

文章编号: 1001-3555(2019)01-0066-09

# 金属改性 SBA-15 应用于乙醇水蒸气重整制氢的研究

郭丹瑜, 范玲娜, 安 霞\*, 谢鲜梅

(太原理工大学 化学化工学院, 气体能源高效清洁利用山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 采用水热法将 Ce 金属引入 SBA-15 骨架, 合成一系列 Ce-SBA-15 (Si/Ce = 40, 20, 10) 载体, 再通过浸渍法制得 Co/Ce-SBA-15 催化剂. 利用 XRD、UV-Vis、FT-IR、H<sub>2</sub>-TPR、N<sub>2</sub> 吸附-脱附等手段对催化剂进行表征, 并用于乙醇水蒸气重整制氢反应 (ESR), 考察载体骨架中 Ce 金属对催化剂结构和性能的影响. 结果表明, 水热法制备可使得 Ce 离子进入到 SBA-15 分子筛骨架, 合成的载体仍保持 SBA-15 特有的介孔结构. 与 Co/SBA-15 催化剂相比, 基于铈的储放氧功能, Ce 的加入提高了活性金属分散度, 降低了反应积碳的生成, 改善了催化剂稳定性. 适量铈与钴的协同作用, 提高了钴物种的分散度, 降低了钴的烧结程度, 催化剂 Co/Ce-SBA-15 (Si/Ce = 20) 具有良好的催化活性, 乙醇转化率为 96.6%, H<sub>2</sub> 选择性达到 75.5%, 反应后积碳率仅为 5.6%.

**关键词:** SBA-15; Ce; 金属改性; 乙醇重整制氢; 积碳

**中图分类号:** O643.38

**文献标志码:** A

随着能源危机的加剧, 氢能作为新型能源被应用到生活的各个领域, 其生产技术受到越来越多的关注<sup>[1]</sup>. 生物乙醇蒸气重整 (Ethanol Steam Reforming, ESR) 是目前较为前沿的产氢方式, 为可再生能源生产氢气提供了环保路线<sup>[2]</sup>. 乙醇水蒸气重整 (以下简称 ESR) 在制氢方面表现出诸多优点, 主要体现在以下方面: (1) 氢含量高; (2) 可用性好, 生产成本低<sup>[3]</sup>; (3) 易于处理和运输; (4) 无毒性<sup>[4]</sup>. 然而, ESR 过程还涉及一系列重整和水煤气变换反应, 伴随有诸多副产物生成. 因此, 催化剂的研究成为了亟待解决的关键, 尤其是研发具有高活性和高稳定性的非贵金属催化体系, 已在该催化领域中被重点关注.

Co 基催化剂, 因其具有良好的 C—C 和 C—H 键断裂能力而被广泛使用<sup>[5]</sup>, 但这类催化剂通常由于 Co 物种的烧结和焦碳沉积导致快速失活<sup>[6]</sup>. 研究表明, 选择合适的载体是提高催化剂稳定性的有效方法, 这也是目前研发钴基催化剂的主要挑战<sup>[7]</sup>. 为了提高 Co 基催化剂的性能, 采用引入其他活性金属对催化剂载体进行改性. 据报道, 催化剂中的 CeO<sub>2</sub> 通过调节 Ce<sup>4+</sup> 和 Ce<sup>3+</sup> 价态之间的变化而

表现出优异的储放氧功能<sup>[8]</sup>. 在晶格中释放出的流动氧可与含碳物质反应, 从而减少金属表面的积碳, 起到抑制催化剂失活的作用<sup>[9-10]</sup>.

SBA-15 分子筛因其具有水热稳定性高、孔径大、孔壁厚等特点已被广泛应用于催化领域. Co/SBA-15 催化剂在 ESR 反应中有很好的发展前景<sup>[11]</sup>, 但其活性金属 Co 在反应过程中易烧结产生积碳是目前需要解决的问题<sup>[5]</sup>. 通过在载体 SBA-15 骨架中引入金属 Ce 离子, 利用其储放氧的功能以及与活性组分间的协同作用来提高金属 Co 的分散度, 减少催化过程中积碳的产生, 从而提高催化活性和稳定性. 对改性后的载体和催化剂进行了一系列表征及性能测试, 得出较为适宜的铈硅比 ( $n(\text{Si})/n(\text{Ce})$ ), 为 ESR 反应中 Co 基催化剂的制备提供了指导建议.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与表征

乙聚环氧乙烷-聚环氧丙烷-聚环氧乙烷三嵌段共聚物 (P123): AR, 美国 Aldrich 公司; 正硅酸乙酯 (TEOS)、乙醇、盐酸: AR, 天津市科密欧化学试

收稿日期: 2018-11-28; 修回日期: 2018-12-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (51541210); 山西省自然科学基金 (201701D121042) (The National Natural Science Foundation of China (51541210); The Natural Science Foundation of Shanxi Province(201701D121042)).

作者简介: 郭丹瑜 (1992-), 女, 硕士生, 主要从事无机合成与多相催化的研究. E-mail: 18295865094@163.com (Guo Danyu (1992-), female, Master candidate, Engaged in inorganic synthesis and heterogeneous catalysis. 18295865094@163.com).

\* 通讯联系人, E-mail: anxia@tyut.edu.cn.

