

文章编号: 1001-3555(2012)05-0414-09

制备方法对 NiCoPrLa 类水滑石及其衍生复合氧化物结构及催化性能的影响

彭楠楠, 李凝*, 邓明海, 韦立宁, 蒋武
(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 用微波法, 水热法和微波水热法合成 NiCoPrLa 类水滑石, 并用 XRD, TG, TPO, TPR, TPD 和 FT-IR 等对 NiCoPrLa 类水滑石的晶相结构、热稳定性及相应的衍生复合氧化物的晶相结构、还原性能、吸附性能和抗积碳性能等进行了表征, 同时以乙醇水蒸气重整制氢为探针反应考察了制备方法对 NiCoPrLa 类水滑石的衍生复合氧化物的初活性和选择性的影响. 结果表明, 制备方法影响类水滑石的结构和热稳定性, 水热法制备的类水滑石结晶度较好, 微波水热法制备的类水滑石具有较好热稳定性, 其中微波水热法所制备的类水滑石衍生复合氧化物具有较好的催化活性和抗积碳性能, 在 350 °C 温度下乙醇转化率达到 86% .

关键词: 制备方法; 类水滑石; 衍生复合氧化物

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

类水滑石及其衍生复合氧化物在乙醇水蒸气重整制氢反应中表现出优良的催化性能^[1-4], 乙醇水蒸气重整制氢其技术关键是开发高活性、选择性及稳定性的催化剂. 过渡金属 Ni、Co 能促进 C-C 键的断裂, 增加气态产物的含量, 减少乙醛、乙酸等副产物的生成和较好选择性, 因此 Ni、Co 广泛应用于乙醇水蒸气重整制氢反应中^[5-6]. Ni、Co 催化剂在乙醇水蒸气重整制氢反应中虽然表现出较好的初活性, 但活性组分易烧结和表面积炭导致催化剂失活^[7-8]. 为了提高 Ni、Co 催化剂的稳定性, 催化学者进行了大量探索和实践, 发现 La₂O₃ 能促进乙醇脱氢反应和阻止催化剂表面积炭^[9], Noelia Barroso 等^[10]研究表明, 在 Ni 催化剂掺入 Pr 物种可以提高催化剂的稳定性. 同时, 制备方法也影响催化剂的活性和稳定性, 水热法能有效地控制晶相纯度及晶粒尺寸, 水热处理得到水滑石颗粒均为 face-face 堆积, 形状规整的六边形形貌, 但需要较长的晶化时间^[11]. 微波是一种非电离的电磁辐射, 它通过与固体或者液体的相互作用, 使介电材料和离子传导中的偶极子重新定位, 以此均匀地加热物质. 因为微波加热可以直接穿透到物质内部, 因而提高了能量利用率. 微波加热还会出现过热现象

(温度高于沸点), 能够给密闭容器中的试剂能提供更高的温度, 有利于试样的消化. 由于试剂与试样的极性分子都在电磁场中快速的随变化的电磁场变換取向, 分子间互相碰撞摩擦, 促使化学反应加速进行. 交变的电磁场相当于高速搅拌器, 提高了化学反应的速率, 加快消化速率. 由此综合, 微波加热快、均匀、过热、不断产生新的接触表面. 有时还能降低反应活化能, 改变反应动力学状况, 使得微波消解能力增强, 能消解许多传统方法难以消解的样品. 用微波结合水热法合成了沸石类化合物和类水滑石, 与传统水热法相比, 减少了合成类水滑石的晶化时间及改善其性能, 提高合成的插层材料把 O₂ 还原为 -OH 时的电学活性; 使水滑石表面缺陷位的酸性位和碱性位的数目都增大等^[12-18]. 基于此, 我们用水热法、微波法和微波水热法分别合成了 NiCoPrLa 类水滑石, 并考察了制备方法对类水滑石的晶相结构、热稳定性及衍生复合氧化物的催化性能影响.

1 实验部分

1.1 类水滑石及其衍生复合氧化物的制备

按摩尔比为 9 : 9 : 1 : 5 的比例称取 Ni(NO₃)₂ ·

收稿日期: 2012-08-21; 修回日期: 2012-09-08.

基金项目: 国家自然科学基金项目(21166006), 广西科技开发项目(桂科攻 11107021-1-5).

作者简介: 彭楠楠, 1988 年出生, 硕士研究生.

* 通讯联系人, lining5891539@163.com.

$6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中配成混合盐溶液, 按照摩尔浓度 $[\text{OH}^-] = 2[\text{M}^{2+}] + 2[\text{M}^{3+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.5[\text{M}^{3+}]$ 来计算相应的 NaOH 和 NaCO_3 的量, 配成沉淀剂溶液. 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 高速搅拌的条件下, 使用恒流泵将沉淀剂逐滴均匀地加入到混合盐溶液中, 直到溶液的 $\text{pH}=9$, 并继续搅拌 30 min 后, 将其分为 3 份, 第 1 份加入水热反应釜中, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 12 h , 第 2 份置于微波反应器中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h , 第 3 份置于微波消解仪中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h . 将不同反应环境中的样品过滤和洗涤, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 于恒温干燥箱中干燥 20 h 可分别得到水热法、微波法和微波水热法的样品, 依次标记为 SR、W 和 WR.

将上述 3 种方法合成的类水滑石样品, 在空气氛围下以 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h , 得到相应的类水滑石衍生物, 并分别标记为 SRY, WY 和 WRY.

