

Ni-Cu 双金属催化剂上乙醇水蒸气重整制氢研究 —制备方法对催化性能的影响

连晨帅, 代蓉, 田韧, 吴旭, 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: 我们采用分步浸渍法和共浸渍法制备了一系列的 Ni-Cu/*m*SiO₂ 催化剂. 运用 XRD、N₂ 吸附-脱附、H₂-TPR、SEM、TG-DTG 等表征手段对催化剂反应前后的物理化学性质进行分析, 催化剂对乙醇水蒸气重整 (ESR) 反应的催化性能通过常压固定床反应器进行评价. 结果表明: 催化剂的催化性能与载体上的活性组分分散有关, 而活性金属的分散性与制备方法有关. 共浸渍法制备的催化剂 Ni₁₄-Cu/*m*SiO₂ 活性组分分散度较高, 抗积碳能力与稳定性更好. 在质量空速为 2.7 h⁻¹, 水醇摩尔比为 9, 反应温度为 550 °C 的条件下进行稳定性测试, 催化剂 Ni₁₄-Cu/*m*SiO₂ 测试 25 h 没有出现失活现象, 乙醇转化率保持在 100%, H₂ 的选择性保持在 70% 以上, 反应后的积碳含量仅为 5.52%.

关键词: 介孔 SiO₂; 分散性; 乙醇重整制氢; 积碳

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

化石燃料的大量使用导致了严重的气候变化及能源危机, 减少对化石燃料的依赖, 发展新能源是迫不及待的, 而氢能因为洁净高效的特点引起了研究者的广泛关注^[1]. 生物质乙醇水蒸气重整 (Ethanol Steam Reforming, ESR) 制氢是一种高效、环保的制氢方式, 且乙醇是可再生能源, 可以通过生物质发酵 (如甘蔗、玉米、木质纤维素等) 获得^[2-3]. 但乙醇水蒸气重整 (以下简称 ESR) 反应体系非常复杂, 伴随着许多副反应的发生^[4-5], 所以高活性、高稳定性的催化剂成为了研究工作者关注的热点.

ESR 的反应途径比较复杂, 涉及一系列重整和水煤气变换反应. Ni、Pt、Ir、Rh 等催化剂在 ESR 反应中对 C—C 键断裂效果好^[6-7], 但贵金属的价格太高, 限制了它的应用, 而镍具有良好的断裂 C—C 键能力并且价格低廉引起了研究工作者的广泛关注. 但 Ni 基催化剂在 ESR 反应中容易积碳^[8]. 所以研究者提出了双金属 (多金属) 催化剂, 引入 Co、Cu、Rh、Pt 等都可以提高 ESR 反应中 Ni 基催化剂的抗积碳能力, 在这些金属中, Cu 相对便宜,

并且可以提高 ESR 性能与降低结焦倾向^[9-10]. 另外, 催化剂的催化性能也取决于载体的类型、催化剂的制备方法和反应温度. Fierro 等^[11] 发现乙醇氧化重整反应中 650 °C 时铜掺杂 Ni/Al₂O₃ 的 H₂ 选择性最高, 但在 800 °C 时, 铜掺杂 Ni/Al₂O₃ 与 Zn、Fe、Cr 掺杂相比 H₂ 选择性最差, 较低的反应温度下铜掺杂可以提高 H₂ 选择性. Calles 等^[12] 用不同载体制备了 Ni-Cu 双金属催化剂, 在 600 °C 进行 ESR 反应评价, 催化剂 Cu-Ni/SBA-15 活性最强, 而催化剂 Cu-Ni/Al₂O₃ 产生了大量积碳, 结果分别归因于载体 SBA-15 表面的金属粒径小和载体 Al₂O₃ 的酸性位. Marino 等^[13] 研究了向 Cu/K/γ-Al₂O₃ 催化剂中添加 Ni 的影响, 他们认为 Cu 是活性组分, Ni 促进了 C—C 键的断裂且起到了脱氢的作用. Chen 等^[14] 用 NaBH₄ 还原制备 Cu-Ni/SiO₂ 催化剂, 当 Cu/Ni 比为 1 时, ESR 催化性能优于其他比例的催化剂. 众多研究表明 NiCu 复合活性中心非常有利于 ESR 反应, 但以介孔 *m*SiO₂ 为载体及活性中心负载方式对催化性能的影响研究报道甚少.

收稿日期: 2019-06-17; 修回日期: 2019-07-23.

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: 连晨帅 (1995-), 男, 硕士生, 主要从事无机合成与多相催化的研究, 17636602761@163.com (Lian Chen-shuai (1995-), female, Master candidate, Engaged in inorganic synthesis and heterogeneous catalysis, 17636602761@163.com).

* 通讯联系人, xxmsxy@sina.com.

我们采用共浸渍法和分步浸渍法制备了催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/m\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{14}\text{Cu}/m\text{SiO}_2$ 、 $\text{CuNi}_{14}/m\text{SiO}_2$ ，通过多种表征手段及催化性能测试，研究不同制备方法对催化剂催化性能的影响，并且深入分析催化剂的制备方法与金属分散性之间的关系，为进一步研究高效负载型催化剂提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂与表征

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB): AR, 阿法埃莎(中国)化学有限公司; 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、氨水: AR, 天津市致远化学试剂有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS): AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 三水合硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、六水合硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: AR, 天津市光复科技发展有限公司。

X 射线衍射 (XRD) 采用日本 Rigaku 公司带 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 靶的 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪, 测试条件为: 40 kV 管压, 100 mA 管流, 扫描范围是 $5^\circ \sim 85^\circ$, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。

比表面积及孔结构的测定是应用美国 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附仪, 样品先在 623 K 下进行真空脱气处理 4 h, 然后在 77 K 进行氮气的吸附脱附检测, 用 BET 方程计算出比表面积, 孔数据由 BJH 吸附方程计算得出。

H_2 -升温程序还原 (H_2 -TPR) 在美国 Micromeritics 公司生产的 2920 型全自动化学吸附仪上测定, 先将样品升温至 400°C , 在 Ar 气氛中吹扫 60 min, 冷却至室温, 通入 H_2 (5%) 与 Ar (95%) 混合气, 流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$, 从 100°C 升温至 900°C , 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 反应信号通过 TCD 检测器检测获得。

样品的形貌使用扫描电镜 (SEM, JSM-7001F) 进行检测, 可调的工作电压为 $0.2 \sim 30\text{ kV}$, 最高放大倍数 40 万倍, 并利用配套的 EDS 能谱仪进行元素分析。

采用美国 PerkinElmer 公司 TG/DTA 热重分析仪 (Diamond) 对样品进行热重-差热分析 (TG/DTA)。取 10 mg 催化剂样品, 在空气气氛中, 从室温升温至 900°C , 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

1.2 实验过程

介孔 SiO_2 ($m\text{SiO}_2$) 的制备: 将 0.500 g CTAB 加入到 250 mL 水中, 40°C 下充分搅拌 1 h, 利用移液管滴加 8 mL 氨水, 高速搅拌 30 min 后, 逐滴加入

10 mL TEOS, 40°C 下搅拌 2 h; 随后离心, 用水和乙醇分别洗涤 3 次, 100°C 恒温干燥箱干燥 12 h, 550°C 焙烧 5 h, 得到介孔 SiO_2 , 命名为 $m\text{SiO}_2$ 。

$\text{Ni}_{15}/m\text{SiO}_2$ 催化剂的制备: 通过等体积浸渍的方式 (incipient-wetness impregnation, IWI), 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.447 g) 溶于水中, 将活性金属浸渍在 $m\text{SiO}_2$ (0.6 g) 载体上, 水浴 (60°C) 搅拌, 将水分完全蒸干, 100°C 恒温干燥箱干燥 12 h, 然后 450°C 焙烧 5 h, H_2 还原 2 h, 得到负载量为 15% (重量百分比) 的催化剂 $\text{Ni}_{15}/m\text{SiO}_2$ 。