剂有限公司; 六水合硝酸钴  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 六水合硝酸铈  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : AR, 天津市光复科技发展有限公司。

XRD 采用日本 Rigaku 公司的 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪测定, 采用  $\text{CuK}\alpha$  射线, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描范围为  $0.5^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ 。

$\text{N}_2$  吸附采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附仪测定, 样品测定前在真空条件下  $350^\circ\text{C}$  处理 4 h, 去除样品中杂质, 吸附剂为高纯氮, 液氮为冷凝剂, 比表面积计算应用 BET 方程, 由氮吸附等温线得出, 由 BJH 吸附方程计算得出孔径分布和孔容。

紫外-可见光光谱 UV-Vis 采用美国 PE 的漫反射光谱仪 (LambdaBio40) 测定,  $\text{BaSO}_4$  作为本底, 扫描范围为  $200 \sim 800 \text{ nm}$ , 扫描速度为  $100 \text{ nm}/\text{min}$ 。

红外光谱 FT-IR 采用 Bruker 公司所产的 NICO-LET Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪测定, 样品通过 KBr 压片处理, 扫描范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

$\text{H}_2$  程序还原  $\text{H}_2$ -TPR 采用美国 Micromeritics 公司生产的 2920 型全自动化学吸附仪测定, 样品在  $400^\circ\text{C}$  Ar 气氛中预处理 60 min, 后用流速为  $30 \text{ mL}/\text{min}$  的 5% 的  $\text{H}_2$  与 Ar 的混合气吹扫, 从  $100^\circ\text{C}$  升高到  $1000^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

热重-差热分析 TG/DTA 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Diamond 型号 TG/DTA 热重分析仪完成的。称取 5~10 mg 催化剂样品置于热天平上, 在空气氛围中程序升温至  $900^\circ\text{C}$ , 升温速率以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  进行。

## 1.2 实验过程

1.2.1 催化剂载体制备 以三嵌段共聚物 EO20PO70EO20 (P123) 为模板剂, 正硅酸乙酯为硅源, 采用水热晶化法分别合成 SBA-15, Ce-SBA-15 载体。

具体步骤: 取 2 g P123 溶于 60 g 2 mol/L 的 HCl 溶液中, 并加入 15 mL 蒸馏水, 搅拌溶解后, 滴加 4.18 g TEOS, 在  $40^\circ\text{C}$  水浴中搅拌 24 h, 装入聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应中, 在  $100^\circ\text{C}$  环境下水热处理 48 h, 结束后经过滤、洗涤、干燥, 得到 SBA-15 粉末, 将样品在马弗炉中以  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温到  $550^\circ\text{C}$ , 在此温度下焙烧 6 h, 得到 SBA-15。

Ce-SBA-15 的制备过程与上述方法相似, 不同的是在水热前加入  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , 通过控制

物质 Si、Ce 的量来制备不同的催化剂, 用摩尔比  $n(\text{Si}/\text{Ce})$  来表示  $n(40)$ 、 $n(20)$ 、 $n(10)$ , 随后用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节混合组分的水热环境, 使得溶液 pH 值为 4, 接着完成后续步骤, 得到 Ce-SBA-15。

1.2.2 Co/SBA-15、Co/Ce-SBA-15 的制备 分别以上述制得的催化剂为载体, 采用等体积浸渍法以硝酸钴  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  为钴源负载质量分数为 7% 的 Co 活性物质, 将样品烘干后, 在马弗炉里以同样的条件焙烧, 得到目标催化剂。

## 1.3 催化剂的评价

催化剂作用于乙醇水蒸气重整制氢反应, 在实验室微型固定床反应装置中进行, 制备粒径  $0.450 \sim 0.280 \text{ mm}$ , 堆比重为  $1.28 \text{ g}/\text{mL}$  的催化剂 0.3 与 1.5 g 石英砂均匀混合放置于不锈钢管中的反应二段, 反应管的其它段路由石英砂填充, 反应前先用流量为  $35 \text{ mL}/\text{min}$  的  $\text{H}_2$  对催化剂在  $400^\circ\text{C}$  条件下还原处理 2 h, 随后体积比为 3:1 的水醇混合液通过恒流泵经汽化进入反应管内, 反应在质量空速为  $3.49 \text{ h}^{-1}$ , 反应温度为  $500^\circ\text{C}$  的条件下进行, 测试反应中氢气选择性和乙醇转化率。反应气体产物的检测和分析通过 GC950 型气相色谱仪的 TDX-01 填充柱实现, 其中,  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  通过热导检测器 (TCD) 在线分析, 其他气体产物如  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等通过氢火焰检测器 (FID) 在线分析。液体产物通过 GC-9890b 型气相色谱离线分析。催化剂的催化性能主要通过两个参数来表示, 具体计算方法如下公式 2-1 和 2-2 所示。

(1) 乙醇的转化率

$$X_{\text{EtOH}}(\%) = \frac{N_{\text{EtOH},\text{in}} - N_{\text{EtOH},\text{out}}}{N_{\text{EtOH},\text{in}}} \quad (2-1)$$

(2) 各产物选择性

$$S_i(\%) = \frac{n_{(i)}}{\sum n_{(i)}} \times 100 \quad (2-2)$$

式中 X 为乙醇的转化率;  $S_i$  为各物质的选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 衍射峰

由图 1 可见, 在小角 XRD 谱图 (A) 中  $2\theta = 0.5^\circ \sim 5^\circ$  均出现了 3 个明显衍射峰, 分别代表 (100、110、200) 晶面, 说明所合成的载体都具有 SBA-15 分子筛所特有的有序介孔结构<sup>[12]</sup>, Ce-SBA-15 载体样品的 XRD 谱图衍射峰的强度均略低于 SBA-15 的

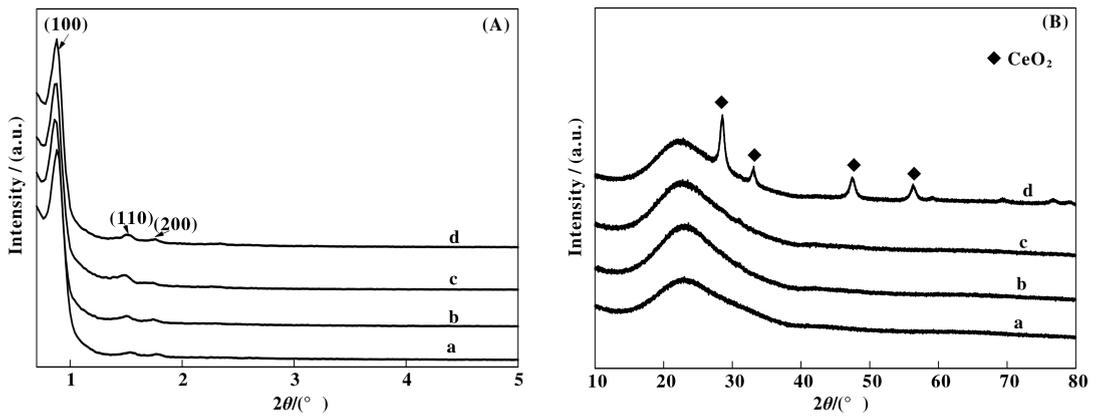


图1 不同载体的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of supports

a. SBA-15; b. Ce-SBA-15 (40); c. Ce-SBA-15 (20); d. Ce-SBA-15 (10)