1.2 表征

X 射线检测荷兰帕纳科公司的 X-射线粉末衍射仪, Cu 靶, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描范围 $2\theta=5^\circ \sim 80^\circ$, $\lambda=0.154\text{ nm}$; 使用德国 NETSCH 公司的 STA 449C 综合热分析仪, 升温速率为 10 K/min , 温度范围为 $25 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, 在氮气气氛下测定合成出的类水滑石的热失重; 催化剂的比表面积采用北分集团生产的 ST-2000B 型比表面积及孔径测定仪测定, 在液氮环境下进行氮气吸附; H_2 -TPR、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -TPD、 H_2 -TPD、TPO 在天津先权公司生产的 TP-5000 多用吸附仪上进行. 称取 0.1 g 粒径 $0.45 \sim 0.28\text{ mm}$ 的样品装入石英管内, 先用 N_2 (5 mL/min) 吹扫后通入 H_2/N_2 混合气 ($\text{N}_2/\text{H}_2=10:1$, 总流量 20 mL/min), 基线平稳后以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率从常温升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 记录 H_2 -TPR 曲线. 在 H_2 -TPD 实验中称取粒径 $0.45 \sim 0.28\text{ mm}$ 的样品 0.1 g 装入石英管内, 通入 N_2 以 $15\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 并吹扫 20 min , 再通入 H_2 从常温以 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升温到 $750\text{ }^\circ\text{C}$, 氢气气氛下 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 20 min 后降至室温, 切换 N_2 (20 mL/min) 吹扫至基线平稳, 以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率从常温升温至 $750\text{ }^\circ\text{C}$, 记录 H_2 -TPD 曲线. 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -TPD 实验中先在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下将样品还原, 维持 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min 后降至室温, 脉冲吸附 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 至峰面积不再变化为止, N_2 吹扫至基线平稳后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 记录 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -TPD 曲线; 用德国 Nicolet 公司的 AVATAR 360 红外光谱分析仪对类水滑石的衍

生复合氧化物进行吸附态 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分析, 采用 KBr 压片, 波数范围: $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$; 将在乙醇水蒸汽重整反应 50 h 后的催化剂于 Ar 气氛升至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 吹扫 30 min 后降至室温, 将 Ar 气切换为 O_2/N_2 混合气 ($\text{N}_2/\text{O}_2=10:1$, 总流量为 18 mL/min), 基线平稳后, 以 $13\text{ }^\circ\text{C/min}$ 速率升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 记录 TPO 曲线; 将经过稳定性测试的样品采用日本日立生产的 S-4800 扫描电镜 (SEM) 对其表面形貌进行观察并拍照.

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在天津先权公司生产的 WF-SM-3060 型催化剂评价装置上进行, 使用内径为 3 mm 的管式反应器, 将衍生复合氧化物, 压片过筛后称取粒径 $0.45 \sim 0.28\text{ mm}$ 的颗粒 0.15 g 装于反应器中. 反应前于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 下 H_2 还原 30 min , H_2O 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔比为 $10:1$, 微量泵以 0.06 mL/min 的速率进料, 汽化温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 以 N_2 为载气, 气体用 SP-6890 型气相色谱仪在线分析, TCD 检测器, TDX-01 柱. 反应产物中的液相产物用上海精密仪器公司生产的 GC112A 型气相色谱仪进行分析, FID 离子火焰检测器, OV-101 ($30\text{ mm} \times 30\text{ mm}$) 检测温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 进样温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 程序升温.

2 结果与讨论

2.1 制备方法对 NiCoPrLa 结构及热稳定性的影响

图 1 是不同方法制备的类水滑石的 XRD 谱图. 水热法制备的类水滑石分别在 d_{003} 、 d_{006} 、 d_{009} 、 d_{018} 、 d_{110} 和 d_{113} 面出现了类水滑石特征衍射峰, 峰形窄而尖, 表明制备的类水滑石样品的晶面生长有序度高, 晶体结构较为完整, 在水热环境中, 水滑石的晶体结构会变得更加规整, 同时其它杂质相中的金属离子也容易转移到水滑石薄片的边缘继续生长^[19-20]. 微波法制备的类水滑石仅在 d_{003} 、 d_{006} 和 d_{009} 面处出现明显的类水滑石特征峰, 而微波水热法制备的样品在 d_{003} 、 d_{006} 、 d_{009} 、 d_{110} 和 d_{113} 面出现水滑石的特征衍射峰, 但与水热法制备的样品相较, 其峰型弥散, 表明该法所制备的类水滑石与结晶度低、晶粒较小. 同时 3 种方法合成的水滑石结构中出现了 LaCO_3OH 的特征衍射峰, 除此外水热法和微波水热法均在 2θ 为 15.6° 、 27.2° 、 27.9° 、 39.4° 、 42.1° 和 48.7° 处出现了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 的特征衍射峰, 这是因为 Pr 离子半径比 La 离子半径小, 更易进入类水滑石结构.