$\text{Cu}_{15}/m\text{SiO}_2$ 催化剂的制备方法与 $\text{Ni}_{15}/m\text{SiO}_2$ 催化剂的方法一样, 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.345 g) 为原料配制前驱体溶液, 通过等体积浸渍的方式制备, 得到负载量为 15% (重量百分比) 的催化剂 $\text{Cu}_{15}/m\text{SiO}_2$ 。

$\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/m\text{SiO}_2$ 催化剂的制备: 通过 IWI 的方式, 采用共浸渍法, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.417 g) 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.023 g) 配置成溶液, 将活性金属浸渍在 $m\text{SiO}_2$ (0.6 g) 载体上, 水浴 (60°C) 搅拌, 将水分完全蒸干, 100°C 恒温干燥箱干燥 12 h, 然后 450°C 焙烧 5 h, H_2 还原 2 h, 得到负载量为 14% (重量百分比) Ni -1% (重量百分比) Cu 的催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/m\text{SiO}_2$ 。

$\text{Ni}_{14}\text{Cu}/m\text{SiO}_2$ 催化剂的制备: 采用分步浸渍法, 选取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.417 g) 为原料配置前驱体溶液, $m\text{SiO}_2$ (0.6 g) 作为载体进行等体积浸渍, 60°C 高速搅拌至水分完全挥发, 100°C 干燥 12 h、 450°C 焙烧 5 h 后, 得到粉末状的样品, 将 0.0684 g 样品与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.023 g) 溶液进行等体积浸渍, 60°C 高速搅拌至水分完全挥发, 100°C 干燥 12 h、 450°C 焙烧 5 h 后, 得到负载量为 14% (重量百分比) Ni /1% (重量百分比) Cu 的催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{Cu}/m\text{SiO}_2$ 。

催化剂 $\text{CuNi}_{14}/m\text{SiO}_2$ 的制备与 $\text{Ni}_{14}\text{Cu}/m\text{SiO}_2$ 的制备方法类似, 区别为先负载 Cu 活性组分然后负载 Ni 活性组分。

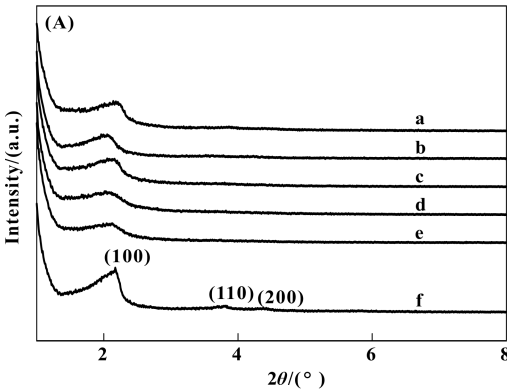
1.3 催化剂的评价

采用常压固定床反应器对乙醇进行了低温蒸汽重整催化剂活性研究。将催化剂压成固体颗粒 (粒径 $0.900 \sim 0.450\text{ mm}$), 取 0.3 g 催化剂与大小相同的石英颗粒约 1.5 g 均匀混合。在实验前, 对催化剂进行还原处理, 在 450°C 条件下通入 (30 (体积百分比)) $\text{H}_2\text{-N}_2$ ($35\text{ mL}/\text{min}$) 下还原 2 h。然后, 将乙醇

与水的混合溶液通过微液泵送入加热室(120 ℃, 液体流速 0.07 mL/min), 使溶液在氮气中完全蒸发. 为了评价催化剂的活性, 反应器温度保持恒定 1 h, 然后进行气体分析. 利用配备 TCD 和 FID 检测器的气相色谱仪(GC950)对气态产物(H₂、CO₂、CO、CH₄)进行在线分析. 同时, 在另一台气相色谱仪(GC-9890b)上, 对气液分离器中收集到的液体产物(H₂O、CH₃CHO、C₂H₅OH)进行离线分析. 乙醇的转化率和产物选择性定义如下:

(1) 乙醇转化率

$$X_{\text{ethanol}}(\%) = \frac{(F_{\text{ethanol}}^{\text{in}} - F_{\text{ethanol}}^{\text{out}})}{F_{\text{EtOH}}^{\text{in}}} \times 100\% \quad (1-1)$$



(2) 产物选择性

$$S_i(\%) = \frac{\text{molar } P_i}{\sum_{i=1}^n \text{molar } P_i} \times 100\% \quad (1-2)$$

式中 X 为乙醇的转化率; S_i 为各物质的选择性; P_i 为不同产物摩尔数.

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射峰

图 1 是载体和不同催化剂的 XRD 谱图, 如图 1 (A) 所示, 在小角 XRD 谱图(A)中载体和催化剂在 $2\theta = 1^\circ \sim 8^\circ$ 均出现了一个强衍射峰(2.13°), 两个弱

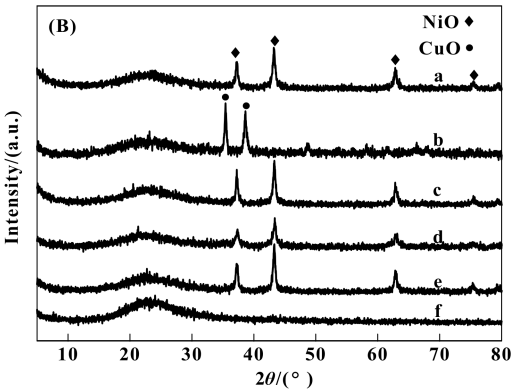


图 1 载体和催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of support and catalysts

a. Ni₁₅/mSiO₂; b. Cu₁₅/mSiO₂; c. Ni₁₄Cu/mSiO₂; d. Ni₁₄-Cu/mSiO₂; e. CuNi₁₄/mSiO₂; f. mSiO₂

衍射峰(3.75°、4.19°), 分别代表(100)、(110)、(200)晶面, 说明合成的载体 mSiO₂ 具有有序介孔结构^[15-16], 浸渍活性金属后, 衍射峰强度减弱, 归因于金属 Ni 和 Cu 进入载体孔道, 造成孔道的堵塞, 导致介孔孔道有序性减弱. 图 1 (B) 是样品在 5°~80° 区间的广角 XRD 谱图, 催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂、Ni₁₄ Cu/mSiO₂、CuNi₁₄/mSiO₂、Ni₁₅/mSiO₂ 均出现明显的 NiO 衍射峰, 对应于标准卡片 JCPDS 47-1049 的(111), (200), (220), (311)晶面, 说明金属 Ni 以氧化物 NiO 的形式分散于 mSiO₂ 载体表面, 根据谢乐公式计算 NiO 的粒径分别为 15.03、17.98、18.32 和 19.06 nm, 共浸渍法制备的催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 的金属粒径明显比其他两种分步浸渍法制备的催化剂的金属粒径小, 说明共浸渍法可以有效的提高金属在载体表面的分散性, 减小金属粒径, 有利于 ESR 反应^[17]. 因为低负载量的 Cu 在载体表面高度分散, 所以在双金属催化剂上没有检

测到 CuO_x 对应的衍射峰^[18]. 催化剂 Cu₁₅/mSiO₂ 在 $2\theta = 35.5^\circ$ 、 38.7° 处检测到明显的衍射峰分别对应 CuO 的(002)和(111)晶面, 说明金属 Cu 以氧化物 CuO 的形式分散于 mSiO₂ 载体表面.