衍射峰强度,这是由于Ce离子的引入导致介孔的有序度降低.金属离子掺杂后的衍射峰向低角度方向发生了部分移动,随着金属量的增加,移动角度增大,这是因为金属Ce的进入,使得SBA-15载体发生了骨架收缩<sup>[13]</sup>.广角XRD谱图(B)显示出,掺金属Ce后的载体与SBA-15样品谱图相似.所有样品在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 区域均有无定形硅的衍射峰.在金属引入量低的载体中,Ce物种可能掺入到SBA-15的介孔骨架中,也可能形成了高度分散且低于XRD的检测限度的微观晶粒,随着金属物种Ce引入量的增多,在载体Ce-SBA-15(10)谱图中出现氧化铈晶体的特征峰.

图2是不同催化剂的广角XRD谱图,由浸渍法制备的催化剂中均出现了 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的特征峰,说明

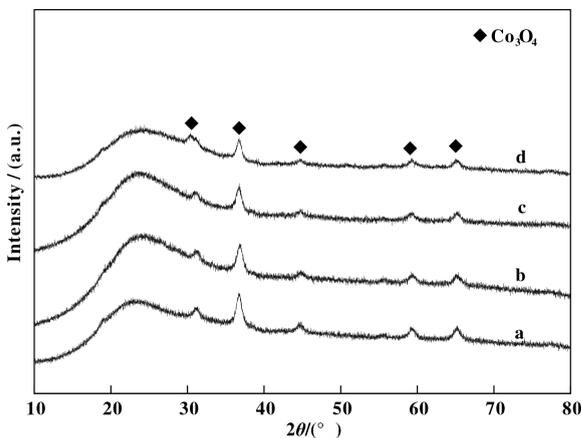


图2 不同催化剂的广角XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of catalysts

a. Co/SBA-15; b. Co/Ce-SBA-15 (40);  
c. Co/Ce-SBA-15 (20); d. Co/Ce-SBA-15 (10)

Co金属以氧化物 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的形式分散于载体表面<sup>[11,14]</sup>,其中Co/Ce-SBA-15(10)催化剂谱图中没有体现出明显的氧化铈晶体特征峰,这可能是由于表面的金属钴物种覆盖了载体表面存在的少许氧化铈,检测出与其他催化剂相似的谱图.Co/Ce-SBA-15(40, 20, 10)催化剂中 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的特征峰强度均低于Co/SBA-15的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的峰强度,这归因于载体中Ce与Co的协同作用,增大了Co物种分散度.

## 2.2 FT-IR 表征

文献表明,SBA-15分子筛骨架震动谱带的吸收峰主要在 $400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 区域内表现出来,其主要的对应关系为: $470\text{ cm}^{-1}$ 附近为Si-O弯曲振动, $800\text{ cm}^{-1}$ 附近为对称伸缩振动; $1090\text{ cm}^{-1}$ 附近为Si-O-Si的 $\text{SiO}_4$ 反对称伸缩振动<sup>[15]</sup>.由图3可知,载体

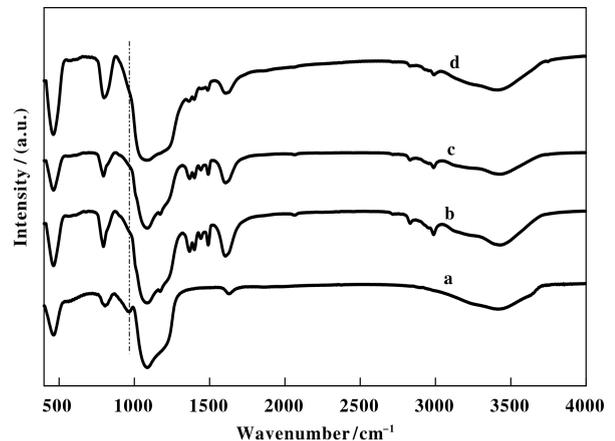


图3 不同载体的FT-IR谱图

Fig.3 FT-IR spectra of supports

a. SBA-15; b. Ce-SBA-15 (40);  
c. Ce-SBA-15 (20); d. Ce-SBA-15 (10)

样品与文献报道相符. 同时  $960\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰被认为是 Si-OH 的不对称伸缩振动引起的, 此处掺杂金属的分子筛 SBA-15 显示出的振动谱带有所减弱, 说明载体 Ce-SBA-15 中出现了 Si-O-Ce 的伸缩振动峰<sup>[16]</sup>, 影响了 Si-OH 的振动, 可以侧面说明金属 Ce 离子成功进入载体骨架, 随着金属量的增加, 谱带减弱更为明显, 这可能是由于过多的金属引入使得部分金属在此载体表面形成富集, 这与 XRD 谱图结果相符. 同时所有载体样品在  $3415\text{ cm}^{-1}$  处表现出特征吸收峰, 这归因于 SBA-15 孔道内部硅醇基团 (Si-O-H) 的振动.

