

Ru 改性 Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ 催化剂 用于乙醇水蒸气重整制氢研究

刘军瑜^{1*}, 肖周荣², 张香文²

(1.北京动力机械研究所,北京 100074;

2.天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室,天津 300072)

摘要:利用柠檬酸溶胶-凝胶法制备 Ru 改性的 Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ 催化剂,并通过乙醇水蒸气重整反应考察了催化剂的活性及稳定性。探究了 Ru 改性对 Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ 催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢的活性及稳定性的影响。通过 X 射线衍射、氮气吸附脱附、H₂-程序升温还原等手段对催化剂结构及性质进行表征。结果表明,Ru 的加入有助于降低 NiO 的还原温度,NiO 与 Ru 作用紧密,因而 Ru 具有提高催化剂活性及稳定性的作用。在 600℃、水与乙醇摩尔比为 4、乙醇气相空速为 69 900 mL/g_{cat}·h 时,Ru 改性的 Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ 催化剂具有较高的乙醇转化率且能得到较好的甲烷及 CO₂ 气相产率。

关键词:水蒸气重整;掺杂的氧化铈;Ni;乙醇;制氢

中图分类号:TQ032

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0162-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.033

Study on Ru modified Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ catalyst for hydrogen production by ethanol steam reforming

LIU Jun-yu^{1*}, XIAO Zhou-rong², ZHANG Xiang-wen²

(1.Beijing Power Machinery Research Institute, Beijing 100074, China; 2.Key Laboratory for Green Chemical

Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University,

Tianjin 300072, China)

Abstract: This work studies on Ru modified Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ catalyst that is prepared by citric acid assisted sol-gel method. The activity and stability of the catalyst are studied and evaluated through ethanol steam reforming reaction. Influences of Ru modification on the activity and stability of the catalyst in catalyzing ethanol steam reforming reaction to make hydrogen is explored. Various techniques including XRD, nitrogen adsorption-desorption, H₂-TPR and TEM are employed to characterize the catalyst. Results show that Ru as a promoter can help NiO to drop its reduction temperature, thus increase the activity and stability of the catalyst for ethanol steam reforming. High conversion rate of ethanol over Ru modified Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ can be obtained under the reaction conditions such as GHSV = 69 900 mL/g_{cat}·h, n(H₂O)/n(C₂H₅OH) = 4, P = 0.1 MPa, T = 600℃ and N₂ = 60 mL/min. Additionally, high yields of methane and carbon dioxide can be realized.

Key words: steam reforming; metal doped ceria; nickel; ethanol; hydrogen production

目前全球近 90% 的能源是由传统化石燃料提供,化石燃料燃烧不仅产生大量有毒有害气体影响环境质量,而且危害人类健康^[1]。因此,开发清洁、高效、无污染的氢能源制备技术受到人们的广泛关注,其中利用生物质如乙醇的水蒸气重整制氢是一种可行的途径^[2]。由于乙醇中氢含量较高,原料可以从生物质转化而来,而且乙醇水蒸气重整中有 C—O 键,反应温度相对较低。因此醇类蒸汽重整所用催化剂的活性组分既具有较好低温活性的非贵金属组分如 Cu、Co、Ni,也有贵金属组分如 Ru、Rh、Pd、Pt 等^[3]。

Ni 在催化 C—C 键断裂上具有较高的催化活性,能较大程度地提高乙醇的转化率,因此研究最多。但是单一组分的镍基催化剂容易积炭,因此,使用少量贵金属如 Rh、Ru、Pt 等改性 Ni 是一种可行的增加 Ni 活性及稳定性的方法。Carbajal-Ramos 等^[4]研究了 Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ 载体负载 Ru 用于乙醇水蒸气重整,结果表明乙醇的转化率及其产物选择性与活性组分性质及其与载体相互作用有关。Moraes 等^[5]研究了 Pt 改性 Ni/CeO₂ 催化剂低温乙醇重整的性能,关联了 Pt 改性后催化剂结构及其性能关系。结果表明,Pt 分散在 Ni 团簇周围,能够抑制碳