2.2 N₂ 吸脱附分析

图 2 为载体和催化剂的 N₂ 吸附/脱附曲线. 由图 2f 可知, mSiO₂ 的 N₂ 吸附/脱附曲线为典型的 IV 型等温线, 表明具有均匀的圆柱孔^[15], 在相对分压 0.2~0.4, 吸附量陡增, 出现突跃, 这是因为介孔发生了毛细凝聚, 吸附量的急剧增加表明存在介孔结构且孔径比较均匀. mSiO₂ 还显示了在相对高压下 N₂ 的毛细凝聚($P/P_0 > 0.90$), 说明存在较高孔隙度^[19]. 催化剂的 N₂ 吸附/脱附曲线与载体 mSiO₂ 相比, 在相对分压 0.2~0.4 吸附量增加缓慢, 说明随着金属 Ni 和 Cu 的引入, 部分活性金属进入载体的介孔孔道, 造成一定程度的堵塞, 导致吸附量降低. 图 3 是载体和催化剂的孔径分布曲线图. 由图 3 可

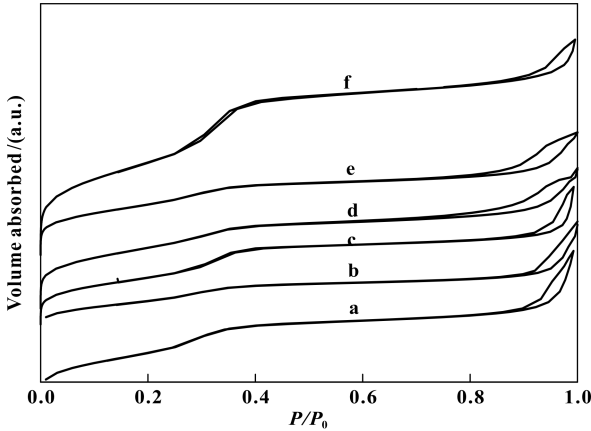


图 2 载体和催化剂的 N₂ 吸附/脱附曲线
Fig.2 N₂ absorption/desorption isotherms of support and catalysts

a. Ni₁₅/mSiO₂; b. Cu₁₅/mSiO₂; c. Ni₁₄Cu/mSiO₂;
d. Ni₁₄-Cu/mSiO₂; e. CuNi₁₄/mSiO₂; f. mSiO₂

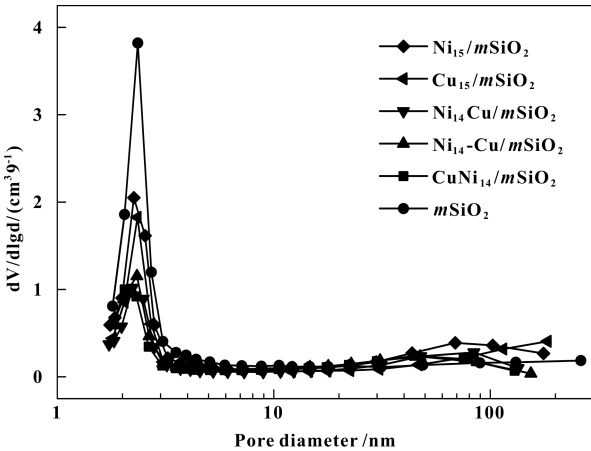


图 3 载体和催化剂的孔径分布曲线
Fig.3 Pore size distributions of support and catalysts

知,不同浸渍方法制备的催化剂都存在 2.5 nm 左右的介孔,但共浸渍制备的催化剂 (Ni₁₄-Cu/mSiO₂) 相比于分步浸渍制备的催化剂 (CuNi₁₄/mSiO₂和 Ni₁₄Cu/mSiO₂) 在 100 nm 附近的堆积孔较少,这归因于分步浸渍会导致第二次浸渍的金属覆盖在第一次的金属表面,产生较多的堆积孔.表 1 为载体和催化剂的比表面积及孔结构的参数.由表 1 可知,催化剂与载体相比,比表面积和孔体积都发生了明显的降低,进一步说明活性金属进入了载体的孔道内部,而平均孔径发生了微小的增加,说明部分金属在载体表面产生了堆积,这与催化剂 XRD 谱图中出现明显的 NiO 衍射峰相一致.

表 1 载体和不同催化剂的孔结构性质
Table 1 The structure parameters of the support and catalysts

Sample	BET surface area /(m ² · g ⁻¹)	Total pore volume /(cm ³ · g ⁻¹)	Average pore diameter /nm
mSiO ₂	1145	1.06	3.4
CuNi ₁₄ /mSiO ₂	620	0.61	4.3
Ni ₁₄ -Cu/mSiO ₂	724	0.69	4.1
Ni ₁₄ Cu/mSiO ₂	655	0.67	4.2
Cu ₁₅ /mSiO ₂	666	0.67	4.4
Ni ₁₅ /mSiO ₂	733	0.69	4.2

2.3 H₂-TPR 分析

负载型催化剂的 TPR 一般反映催化剂中金属组分的物理化学状态,如金属和载体之间的相互作用、金属的氧化态、金属的粒径、催化剂的还原温度等^[20-21].图 4 为催化剂在 100~700 ℃ 的 H₂-TPR 曲线.由图 4 可知,单金属催化剂 Ni₁₅/mSiO₂(曲线 a) 在 360 ℃ 左右的 H₂吸收峰由于 Ni²⁺ 还原为 Ni⁰ 导

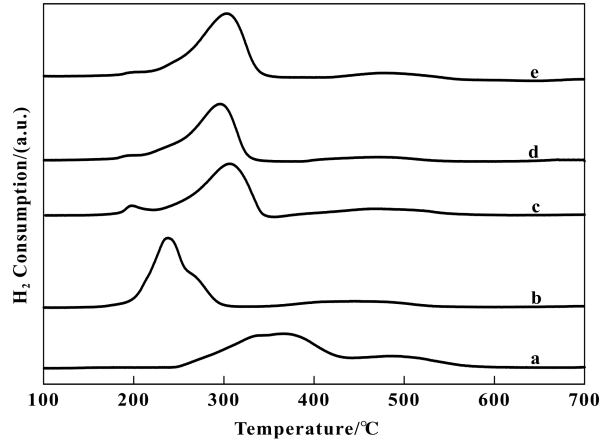


图 4 不同催化剂的 H₂-TPR 谱图
Fig.4 H₂-TPR profiles of catalysts
a. Ni₁₅/mSiO₂; b. Cu₁₅/mSiO₂; c. Ni₁₄Cu/mSiO₂;
d. Ni₁₄-Cu/mSiO₂; e. CuNi₁₄/mSiO₂

致的,500 ℃ 左右的 H₂吸收峰归因于金属和载体较强的相互作用形成了 NiSiO₃ 覆盖在载体表面^[12];单金属催化剂 Cu₁₅/mSiO₂(曲线 b) 在 235 ℃ 左右的 H₂吸收峰由于 Cu²⁺ 还原为 Cu⁰ 导致的,350~550 ℃ 微弱的宽峰是金属和载体 (Cu-mSiO₂) 之间强相互作用导致的.与单金属催化剂相比,双金属催化剂的还原峰向低温偏移很明显,说明双金属催化剂载

体表面金属氧化物分散度更高^[22-23]。所有双金属催化剂均出现 3 个 H₂ 吸收峰，分步浸渍法制备的催化剂 CuNi₁₄/mSiO₂ (曲线 e) 和 Ni₁₄Cu/mSiO₂ (曲线 c) 的 H₂-TPR 曲线基本一致，H₂ 吸收峰的位置分别为 200、304、480 ℃ 左右，其中 200 ℃ 左右的小峰归因于 CuO 被还原为 Cu；304 ℃ 左右的还原峰对应于 NiO 的还原峰；480 ℃ 左右的还原峰是由于金属-载体 (Ni-SiO₂) 之间的相互作用导致的。共浸渍法制备的催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 与催化剂 CuNi₁₄/mSiO₂ 和 Ni₁₄Cu/mSiO₂ 相比，催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂

(曲线 d) 的还原峰出现了向低温偏移的现象，分别为 192、296、460 ℃ 左右，表明共浸渍法制备的催化剂表面 NiO-CuO 具有更强的协同作用^[24]。

2.4 SEM 分析

图 5 分别为不同制备方法所合成催化剂的扫描电镜 (SEM) 图。从图 5 中可以看出，3 种催化剂均呈球形结构，粒径为 150~200 nm，催化剂 Ni₁₄Cu/mSiO₂ 和 CuNi₁₄/mSiO₂ 有轻微团聚现象，而催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 分散比较均匀，无团聚现象出现，更有利于催化反应的进行。

