

文章编号 : 0253-2409(2005)05-0607-05

Cu/ZrO₂ 催化剂上乙醇水蒸气重整反应的研究 II 反应条件的影响

王 晖,董国利,贺德华

(清华大学化学系,有机光电子与分子工程教育部重点实验室 分子催化与定向转化研究室,北京 100084)

摘 要:采用沉淀法或醇凝胶法、浸渍法制备 Cu/ZrO₂ 催化剂,在常压微型固定床石英管反应器上进行乙醇水蒸气重整反应,采用程序升温还原(TPR)技术表征催化剂的还原特性。考察了催化剂还原温度、反应温度、水醇比、空速等对反应的影响以及催化剂的稳定性。结果表明,在 300 °C ~ 500 °C,随反应温度升高,乙醇转化率增大,H₂ 选择性下降。不同还原温度对转化率的影响不是很大,对于 H₂ 选择性,300 °C、400 °C 还原的催化剂优于 500 °C 还原的催化剂。高水醇比有利于提高转化率和 H₂ 选择性。随空速增大,转化率和 H₂ 选择性呈现下降的趋势。8% Cu/ZrO₂ 催化剂在 400 °C 或 450 °C 反应 22 h 显示出良好的稳定性。

关键词:Cu/ZrO₂ 催化剂;乙醇;水蒸气重整;氢气

中图分类号:TQ032.41 文献标识码:A

水蒸气重整醇类制氢催化剂中,Cu 基催化剂的研究倍受关注^[1]。前文考察了 Cu/ZrO₂ 催化剂及其制备参数对乙醇水蒸气重整反应性能的影响,利用 BET、XRD、TEM 以及 XRF 等对催化剂进行了表征,结果表明,Cu/ZrO₂ 催化剂对乙醇重整生成 H₂ 和 CO₂ 有良好的转化率和选择性^[2]。本文进一步考察了温度、水醇比、空速等反应条件对 Cu/ZrO₂ 催化剂上乙醇重整性能的影响,并考察了不同反应温度下催化剂的稳定性。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备 ZrO₂ 载体的制备参照文献 [3]。将氧氯化锆 ZrOCl₂ · 8H₂O 配制成 5% 浓度的水溶液,将 25% 浓度的氨水稀释 10 倍做沉淀剂,控制 pH 值在 10 左右,缓慢滴加上述配制好的水溶液,再连续搅拌 0.5 h,静置老化 2 h,洗涤过滤至检测不出 Cl⁻ 离子为止。滤饼 110 °C 干燥 24 h,在马弗炉中 650 °C 焙烧 5 h 得 ZrO₂ 粉末。将 ZrO₂ 粉末浸渍于浓度为 5% 的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 水溶液中,连续搅拌 8 h,在真空旋转蒸发器上蒸干,110 °C 干燥 24 h,在马弗炉中 650 °C 焙烧 5 h,得 Cu/ZrO₂ 催化剂。

1.2 催化剂的表征和性能评价 对催化剂进行程序升温还原(TPR)测定,将催化剂在 He 气氛下 650 °C 预处理 20 min 后降到室温,以 10 °C/min 升温速率,在 H₂-He 混合气(H₂:He = 5:95,流量 20 mL/min),

从室温升至 600 °C,考察催化剂 TPR 特性,催化剂性能评价参照文献 [2]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 TPR 特性 图 1 给出了质量分数为 8%、15%、35% Cu/ZrO₂ 催化剂的 TPR 特性。由图 1 可看出,在考察的温度范围内,出现两个峰,170 °C ~ 220 °C 的还原峰和 250 °C ~ 440 °C 的还原峰,这两个还原峰可能对应着催化剂上两种形式的 CuO^[4],即,位于 170 °C ~ 220 °C 还原峰可能对应着一部分 Cu²⁺ 融入表面 ZrO₂ 晶格后形成的固溶体中的 CuO,而位于 250 °C ~ 440 °C 的还原峰可能对应着催化剂表面上独立存在的 CuO 晶粒。Liu 等^[4]也认

