催化剂必须经受水热条件下的稳定性考验. 因而目前较多的研究集中于常压下甘油水蒸气

重整制氢催化剂的研发.

目前, 关于甘油水蒸气重整(GSR)制氢的综述性文章^[5-9]报道较少, 且大多是围绕甘油制氢途径展开的. 近来, 豆斌林等^[10]主要从生物甘油的组成、热分解以及CO₂原位吸附对制氢体系的影响等角度对生物甘油水蒸气重整制氢的发展进行了较为系统的综述. 然而, 对于反应过程中催化剂的使用和作用机理都未涉及. 本文主要从催化剂体系的角度出发, 总结了GSR的热力学研究进展, 重点综述了Ni基、Pt基和其它VIII族金属催化剂在该领域的研究概况.

1 热力学分析

GSR是一个复杂的化学反应, 一般都认为经过了甘油热分解和水煤气变换(WGS)两个过程实现, 其反应过程如下:

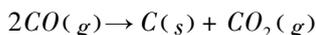


收稿日期: 2011-12-23; 修回日期: 2012-01-06.

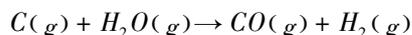
作者简介: 刘琦, 男, 生于1988年, 硕士研究生.

* 通讯联系人, 詹瑛瑛, Tel: 0591-83731234-8601; Email: Jennyzan@fzu.edu.cn.

$$\Delta H^0 = +75 \text{ KJ/mol} \quad (6)$$



$$\Delta H^0 = -172 \text{ KJ/mol} \quad (7)$$



$$\Delta H^0 = +131 \text{ KJ/mol} \quad (8)$$

该反应是一个典型的强吸热过程, 高温有助于反应的进行. Adhikari 等^[11]在压力为 0.1 ~ 0.5 MPa, 温度 327 ~ 727 °C 和水醇摩尔比(WGR)为 1:1 ~ 9:1 条件下进行了热力学研究. 研究结果显示: 高温、低压以及高的 WGR 有利于反应的进行, 进而可以提高甘油转化率和 H₂ 产率, 降低 CH₄ 和 CO 的含量. 他们还通过进一步理论计算获得最佳实验条件为: 常压下、反应温度 > 627 °C、WGR 为 9:1 时, 副产物 CH₄ 的产量最小, 并且积碳行为可受到热力学的有效抑制. 在文献[12]中, 他们将以 Ni/MgO 作为催化剂获得的实验数据与理论值进行了比较, 发现在甘油气态转化率、H₂ 产率以及 CH₄ 含量等方面两者均存在较大差距. Chen 等^[13]将商业催化剂重整获得的实验数据与热力学计算值进行了比较, 发现热力学计算获得的数据与在相同条件下的实验数据, 除由于水气化不完全导致 H₂ 产率稍微偏小外, 其它数据基本吻合.

除对传统的 GSR 进行热力学分析外, 研究人员还对在 CO₂ 吸附剂存在条件下 GSR 的热力学进行了研究. Li 等^[14]对 CaO 存在条件下的 GSR 进行热力学分析发现, CaO 的加入提高了 H₂ 产量, 减小了 CO、CO₂ 的浓度. 在一定条件下, H₂、CO、CO₂ 和 CH₄ 产物浓度分别达到 96.80%, 0.73%, 0.30% 和 2.17%. 结果表明 CO₂ 的吸附减小了催化剂表面的积碳量, 提高了能源效率. Wang 等^[15]对有无 CaO 存在条件下的 GSR 进行了热力学数据比较得出了相似的研究结果: CaO 加入后, 相同条件下 H₂ 含量在 95% 以上远高于不含 CaO 条件下的数值(67%). 另外, Chen 等^[16]考察了在 CO₂ 吸附剂存在条件下, 反应温度、压力、WGR, CO₂ 吸附剂含量(0% ~ 99%)、载气与进料液物质量比对 H₂ 产率和积碳的影响. 结果表明, CO₂ 吸附剂的加入提高了甘油的转化率、抑制了积碳的生成, 每摩尔甘油最多可以生成 6 ~ 7 mol H₂. 同时指出在吸附剂存在条件下的最佳反应温度(527 ~ 577 °C) 比不含吸附剂条件下的反应温度低 100 °C 左右.

2 甘油水蒸气重整制氢催化剂研究状况

Ⅷ族金属由于 d 轨道中电子数未充满, 具有较强的 C-C、C-H 和 O-H 键离解能力, 广泛用于加氢、脱氢、氧化、异构、环化、氢解、裂解等反应. 基于 Pt、Ni 等Ⅷ族金属催化剂在甲醇、乙醇以及甲烷重整等与 GSR 过程密切相关的反应体系中表现出的优异催化性能, 研究人员多将上述活性组分应用在催化 GSR 反应中. 本节主要对文献中报道的 Ni 系、Pt 系和其它几种Ⅷ族金属催化剂的催化性能进行了简要的介绍.