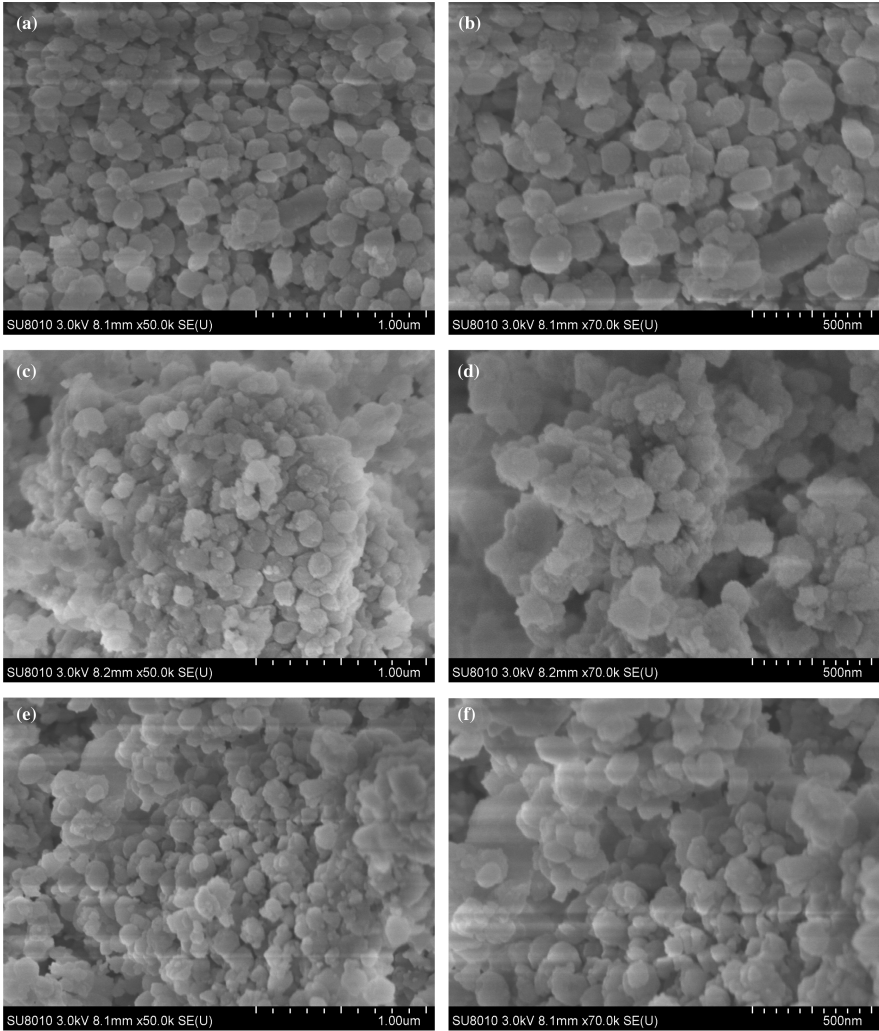


图 5 不同催化剂的 SEM 图

Fig.5 SEM images of catalysts

(a、b) Ni₁₄-Cu/mSiO₂；(c、d) CuNi₁₄/mSiO₂；(e、f) Ni₁₄Cu/mSiO₂

图 6 分别为不同方法所合成催化剂的 SEM-EDS-mapping 分析图，由图 6 可知，各样品均存在 Ni 和 Cu 元素。共浸渍法制备的催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 上活性金属 Ni 和 Cu 均匀分布在载体上 (图

6a、b)，高分散的金属纳米颗粒可提供更多的活性位点，有利于提高催化反应性能。然而采用分步浸渍法得到的催化剂上活性金属在载体表面的分散性较差，从催化剂 CuNi₁₄/mSiO₂ (图 6 c、d) 与催化剂

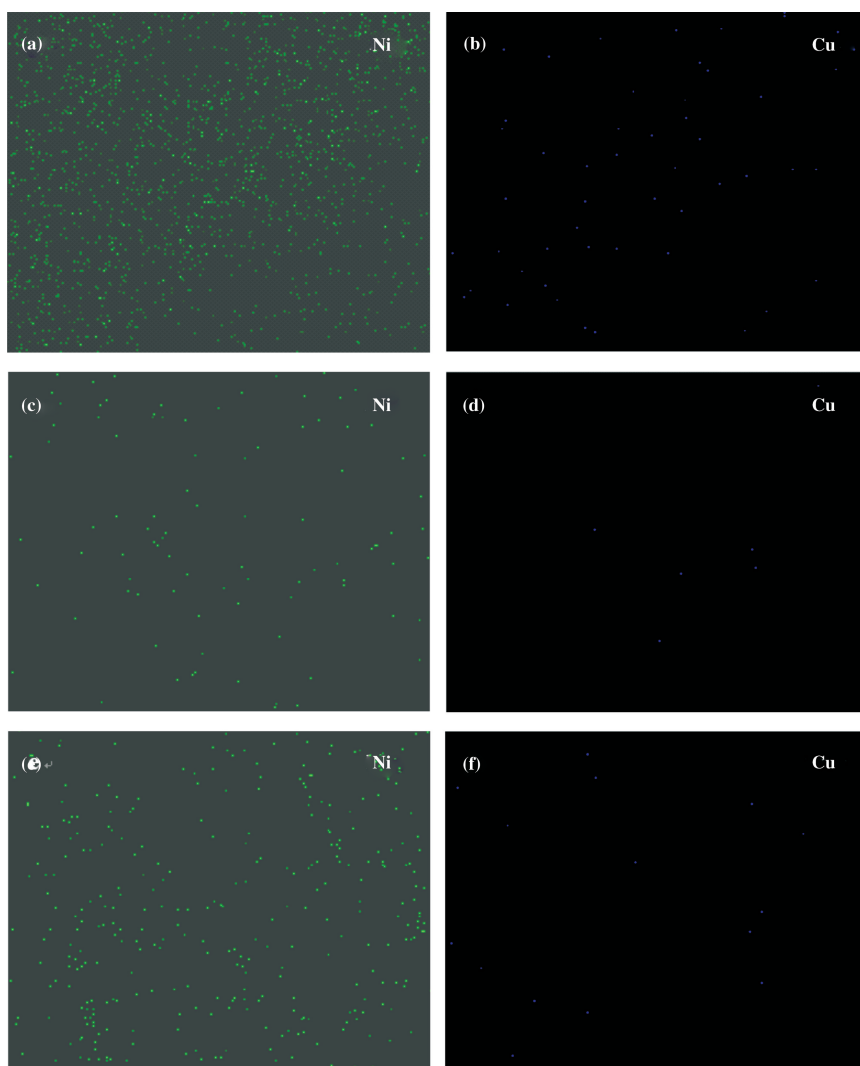


图 6 不同催化剂的各元素面分布图

Fig.6 SEM EDS mapping of catalysts

(a、b) $\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/m\text{SiO}_2$; (c、d) $\text{CuNi}_{14}/m\text{SiO}_2$; (e、f) $\text{Ni}_{14}\text{Cu}/m\text{SiO}_2$

$\text{Ni}_{14}\text{Cu}/m\text{SiO}_2$ (图 6 e、f) 的元素分布图可得, 元素 Ni 和 Cu 呈现出相对聚集的点, 说明金属活性组分有团聚现象. 由此可得, 共浸渍法有利于提高催化剂金属活性组分的分散性. 这与我们的 TPR 分析 (共浸渍法可以提高催化剂活性组分的分散性) 是一致的.