### 2.3 UV-Vis 表征

图 4 可知, 在 250、300 nm 附近出现的特征吸收峰, 代表  $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  与氧配体之间的电荷转移,

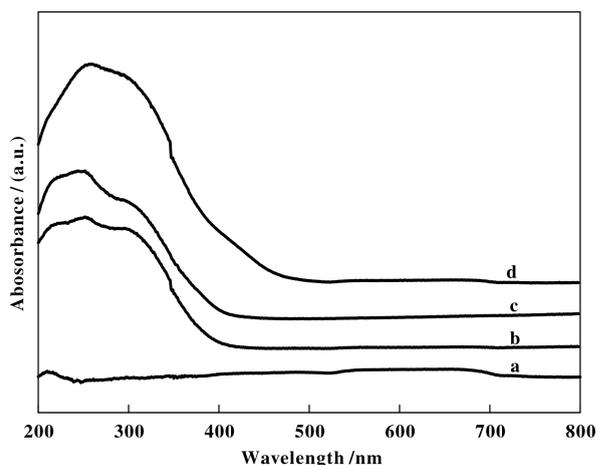


图 4 不同载体的 UV-Vis 谱图

Fig.4 UV-Vis spectra of supports

a. SBA-15; b. Ce-SBA-15 (40);

c. Ce-SBA-15 (20); d. Ce-SBA-15 (10)

265 nm 处的吸收峰是由于  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}(\text{III})$  电荷转移跃迁引起的. 随着引入金属量的增大, 载体 Ce-SBA-15(10) 表面可能会富集少量的  $\text{CeO}_2$ , 在 300 nm 处出现的吸收峰, 这是由  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Ce}(\text{IV})$  电荷转移跃迁引起的. 这些结果表明金属 Ce 离子分别以 Ce(III), Ce(IV) 形式存在于载体体相中<sup>[17]</sup>.

### 2.4 $\text{N}_2$ 吸脱附分析

由图 5, 载体的氮吸附等温线均为 IV 型吸附曲线, 且有 H1 型滞后环出现, 说明合成的载体 Ce-SBA-15 基本保留 SBA-15 特有的规整孔道结构<sup>[18]</sup>. 在相对分压 0.6~0.8 范围内有急剧变化, 发生  $\text{N}_2$  的毛细凝聚现象, 但随着掺杂金属量的增加, 曲线显

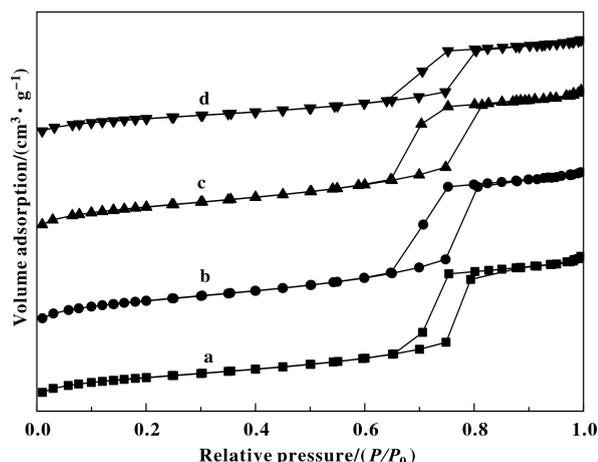


图 5 不同载体的  $\text{N}_2$  吸附/脱附曲线

Fig.5  $\text{N}_2$  absorption/desorption isotherms of supports

a. SBA-15; b. Ce-SBA-15 (40);

c. Ce-SBA-15 (20); d. Ce-SBA-15 (10)

示出的规整度有所降低, 这表明金属离子的引入对 SBA-15 孔结构造成一定的影响. 与纯 SBA-15 相比, 载体 Ce-SBA-15(40) 和 Ce-SBA-15(20) 的比表面积和孔体积明显增大, 这是由于 Ce 的引入使得样品形成的 Ce—O 键要比原 Si—O 键的键长长, 导致比表面积增大, 这一现象符合以上键长理论, 说明金属 Ce 物种被引入到 SBA-15 分子筛的骨架上. 但载体 Ce-SBA-15(10) 比表面积出现明显的减小, 这是因为引入金属量的增大, 部分金属进入载体的孔道内部或者聚集在载体表面, 造成一定程度的堵塞, 这与载体 Ce-SBA-15(10) XRD 谱图中出现的较为明显的  $\text{CeO}_2$  衍射峰且孔径减小相一致.

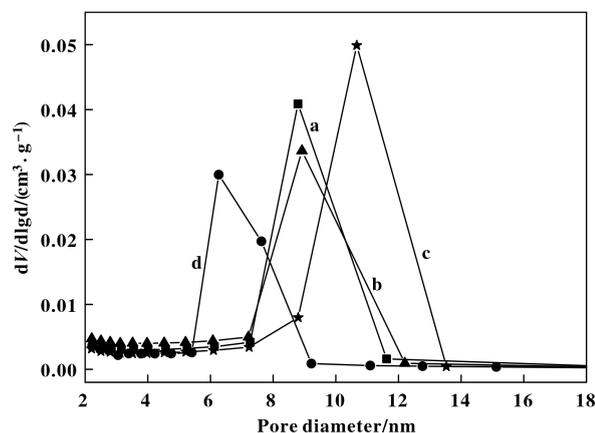


图 6 不同载体的孔径分布曲线

Fig.6 pore size distributions of supports

a. SBA-15; b. Ce-SBA-15 (40);

c. Ce-SBA-15 (20); d. Ce-SBA-15 (10)

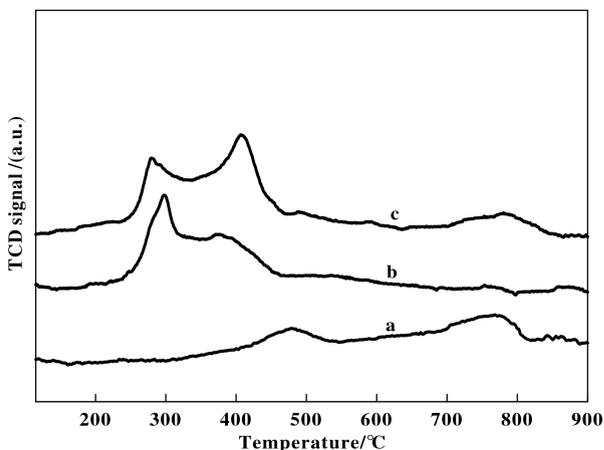
表 1 不同载体和催化剂的孔结构性质

Table 1 The structure parameters of the catalyst support and catalyst

Sample	BET surface area/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Total pore volume/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Average pore diameter/nm
SBA-15	621	1.28	8.1
Ce-SBA-15(40)	703	1.37	7.6
Ce-SBA-15(20)	714	1.29	9.0
Ce-SBA-15(10)	497	0.88	6.9
Co/SBA-15(10)	465	0.92	7.3
Co/Ce-SBA-15(40)	590	1.17	7.3
Co/Ce-SBA-15(20)	683	1.34	7.8
Co/Ce-SBA-15(10)	443	0.51	4.6