2.1 Ni 系催化剂

负载型 Ni 基催化剂价格低廉且具有较高的热稳定性, 在甲烷等低碳烃水蒸气反应中得以广泛的应用, 因此被视为是一类具有较大应用前景的甘油水蒸气催化剂而受到研究者的亲睐. Sánchez 等^[17]在考察 Ni/Al₂O₃ 的催化甘油重整制氢性能时发现: 反应 4 h 后, 随着温度的升高, 甘油的转化率由 96.8% (600 °C) 上升至 99.4% (700 °C). 在 650 °C 时获得最高的 H₂ 选择性(99.7%). 在 700 °C、WHSV 为 5.0 h⁻¹ 和 10 h⁻¹ 条件下, FID 检测出反应的主要副产物分别为甲烷和乙烯. Cheng 等^[18]研究发现, Ni/Al₂O₃ 催化反应中 CH₄ 产生的主要原因是由于甘油的氢解造成的; 积碳速率与甘油的分压成正比而与水蒸气分压成反比. 国内的柳申荣等^[19]研究了商业催化剂 Raney-Ni 在 GSR 中的催化性能. 实验发现, 在一定条件下该催化剂的碳转化率和 H₂ 选择性分别可以达到 99.9% 和 80.7%, CO 选择性小于 0.2%, 但同时发现该催化剂对甲烷化有一定的促进作用. Choi 等^[20]考察了不同煅烧气氛制备 Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化性能. 结果显示, N₂ O 气氛下煅烧制备的催化剂中, Ni 主要以三种形式存在即易还原的 NiO、可还原的 NiAl₂O₄ 和难还原的 NiAl_xO_y. 而空气气氛煅烧的催化剂中, Ni 的存在形式只有 NiAl₂O₄ 和 NiAl_xO_y 两种. 活性测试结果表明, 前者甘油的转化率与 H₂ 产率均高于后者, 而且积碳量比后者低. 由此说明, 镍铝尖晶石相的生成不利于活性组分 Ni 的还原.

Buffoni 等^[21]通过添加 Zr、Ce 助剂改善了 Ni/α-Al₂O₃ 催化剂性能. 600 °C 下稳定性测试结果显示, Ni/CeO₂/α-Al₂O₃ 在所制备的催化剂中具有最高的活性和稳定性. 反应后的催化剂 TPO/TGA 实验结果显示, Ni/α-Al₂O₃ 和 Ni/ZrO₃/α-Al₂O₃ 积碳量

分别为39%和23%。而Ni/CeO₂/α-Al₂O₃催化剂由于Ce的存在提高了载体的碱性,抑制了脱水、重排、缩合等导致积碳的反应发生,积碳量仅为17%。Irriondo等^[22]报道了Mg、Zr、Ce和La修饰的Ni/Al₂O₃催化剂活性,研究发现改性后的催化剂表现出更高的H₂、CO₂产率和低的CO产率。进一步分析指出Mg的加入增加了表面Ni的浓度,Zr的加入促进了水蒸气的活化,而Ce和La的加入提高了Ni相的稳定性。他们还在文献[23]中重点讨论了La含量对Ni/Al₂O₃催化活性的影响。研究发现,La含量为5%的催化剂表现出最佳催化活性,而La含量为2.5%和12.6%的催化剂不仅H₂/CO₂摩尔比较低而且甲烷化较严重。另外还发现La含量为0%和2.5%的催化剂Ni分散度虽然低于含量为5%和12.6%的催化剂,但H₂产量相差不大,说明Ni分散度并不是制约Ni/La₂O₃/Al₂O₃催化剂活性和选择性的唯一因素。文献[24]考察了不同Ce含量对催化剂Ni/Al₂O₃性能的影响,结果表明:单纯CeO₂负载的催化剂由于载体比表面积较小,不利于Ni的分散度,与Al₂O₃负载的催化剂相比活性较低;但少量CeO₂的存在提高了Ni/Al₂O₃的催化活性。随着Ce含量的增加催化剂活性反而降低,这主要是由于CeO₂-Al₂O₃之间相互作用的增强减弱了CeO₂与活性组分Ni之间的相互作用,导致Ni⁰的稳定性和分散度降低。Profeti等^[25]考察了贵金属(Pt、Ir、Pd和Ru)修饰的Ni/CeO₂-Al₂O₃的催化活性。结果显示,CeO₂的存在抑制了非活性组分NiAl₂O₄的生成,贵金属的加入降低了NiO的还原温度,提高了甘油的转化率和H₂产率,并且降低了催化剂表面的积碳量(如NiPt在反应过程中产生的积碳量比单纯的Ni催化剂小30%)。其中,NiPt和NiIr由于Pt、Ir的加入改变了催化剂的表面形貌、促进了甘油C-C键的断裂和CH₄的重整而获得更高的H₂产率,降低了CH₄的选择性。但Ru改性的NiRu对催化剂活性提高并不明显。