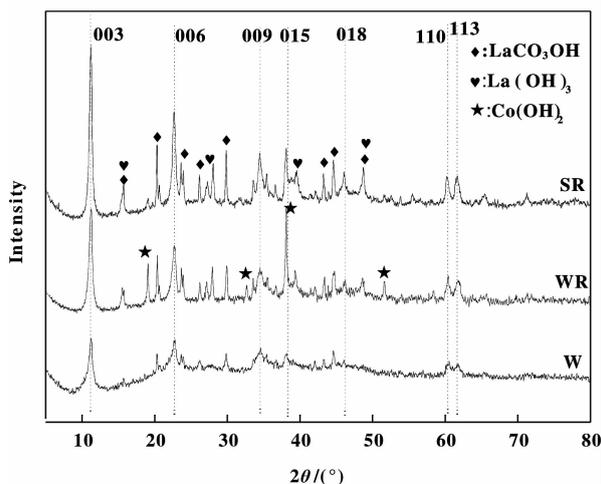


图1 不同制备方法制备的类水滑石的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of hydrotalcite-like compounds synthesized by different methods

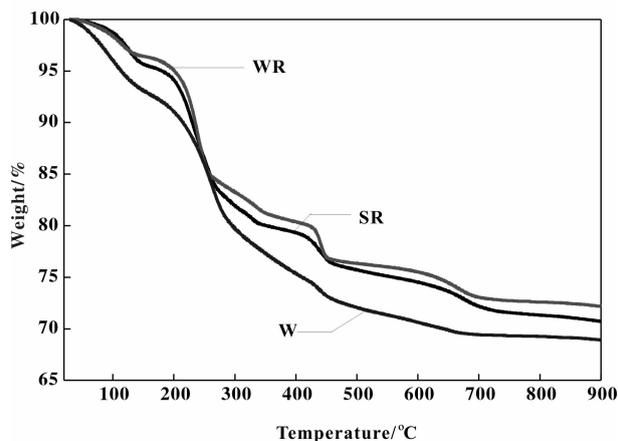


图2 不同方法制备的类水滑石的 TG 曲线
Fig. 2 TG profiles of different hydrotalcite-like compounds synthesized by different methods

TG 分析结果显示 NiCoPrLa 类水滑石有 4 个主要的失重过程. 第 1 个失重阶段在 100 °C 左右, 是水滑石表面吸附的水分的失重. 第 2 个失重阶段在 140 ~ 250 °C 之间, 是由于层板间结晶水的失去导致的, 由图中可以看到微波水热法在这个阶段失重最多, 这与文献[21]所报道的微波水热法比传统的水热法合成的水滑石含有更多的层间水一致. 第 3 个失重阶段是在 250 ~ 450 °C 之间, 是由层板间的碳酸根离子分解生成 CO_2 , 并且层板羟基脱去缩水产生, 在此过程中, 层板结构逐渐塌陷, 将生成多孔结构的衍生复合氧化物^[22-23]. 在 500 °C 之后的失重是由于水滑石结构改变逐渐形成比较稳定的衍生

复合氧化物(LDO). 其中微波水热法制备的类水滑石的热稳定性较好, 由 XRD 图谱可以看到, 微波水热法和水热法制备的类水滑石含有相对较多的 LaCO_3OH 和 $\text{La}(\text{OH})_3$, 因此 La^{3+} 含量较高, 由于 La^{3+} 含量的增高提高了电荷密度, 因而增强了层板间的相互作用力, 推测由于微波水热法比水热法多了微波辐射的影响, 电磁场使极性分子不断变化取向促分子间不断碰撞摩擦, 使水滑石结构在高温下快速生成, 因此提高了其热稳定性. 而微波法合成的水滑石热稳定性能较差, 是由于其合成的水滑石的结晶度较低, 晶体结构不完整导致的.

2.2 制备方法对衍生复合氧化物晶相结构的影响

图 3 是不同方法合成的 NiCoPrLa 类水滑石衍生复合氧化物的 XRD 谱图, 3 个样品均在 $2\theta = 23.2^\circ$ 、 32.8° 、 33.2° 、 40.5° 、 47.2° 和 59.0° 处出现 PrNiO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 钙钛矿型衍生复合氧化物, Ni 与 Co 分别与 Pr、La 形成了相互作用较强的复合氧化物, 同时在 $2\theta = 37.1^\circ$ 、 43.3° 、 62.7° 处出现了 NiO 的特征峰, 峰形弥散, 表明 3 种方法制备的 NiCoPrLa 类水滑石的衍生复合氧化物中 NiO 的粒径较小. 微波水热法和水热法所得衍生复合氧化物在 $2\theta = 31.1^\circ$ 、 36.7° 、 44.6° 和 64.9° 处出了 Co_3O_4 和 NiCo_2O_4 的特征衍射峰, Ni 和 Co 形成了尖晶石结构. 微波法、水热法、微波水热法合成的类水滑石经煅烧后形成的衍生复合氧化物的比表面积依次降低, 分别为 $18.3 \text{ m}^2/\text{g}$, $13.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $12.9 \text{ m}^2/\text{g}$.

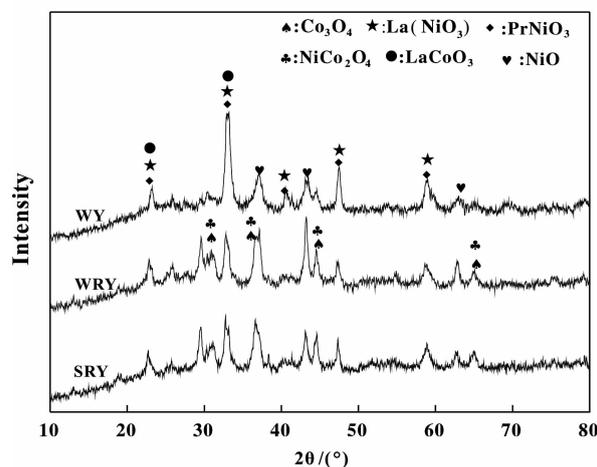


图3 不同制备方法合成的水滑石的衍生复合氧化物的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of mixed oxide derived from hydrotalcite-like compounds prepared by different methods