## 2.5 H<sub>2</sub>-TPR 分析

图 7 中曲线分别为载体 Ce-SBA-15(20) 和催化剂 Co/SBA-15、Co/Ce-SBA-15(20) 在 100~900 °C

图 7 载体和催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图Fig.7 H<sub>2</sub>-TPR profiles of support and catalyst

a. Ce-SBA-15; b. Co/SBA-15; c. Co/Ce-SBA-15(20)

的氢气程序升温还原谱图, 通过物相还原峰位置, 判断金属物质在催化剂中存在的状态和位置. 图中载体 *a* 中出现 2 个 H<sub>2</sub> 吸收峰, 分别在 480、770 °C 左右, 其中较低温还原峰归属于分散在载体表面或者孔道里极少数 Ce<sup>4+</sup>→Ce<sup>3+</sup>→Ce<sup>0</sup> 的还原, 770 °C 左右的还原峰对应于载体骨架中 Ce 物种的还原, 这充分地说明 Ce 被引入到载体骨架中. 纯负载型催化剂 *b* 中出现了 2 个 H<sub>2</sub> 吸收峰, 分别在 300、380 °C 左右, 这是由于负载后表面 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 Co<sup>3+</sup>→Co<sup>2+</sup>→Co<sup>0</sup> 逐步还原<sup>[19]</sup>, 图中催化剂 *c* 中出现 4 个

H<sub>2</sub> 吸收峰, 分别在 278、407、488、780 °C 左右, 其中前两个低温还原峰与 *b* 中 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的还原峰相对应, 剩余两个峰均与上述载体中 Ce 物种的还原峰相对应, 这表明催化剂的载体骨架中已经存在 Ce 物种, 各吸收峰显示出的温度偏差可能是由金属间的相互作用引起的.

## 2.6 催化剂性能测试

2.6.1 催化剂活性测试 图 8 为不同催化剂在相同时间段内的产物选择性和乙醇转化率, 反应按照

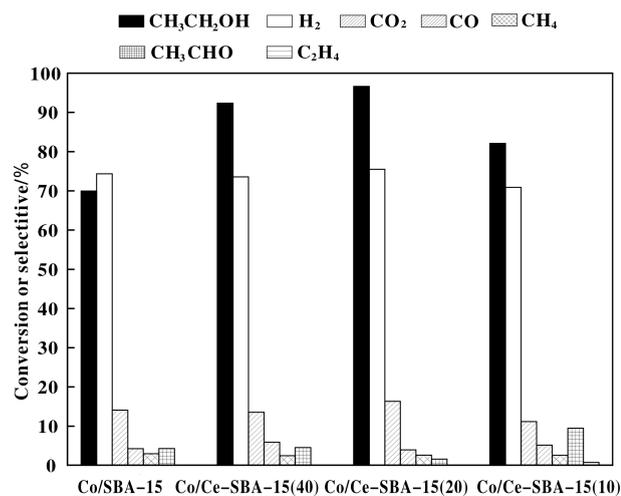


图 8 不同催化剂的 8 h 活性测试

Fig.8 ESR activity of the different catalysts with 8 hours

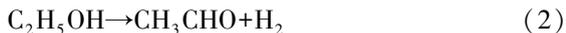
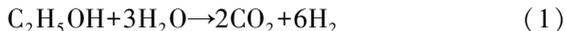
水醇体积比 3:1 的情况下在微型固定床反应器上模拟实验, 反应在质量空速为 3.49 h<sup>-1</sup>, 反应温度为 500 °C, 反应时间为 8 h, 发生主反应 (Eq.1), 由反应可知, 产物中除了大量目标产物 H<sub>2</sub> 以外, 还有很多副产物的生成, 如 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CH<sub>3</sub>CHO

(Eq.2). 从样品催化剂活性测试图明显的可以看出, 相比于 Co/SBA-15 催化剂, 载体骨架中掺有金属 Ce 的催化剂表现出良好的催化性能, 主要为更高的乙醇转化率, 更高的 H<sub>2</sub> 选择性以及更低的乙醛选择性, 其中 Co/Ce-SBA-15(20) 性能最佳. 这是由于金属 Ce 的加入使 Co/Ce-SBA-15 催化剂载体相比 Co/SBA-15 催化剂载体有较大的比表面积, 使负载的活性金属物种 Co 在其载体表面的分散度大大提高, 促进了金属间的协同作用, 这更有利于催化性能的提高.

掺杂金属 Ce 的催化剂 Co/Ce-SBA-15 表现出的催化性能与纯负载型 Co/SBA-15 催化剂的催化性能有着明显的差异, 乙醇转化率均有了显著的提高, 并伴随着副产物含量的变化, 由各产物选择性分布可反映出催化剂的性能, 其中 Co/Ce-SBA-15 (40、10) 催化剂与 Co/SBA-15 相比, CO 选择性有所提高, 这是因为在 ESR 反应中, CO 的转化主要是由 WGS (Water Gas Shift) (Eq.3) 进行的<sup>[20]</sup>, 金属 Ce 加入的过多或过少, 均有利于逆水煤气反应的进行, 消耗了 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>. 同时 CH<sub>4</sub> 转化率降低, 这也是由于 Ce 的加入减弱了甲烷化反应 (Eq.4, Eq.5), 催化剂表现出的催化性能与前面表征相符. 其中, Co/Ce-SBA-15(10) 催化剂由于大量 Ce 金属的引入, 造成 Ce 金属不能很好地进入载体 SBA-15 骨架. 其氧化物 CeO<sub>2</sub> 在催化剂表面的存在, 使得活性组分 Co 不能很好地分散于载体表面, 从而导致催化剂活性降低, 同时在反应副产物中检测到有少量乙烯生成, 这是因为 CeO<sub>2</sub> 具有调节催化剂表面酸碱性的作用, 其在催化剂表面的存在, 使得催化剂

表面形成少许酸性位, 乙醇发生脱水反应, 产生乙烯 (Eq.6).