Ni组分与载体之间的相互作用对于催化剂活性至关重要,因此可以通过改变载体来改善Ni系催化剂的活性。Adhikari等^[26]分别考察了负载在MgO、CeO₂和TiO₂载体上的Ni催化剂的催化活性。研究发现:Ni/CeO₂分别在550℃和600℃表现出最佳的H₂选择性和H₂产率;而MgO、TiO₂负载的催化剂在650℃条件下具有更高的H₂选择性和产率(如Ni/MgO催化剂H₂产率达到56.5%)。长时

间的气体流量检测发现,Ni/CeO₂催化剂由于积碳造成气体流量逐渐减小,而Ni/MgO、Ni/TiO₂基本保持不变。他们还报道了以Al₂O₃和CeO₂/Al₂O₃作为载体的14种催化剂的催化性能^[27],发现Ni/Al₂O₃和Ru/CeO₂/Al₂O₃表现出更好的H₂选择性和甘油转化率。在WGR为9:1、反应温度900℃和进料流速为0.15 mL/min条件下,两种催化剂的H₂选择性分别达到80%和71%;金属负载量为3.1%时,上述催化剂的甘油转化率均达到94%以上。Cui等^[28]制备了La_{1-x}Ce_xNiO₃催化剂,并将获得的实验数据与热力学计算值进行了比较。结果发现,在所制备的催化剂中La_{0.3}Ce_{0.7}NiO₃中Ni组分更容易还原并且产生的积碳量最少,表现出高的活性和稳定性。500~700℃时甘油的转化率接近平衡计算值。Dave等^[29]考察了Zr改性的Ni/CeO₂的催化活性。研究发现,Zr的加入提高了CeO₂载体的结晶度,促进了Ni组分的分散,有效降低了甲烷化副反应的发生程度,提高了H₂选择性和甘油转化率。虽然研究者通过添加助剂或者改变载体的方式提高Ni系催化剂的活性和稳定性,但与贵金属基催化剂相比较仍存在着产物CO、CH₄含量较高、易积碳等问题。

2.2 Pt系催化剂

Pt是VIII金属的典型代表,Pt基催化剂可谓为“万能催化剂”,常用于加氢、脱氢以及氢解等涉氢反应。近年来,对于Pt系催化剂在GSR重整反应中表现出的催化性能同样受到了深入的研究。Soares等^[32]通过将甘油制备合成气的吸热反应与F-T合成的放热反应联合起来,在低温条件(225~347℃)下考察了不同载体(C、Al₂O₃、ZrO₂、CeO₂/ZrO₂、MgO/ZrO₂)对Pt基催化剂反应活性的影响。研究发现Pt/C催化剂在测试中表现出最佳反应活性,其它催化剂都出现不同程度的失活:强酸性Al₂O₃载体制备的催化剂虽然前期比较稳定,但一段时间后便快速失活;而强碱性MgO/ZrO₂载体制备的催化剂在整个反应阶段活性不断下降;尽管Pt/CeO₂/ZrO₂表现出最高的稳定性但催化性能次于Pt/C;甘油在氧化物载体表面脱水生成不饱和烃类的反应是造成Pt表面形成积碳,最终导致催化剂失活的一个重要原因;另外通过对反应产物含量的比较表明,氧化物载体的存在促进了WGS反应的进行,有利于提高氢气的选择性。Pompeo等^[33]制备了Pt负载在SiO₂、ZrO₂、γ-Al₂O₃和经Ce、Zr修

表1 Ni基催化剂的甘油水蒸气重整催化性能

Table1 Catalytic performance of the Ni catalysts for glycerol steam reforming reaction

Catalysts	Preparation method	Test condition	Gas composition(mol%)				Literature
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	
Ni/ α -Al ₂ O ₃	Impregnation, 2.0%	600 °C, WGR = 6: 1, GHSV = 3.9 × 10 ⁴ mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	69.9	19.7	8.9	1.6	21
Ni/SiO ₂	Ionic exchange, 5.0%	450 °C, τ = 0.88 min, 10% glycerol	66.0	15.0	17.0	2.0	30
Ni/CeO ₂	Deposition-precipitation, 15%	550 °C, WGR = 9: 1, GHSV = 11000 mL g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹	67.9	28.8	2.9	0.4	31