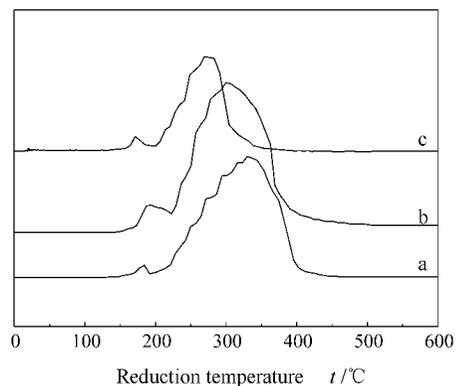


图 1 Cu/ZrO₂ 催化剂的 TPR 特性

Figure 1 TPR profiles of Cu/ZrO₂ catalysts
a 35% Cu/ZrO₂; b 5% Cu/ZrO₂; c 8% Cu/ZrO₂

收稿日期:2004-12-16;修回日期:2005-07-04。

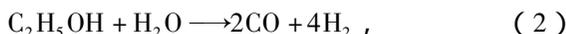
联系作者:贺德华,010-62773346,E-mail:hede@ mail. tsinghua. edu. cn。

作者简介:王 晖(1978-),男,北京人,硕士研究生,物理化学专业。

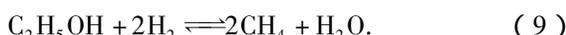
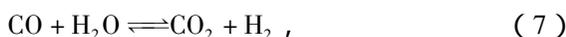
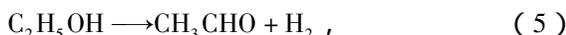
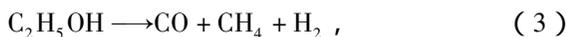
为 Cu^{2+} 可以进入 CeO_2 的晶格形成固溶体,而其余的 Cu^{2+} 在 CeO_2 表面形成 CuO 颗粒;低温峰是进入 CeO_2 晶格内形成固体溶液的 Cu^{2+} 还原峰,而高温峰是 CeO_2 表面上 CuO 颗粒的还原峰,表面 CuO 随 Cu 质量分数的增加而增加,导致了还原峰强度的增加,并且逐渐向高温区移动^[4]。

2.2 催化剂的催化性能 反应温度对催化剂性能的影响见图 2。乙醇的转化率和 H_2 选择性随温度变化有明显不同。乙醇转化率随温度的升高迅速升高,从 300 °C 时转化率为 44% 提高到 400 °C 时的 85%,在 400 °C 以后转化率随温度升高趋势减缓,在 500 °C 达到 97.5%,以后随温度的变化转化率基本保持不变,当温度升高到 650 °C 转化率有所下降。而 H_2 选择性在 300 °C 时最高,为 4.4 (mol ratio),在 300 °C ~ 400 °C 随着温度的升高 H_2 选择性逐渐降低,在 400 °C 时 H_2 选择性降为 2.5 (mol ratio),随着温度的升高, H_2 选择性基本维持在 2.0 ~ 2.5 (mol ratio)。图 2 也给出了 CH_3COCH_3 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 的选择性随温度的变化。由图 2 可以看出,随着温度的升高, CO_2 选择性逐渐降低,而 CH_4 、 CO 选择性逐渐升高,在整个温度考察范围内, CO 的选择性都低于 0.05 (mol ratio)。最佳反应温度为 400 °C ~ 500 °C。根据文献报道^[5],乙醇重整反应主要生

成 CO 、 CO_2 和 H_2 , 即:



乙醇还可以发生分解、脱氢、脱水及醇醛缩合反应,还有水汽变换反应以及甲烷化副反应等:



在考察的温度范围内,乙醇在 Cu/ZrO_2 催化剂上水蒸气重整主要生成了 H_2 、 CO_2 、 CH_3COCH_3 和少量的 CO 和 CH_4 ,没有检测到 C_2H_4 、 CH_3CHO 。 CH_4 的生成可能来自反应(3)和反应(8)。根据实验得到的结果, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 转化率、 CH_4 和 CO 的选择性随着温度的升高而升高, CO_2 和 H_2 则随着温度的升高而降低,反应中 CO 选择性在 300 °C ~ 400 °C 为零,在 500 °C 以上数值也低于 0.05 (mol ratio),所以推定 CH_4 主要来自 CO 发生的甲烷化反应。 CH_3COCH_3 的生成可能是由于两分子乙醇的分解、缩合反应所导致的^[5]。