样品 Co/Ce-SBA-15(20) 催化剂具有较高的催化活性, H<sub>2</sub> 选择性可达 75.5%, 乙醇转化率可达 96.6%, CO<sub>2</sub> 选择性也有明显的提高, 其他副产物选择性均有显著的降低趋势, 表明此催化剂作用下反应主要沿主反应方向进行. 这归因于适量的 Ce 被引入到 SBA-15 骨架中, 提高了载体的比表面积, 并大大提高了活性组分 Co 的分散度, 可更好的作用于 C—C、C—H 键的断裂, 适量 Ce 的存在提高了 WGS 反应<sup>[21]</sup>, 降低了 CO 选择性, 促进了 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 的生成, 提高其选择性, 同时表面活性组分 Co 与 Ce 的协同作用, 加快了乙醛分解 (Eq.7), 降低了乙醛选择性, 更有利于 CO 转化, 也加强了甲烷重整 (Eq.4), 促进 CH<sub>4</sub> 的转化, 增加催化剂活性.



2.6.2 催化剂稳定性测试 为了进一步研究所制备的催化剂的催化性能, 通过 ESR 反应在上述条件下对 Co/Ce-SBA-15(20) 和 Co/SBA-15 催化剂进行反应时间为 18 h 的稳定性测试. 催化剂 Co/Ce-SBA-15(20) 的乙醇转化率和产物分布结果如图 9 (A) 所示, 乙醇转化率的初始值达到 97.5%, 反应开始一段时间后转化率稳定在 96.5% 左右. 在所有

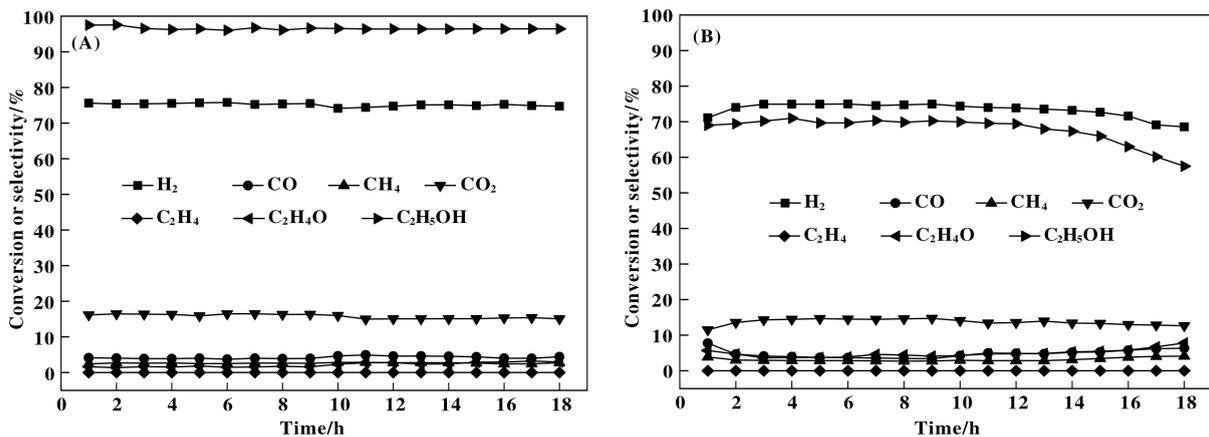


图 9 催化剂在 500 °C 条件下的稳定性测试

Fig.9 Catalysts stability testing under 500 °C reaction conditions

(A) Co/Ce-SBA-15; (B) Co/SBA-15

的产物选择性分布中,  $H_2$  的选择性均保持在 75% 左右, 且  $CO_2$  选择性高达 16%。只观察到少量乙醛存在, 说明催化剂 Co/Ce-SBA-15(20) 在整个反应时间段内保持着长时间的稳定性以及最佳的反应性能。相比之下, Co/SBA-15 催化剂的催化性能较差(图 9(B))。在相同的反应条件下, 乙醇转化率从初始的 70.2% 降至 57.5% 且  $CO_2$  选择性由 14.7% 降到 12.6%, 并伴随着数值相对较高的乙醛选择性 7.79%, 这表明催化剂的断裂 C—C 键功能减弱。与此同时,  $H_2$  的选择性由最佳的 74.9% 降至 68.6%,  $CH_4$  和 CO 有略微的升高, 催化剂的活性降低, 催化剂有了明显的失活现象<sup>[5]</sup>。测试结果表明, 载体骨架中 Ce 金属的加入在一定程度上提高了催化剂的催化性能。突出表现为 Ce 的存在抑制了活性金属的烧结, 减少积碳的产生(见下文 2.6.3), 体现了它储放氧的功能, 使得催化剂保持更好的稳定性。

2.6.3 反应后催化剂表征 图 10 是 Co/Ce-SBA-15(20) 和 Co/SBA-15 催化剂稳定性测试后的 XRD

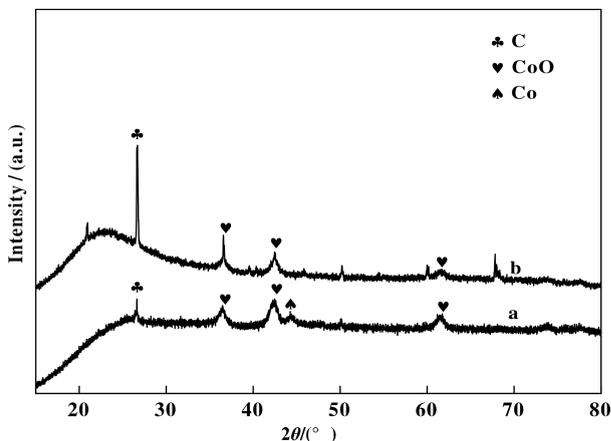


图 10 反应后催化剂的 XRD 谱图

Fig.10 XRD patterns of catalysts Co/Ce-SBA-15 (a) and Co/SBA-15(b) after reaction