饰的 γ -Al₂O₃ 载体上的催化剂, 考察了不同载体对于 Pt 系催化剂性能的影响. 他们发现副反应的产生与载体的酸碱性与有关: 酸性载体 ZrO₂、 γ -Al₂O₃ 和经过 Ce、Zr 修饰的 γ -Al₂O₃ 促进了副反应(如脱水、氢解、缩合)的进行, 导致催化剂积碳而快速失活. 而 SiO₂ 负载的催化剂由于促进了脱氢反应的进行和 C-C 键的断裂表现出优良的催化活性. 在高温或者高空速下获得高的 H₂/CO₂ 摩尔比(2.4), 而且生成的 CO 含量很低. 在文献[30]中他们比较了 Pt/SiO₂、Ni/SiO₂ 和 Pt-Ni/SiO₂ 的催化活性. 研究表明, Pt 系催化剂比 Ni 系催化剂具有更好的催化活性和稳定性. Pt 含量为 1% 和 2% 的催化剂在反应温度为 350 °C、最小接触时间(τ) 分别为 1.66 min 和 0.88 min 条件时甘油便可完全转化为气态产物. 在 450 °C、 τ = 0.88 min 时, Pt 含量为 2% 的 Pt/SiO₂ 反应体系中, H₂、CO、CH₄、CO₂ 含量分别达到 70%、6.4%、0.6% 和 23%. 另外还发现, 由于 Pt-Ni 双金属相的形成影响了 Pt 的电子传导能力, 降低了它的 C-C 键断裂能力, 虽然总转化率有所增加, 但并不能够使之完全转化为气态产物, H₂ 含量由 68.2% 降低至 60.5%, CO 含量由 15.5% 增大至 31.3%. 与之相反, Iriondo 等^[23] 却发现经过 La₂O₃ 的改性的 Pt/Al₂O₃ 催化剂在 500 °C 时的催化活性低于 Ni/La₂O₃/Al₂O₃, 并且反应过程中产生了大量的含氧烃. 而加入 Ni 后的 Pt 催化剂可以明显提高 Pt 催化剂的产氢量(由 1.6 H₂ mol/glycerol mol 提高至 5.28 H₂ mol/glycerol mol). 由上可知, 中性或者碱性载体更有助于主反应的进行, 减小不饱和化合物的生成, 降低催化剂表面的积碳, 而 Pt-Ni 彼此之间的相互作用还有待于进一步的研究. 另外, Slinn

等^[7] 以 Pt/Al₂O₃ 为重整催化剂, 比较了纯甘油与粗甘油在 H₂ 产率、选择性和积碳等方面的区别, 发现粗甘油的 H₂ 产率和选择性只有纯甘油的 70%. 分析认为, 主要原因在于粗甘油中含有大量不易发生水蒸气重整且较易产生积碳的长链脂肪酸(C18). 在反应温度 800 °C、STCR 为 1.35 条件下, 纯甘油 30 h 积碳量大约为 0.4%, 而粗甘油 10 h 积碳量就达到了 2%.

2.3 其它VIII族金属催化剂

近年来, 除了 Ni、Pt 等催化剂得到研究外, 人们还考察了 Ru、Ir、Co 等 VIII 族金属在 GSR 中的应用. Zhang 等^[31] 以 CeO₂ 为载体, 在常压、反应温度 250 ~ 600 °C 范围内, WGR 为 9:1 条件下, 考察了 Ir、Co、Ni 的催化活性. 实验结果表明, Ir/CeO₂ 与 Ni/CeO₂、Co/CeO₂ 催化剂相比: Ir 与载体的相互作用更强, 使表面 CeO₂ 在较低温度下被还原. Ir/CeO₂ 催化剂在 400 °C 时的甘油转化率达到 100%、H₂ 选择性为 85%, Ni/CeO₂ 在 450 °C 时甘油才完全转化为气态产物, 此时 H₂ 选择性为 75%; 而 Co/CeO₂ 催化剂在 425 °C 时甘油完全转化, H₂ 选择性达到 88%. 研究还发现在 Co/CeO₂ 反应体系中, CH₄ 和 CO 的含量随温度变化不大, 这说明 Co/CeO₂ 对反应过程中的甲烷水蒸气重整(MSR) 和 WGS 的催化活性很小. Cheng 等^[34] 考察了 Co/Al₂O₃ 在 GSR 中的催化活性. 结果表明, 反应物中甘油含量为 30% ~ 60% 时, 甘油的转化率达到 30% ~ 65%, H₂/CO 和 H₂/CO₂ 的物质量比分别达到 6 ~ 12 和 2 ~ 2.3, 并伴有少量 CH₄ 产生. 研究还发现, 随着甘油分压的增加, 产物的选择性保持恒定, 但甘油的转化率逐渐降低, 并且积碳现象加重; 随着水蒸

表2 Pt基催化剂的甘油水蒸气重整催化性能

Table 2 Catalytic performance of the Pt catalysts for glycerol steam reforming reaction

Catalysts	Preparation method	Test condition	Gas Selectivity(%)				Literature
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	
Pt/SiO ₂	Cationic exchange, 1.0%	350 °C, τ=6 min	69.0	28.6	1.6	0.8	33
Pt/ZrO ₂	Impregnation, 1.0%	350 °C, τ=6 min	62.2	-	37.8	-	33
Pt/γ-Al ₂ O ₃	Anionic exchange, 1.0%	350 °C, τ=6 min	61.1	-	38.9	-	33