收稿日期:2018-10-20;修回日期:2019-05-14

作者简介:刘军瑜(1969-),男,本科,工程师,研究方向为燃料及其应用,通讯联系人,2694197969@qq.com。

化镍或无定形炭在 Ni 的表面富集,因此可以提升 Ni/CeO₂ 催化剂的抗积炭性能。

因此,笔者主要探索了 Ru 改性 Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ 催化剂用于乙醇的水蒸气重整制氢。研究了 Ru 改性对 Ni 结构的影响,进而影响催化剂的活性、选择性及稳定性。

1 实验

1.1 材料

乙醇,分析纯,天津科密欧化学试剂公司生产;六水合硝酸铈、六水合硝酸镨、氯铈酸,均为分析纯,天津光复精细化工研究院生产;氢气、氮气、氦气、氙气,高纯,六方气体公司生产。

1.2 催化剂制备

用柠檬酸溶胶-凝胶法制备 Ru 改性的 Ni/Ce_{0.8}Pr_{0.2}O₂ 催化剂。称取一定量的六水合硝酸铈、六水合硝酸镨及六水合硝酸镍,其中 Ce 与 Pr 的摩尔比为 4, Ni 与 Ru 在最终催化剂的质量分数分别为 10% 与 2%。将配制好的柠檬酸水溶液加入上述固体混合物中,柠檬酸与金属离子摩尔比为 2,然后搅拌 6 h。溶解混合均匀的透明溶液在 80℃ 的水浴中蒸干形成稠状溶胶,然后在 120℃ 的烘箱中干燥 12 h。形成泡沫状固体,用干锅研磨,粉末在 600℃ 的马弗炉中焙烧 4 h,粉末催化剂命名为 Ni-Ru-CePr₂。为便于比较,用类似的方法制备了 Ru-CePr₂ 和 Ni-CePr₂。此外,用柠檬酸溶胶-凝胶法制备 CePr₂ 载体浸渍负载 Ni-Ru 催化剂命名为 Ni-Ru-CePr₂-IMP。

1.3 催化剂表征

制备好的催化剂在表征之前需要用氢气还原。将粉末样品装载在干锅中置于管式气氛炉,然后通入氮气吹扫里面的空气,设置还原程序,然后通入氢气气氛,其流速控制为 50 mL/min,温度控制在 500℃,还原时间为 1 h,还原处理好后用样品袋密封。

通过日本理学公司生产的 Rigaku D8-Focus 型 X 射线衍射仪测试催化剂的物相。小角 X 射线衍射测试条件为:Cu 靶,K α 射线,管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,采样步宽为 0.02°,扫描速度为 0.5°/min,扫描范围为 0.5~3°。广角 X 射线衍射测试条件为:Cu 靶,K α 射线,管电压为 40 kV,管电流为 200 mA,采样步宽为 0.02°,扫描速度为 8°/min,扫描范围为 10~80°

H₂-TPR 分析在 AMI-300 化学吸附仪上测试。称量一定质量的粉末样品,在 Ar 气氛下(30 mL/min)

400℃ 预处理 1 h。冷却至 100℃ 后通入体积分数为 10% H₂-Ar 混合气体(30 mL/min),以 10℃/min 升至 800℃。

催化剂比表面积以及孔结构等物理性质通过 Micromeritics TriStar 3000 型物理吸附仪在 -196℃ 温度下进行 N₂ 吸附-脱附测试来测定。首先样品需经过脱气预处理,在惰性气体(一般为 Ar 气)吹扫的情况下,温度为 300℃ 预处理 3 h。得到的数据采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算样品的比表面积,并通过 N₂ 脱附等温线和 Barren-Joyner-Halenda (BJH) 方法评估催化剂的孔分布以及孔容等性质。

1.4 乙醇水蒸气重整实验

乙醇水蒸气重整在固定床管式反应器中进行。反应前将 20~40 目的催化剂在 500℃ 氢气下还原 1 h,然后切换到氮气将体系温度稳定至反应温度。用高压计量泵输入一定配比的乙醇水溶液,其中水与乙醇的摩尔比为 4,经 300℃ 气化通入已经预还原的催化剂床层。反应后产物经过冷凝干燥,用三通道气相色谱分析仪(Micro GC 490 型,安捷伦公司生产)在线分析气相产物中各组分的含量。色谱检测器为 TCD 检测器,色谱柱有 3 个:活性氧化铝柱(10 m \times 8 μ m)用于检测 C₃ 以上烃类分子;PPU 柱(10 m \times 30 μ m)用于检测 CO₂、乙烷和乙烯;5ÅMS 柱(10 m \times 12 μ m)用于检测 H₂、N₂、CO 和 CH₄。第 1 和第 2 通道以 He 为载气,第 3 通道以 Ar 为载气。3 个色谱柱的柱温分别为 100、100、170℃。