谱图, Co/SBA-15 催化剂谱图中显示出明显的 C ( $2\theta = 26.7^\circ$ ) 的特征衍射峰, 表明催化剂失活的主要原因是由于积碳的生成, 其覆盖在催化剂表面, 阻碍了反应物与活性组分的接触<sup>[22]</sup>。而反应后的 Co/Ce-SBA-15(20) 催化剂谱图中并没有出现明显的 C 物质晶面, 这主要是骨架中的金属 Ce 充分发挥其储放氧的作用, 释放出氧组分, 与反应中生成的 C 物质结合生成相应的气体产物, 减少了积碳的生成。反应前的  $H_2$  还原处理将催化剂中的  $Co_3O_4$  还原为 CoO, 经计算可得反应后 Co/SBA-15 催化剂中的

CoO 平均晶粒尺寸为 22.07 nm, Co/Ce-SBA-15(20) 催化剂中的 CoO 平均晶粒尺寸为 13.82 nm, 这说明金属 Ce 的加入降低了活性金属组分的烧结程度。

图 11 是 Co/Ce-SBA-15(20) 和 Co/SBA-15 催化剂 18 h 热稳定性测试后的 TG-DTA 测试结果, 各催

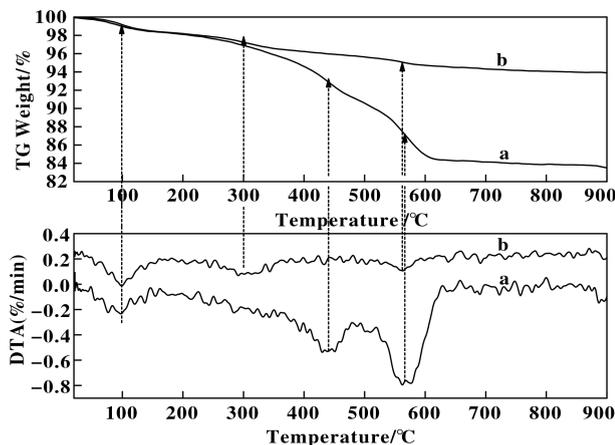


图 11 反应后催化剂的 TG-DTA 分布图

Fig.11 TG-DTA profiles of catalysts Co/SBA-15 (a) and Co/Ce-SBA-15(b) after reaction

剂的主要失重量是由于催化剂表面的积碳分解氧化引起的, 如图所示, 不同积碳催化剂进行烧碳实验后显示出的差热峰存在稍许差异, 归纳起来, 这些失重峰出现在 3 个温度范围内。在 100 °C 附近出现失重峰, 归于催化剂表面结晶水的去除<sup>[23]</sup>。Co/SBA-15 在 440 °C 附近出现第 2 个失重峰, 而 Co/Ce-SBA-15 在 300 °C 附近出现第 2 个失重峰, 最后两者均在 550 °C 附近出现第 3 个失重峰, 由文献可知<sup>[24]</sup>, 反应性能较高的积碳燃烧放热峰出现在 240~300 °C 之间, 次高的出现在 300~500 °C 之间, 反应性能最差的出现在 500~600 °C 之间。由此可得由于金属 Ce 的加入减少了低反应性能积碳的产生, 进一步提高了催化剂使用的可持续性。数据对比发现, Co/Ce-SBA-15(20) 催化剂含碳量仅为 5.6%, 而 Co/SBA-15 催化剂在相同反应时间内的含碳量达 15.6%。这表明载体中金属 Ce 在去除积碳方面得到充分的发挥, 有效的抑制了积碳的形成, 使得催化剂展现出良好的稳定性和催化活性。

### 3 结论

金属改性后的 SBA-15 在乙醇水蒸气重整制氢中表现出良好的催化活性。

(1) 通过水热法合成的 Ce-SBA-15 催化剂载

体, 各表征结果表明部分金属 Ce 进入分子筛骨架, 均匀地分布在分子筛中。

(2) 以 Ce-SBA-15 为载体的催化剂 Co/Ce-SBA-15 在反应中体现出良好的催化性能。其中主要是金属 Ce 的储放氧功能, 在反应中减少积碳的生成和降低活性物质烧结方面发挥了重要作用。同时在物料摩尔比  $n(\text{Si}/\text{Ce})$  为 20 时, 适量的金属 Ce 与金属 Co 之间存在着良好的协同作用, 大大提高了 Co 物种的分散度, 使得反应效果最佳,  $\text{H}_2$  选择性可达 75.5%, 乙醇转化率可达 96.6%, 反应后积碳率仅为 5.6%。