2.5 催化剂性能测试

2.5.1 催化剂活性测试 在 ESR 反应中, 催化剂的乙醇转化率随温度变化的趋势如图 7 所示. 由图 7 可知, 双金属催化剂对应的乙醇转化率随着温度的升高而增大, 450 °C 时, 双金属催化剂的乙醇转化率都基本上达到了 100%, 主要是由于金属 Ni 的高负载量, 在低温区域, 与单金属催化剂

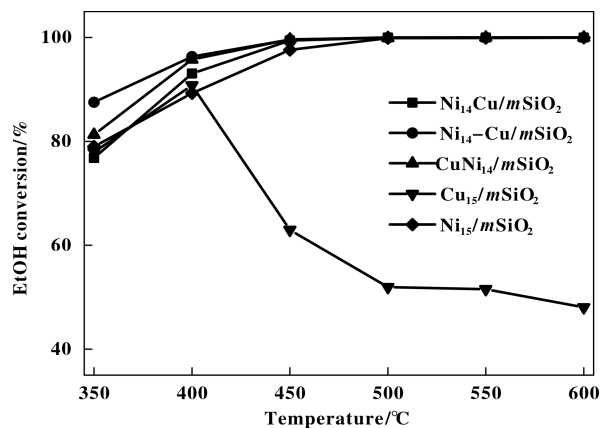


图 7 催化剂的乙醇转化率随温度变化趋势图

Fig.7 Temperature effect on the ethanol conversion for ESR catalysts

Ni₁₅/mSiO₂相比，双金属催化剂的催化性能较好，因为双金属催化剂的协同作用提高了催化性能. 制备方法对于催化剂的催化性能也存在很大的影响，在 350~450 ℃ 低温区域内，不同制备方法制备的催化剂表现并不同，样品催化活性顺序：Ni₁₄-Cu/mSiO₂ > CuNi₁₄/mSiO₂ > Ni₁₄ Cu/mSiO₂，Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 催化剂的催化效果明显优于其他两种，主要原因是共浸渍法制备的催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 金属分散性好以及较高的比表面积，增加了活性中心位点并提高了催化活性^[25]. 而单金属催化剂 Cu₁₅/mSiO₂ 的催化性能很差，在 400~600 ℃ 范围内，乙

醇转化率随着反应温度的提高而降低，主要原因是高温导致了金属 Cu 的烧结.

ESR 反应的理想结果 (Eq.1) 是全部转化为 H₂ 和 CO₂，但实际反应比较复杂，有很多副产物生成^[26-27]. 图 8 是催化剂随反应温度变化的产物选择性分布图，由图 8 可知，在 350~450 ℃ 范围内，催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂、CuNi₁₄/mSiO₂ 和 Ni₁₄Cu/mSiO₂ 对应产物的选择性差别较大. 当温度为 350 ℃ 时，催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 的乙醛选择性明显低于其他两种催化剂，说明共浸渍法制备的催化剂 Ni₁₄-Cu/mSiO₂ 断 C—C 键能力较强，活性金属 Ni-Cu 之间具

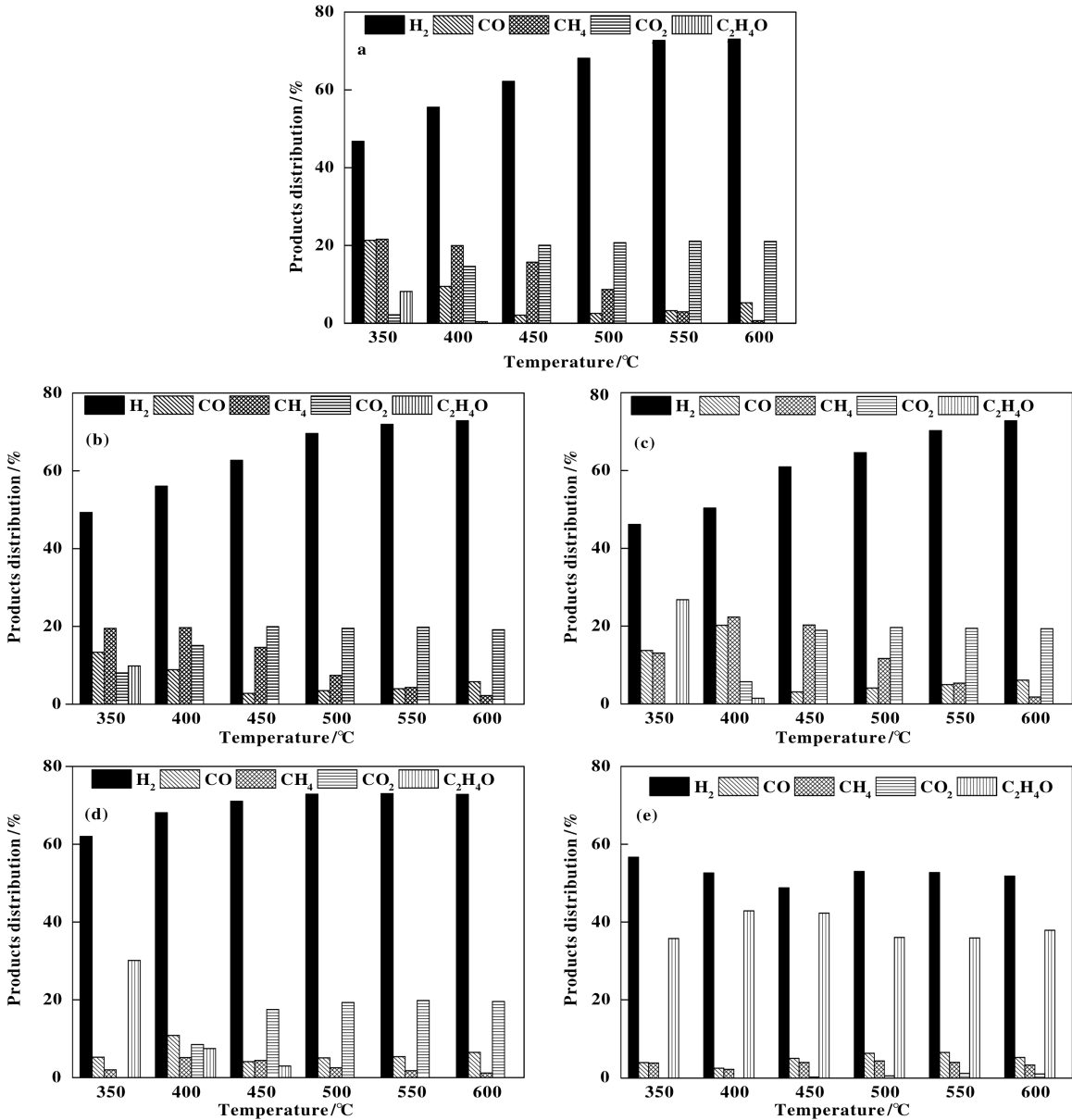


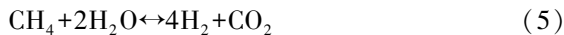
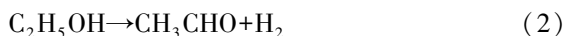
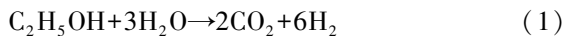
图 8 催化剂随温度变化的产物选择性分布图

Fig.8 Temperature effect on the products selectivity for ESR over catalysts

(a) Ni₁₄-Cu/mSiO₂; (b) CuNi₁₄/mSiO₂; (c) Ni₁₄Cu/mSiO₂; (d) Ni₁₅/mSiO₂; (e) Cu₁₅/mSiO₂

有更强的协同作用. 当温度升高为 450 °C 时, 催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 的 CO 选择性仅为 2.09%, 低于其他两种催化剂 $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ 和 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$, 说明催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 具有更加高效的水煤气变换反应性能 (WGS) (Eq.4).