2.3 不同合成法对衍生复合氧化物还原性能的影响

图4 是不同方法合成的类水滑石衍生复合氧化物的 H₂-TPR 谱图. 结果表明, 不同方法制备的类水滑石衍生复合氧化物在 250 和 500 °C 范围内出现两个还原峰, 该峰归属复合氧化物中表面 Co₃O₄ 和 NiO 的还原^[2], 其中微波法制备的样品衍生复合氧化物还原峰面积较小, 这是因为该法所得的衍生复合氧化物中表面 NiO 和 Co₃O₄ 的含量较低. 在高温段各衍生复合氧化物出现了两个还原峰, 均归属钙钛矿和尖晶石型复合氧化物的还原^[24], 但类水滑石制备方法不同, 其衍生复合氧化物结晶度及粒径存在差异, 因此还原温度出现一定的差异. Sania 等人通过对 700 °C 还原后的 LaNiO₃ 钙钛矿型氧化物进行 XRD 测定发现其钙钛矿结构破坏, 还原出的单质 Ni 沉积在 La₂O₃ 和 La(OH)₃ 上作为活性组分在乙醇水蒸气反应中起催化作用^[24]. 马飞等^[27]通过对还原后及反应前后的钙钛矿 LaCoO₃ 进行 XRD 及 XPS 表征发现元素 Co 在还原后的催化剂上以 Co²⁺ 和 Co⁰ 的形式存在, 其中 Co⁰ 高度分散在载体中, 反应中起催化作用的主要是 Co²⁺, 并且 Hyman 等^[28]人研究发现在乙醇水蒸汽重整中 Co²⁺ 和 Co⁰ 的相互作用可以增加反应的活性.

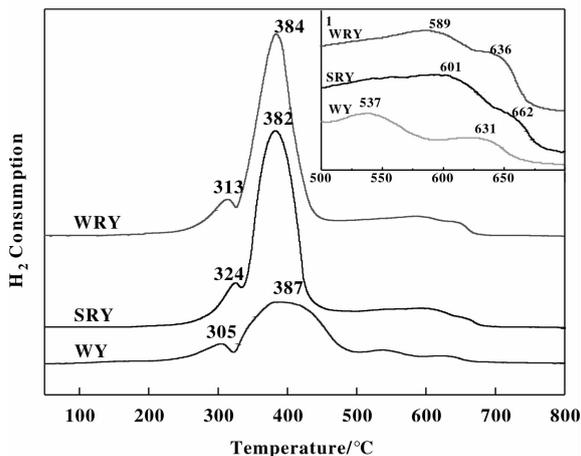


图4 不同方法合成的类水滑石衍生复合氧化物的 H₂-TPR 曲线

Fig. 4 H₂-TPR profiles of mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared by different methods

2.4 不同方法合成的衍生复合氧化物性能分析

图5 是不同方法合成的类水滑石的衍生复合氧化物的 H₂-TPD 谱图. 水热法和微波水热法的样品的 TPD 曲线上均出现了两个 H₂ 的脱附峰, 说明在该

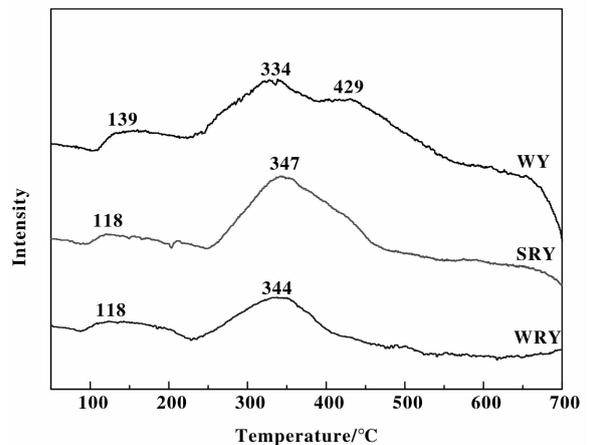


图5 不同方法合成的类水滑石衍生复合氧化物的 H₂-TPD 谱图

Fig. 5 H₂-TPD profiles of mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared by different methods

催化剂表面上存在有两种不同的吸附氢的活性中心, 这是 Co、Ni 对氢气吸附作用的结果. 微波法在 429 °C 处出现一个较小的 H₂ 脱附峰. 这是由于微波法制备的样品的衍生复合氧化物较另外两种样品含有相对含量较高的 PrNiO₃, 由于 Pr 和 Ni 的相互作用的影响使得 Ni 与 H 形成相互作用较强的键, 因此提高了脱附温度. 除了脱附峰数量不同, 其峰温和峰面积也有一定的差异. 其中微波法的峰面积很大, 这是由于它具有相对较大的比表面积, 有利于活性组分的分散.

图6 是不同方法合成的 NiCoPrLa 类水滑石的衍生复合氧化物吸附 C₂H₅OH 的红外谱图, 在

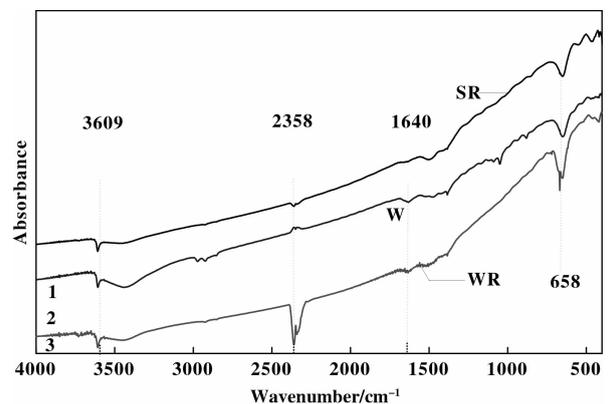


图6 不同方法合成的类水滑石衍生复合氧化物的 C₂H₅OH-IR 谱图

Fig. 6 IR spectra of mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared by different methods after ethanol adsorption