气分压的提高,甘油的转化率逐渐增大,产物中H₂、CO₂的选择性和产量基本保持恒定,同时由于水蒸气与甘油竞争吸附减小了甘油在催化剂表面的吸附量导致CO的选择性和产率下降。Araque等^[35]还考察了Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.5}O₈(CZCo)和Ce₂Zr_{1.5}Co_{0.47}Rh_{0.07}O₈(CZCoRh)两种催化剂的活性。测试结果表明Rh的加入提高了催化剂的活性和稳定性;在650 °C条件下,经过24 h的连续测试Rh的加入使得反应的气态产物的转化率由42%增加至92%,而液态产物的转化率由10%降至1%,同时H₂产率从1.6 mol H₂ mol/glycerol mol增加至5.8 mol H₂ mol/glycerol mol。CZCoRh催化剂H₂产率在650 °C反应0.5 h后达到了理论值(6.5 mol H₂ mol/glycerol mol)的95%。而CZCo催化剂在反应1 h后就出现了明显的失活现象。Hirai等^[36]通过浸渍将不同活性组分负载到La₂O₃载体上,在反应温度

500~600 °C,STCR为3.3,W/F为13.4 g-cat h/mol条件下研究发现,在GSR中各种组分的活性大小顺序为Ru≈Rh>Ni>Ir>Co>Pt>Pd>Fe。由于Ru催化剂高的H₂产率,进一步考察了在600 °C下不同载体对其性能的影响。发现Ru/ZrO₂、Ru/Y₂O₃具有更高的甘油转化率和H₂产率,而MgO、Al₂O₃负载的催化剂甘油转化率都比较低。另外,作者还考察了Ru负载量对Ru/Y₂O₃催化性能的影响,发现Ru含量为3%的催化剂活性最高。反应24 h后产生的积碳量仅为0.42%,H₂产率没有明显下降。Chiodo等^[37]比较了Rh/Al₂O₃和Ni/Al₂O₃的催化活性。实验结果表明,由于Rh更有利于C=C双键的断裂和加氢反应的进行,减少催化剂表面不饱和化合物的形成(积碳形成的主要原因),表现出比Ni基催化剂更高的活性和稳定性。

表3 其它Ⅷ族金属催化剂的甘油水蒸气重整催化性能

Table 3 Catalytic performance of the other VIII group metallic catalysts for glycerol steam reforming reaction

Catalysts	Preparation method	Test condition	Gas Selectivity(%)				Literature
			H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	
Rh/Al ₂ O ₃	Impregnation, 2.5%	800 °C, WGR = 6:1, GHSV = 51 000 h ⁻¹	~30	~7	~75	~17	27
Pd/Al ₂ O ₃	Impregnation, 2.5%	800 °C, WGR = 6:1, GHSV = 51 000 h ⁻¹	~35	~5	~73	~20	27
Ru/Al ₂ O ₃	Impregnation, 2.5%	800 °C, WGR = 6:1, GHSV = 51 000 h ⁻¹	~37	~4	~80	~15	27

3 积碳与气体吸附

无论是以贵金属还是以 Ni、Co 等金属作为活性组分的催化剂, 都或多或少的存在积碳现象. 积碳的产生主要是由于反应(6)、(7)和饱和烃的缩聚的发生导致的. 这些积碳附着于催化剂表面堵塞孔道将导致催化剂活性逐渐下降, 影响催化剂的稳定性. Cheng 等^[38]研究了 Co-Ni/Al₂O₃ 催化剂的积碳现象. 结果显示: 积碳量的多少与催化剂表面酸性位的浓度有关, 另外还发现催化剂的积碳量随着甘油分压的增大而增大, 较高的水蒸气分压可以抑制积碳的生成, 这种趋势与文献[35]报道的结果一致. 通过 TPR-TPO 分析指出, 催化剂表面的积碳分为两种类型: 一种可以被 H₂ 还原(C_α), 另一种不与 H₂ 反应(C_β). 由此他们通过 TPR-TPO-TPR-TPO 和 TPO-TPR-TPO-TPR 两种方式实现了催化剂的再生. 除载体的酸碱性外, 反应气氛对于积碳的形成也有一定的影响. Luo 等^[39]考察了 N₂ 氛围下 Pt/γ-Al₂O₃ 催化剂的积碳现象. 实验结果表明, 反应过程中 N₂ 的存在加剧了催化剂表面的积碳, 导致催化剂稳定性降低.