根据气相产物分析结果计算乙醇的转化率、气相产物产率及组成:

$$X_{\text{乙醇}} = [(F_{\text{CO}}^{\text{out}} + F_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}) / (2F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{in}})] \times 100\% \quad (1)$$

$$R(\text{H}_2) = [(A_{\text{H}_2} \cdot f_{\text{H}_2}) / (A_{\text{N}_2} \cdot f_{\text{N}_2})] \times R(\text{N}_2) \quad (2)$$

式中: $X_{\text{乙醇}}$ 为乙醇的转化率,%; $R(\text{H}_2)$ 为氢气产率, $\mu\text{mol}/\text{min}$; $R(\text{N}_2) = 60 \text{ mL}/\text{min}$; $F_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{in}}$ 为进入反应器的碳总数, mol/min ; $F_{\text{C}_1}^{\text{out}}$ 为离开反应器的产物中 C₁ 产物总数, mol/min 。

$$\varphi(\text{H}_2) = \{V(\text{H}_2) / [V(\text{H}_2) + V(\text{CO}) + V(\text{CO}_2) + V(\text{CH}_4)]\} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $\varphi(\text{H}_2)$ 为干气中(扣除氮气)氢气的体积分数,%。

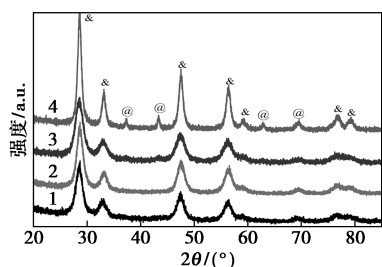
2 结果和讨论

2.1 催化剂性能表征

2.1.1 催化剂的 XRD 分析

焙烧后催化剂的 XRD 分析结果如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,焙烧后的催化剂可以明显看到氧化铈萤石型结构(Fm3m),其中的特征峰从低角度到高角度分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)和(420)晶面。没有看到单独 PrO₂ 的特征峰,说明 Pr 成功地掺杂进入氧化铈的晶格中^[6]。另外,在用柠檬酸制备的催化剂中如 Ni-Ru-CePr₂、Ni-CePr₂、Ru-CePr₂ 并没有观察到氧化镍或者氧化铈的特征峰,说明氧化镍或氧化铈高度分散。在浸渍负载制备的 Ni-Ru-CePr₂-IMP 中有氧化镍的特征峰,说明 NiO 以较大颗粒的形式负载在 CePr₂ 载体的表面^[6]。