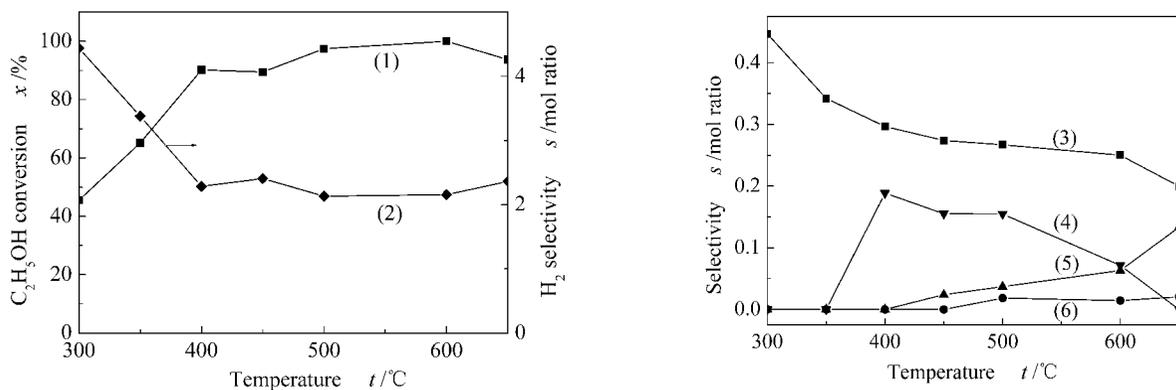


图 2 8% Cu/ZrO_2 的催化性能

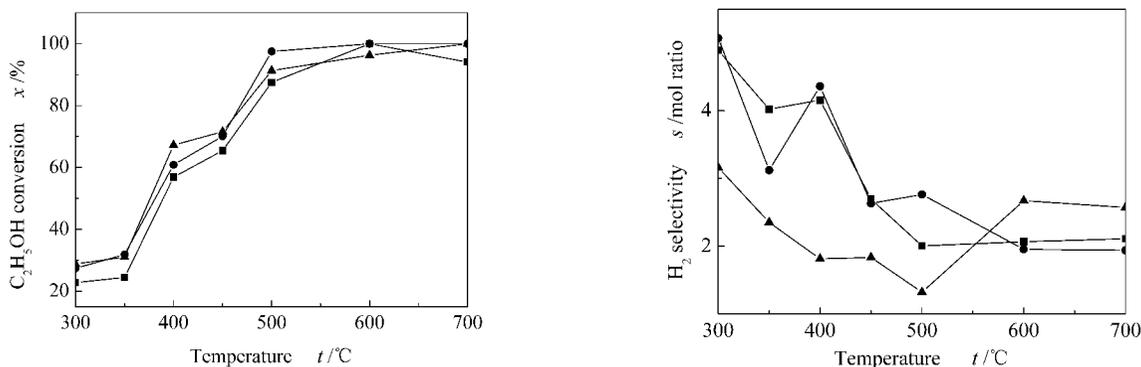
Figure 2 Catalytic performance of 8% Cu/ZrO_2

(1) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (2) H_2 ; (3) CO_2 ; (4) CH_3COCH_3 ; (5) CO ; (6) CH_4

reaction condition: $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 6.5:1, GHSV $3.6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, Cu/ZrO_2 prepared by impregnation with ZrO_2 alcogel

2.3 催化剂还原温度的影响 采用 17% H_2 - N_2 的还原气体,还原 1 h,考察不同的还原温度(300 °C、400 °C、500 °C)对 8% Cu/ZrO_2 催化剂性能的影响见图 3。由图 3 可知 400 °C 还原催化剂的 CO 转化率稍高于其他温度下还原的催化剂,但总体上不同还

原温度对催化剂的转化率影响不是很大,而对 H_2 选择性则有一定的影响。500 °C 还原的催化剂在 300 °C ~ 500 °C, H_2 选择性明显低于 300 °C 与 400 °C 还原的催化剂。对于 400 °C 还原的催化剂与 300 °C 还原的催化剂,除个别反应温度点的 H_2 选择性数

图3 还原温度对8% Cu/ZrO₂ 的乙醇转化率和产氢率的影响Figure 3 Effect of reduction temperatures of catalysts on ethanol conversion and H₂ selectivity