在不同反应温度下, ESR 反应路径也不相同, 当温度为 350 °C 时, 有乙醛生成, 说明乙醇发生了脱氢反应 (Eq.2), 脱氢反应生成了中间产物乙醛, 乙醛经过脱羰基反应 (Eq.3) 生成了 CO 和 CH_4 . 随着反应温度的提高, 乙醛的选择性明显减少, 500~600 °C 产物中未检测到乙醛, 这说明在较高温度下乙醛全部被分解为 CO 和 CH_4 . 在 350~550 °C 范围内, 随着反应温度的升高, H_2 选择性出现明显的增长, 550 °C 时 H_2 选择性达到最高 (72.7%), CO 和 CH_4 的总量最少, 但在 550~600 °C 范围内, H_2 选择性基本不变, 所以选用 550 °C 为反应温度测试催化剂的稳定性. CO 选择性随着温度的升高先减小后增大, 在 350~450 °C 范围内, CO 选择性的降低主要是由于发生了水煤气变换反应 (WGS) (Eq.4), WGS 反应是一个放热反应, 温度升高使水煤气变换反应逆向进行, 所以在 450~600 °C, CO 选择性随着温度的升高而增大. 从 400 °C 开始, CH_4 的选择性开始下降, 说明甲烷水蒸气重整反应 (Eq.5) 开始发生, CH_4 的选择性随着温度的升高而减少, 表明随着温度的升高甲烷水蒸气重整反应也逐渐增强. 而 CO_2 的选择性随着温度的升高而增大, 这归因于 ESR 是吸热反应^[28], 温度升高促进 ESR 反应进行, 产生了更多的 CO_2 . 单金属催化剂 $\text{Cu}_{15}/\text{mSiO}_2$ 在整个反应温度范围内, 乙醛的选择性保持在 35% 以上, 说明金属 Cu 具有高效的脱氢性能, 乙醛的选择性随着反应温度的提高先增加后减小, 说明在低温区域提高温度有利于提高催化性能, 但过高的反应温度会使金属活性组分烧结, 导致催化剂失活. CO、 CH_4 和 CO_2 的选择性很低且变化不明显, 这主要归因于 Cu 的断 C—C 键的能力较弱. 催化剂 $\text{Ni}_{15}/\text{mSiO}_2$ 产物类型及其选择性与双金属催化剂基本类似, 主要的区别是 CO 的选择性始终保持在一个较高水平, 这因为金属 Ni 的 WGS 反应活性很差. 由上可知, 共浸渍法制备的催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 与分步浸渍法制备的催化剂 $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ 和 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 相比, 催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 具有更好的催化性能, 尤其是低温区域, CO 和 CH_4 的选择性最小.



2.5.2 催化剂稳定性测试 为了进一步研究所制备的催化剂的稳定性, 在一定条件下 ($T = 550\text{ °C}$ 、 $\text{LHSV} = 2.7\text{ h}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O/EtOH} = 9$), 分别对催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 、 $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 进行了稳定性实验, 如图 9 所示, $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 催化剂在 25 h 的稳定性测试中没有出现失活现象, 乙醇的转化率为 100% 且保持稳定, H_2 、CO、 CH_4 、 CO_2 的选择性基本稳定在 72%、3.4%、3.5%、21% 左右, 在稳定性测试过程中没有检测到乙醛. $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ 催化剂在稳定性测试过程中, 在反应初期 18 h 内, 乙醇转化率无明显变化, 稳定保持在 100%, 无乙醛产生. 但随反应进行, 催化剂出现失活, 乙醇不能完全转化, 21 h 时乙醇转化率降低为 90% 左右, H_2 的选择性降为 60%, 并且乙醛的选择性急剧上升, 而 CO 的选择性明显增加、 CO_2 的选择性显著降低, 表明 WGS 反应程度越来越低, 催化剂可能由于积碳的产生而失活. $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 催化剂在反应初期的 15 h, 乙醇完全转化, 从 15 h 开始, 催化剂开始出现失活, 乙醇、 H_2 、 CO_2 的选择性开始降低, CH_4 、乙醛的选择性明显上升, 这表明催化剂断 C—C 键的能力开始减弱, WGS 反应受到抑制. 基于上述结果, 研究发现, 与 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 催化剂相比, $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ 催化剂和 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 催化剂生成了较多的 CH_4 和 CO, 导致了大量积碳的生成^[29]. 金属颗粒的分散性和粒径对催化性能具有重要的影响, 金属分散度高、粒径小是抗积碳的主要原因^[30]. 结果表明, 共浸渍法制备的催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 比分步浸渍法制备的催化剂 $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ 和 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 具有更加良好的稳定性, 因为催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 活性组分分散性更好且具有更强的协同作用.

2.5.3 反应后催化剂表征 图 10 是催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 、 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 、 $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ 经过热稳定性测试后的 XRD 谱图. 由图可知, 反应后的催化剂结构没有发生改变, 但催化剂均出现了 C ($2\theta = 26.7^\circ$) 的特征衍射峰, 对应 C 的 (003) 晶面, 说明催化剂在反应过程中均产生了积碳, 反应后催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 的 C 峰强度明显低于其他两种催化剂, 说明抗积碳能力较强, 这与稳定性测试结果一致.

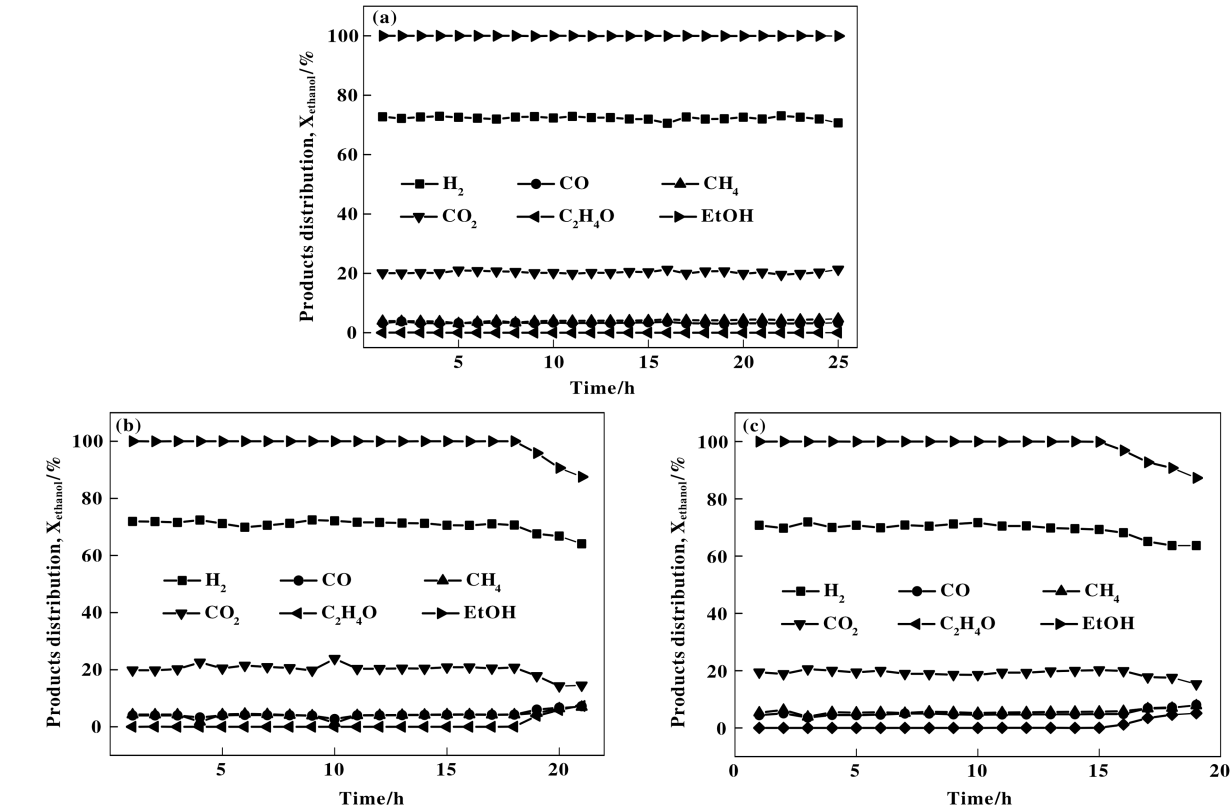


图 9 550 °C 反应条件下催化剂稳定性测试
Fig.9 Catalysts stability testing under 550 °C reaction conditions
(a) $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$; (b) $\text{CuNi}_{14}\text{/mSiO}_2$; (c) $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$

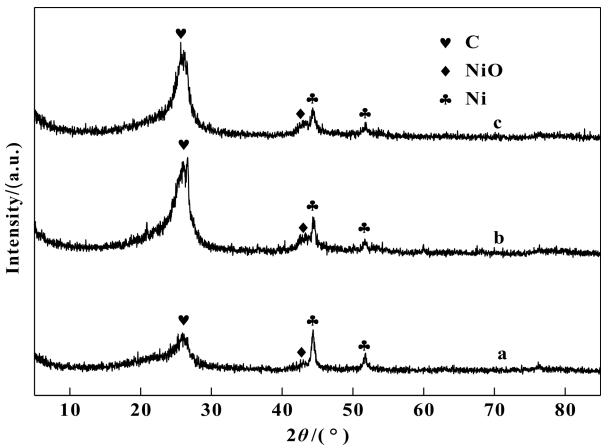


图 10 反应后催化剂的 XRD 谱图
Fig.10 XRD patterns of cataiyts after reaction
(a) $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$; (b) $\text{CuNi}_{14}\text{/mSiO}_2$; (c) $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$