除了制备高活性的催化剂外, 通过移除气体产物(如 H₂、CO₂)也可以促进主反应的进行, 提高 H₂ 选择性和产率. Wang 等^[40]对原位移除 H₂ 进行了热力学分析. 分析指出原位移除 H₂ 可以很大程度上提高 H₂ 的产率(600 °C 下, 7 mol/mol). 在常压、WGR 为 9 条件下, 反应获得相同 H₂ 产率的最佳温度比传统方法低 100 °C. Wang 等^[15]以 Ni/ZrO₂ 为催化剂, 研究了 CO₂ 吸附剂(CaO)对实验结果的影响. 发现 CaO 的加入提高了 H₂ 含量, 降低了 CO 的浓度. H₂ 含量在 577 °C、WGR 为 9 的条件下达到 95%, 且 CH₄ 含量只有 4%. Dou 等^[41]以煅烧后的白云石作为 CO₂ 吸附剂得出了相似的结果, 在 500 °C 条件下 CO₂ 的穿透时间最长, H₂ 含量达到 97%. 在文献[42]中, 他们分析了 CO₂ 吸附剂存在条件下对粗甘油重整制氢的影响. 发现 CO₂ 吸附剂存在条件下反应产生的 H₂ 含量接近 90%, 并且与纯甘油相比吸附剂的 CO₂ 穿透时间更长.

4 反应机理研究

尽管从热力学研究角度将 GSR 反应过程归结为方程 Eq. (1)-Eq. (2), 但实际反应历程应极为复杂, 因为要获得高的气化产率^[43], 通常反应在

500 °C 以上引入过量水蒸气下进行, 而在这样的反应条件下, 甘油到达催化剂表面之前极可能发生热解. 我们在常压、反应温度 500 ~ 700 °C 范围内, C₃H₈O₃/H₂O/N₂ = 1/9/12, 气体流量为 56 mL/min 的条件下, 分析了无催化剂体系的反应产物, 发现: 500 °C 时, 甘油气化率只有 0.6% (气体产物中的组成见表 4), 液体产物主要有甘油(C₃H₈O₃)、丙烯醇(C₃H₆O)、乙二醇(C₂H₆O₂)、丙酮醛(C₃H₄O₂)、乙醇醛(C₂H₄O₂)及少量的丙酮醇(C₃H₆O₂); 550 °C 和 600 °C 时, 甘油气化率分别为 5 % 和 21 %, 液体产物主要有丙酮醛(C₃H₄O₂)、乙二醇(C₂H₆O₂)、丙烯醇(C₃H₆O)、乙酸(C₂H₄O₂)、乙醇醛(C₂H₄O₂)、甘油(C₃H₈O₃)及少量的异丙醇(C₃H₈O); 650 °C 时, 甘油气化率达到 82%, 液体产物主要有丙酮醛(C₃H₄O₂)、乙二醇(C₂H₆O₂)、乙酸(C₂H₄O₂)及少量的 1,2-丙二醇(C₃H₈O₂)、甘油(C₃H₈O₃); 700 °C 时, 甘油基本上被气化, 液体产物含少量的丙酮醛(C₃H₄O₂)、乙二醇(C₂H₆O₂)、乙酸(C₂H₄O₂)、丙烯醇(C₃H₆O)及甘油(C₃H₈O₃). 也就是说, 在不同反应温度条件下, 到达催化剂表面的实际反应物组成各不相同. 这就暗示了在不同反应温度下, 反应的机制可能发生变化. 对于这一复杂体系, Cheng 等^[18]根据反应动力学数据提出: GSR 反应符合 L-H 模型, 甘油与水蒸气分子在催化剂表面的反应是速控步骤. 与之不同是, Valliyappan 等^[8]提出甘油和水分别在金属 Ni 和载体 Al₂O₃ 解离吸附, 氢气一部分由甘油脱氢生成, 一部分由 H₂O 解离产物 OH 迁移至金属载体界面与有机物物种反应生成. Adhikari 等^[6]根据甘油液相重整体系研究提出了甘油转化可能存在四种反应历程, I: 反应 Eq. (1) + Eq. (4) 以及反应 Eq. (1) + Eq. (2); II: 甘油脱去二分子的 H₂O 生成 C₃H₄O; III: 甘油先脱去一分子的 H₂O 生成 C₃H₆O₂, 再加氢生成 C₃H₈O₂ 或者继续脱去一分子的 H₂O 生成 C₃H₄O; IV: 甘油先脱去一分子 H₂O 和 CH₂O 生成 CH₃CHO, 再加氢生成 C₂H₅OH, C₂H₅OH 又可脱水生成 C₂H₄, 或者 CH₃CHO 加水脱氢生成乙酸. 总而言之, 对该体系反应机理的系统研究鲜未报导.