### 参考文献:

- [1] He Jian-ping(贺建平), Zhang Lei(张磊), Chen Lin(陈琳), *et al.* Effect of  $\text{CeO}_2$  on Cu/Zn-Al catalysts derived from hydrotalcite precursor for methanol steam reforming( $\text{CeO}_2$ 改性 Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂对甲醇水蒸气重整制氢性能的影响)[J]. *Chem J Chin Univer(高等学校化学学报)*, 2017, **38**(10): 1822-1828.
- [2] Martono E, Vohs J M. Support effects in cobalt-based ethanol steam reforming catalysts: Reaction of ethanol on Co/ $\text{CeO}_2$ /YSZ (100) model catalysts [J]. *J Catal*, 2012, **291**: 79-86.
- [3] Li Xing(李星), Li Bao-ru(李宝茹), Xie Xian-mei(谢鲜梅), *et al.* The preparation of modified montmorillonite catalyst and study on the catalytic properties for ethanol dehydration to ethylene(改性蒙脱土催化剂制备及催化低浓度乙醇脱水制乙烯研究)[J]. *J Mol Catal(分子催化)*, 2018, **32**(2): 107-116.
- [4] Ni M, Leung D Y C, Leung M K H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(15): 3238-3247.
- [5] Mattos L V, Jacobs G, Davis B H, *et al.* Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation[J]. *Chem Rev*, 2012, **112**(7): 4094-4123.
- [6] Llorca J, Piscina P R, Dalmon J A, *et al.* CO-free hydrogen from steam-reforming of bioethanol over ZnO-supported cobalt catalysts: Effect of the metallic precursor [J]. *Appl Catal B Environ*, 2003, **43**(4): 355-369.
- [7] Wang H, Ye J L, Liu Y, *et al.* Steam reforming of ethanol over  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  catalysts prepared by different methods[J]. *Catal Today*, 2007, **129**(3/4): 305-312.
- [8] Zeng Liang-peng(曾良鹏), Huang Fan(黄樊), Zhu Xing(祝星), *et al.* Chemical looping conversion of methane over  $\text{CeO}_2$ -based and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -based  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  oxygen carriers: Controlling of product selectivity(铈基与钴基  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2$  氧载体上甲烷化学链转化特性: 产物选择性控制)[J]. *Chem J Chin Univer(高等学校化学学报)*, 2017, **38**(1): 115-125.
- [9] Wang Zhi-cai(王知彩), Yang Hong-bing(杨红兵), Gu Shun-ming(谷顺明), *et al.* Catalytic performance of  $\text{CeO}_2$  modified Ag- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  on the oxidation demethylation of methylpyridine( $\text{CeO}_2$ 改性 Ag- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  催化剂的甲基吡啶氧化脱甲基性能)[J]. *J Mol Catal(分子催化)*, 2018, **32**(2): 126-132.
- [10] Ferencz Z, Erdohelyi A, Baán K, *et al.* Effects of support and Rh additive on Co-based catalysts in the ethanol steam reforming reaction[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(4): 1205-1218.
- [11] Xu X, Li J, Hao Z, *et al.* Characterization and catalytic performance of Co/SBA-15 supported gold catalysts for CO oxidation[J]. *Mater Res Bull*, 2006, **41**(2): 406-413.
- [12] Mu Z, Li J J, Tian H, *et al.* Synthesis of mesoporous Co/Ce-SBA-15 materials and their catalytic performance in the catalytic oxidation of benzene[J]. *Mater Res Bull*, 2008, **43**(10): 2599-2606.
- [13] Shen W, Dong X, Zhu Y, *et al.* Mesoporous  $\text{CeO}_2$  and CuO-loaded mesoporous  $\text{CeO}_2$ : Synthesis, characterization, and CO catalytic oxidation property[J]. *Micro Mes Mater*, 2005, **85**(1/2): 157-162.
- [14] Wang K, Li X, Ji S, *et al.* Effect of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  promoter on Ni-based SBA-15 catalyst for steam reforming of methane[J]. *Energy Fuel*, 2008, **23**(1): 25-31.
- [15] Murkute A D, Jackson J E, Miller D J. Supported mesoporous solid base catalysts for condensation of carboxylic acids[J]. *J Catal*, 2011, **278**(2): 189-199.
- [16] Handjani S, Marceau E, Blanchard J, *et al.* Influence of the support composition and acidity on the catalytic properties of mesoporous SBA-15, Al-SBA-15, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -supported Pt catalysts for cinnamaldehyde hydrogenation [J]. *J Catal*, 2011, **282**(1): 228-236.
- [17] Dai Q, Wang X, Chen G, *et al.* Direct synthesis of cerium (III)-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves by two-step synthesis method[J]. *Micro Mes Mater*, 2007, **100**(1/3): 268-275.
- [18] Naik B, Hazra S, Prasad V S, *et al.* Synthesis of Ag nanoparticles within the pores of SBA-15: an efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(12): 1104-1108.
- [19] Zhao M, Tamara L, Andrew T. SBA-15 supported Ni-Co bimetallic catalysts for enhanced hydrogen production

- during cellulose decomposition[J]. *Appl Catal B Environ*, 2010, **10**(24): 1016–1025.
- [20] Carrasco J, López - Durán D, Liu Z, *et al.* In situ and theoretical studies for the dissociation of water on an active Ni/CeO<sub>2</sub> catalyst; Importance of strong metal-support interactions for the cleavage of O-H bonds[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2015, **54**(13): 3917–3921.
- [21] Liu X, Park M, Kim M G, *et al.* Integrating NiCo alloys with their oxides as efficient bifunctional cathode catalysts for rechargeable zinc-air batteries[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2015, **54**(33): 9654–9658.
- [22] Yishuang Wang, Mingqiang Chen, Zhonglian Yang, *et al.* Bimetallic Ni-M (M = Co, Cu and Zn) supported on attapulgite as catalysts for hydrogen production from glycerol steam reforming[J]. *Appl Catal A Gen*, 2018, **2018**(550): 214–227.
- [23] Quek X Y, Liu D, Cheo W N E, *et al.* Nickel-grafted TUD-1 mesoporous catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **95**(3/4): 374–382.
- [24] Wang Hong(王 红). The study on Co/CeO<sub>2</sub> catalysts for steam reforming of ethanol(用于乙醇水蒸气重整 Co/CeO<sub>2</sub> 催化剂的研究)[D]. Tianjin: Tianjin University (天津: 天津大学), 2007.

## The Effect of Metal Modified Mesoporous Molecular Sieve SBA-15 on Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol

GUO Dan-yu, FAN Ling-na, AN Xia<sup>\*</sup>, XIE Xian-mei

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Key Laboratory of Gas Energy Efficient and Clean Utilization Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Ce was introduced into the SBA-15 framework by hydrothermal method to synthesize a series of Ce-SBA-15 (Si/Ce = 40, 20, 10) supports, and Co/Ce-SBA-15 catalysts were prepared by impregnation method. XRD, UV-Vis, FT-IR, H<sub>2</sub>-TPR, N<sub>2</sub> adsorption-desorption and other means were used to characterize the catalysts, which were used in ethanol steam reforming (ESR) to investigate the influence of Ce in the supports' framework on the structure and catalytic performance. The results showed that Ce was incorporated into the framework of SBA-15 by hydrothermal method, and the synthesized supports still maintain the unique mesoporous structure of SBA-15. Compared with the Co/SBA-15, based on the cerium metal, it has higher oxygen and release storage capacity, the addition of cerium increases the dispersion of active metal, reduces the formation of coke and improves the stability of the catalyst. The synergistic action of moderate cerium and cobalt improves the dispersion of cobalt species and reduces the degree of cobalt sintering, Co/Ce-SBA-15 (Si/Ce = 20) shows the best catalytic activity with the ethanol conversion being 96.6% and the selectivity of H<sub>2</sub> reaches 75.5%. Meanwhile, the carbon deposition rate after the reaction was only 5.6%.

**Key words:** SBA-15; Ce; metal modification; ethanol reforming hydrogen production; carbon deposition