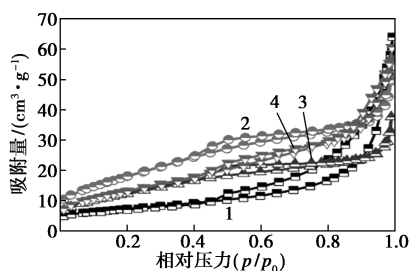


1—Ni-CePr₂; 2—Ru-CePr₂; 3—Ni-Ru-CePr₂; 4—Ni-Ru-CePr₂-IMP

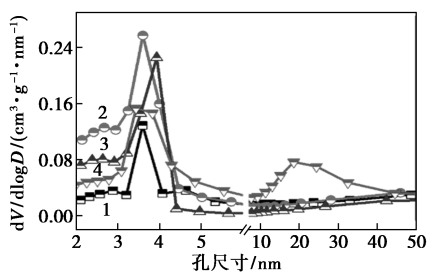
图 1 焙烧后催化剂的 XRD

2.1.2 催化剂孔分布

催化剂的氮气吸附脱附等温线及孔径分布曲线如图 2 所示。从图 2 中可以看出,催化剂样品均展



(a) 氮气吸附脱附等温线



(b) 孔径分布

1—Ni-CePr₂; 2—Ru-CePr₂; 3—Ni-Ru-CePr₂; 4—Ni-Ru-CePr₂-IMP

图 2 氮气吸附脱附等温线及孔径分布

现出 IV 型吸脱附等温线,说明制备的催化剂存在介孔,且孔径分布集中(4 nm)。浸渍负载的催化剂在 20 nm 处有介孔,这归因于负载后活性组分的堆积孔。催化剂的结构性质如表 1 所示。由表 1 可以看出,用柠檬酸制备的催化剂的比表面积及孔体积相比浸渍负载制备的催化剂要大,这是由于浸渍活性组分后堵塞载体孔道所致。

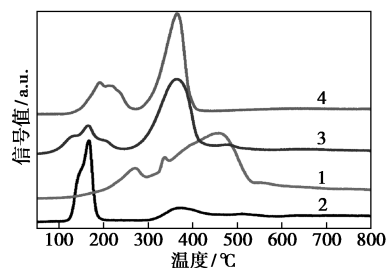
表 1 催化剂的结构性质

催化剂样品	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积 ^① / (cm ³ ·g ⁻¹)	孔尺寸 ^② / nm
Ni-CePr ₂	25.99	0.099	3.59
Ru-CePr ₂	36.56	0.087	3.61
Ni-Ru-CePr ₂	18.63	0.065	3.69
Ni-Ru-CePr ₂ -IMP	12.35	0.056	12.45

注:①总孔体积在 P/P₀=0.99 的值;②BJH 吸附平均孔径由氮气吸附曲线得出。

2.1.3 催化剂 H₂-TPR 分析

催化剂的 H₂-TPR 分析数据如图 3 所示。由图 3 可以看出,Ru-CePr₂ 催化剂的还原温度较低,主要集中在 150~160℃,主要归因于氧化铈的还原^[4]。370℃及 515℃还原峰归因于表面氧的还原及掺杂氧化铈晶格氧的还原。Ni-CePr₂ 催化剂的还原峰主要在 465℃,这归属于 NiO 与载体之间较强的相互作用,小于 400℃的还原峰归属于表面氧的还原^[6]。Ru 改性的 Ni-CePr₂ 催化剂(Ni-Ru-CePr₂)NiO 的还原峰向低温移动,且氧化铈的还原也向低温还原。说明 NiO 与氧化铈之间产生较为紧密的相互作用。这种紧密的相互作用有助于 NiO 的分散。而浸渍负载制备的催化剂氧化铈的还原峰向高温移动,说明氧化铈更难被还原,其颗粒尺寸较大^[7]。



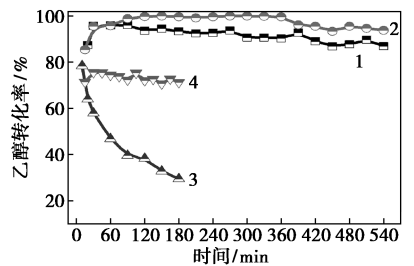
1—Ni-CePr₂; 2—Ru-CePr₂; 3—Ni-Ru-CePr₂; 4—Ni-Ru-CePr₂-IMP

图 3 催化剂的程序升温还原

2.2 反应性能数据

2.2.1 转化率随时间变化

在 600℃、水与乙醇摩尔比为 4、乙醇气相空速为 69 900 mL/g_{cat}·h 下,考察了催化剂的稳定性,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,Ru-CePr₂ 催化剂催化乙醇重整的转化率随时间增长迅速降低,转化率由初始的 78.4% 经 180 min 降低至 29.5%。Ni-CePr₂ 催化剂转化乙醇的能力增强,乙醇开始的转化率大于 90%。说明相比 Ru-CePr₂,Ni-CePr₂ 催化剂具有更好的催化乙醇水蒸气的能力。当 Ru 改性 Ni-CePr₂ 时,催化剂具有更强的催化乙醇重整的性能,乙醇的转化率能达到 100%,且最终的转化率达到 93.8%,明显大于 Ni-CePr₂(87%)。浸渍负载的 Ni-Ru-CePr₂ 催化剂转化率只有 70%左右,并且随着时间进行,反应管压力较大(0.08 MPa),反应有堵管的现象。这是因为催化剂表面积炭较严重的结果。