XRD 谱图在 2θ 为 44.7° 和 52° 附近出现了还原态金属 Ni 的衍射峰, 分别对应金属 Ni 的 (111) 晶面和 (200) 晶面, 并且均出现了微小的 NiO 衍射峰 ($2\theta = 43.3^\circ$), 对应 NiO 的 (200) 晶面, 主要归因于样品在

XRD 测试之前与空气中的氧气发生了部分氧化。
图 11 是不同制备方法得到的催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 、 $\text{CuNi}_{14}\text{/mSiO}_2$ 和 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 热稳定性测试后的 TG-DTG 测试结果. 由图可知, 催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 、 $\text{CuNi}_{14}\text{/mSiO}_2$ 和 $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$ 的失重量分别为 5.52%、33.56% 和 42.15%, 反应后催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 的积碳量远远小于其他两种, 表明催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 有效的抑制了积碳的形成, 这是由于催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 具有更好的金属分散性、更小的金属粒径^[23] 以及更强的活性金属协同作用, 提高了抗积碳能力, 提高了催化性能. 催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$ 的失重温度在 550°C 附近, 其他两种催化剂的失重峰低于 550°C , 这表明形成了两种类型的焦炭. 第一个与氧的反应性更强, 可以归因于沉积在金属中心上的积碳, 第二个可以归因于沉积在载体上的积碳, 离金属活性位点较远^[31], 说明分步浸渍法制备的催化剂上活性位点被覆盖, 导致了催化剂的失活。

图 12 为稳定性测试后各催化剂的 SEM-EDS-

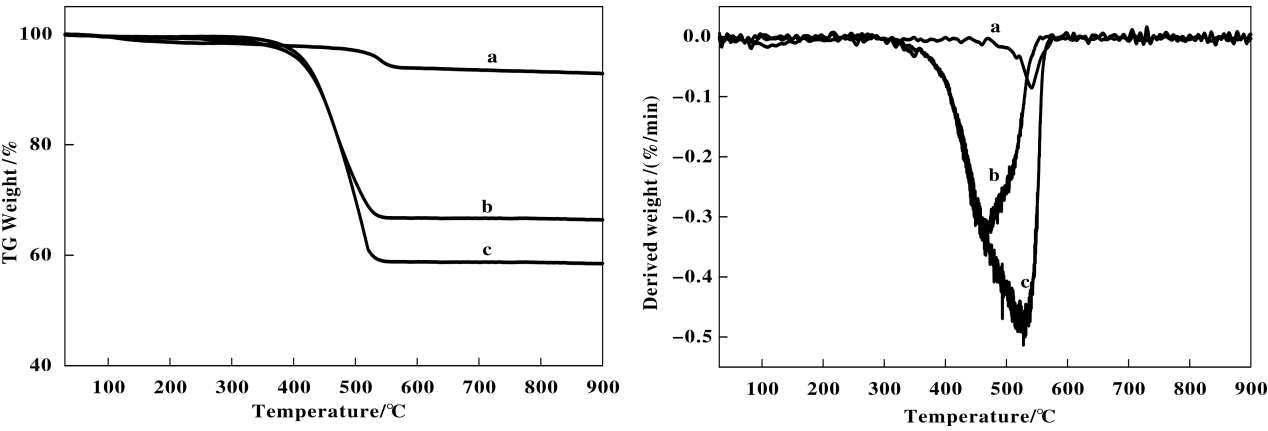


图 11 反应后催化剂的 TG-DTG 分布图

Fig.11 TG-DTG profiles of cataiysts after reaction

(a) $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$; (b) $\text{CuNi}_{14}\text{/mSiO}_2$; (c) $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$

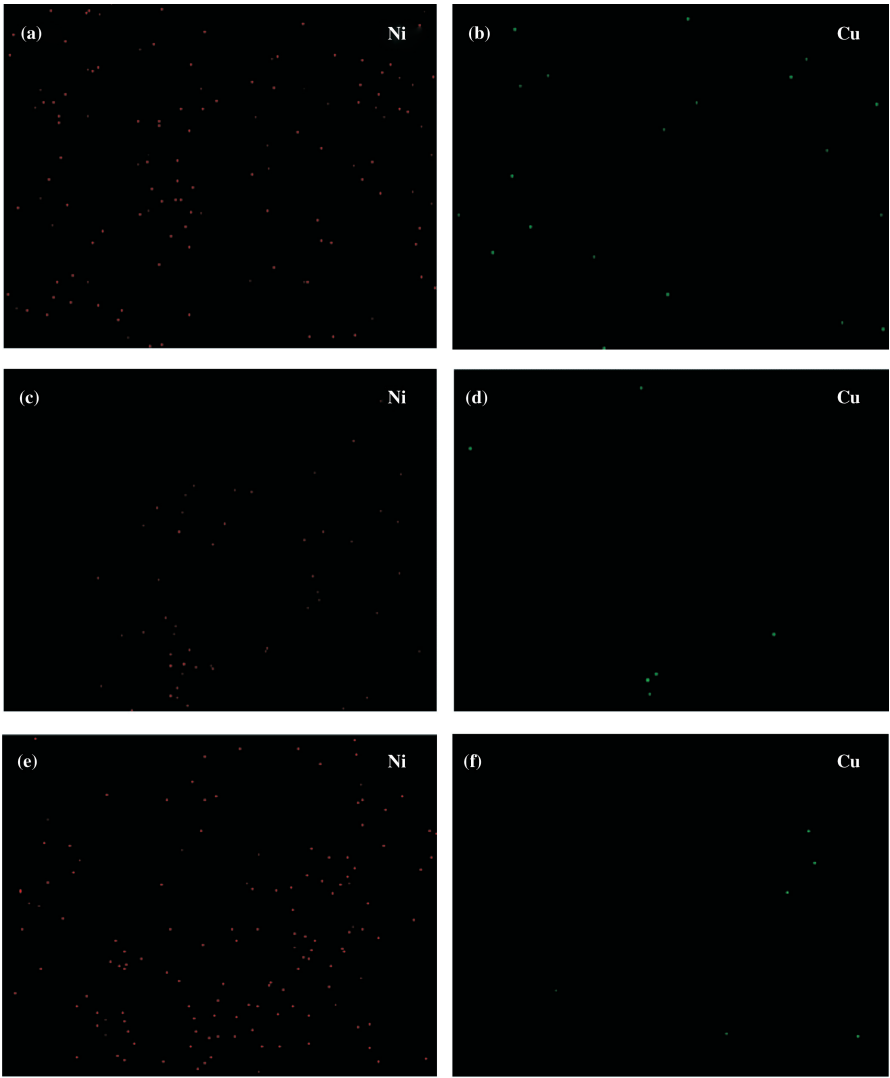


图 12 反应后不同催化剂的各元素面分布图

Fig.12 SEM EDS mapping of catalysts after reaction

(a、b) $\text{Ni}_{14}\text{-Cu/mSiO}_2$; (c、d) $\text{CuNi}_{14}\text{/mSiO}_2$; (e、f) $\text{Ni}_{14}\text{Cu/mSiO}_2$

mapping 分析图. 反应后共浸渍法制备的催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/\text{mSiO}_2$ (图 12 a、b) 活性组分分散依然很均匀, 保持着较好的分散性, 而分步浸渍法制备的催化剂 $\text{CuNi}_{14}/\text{mSiO}_2$ (图 12 c、d) 与催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/\text{mSiO}_2$ (图 12 e、f) 的活性组分都出现了不同程度的聚集, 分散性变差, 说明共浸渍法制备的催化剂具有较好的抗烧结能力. 这与稳定性测试中 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/\text{mSiO}_2$ 的催化性能最好是一致的.