2 358 cm^{-1} 处出现红外吸收振动峰, 该峰归属 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在衍生复合氧化物发生解离吸附产生 CO_2 的特征峰. 其中微波水热法制备的样品衍生复合氧化物峰形明显表明该复合氧化物有利于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的解离. 在 3 609 cm^{-1} 处出现的红外吸收振动峰归属于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 解离产生游离的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动. 同时各样品的衍生复合氧化物分别在 2 970 cm^{-1} 和 2 926 cm^{-1} 处分别出现了 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的红外伸缩振动峰. 文献[25]研究结果表明, 醇类化合物在金属氧化物表面的吸附是通过氢氧键的断裂, 因此, 在 1 500 cm^{-1} 附近出现的红外伸缩振动峰归属乙醇解离形成乙氧基所形成的振动峰. 在 658 cm^{-1} 及 500 cm^{-1} 左右的吸收峰归属为金属-氧键产生的红外吸收峰^[26-27].

图 7 是个衍生复合氧化物的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -TPD 谱图, 微波法制备的样品衍生复合氧化物在 201 $^\circ\text{C}$ 和 240 $^\circ\text{C}$ 时出现两个脱附峰, 该峰归属为 H_2 和 CH_4 吸附的脱附, 这是由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在复合氧化物表面吸附后进行了脱氢反应, 产生的 CH_3CHO 又进行了分解产生了 CO 和 CH_4 , 同时又由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的脱水以及分解反应产生 CO_2 、 CO 和 CH_4 等小分子, 在 330 ~ 430 $^\circ\text{C}$ 范围出现的脱附峰归属于 CO_2 、 CO 和 CH_4 脱附^[1,24], 其中微波水热法制备的样品衍生复合氧化物峰面积较大, 表明该复合氧化物有利于乙醇的解离吸附, 这对提高催化剂活性和选择性是有利的.

2.5 不同合成法对衍生复合氧化物的影响

乙醇蒸汽重整反应是一个复杂的反应, 除了重整制氢反应 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$) 之外, 醇还可以发生分解、脱氢、脱水及醇醛缩合反应和甲烷化及积炭等副反应, 反应温度会影响乙醇水蒸气重整制氢反应中相关反应的权重和产物的分布, 并且反应途径与催化剂的选择密切相关, 不同类型的催化剂会影响产物的种类和分布.

图 8 是各衍生复合氧化物的初活性. 结果表明, 乙醇在各复合氧化物发生乙醇水蒸气重整反应的初活性随温度的升高, 乙醇的转化率增大, 当温度达到 450 $^\circ\text{C}$ 时, 乙醇的转化率为 100%. 其中微波水热法合成样品的衍生复合氧化物具有较好的低温活性, 在 350 $^\circ\text{C}$ 时其乙醇的转化率达到 86%. 图 9 是不同方法合成的催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢的氢气的选择性, H_2 的选择性均随着温度的升高发生波动, 在 400 $^\circ\text{C}$ 时, 水热法合成的类水滑石

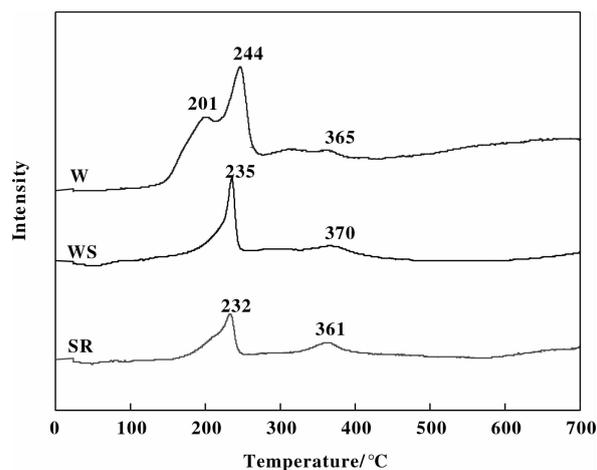


图 7 不同方法合成的类水滑石衍生复合氧化物的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -TPD 谱图

Fig. 7 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -TPD profiles of mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared by different methods

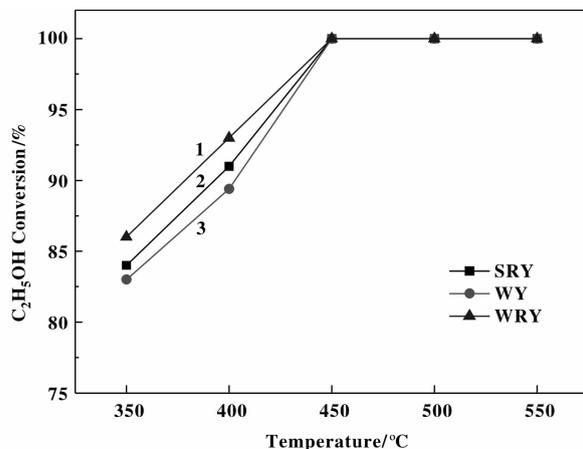


图 8 不同方法合成的催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢的乙醇的转化率

Fig. 8 Conversion of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in ethanol steam reforming over mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared by different methods

衍生复合氧化物的 H_2 选择性达到 78.2%, 这是由于该复合氧化物表面具有较多的活性中心数, 有利于乙醇的解离产生 H_2 , 在此温度下, 乙醇主要和水蒸气发生重整反应产生 H_2 , 但由于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 进行水蒸气重整反应伴随许多副反应 (如 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{H}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ 等), 产氢与耗氢同时发生, 其氢气的选择性随着温度的升高开始下降. 微波法和微波水热法制备的类水滑石衍生复

合氧化物分别在温度为 500 °C 和 450 °C 时氢气的选择性达到最大值. 由图 9 可以看到微波水热法制备的水滑石衍生复合氧化物的氢气选择性随着温度的升高波动相对较平缓, 氢气选择性相对较高, 这可能是由于微波水热条件下, 形成的活性中心与其它氧化物形成较强的相互作用, 稳定的活性中心有利于乙醇的解离, 进而推动反应朝着重整制氢的方向进行, 因此提高了催化剂的活性和选择性.