5 总结与展望

随着化石燃料的日渐消耗, 可替代能源的发展将会受到人们越来越多的关注. 由于甘油化学结构较一般的甲烷、甲醇等复杂, 这就导致了 GSR 副产

表4 不同反应温度下的甘油水蒸气非催化反应体系的气体产物组成

Table 4 Effect of temperature on gaseous product distribution from the gasification of glycerol steam mixtures without catalyst

Temperature (°C)	Gasification (%)	Gas composition(mol%)						
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆
500	0.6	17.93	0.00	60.31	7.56	8.32	0.77	5.12
550	5	11.23	0.00	62.92	9.48	12.27	1.00	3.11
600	21	23.13	1.16	53.85	7.59	11.99	0.98	1.30
650	82	20.14	1.09	58.57	8.45	10.00	1.00	0.74
700	~100	21.79	1.57	56.97	9.78	8.72	0.78	0.39

物的复杂化. 如何减少副反应的发生、降低催化剂的积碳量、提高催化剂的活性和稳定性仍然是人们需要亟待解决的问题. Ru、Pt 等贵金属催化剂比传统 Ni 系催化剂具有更高的活性, 但价格的高昂限制了其在工业中的应用; 而 Ni 系催化剂虽价格低廉、活性仅次于贵金属催化剂, 但仍存在易积碳、反应温度高等缺点. 另外, 虽可通过原位吸附或者移除气体的方式获得高含量的 H₂, 但由于设备造价昂贵以及 CO₂ 吸附剂饱和和吸附量有限, 制约了其在工业上的应用. 因此, 制备具有高活性, 高选择性, 高稳定性和高抗积碳能力的催化剂, 发展新型的制氢工艺是解决上述问题的关键. 在催化剂的设计上, 双金属负载型催化剂可以克服单金属催化剂在催化性能上的不足, 在减少资金投入的基础上提高催化剂本身的活性和稳定性. 需要指出的是贵金属 Ru 的价格仅为 Pt 的四分之一, 若能寻求适宜载体和制备方法, 发挥 Ru-Ni 的协同作用, 有望获得性能优异且具有应用前景的甘油水蒸气重整催化剂.

参考文献:

- [1] Min En-ze (闵恩泽), Yao Zhi-long (姚志龙). The development of biodiesel industry in recent years-peculiarity, predicament and countermeasures (近年生物柴油产业的发展—特色、困境和对策) [J]. *Progress in Chemistry* (化学进展), 2007, **19**(7-8): 1 050 - 1 059
- [2] Tapanes N C O, Aranda D A G, Mesquita Carneiro J W D, *et al.* Transesterification of jatropha curcas oil glycerides; Theoretical and experimental studies of biodiesel reaction [J]. *Fuel*, 2008, **87**(10 - 11): 2 286 - 2 295
- [3] Lu Y J, Guo L J, Zhang X M, *et al.* Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, **131**: 233 - 244
- [4] Byrd Adam J, Gupta Ram B. Stability of cerium-modified γ -alumina catalyst support in supercritical water [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **381**: 177 - 182
- [5] Tan Ping-hua (谭平华), Zhou Zheng-ming (周正明), Liao Jiong (廖炯), *et al.* Progress in hydrogen/synthesis gas by glycerol catalytic reforming (甘油催化重整制氢/合成气的研究进展) [J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2010, **30**(7), 11 - 14
- [6] Adhikari Sushil, Fernando Sandun D, Haryanto Agus. Hydrogen production from glycerol: An update [J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, **50**: 2 600 - 2 604
- [7] Slinn M, Kendall K, Mallon C, *et al.* Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**(13): 5 851 - 5 858
- [8] Valliyappan T, Ferdous D, Bakhshi N N, *et al.* Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor [J]. *Top Catal*, 2008, **49**: 59 - 67
- [9] Rioche C, Kulkarni S, Meunier F C, *et al.* Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, **61**(1 - 2): 130 - 139
- [10] Dou Bin-lin (豆斌林), Chen Hai-sheng (陈海生). Research progress in H₂ production from steam reforming of bioglycerol: A review (水蒸气重整生物甘油制氢的研究进展) [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2011, **30**(5): 967 - 972
- [11] Adhikari Sushil, Fernando Sandun, Gwaltney Steven R, *et al.* A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**: 2 875 - 2 880
- [12] Adhikari Sushil, Fernando Sandun, Haryanto Agus. A comparative thermodynamic and experimental analysis on