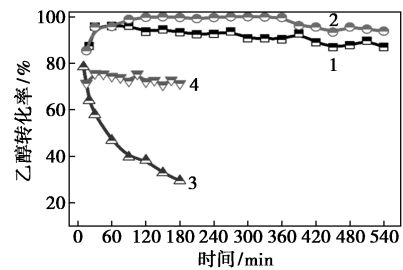


1—Ni-CePr₂; 2—Ru-CePr₂; 3—Ni-Ru-CePr₂;
4—Ni-Ru-CePr₂-IMP

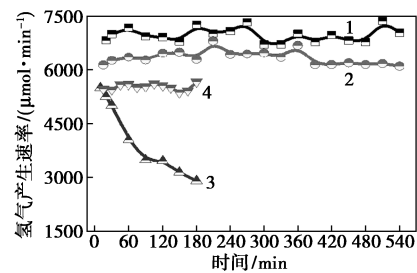
图 4 乙醇转化率及气相产物组成随时间变化

2.2.2 气相产率随时间变化

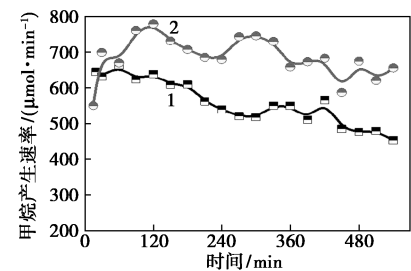
在 GHSV 为 69 900 mL/g_{cat}·h、水与乙醇摩尔比为 4、反应压力为 0.1 MPa、反应温度为 600℃、N₂ 流量为 60 mL/min 时,气相产物产率随时间的变化情况如图 5 所示。由图 5 可以看出,对于 Ru-CePr₂ 催化剂,氢气产率随时间变化迅速降低,由初始的 5 490 μmol/min 降低至最后的 2 900 μmol/min,与转化率随时间变化类似。Ni-CePr₂ 催化剂具有较大的氢气产率,平均在 6 800 μmol/min,这与其 Ni 具有较好的断链 C—C 及 C—H 键的能力有关。而 Ru 改性后,催化剂的产氢量降低,平均在 6 400 μmol/min,而甲烷产率较高(1 800 μmol/min)。说明 Ru 加入增强 C—C 键断链,但是对于 C—H 键解离能力降低。



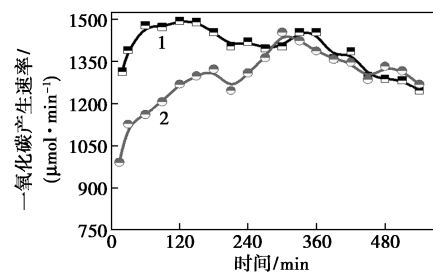
1—Ni-CePr₂; 2—Ni-Ru-CePr₂; 3—Ru-CePr₂;
4—Ni-Ru-CePr₂-IMP
(a) 乙醇转化率



1—Ni-CePr₂; 2—Ni-Ru-CePr₂; 3—Ru-CePr₂;
4—Ni-Ru-CePr₂-IMP
(b) 氢气产生速率



1—Ni-CePr₂; 2—Ni-Ru-CePr₂
(c) 甲烷产生速率



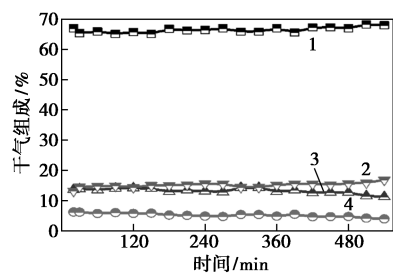
1—Ni-CePr₂; 2—Ni-Ru-CePr₂
(d) 一氧化碳产生速率

图 5 不同催化剂催化条件下气相产物产率随时间的变化情况

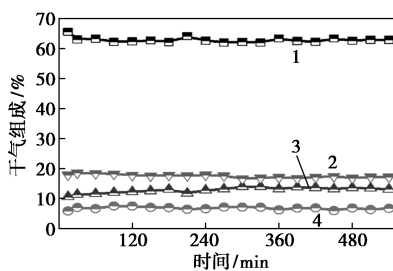
2.2.3 气相产物组成随时间变化

在 GHSV 为 69 900 mL/g_{cat}·h、水炭比为 2、反应压力为 0.1 MPa、反应温度为 600℃、N₂ 流量为 60 mL/min 时,气相产物组成随时间变化情况如图 6 所示。从图 6 中可以看出,气相产物组成大体只有 4 种成分 H₂、CO、CO₂ 和少量甲烷,这与文献[8]