3 结论

通过共浸渍法和分步浸渍法制备了一系列双金属 Ni-Cu 催化剂. 将催化剂的催化性能与表征结果进行分析, 发现催化剂的制备方法对催化剂的催化性能影响显著. 与分步浸渍法相比, 共浸渍法制备的催化剂 ($\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/\text{mSiO}_2$) 在低温区域催化性能较好, 抗积碳能力较强. 在质量空速为 2.7 h^{-1} , 水醇摩尔比为 9, 反应温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下进行稳定性测试, 催化剂 $\text{Ni}_{14}\text{-Cu}/\text{mSiO}_2$ 测试 25 h 没有出现失活现象, 乙醇转化率保持在 100%, H_2 的选择性保持在 70% 以上. 共浸渍法可以提高催化剂活性组分的分散性、减小金属粒径以及加强活性金属的协同作用, 从而抑制积碳的产生, 提高 ESR 反应中催化剂的催化性能.

参考文献:

- [1] Dincer I, Acar C. Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2015, **40**(34): 11094–11111.
- [2] Abello M C, Aguirre P, Amadeo N, *et al.* Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible[M]. CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, 2006.
- [3] 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.
- [4] Xu W, Liu Z, Johnston-Peck A C, *et al.* Steam reforming of ethanol on Ni/CeO₂: Reaction pathway and interaction between Ni and the CeO₂ support[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(5): 975–984.
- [5] Rossetti I, Lasso J, Nichele V, *et al.* Silica and zirconia supported catalysts for the low-temperature ethanol steam reforming[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **150**: 257–267.
- [6] Bion N, Duprez D, Epron F. Design of nanocatalysts for

green hydrogen production from bioethanol[J]. *Chem Sus Chem*, 2012, **5**(1): 76–84.

- [7] Wang J H, Lee C S, Lin M C. Mechanism of ethanol reforming: theoretical foundations[J]. *J Phys Chem C*, 2009, **113**(16): 6681–6688.
- [8] Li D, Zeng L, Li X, *et al.* Ceria-promoted Ni/SBA-15 catalysts for ethanol steam reforming with enhanced activity and resistance to deactivation[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2015, **176**: 532–541.
- [9] Marino F J, Cerrella E G, Duhalde S, *et al.* Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of copper-nickel supported catalysts[J]. *Inter J Hydro Ener*, 1998, **23**(12): 1095–1101.
- [10] Xian C N, Li J G, Li H, *et al.* Alleviating coking in ethanol steam reforming by co-loading binary oxides Ni-M (M = Ag, Cu, Mn) on peony-like ceria[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2011, **18**(13): 132005.
- [11] Fierro V, Akdim O, Provendier H, *et al.* Ethanol oxidative steam reforming over Ni-based catalysts[J]. *J Pow Sour*, 2005, **145**(2): 659–666.
- [12] Vizcaíno A J, Carrero A, Calles J A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu - Ni supported catalysts[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2007, **32**(10/11): 1450–1461.
- [13] Marino F, Boveri M, Baronetti G, *et al.* Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using Cu/Ni/K/γ-Al₂O₃ catalysts. Effect of Ni[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2001, **26**(7): 665–668.
- [14] Chen L C, Lin S D. The ethanol steam reforming over Cu-Ni/SiO₂ catalysts: Effect of Cu/Ni ratio[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2011, **106**(3/4): 639–649.
- [15] Lu F, Wu S H, Hung Y, *et al.* Size effect on cell uptake in well-suspended, uniform mesoporous silica nanoparticles[J]. *Small*, 2009, **5**(12): 1408–1413.
- [16] Nooney R I, Thirunavukkarasu D, Chen Y, *et al.* Synthesis of nanoscale mesoporous silica spheres with controlled particle size[J]. *Chem Mater*, 2002, **14**(11): 4721–4728.
- [17] Vizcaíno A J, Carrero A, Calles J A. Comparison of ethanol steam reforming using Co and Ni catalysts supported on SBA-15 modified by Ca and Mg[J]. *Fuel Proce Technol*, 2016, **146**: 99–109.
- [18] Zheng Z, Sun C, Dai R, *et al.* Organotemplate-free synthesis of hollow Beta zeolite supported Pt-based catalysts for low-temperature ethanol steam reforming[J]. *Catal Sci & Technol*, 2016, **6**(17): 6472–6475.

- [19] Tanev P T, Pinnavaia T J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties[J]. *Chem Mater*, 1996, **8**(8): 2068–2079.
- [20] Wang F, Li Y, Cai W, *et al.* Ethanol steam reforming over Ni and Ni-Cu catalysts[J]. *Catal Today*, 2009, **146** (1/2): 31–36.
- [21] Pawelec B, Damyanova S, Arishtirova K, *et al.* Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2007, **323**: 188–201.
- [22] Zhang J, Wang H, Dalai A K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. *J Catal*, 2007, **249**(2): 300–310.
- [23] Zhao X, Lu G. Modulating and controlling active species dispersion over Ni-Co bimetallic catalysts for enhancement of hydrogen production of ethanol steam reforming[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2016, **41**(5): 3349–3362.
- [24] Deng S, Chu W, Xu H, *et al.* Effects of impregnation sequence on the microstructure and performances of Cu-Co based catalysts for the synthesis of higher alcohols[J]. *J Nat Gas Chem*, 2008, **17**(4): 369–373.
- [25] Da Silva A L M, Den Breejen J P, Mattos L V, *et al.* Cobalt particle size effects on catalytic performance for ethanol steam reforming-smaller is better[J]. *J Catal*, 2014, **318**: 67–74.
- [26] Kwak B S, Lee J S, Lee J S, *et al.* Hydrogen-rich gas production from ethanol steam reforming over Ni/Ga/Mg/Zeolite Y catalysts at mild temperature[J]. *Appl Ener*, 2011, **88**(12): 4366–4375.
- [27] 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.
- [28] Zhao L, Han T, Wang H, *et al.* Ni-Co alloy catalyst from LaNi_{1-x}Co_xO₃ perovskite supported on zirconia for steam reforming of ethanol[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **187**: 19–29.
- [29] Hu X, Zhang L, Lu G. Pruning of the surface species on Ni/Al₂O₃ catalyst to selective production of hydrogen via acetone and acetic acid steam reforming[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2012, **427**: 49–57.
- [30] Wu G, Li S, Zhang C, *et al.* Glycerol steam reforming over perovskite-derived nickel-based catalysts[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2014, **144**: 277–285.
- [31] El Doukkali M, Iriondo A, Arias P L, *et al.* Bioethanol/glycerol mixture steam reforming over Pt and PtNi supported on lanthana or ceria doped alumina catalysts[J]. *Inter J Hydro Ener*, 2012, **37**(10): 8298–8309.

The Effect of Preparation Method on Catalytic Properties over Ni-Cu Bimetallic Catalysts for Steam Reforming of Ethanol

LIAN Chen-shuai, DAI Rong, TIAN Ren, WU Xu, AN Xia, 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: A series of Ni-Cu/*m*SiO₂ catalysts were prepared by consecutive impregnation method and co-impregnation method. The physicochemical properties of the catalysts before and after the reaction were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, H₂-TPR, SEM and TG-DTG. The catalytic properties of the catalyst for ethanol steam reforming (ESR) reaction was evaluated. The results showed that the catalytic properties of the catalyst was related to the dispersion of the active component on the carrier, and the dispersion of the active metal was related to the preparation method. The catalyst Ni₁₄-Cu/*m*SiO₂ prepared by co-impregnation method has higher dispersion, anti-carbon deposition capacity and stability. The deactivation of catalyst Ni₁₄-Cu/*m*SiO₂ was not observed after 25 h of reaction. The conversion of ethanol and selectivity of H₂ was 100% and above 70%, respectively, and the carbon deposition rate after reaction was only 5.52%, when the weight hour space velocity was 2.7 h⁻¹, water-ethanol molar ratio was 9, and reaction temperature was 550 °C.

Key words: mesoporous SiO₂; disperation; steam reforming of ethanol; carbon deposition