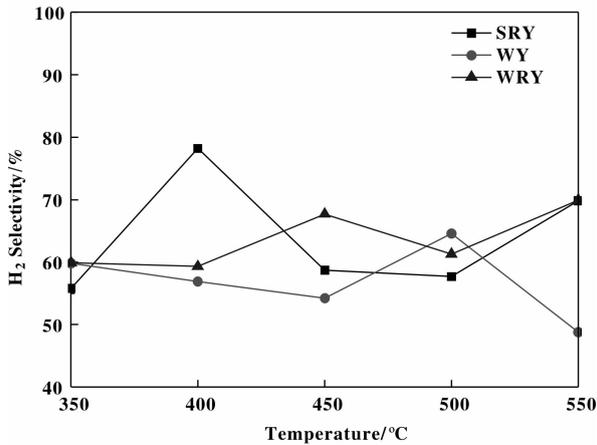


图 9 不同方法合成的催化剂催化乙醇水蒸汽重整制氢的氢气的选择性

Fig. 9 hydrogen selectivity in ethanol steam reforming over mixed oxides derived from hydroxalcalite-like compounds prepared by different methods

图 10 是保持水醇比及进料速率不变的情况下, 不同方法合成的催化剂在 550 °C 下反应 50 h 后的稳定性测试结果, 可以看到水热法和微波水热法在 50 h 内的乙醇转化率几乎保持在 100% 不变, 而微波法在 35 h 后乙醇的转化率开始下降, 到 50 h 时下降了 7.2%, 并且其氢气选择性在 30 h 后开始降

低, 在 50 h 时已从 48.8% 降至 34.6%. 结合其 SEM 可以看到这是由于随着反应时间的延长其催化剂表面的活性组分已被无定形碳包裹, 催化剂的活性减低. 微波水热法和水热法合成的催化剂的 H₂ 选择性在约 32 h 后开始有小幅度的降低, 由 SEM 可以看到是由于其表面聚积的不定型碳覆盖了部分金属颗粒导致的.

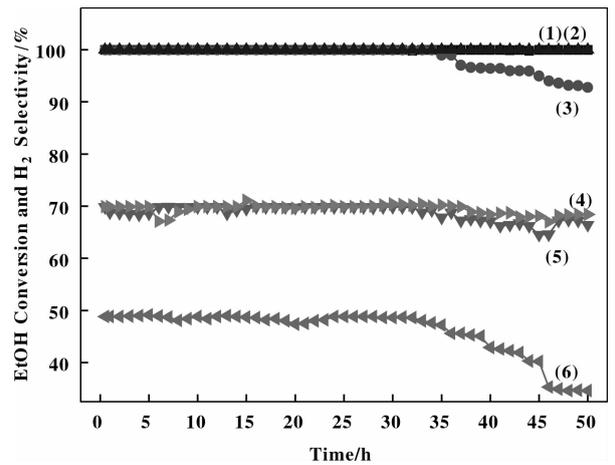


图 10 不同方法合成的催化剂的稳定性测试

Fig. 10 Catalytic stability performance of the catalysts synthesized by different methods

(1) SRY X_{C₂H₅OH} (2) WRX X_{C₂H₅OH} (3) WY X_{C₂H₅OH}
(4) WRX S_{H₂} (5) SRY S_{H₂} (6) WY S_{H₂}

由图 11 可以看到微波法制备的类水滑石衍生复合氧化物反应 50 h 后的催化剂出现了一定程度的烧结和团聚现象, 活性组分已被不定型碳覆盖 (Fig. 11a), 水热法和微波水热法制备的催化剂反应 50 后, 大量碳以丝状碳的形式沉积在催化剂上 (Fig. 11b, c), 水热法表面的丝状碳相对较密集, 并且两者表面均有少量的不定型碳存在.