- hydrogen production by steam reforming of glycerin[J]. *Energy & Fuels*, 2007, **21**(4): 2 306 – 2 310
- [13] Chen Hai-sheng, Ding Yu-long, Cong Ngoc T, *et al.* A comparative study on hydrogen production from steam-glycerol reforming: thermodynamics and experimental [J]. *Renewable Energy*, 2011, **36**: 779 – 788
- [14] Li Yun-hua, Wang Wen-ju, Chen Bing-hui, *et al.* Thermodynamic analysis of hydrogen production via glycerol steam reforming with CO₂ adsorption [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 7 768 – 7 777
- [15] Wang Xiao-dong, Li Mao-shuai, Li Shui-rong, *et al.* Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**: 1 812 – 1 818
- [16] Chen Hai-sheng, Zhang Tian-fu, Dou Bi-lin, *et al.* Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 7 208 – 7 222
- [17] Sánchez Esteban A, D' Angelo Miguel A, Comelli Raúl A. Hydrogen production from glycerol on Ni/Al₂O₃ catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 5 902 – 5 907
- [18] Cheng Chin Kui, Foo Say Yei, Adesina Adesoji A. Steam reforming of glycerol over Ni/Al₂O₃ catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2011
- [19] Liu Shen-rong(柳申荣), Ji Wei-rong(计伟荣). Hydrogen production by steam reforming of glycerol on Raney-Ni catalyst (Raney-Ni 催化剂甘油蒸气重整制氢研究) [J]. *Chemical Industry Times* (化工时刊), 2010, **24**(4), 4 – 8
- [20] Choi Youngbo, Kim Nam Dong, Baek Jayeon, *et al.* Effect of N₂O-mediated calcination on nickel species and the catalytic activity of nickel catalysts supported on γ -Al₂O₃ in the steam reforming of glycerol[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36**: 3 844 – 3 852
- [21] Buffoni Ivana N, Pompeo Francisco, Santori Gerardo F, *et al.* Nickel catalysts applied in steam reforming of glycerol for hydrogen production[J]. *Catalysis Communications*, 2009, **10**: 1 656 – 1 660
- [22] Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, *et al.* Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La[J]. *Top Catal*, 2008, **49**: 46 – 58
- [23] Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, *et al.* Influence of La₂O₃ modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen[J]. *Catalysis Communications*, 2009, **10**: 1 275 – 1 278
- [24] Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, *et al.* Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 11 622 – 11 633
- [25] Profeti Luciene P R, Ticianelli Edson A, Assaf Elisabete M. Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 5 049 – 5 060
- [26] Adhikari Sushil, Fernando Sandun D, Haryanto Agus. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2008, **33**: 1 097 – 1 100
- [27] Adhikari Sushil, Fernando Sandun, Haryanto Agus. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2007, **129**: 355 – 364
- [28] Cui Y, Galvita V, Rihko – Struckmann L, *et al.* Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **90**: 29 – 37
- [29] Dave Chirag D, Pant K K. Renewable hydrogen generation by steam reforming of glycerol over zirconia promoted ceria supported catalyst [J]. *Renewable Energy*, 2011, **36**: 3 195 – 3 202
- [30] Pompeo Francisco, Santori Gerardo F, Nichio Nora N. Hydrogen production by glycerol steam reforming with Pt/SiO₂ and Ni/SiO₂ catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2011, **172**: 183 – 188
- [31] Zhang Bao-cai, Tang Xiao-lan, Li Yong, *et al.* Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, **32**: 2 367 – 2 373
- [32] Soares R R, Simonetti D A, Dumesic J A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing[J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2006, **45**: 3 982 – 3 985
- [33] Pompeo Francisco, Santori Gerardo, Nichio Nora N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. Study of platinum catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 8 912 – 8 920
- [34] Cheng Chin Kui, Foo Say Yei, Adesina Adesoji A. H₂-

- rich synthesis gas production over Co/Al₂O₃ catalyst via glycerol steam reforming[J]. *Catalysis Communications*, 2010, **12**: 292 – 298
- [35] Araque M, Martínez T L M, Vargas J C, *et al.* Hydrogen production by glycerol steam reforming over CeZrCo fluorite type oxides[J]. *Catalysis Today*, 2010
- [36] Hirai Toshihide, Ikenaga Na Oki, Miyake Takanori, *et al.* Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2005, **19**: 1 761 – 1 762
- [37] Chiodo V, Freni S, Galvagno A, *et al.* Catalytic features of Rh and Ni supported catalysts in the steam reforming of glycerol to produce hydrogen [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **381**: 1 – 7
- [38] Cheng Chin Kui, Foo Say Yei, Adesina Adesoji A. Carbon deposition on bimetallic Co-Ni/Al₂O₃ catalyst during steam reforming of glycerol[J]. *Catalysis Today*, 2011, **164**: 268 – 274
- [39] Luo Nian-jun, Wang Ji-nan, Xiao Tian-cun, *et al.* Influence of nitrogen on the catalytic behaviour of Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst in glycerol reforming process[J]. *Catalysis Today*, 2011, **166**: 123 – 128
- [40] Wang Xiao-dong, Wang Na, Li Mao-shuai, *et al.* Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: A thermodynamic investigation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**: 10 252 – 10 256
- [41] Dou Bin-lin, Dupont Valerie, Rickett Gavin, *et al.* Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol [J]. *Bioresource Technology*, 2009, **100**: 3 540 – 3 547
- [42] Dou Bin-lin, Rickett Gavin L, Dupont Valerie, *et al.* Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption[J]. *Bioresource Technology*, 2010, **101**: 2 436 – 2 442
- [43] Ahmed S, Papadias D. “Hydrogen from Glycerol: A Feasibility Study”. http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress10/ii_a_3_ahmed.pdf. (accessed Feb 10, 2011)