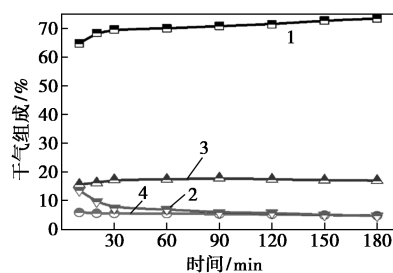
中的报道相似。



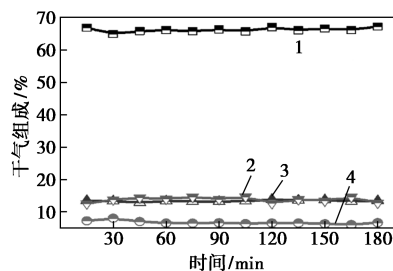
(a) Ni-CePr₂



(b) Ni-Ru-CePr₂



(c) Ru-CePr₂



(d) Ni-Ru-CePr₂-IMP

1—H₂; 2—CO₂; 3—CO; 4—CH₄

图 6 气相产物组成随时间变化

3 结论

(1) Ru 改性可以提高 Ni 的分散度,降低 Ni 的还原温度,减小 Ni 颗粒尺寸。

(2) Ru 改性可以提高乙醇水蒸气重整的转化率及稳定性。

(3) Ru 改性增强了 C—C 键的解离,有利于甲烷的形成。

参考文献

- [1] Li D, Li X, Gong J. Catalytic reforming of oxygenates: State of the art and future prospects [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116: 11529–11653.
- [2] Zanchet D, Santos J B O, Damyanova S, *et al.* Toward understanding metal-catalyzed ethanol reforming [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 3841–3863.
- [3] Li S, Gong J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions [J]. *Chemical Society reviews*, 2014, 43: 7245–7256.
- [4] Carbajal-Ramos M F, Gomez A M, Condó S, *et al.* Catalytic behavior of Ru supported on Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ for hydrogen production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 58–70.
- [5] Moraes R C, Rabelo Neto M C, Ribeiro L V, *et al.* The study of the performance of PtNi/CeO₂-nanocube catalysts for low temperature steam reforming of ethanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 754–768.
- [6] Xiao Z, Ji S, Hou F, *et al.* n-Dodecane steam reforming catalyzed by Ni-Ce-Pr catalysts. Part 1: Catalyst preparation and Pr doping [J]. *Catalysis Today*, 2018, 316: 78–90.
- [7] Xiao Zhourong, Ji Shuang, Zhang Haocui, *et al.* Pursuing complete and stable steam reforming of n-dodecane over nickel catalysts at low temperature and high LHSV [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 29484–29497.
- [8] Ming Qimin, Lloyd Allen, Patricia Irving. Steam reforming of hydrocarbon fuels [J]. *Catalysis Today*, 2002, 77: 51–64. ■

陶氏公司举办中国高附加值有机硅树脂工厂奠基仪式

2019年6月21日,陶氏公司为其新的高附加值有机硅树脂工厂举行了奠基仪式。新工厂位于陶氏在张家港的有机硅一体化生产基地内,将大幅提升陶氏高附加值有机硅树脂的全球产能。新工厂预计于2021年建成投产,其生产的特种有机硅材料将为关键应用市场的增长需求提供有力支持。

这座新的高附加值有机硅树脂工厂是陶氏于2018年9月宣布的投资计划的重要组成部分。陶氏期待借助这一投资计划来加速创新,满足全球客户在高增长市场的需求。高附加值有机硅树脂是一种高科技材料,是制造特种有机硅产品的关键原材料,广泛应用于家居与个人护理、压敏胶、消泡剂和二次光学等领域。(曾逸莹)