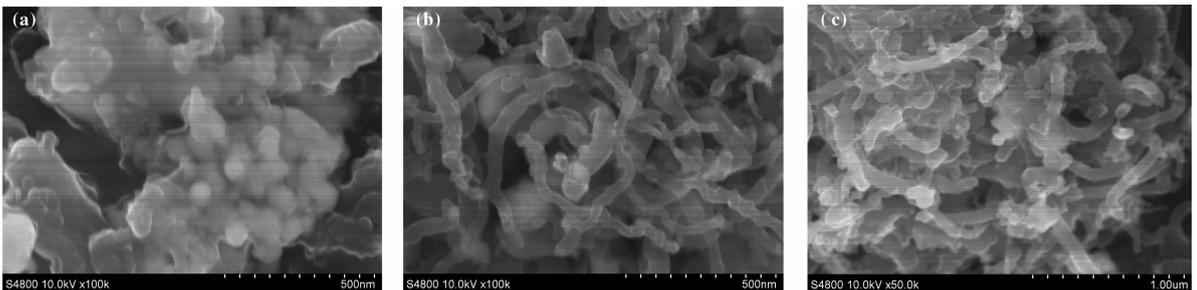


图 11 不同方法制备的催化剂反应 50 h 后的 SEM

Fig. 11. SEM micrographs of catalysts after ethanol steam reforming for 50 h

(a) WY (b) WRX (c) SRY

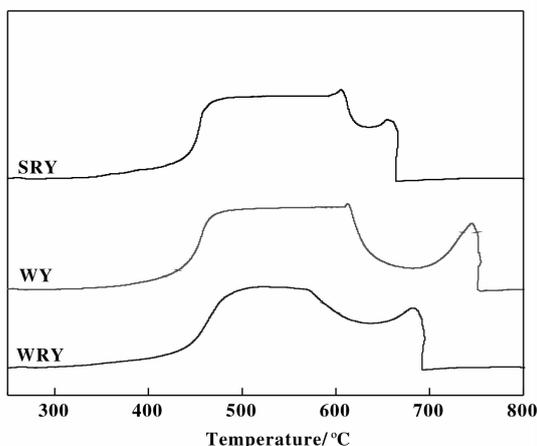


图 12 不同方法合成的类水滑石衍生复合氧化物的 TPO 谱图
Fig. 12 TPO profiles of mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared by different methods

图 12 是衍生复合氧化物在进行催化乙醇水蒸气重整反应 50 h 之后的 TPO 谱图. 衍生复合氧化物反应 50 h 后均出现两个 CO_2 的生成峰, 表明复合氧化物表面形成两类不同的炭物种, 在 400 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ 出现的 CO_2 的生成峰, 是复合氧化物表面形成的碳纳米管的氧化, 这些丝状的积碳有条形的, 也有蠕状的, 而且碳丝的顶端均有 Co 和 Ni 晶粒^[30], 碳丝的形成使催化剂上碳含量剧增, 但这种碳丝状的积碳没有包裹活性组分, 并且这类炭物种活性较高, 可以通过 Boudouard 反应 ($\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$) 部分除去. 其中微波水热法所得衍生复合氧化物低温峰峰面积较小, 表明其积炭量较少, 同时 3 个复合氧化物分别在 650 $^{\circ}\text{C}$, 730 $^{\circ}\text{C}$ 和 680 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现了一个 CO_2 的生成峰, 该峰是由于 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ 的聚合所形成的不定型碳氧化产生, 消炭温度较高, 其中微波法所得衍生复合氧化物的高温峰峰温及峰面积较大, 说明其生成的不定型碳活性较低, 不易消除, 且积炭量较多. 并且结合微波法的样品反应 50 h 后的 SEM 图像可以看到随着反应时间的延长最先生成的小颗粒的碳粒破碎团聚成较大的碳粒, 这种无定形碳会覆盖包裹载体上的活性中心、堵塞催化剂的孔结构而导致催化剂失活, 因此导致其乙醇的转化率和氢气的选择性均随着时间的延长而逐渐下降. Barroso 等人由拉曼光谱分析乙醇水蒸气重整反应之后的掺杂 Pr 并以 Ni 为活性组分的催化剂表面堆积了两种含量不同的碳, 他们结合 SEM 考察到反应后的催化剂表面生成无定形碳, 它主要覆盖在载体表面并包裹活性组分, 同时也检测到丝状炭

的存在, 没有与金属颗粒/活性组分接触^[10]. 这与我们的实验结果一致.

微波水热法和水热法制备的类水滑石衍生复合氧化物表现了较好的抗积碳性能, 与微波法合成的催化剂的 CO_2 生成峰相比, 低温峰面积相对较大、高温峰峰面积相对较小且峰温低, 并且两者均生成的是丝状碳为主 (Fig 11 b, c), 因此水热法和微波水热法都具有相对较好的抗积碳性.

3 结 论

NiCoPrLa 类水滑石的制备方法影响其结构及热稳定性, 水热法制备的类水滑石结晶度完整, 微波水热法制备的类水滑石具有较好的热稳定性. 同时制备方法对其衍生复合氧化物的催化性能具有较大的影响, 微波水热法制备的类水滑石衍生复合氧化物具有较多的活性中心, 并且其活性组分在载体上的分散度较好, 有利于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的解离吸附, 因此在乙醇水蒸气重整制氢反应中具有较好的活性和抗积炭性能, 同时水热法在乙醇水蒸气重整反应中表现出了良好的低温活性, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时其氢气选择性可达到 78.2%.

微波水热法由于其制备时间短, 合成的催化剂结构及性能稳定, 将会在后继研究中通过改变其制备条件来提高其催化性能.

参考文献:

- [1] Resini C, Montanari T, Barattini L, *et al.* Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni catalysts derived from hydrotalcite-like precursors: Catalyst characterization, catalytic activity and reaction path [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, **355**: 83-93
- [2] Yang Yu (杨宇), Wu Fei (吴绯), Ma Jian-xin (马建新). Effect of support on catalytic performance of nickel catalyst for ethanol steam reforming (载体对镍催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢反应性能的影响) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2005, **26**(2): 131-137
- [3] Basile F, Benito P, Fornasari G, *et al.* Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production [J]. *Applied Clay Science*, 2010, **48**(1/2): 250-259
- [4] Nishiguchi T, Matsumoto T, Kanai H, *et al.* Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone [J]. *Appl Catal, A*, 2005, **279** (1/2): 273-277
- [5] Llorca J, Homs N, Sales J, *et al.* Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, **209**:

- 306-317
- [6] He L, Berntsen H, Ochoa-Fernandez E, *et al.* Co-Ni catalysts derived from hydrotalcite-like materials for hydrogen production by ethanol steam reforming [J]. *Top Catal*, 2009, **52**: 206-217
- [7] Wang H, Liu Y, Wang L, *et al.* Study on the carbon deposition in steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal* (化学工程学报), 2008, **145**: 25-31
- [8] Alberton A L, Souza M M V M, Schmal M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/Al₂O₃ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2007, **123**: 257-264
- [9] Liu Cheng-wei (刘承伟), Shi Qiu-jie (石秋杰), Li Bin (李彬). Application of supported metallic catalysts in hydrogen production from steam reforming of ethanol (负载型金属催化剂在乙醇水蒸气重整制氢中的应用) [J]. *Chemical Industry And Engineering Progress* (化工进展), 2008, **27**(9): 1336-1341
- [10] Barroso M Noelia, Agustín E Galetti, Abello M Cristina. Ni catalysts supported over MgAl₂O₄ modified with Pr for hydrogen production from ethanol steam reforming [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, **394**: 124-131
- [11] Oh J M, Hwang S H, Choy J H. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles [J]. *Solid State Ionics*, 2002, **151**: 285-291
- [12] Komarneni S, Li Q H, Roy R J. Microwave-hydrothermal processing of layered anion exchangers [J]. *Mater. Res.* 1996, **11**: 1866-1869
- [13] Kannan S, Jasra R V. Microwave assisted rapid crystallization of Mg - M(III) hydrotalcite where M(III) = Al, Fe or Cr [J]. *J. Mater. Chem.* 2000, **10**: 2311-2314
- [14] Climent M J, Corma A, Iborra S, *et al.* Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures [J]. *Catal.* 2004, **225**(2): 316-326
- [15] Rivera J A, Fetter G, Bosch P. Microwave power effect on hydrotalcite synthesis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **89**: 306-314
- [16] Benito P, Guinea I, Labajos F M, *et al.* Microwave-hydrothermally aged Zn, Al hydrotalcite-like compounds; Influence of the composition and the irradiation conditions [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, **110**: 292-302
- [17] Benito P, Herrero M., Labajos F M, *et al.* Production of carbon nanotubes from methane use of Co-Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **149**: 455-462
- [18] Benito P, Herrero M, Labajos F M, *et al.* Effect of post-synthesis microwave - hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials [J]. *Applied Clay Science*, 2010, **48**(1/2): 218-227
- [19] Olsbye U, Akporiaye D, Rytter E, *et al.* On the stability of mixed M²⁺/M³⁺ oxides [J]. *Appl. Catal. A: General*, 2002, **224**(1/2): 39-49
- [20] Yang Zuo-yin (杨作银), Zhou Hong-wei (周宏伟), Zhang Jing-chang (张敬畅), *et al.* Relationship between Al/Mg ratio and the stability of single-layer hydrotalcite (Mg-Al 类水滑石层板结构中 Al/Mg 比与稳定性的关系) [J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 2007, **23**(6): 795-800
- [21] Benito P, Labajos F M, Rocha J, *et al.* Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides [J]. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, **94**: 148-158
- [22] Zhang J, Xu Y F, Qian G, *et al.* Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**(24): 10768-10774
- [23] Othman M R, Rasid N M, Fernando W J N. Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **93**(1): 23-28
- [24] De Lima S M, Da Silva A M, Da Costa L O O, *et al.* Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, **377**: 181-190
- [25] Clarissa P, Rodrigues, Victor Teixeira da Silva, *et al.* Partial oxidation of ethanol on Cu/Alumina/cordierite monolith [J]. *Catalysis Communications*, 2009, **10**(13): 1697-1701
- [26] Zapata B, Bosch P, Fetter G, *et al.* Co(II)-Co(III) hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, (3): 23-29
- [27] Ma Fei, Chu Wei, Huang Li-hong, *et al.* Steam reforming of ethanol over Zn-doped LaCoO₃ perovskite nanocatalysts [J]. *Chin J Catal*, 2011, **32**(6): 970-977
- [28] Hyman M P, Vohs J M. Reaction of ethanol on oxidized and metallic cobalt surfaces [J]. *Surf Sci*, 2011, **605**(3/4): 383-389

[29] Wang Hong(王 红). The study on Co/CeO₂ catalysts for steam reforming of ethanol (用于乙醇水蒸气重整. Co/

CeO₂ 催化剂的研究)[D]. *Doctoral dissertation of Tianjin University* (天津大学博士学位论文), 2007

Influence of Different Synthetic Methods on the Structure and Catalytic Properties of Hydrotalcite-like Compounds and their Derived Mixed Oxides

PENG Nan-nan, LI Ning*, DENG Ming-hai, WEI Li-ning, JIANG Wu

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: NiCoPrLa hydrotalcites were synthesized by microwave、microwave-hydrothermal and hydrothermal treatment. In order to study the crystalline phase and thermal stability of the hydrotalcite-like compounds and the crystalline phase、reducibility、adsorptive property and carbon deposition resisting property of the derived mixed oxides, the obtained samples were characterized by XRD, TG, TPO, TPR, TPD and FT-IR. At the meantime, the ethanol steam reforming was taken as the probe reaction to investigate the initial activity and the selectivity of mixed oxides derived from NiCoPrLa hydrotalcite-like compounds prepared by different methods. The results showed that the structure and thermal stability of the hydrotalcite were influenced by preparation methods. The hydrothermal method could synthesis hydrotalcite with good crystallinity, microwave-hydrothermal method could improve the thermal stability of the hydrotalcite-like compounds, the catalyst synthesized by microwave-hydrothermal method had a better catalytic performance and carbon deposition resisting property, and the ethanol conversion of the catalyst achieved 86% at 350 °C.

Key words: preparation methods; hydrotalcite-like compound; derived mixed oxides