■ 300 °C ; ● 400 °C ; ▲ 500 °C

reduction conditions : 17% H₂-N₂ , 1 h

据有些差异外,两催化剂的 H₂ 选择性大致一样。对 300 °C、400 °C 还原的催化剂,提高反应温度对 H₂ 选择性有负面影响。

2.4 水醇比的影响 表 1 列出了不同 H₂O/C₂H₅OH 比对不同温度下 8% Cu/ZrO₂ 催化剂上的乙醇水蒸气重整反应的影响。由表 1 可以看出,在考察的温度范围内随着水醇比的增加,乙醇转化率和 H₂ 选择性都显著增加,特别在较低温度下,增加的幅度更大。Fishtik 等^[6]对乙醇水蒸气重整制氢

进行了热力学分析。结果表明,当水醇比高时,乙醇水蒸气重整反应占绝对优势,CO、CH₄ 的质量分数降低了。Vasudeva 等^[7]的研究也发现,水醇比约为 10:1 时,水蒸气乙醇重整反应产生极少的 CH₄ 和 CO,说明较高的水质量分数可以有效地抑止一些副反应的发生、提高 H₂ 选择性。但从 Ioannides^[8]等所做的热力学分析可以看出,当 H₂O/C₂H₅OH 摩尔比高于化学计量比时,尽管提高了 H₂ 选择性,但会导致反应系统能源效率的降低。

表 1 水醇比对 8% Cu/ZrO₂ 催化剂性能的影响Table 1 Effect of mole ratio of H₂O/C₂H₅OH on catalytic performance of 8% Cu/ZrO₂

Temp. t/°C	H ₂ O/C ₂ H ₅ OH (mol ratio)					
	3:1		6.5:1		10:1	
	Conv. C ₂ H ₅ OH x /%	H ₂ sel. s /mol ratio	Conv. C ₂ H ₅ OH x /%	H ₂ sel. s /mol ratio	Conv. C ₂ H ₅ OH x /%	H ₂ sel. s /mol ratio
300	12.7	3.4	27.4	4.0	38.2	5.2
350	30.6	2.3	31.9	4.2	86.5	4.5
400	32.9	1.6	60.1	2.7	84.7	2.8
450	73.8	1.3	97.5	2.0	99.6	2.3
500	96.0	1.4	100.0	2.1	94.6	2.4
600	96.1	1.2	100.0	2.1	100.0	1.5

reaction condition : temp. 300 °C ~ 600 °C , GHSV 3.6 × 10⁴ h⁻¹

2.5 空速对反应的影响

2.5.1 液体流量(液体空速)对反应的影响 通过改变乙醇和水的混合液的进液量来改变液体空速,载气流量不变。图 4 给出了液体空速对乙醇转化率和 H₂ 选择性的影响。转化率和 H₂ 选择性随空速

增大而下降。在 15 h⁻¹ ~ 30 h⁻¹,乙醇转化率随液体空速的增加迅速下降,而 H₂ 选择性变化不大。可能是由于空速提高使得反应物分子在催化剂表面的接触时间缩短,使得转化率下降。

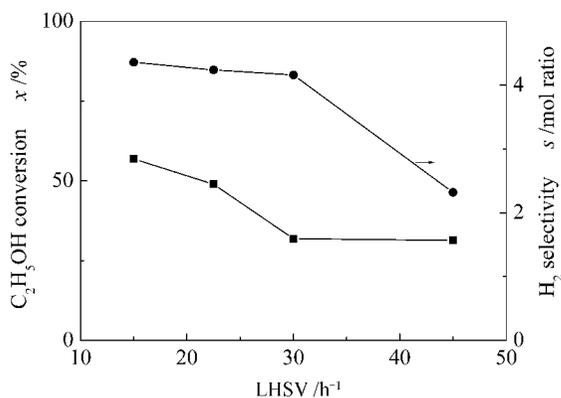


图4 液体空速对8% Cu/ZrO₂ 催化剂的性能影响

Figure 4 Effect of liquid hourly space velocities on ethanol conversion and H₂ selectivity
reaction conditions :Temp. 400 °C

2.5.2 气体空速对反应的影响 保持乙醇和水混合液的进液量不变,通过改变原料气中载气 Ar 流量来改变气体空速。图5给出气体空速分别为 $0.84 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 、 $1.35 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 、 $1.8 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 、 $2.7 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 下的乙醇转化率和 H₂ 选择性的影响。由图5可见,转化率和 H₂ 选择性随空速增大而下降在 $0.84 \times 10^4 \text{ h}^{-1} \sim$

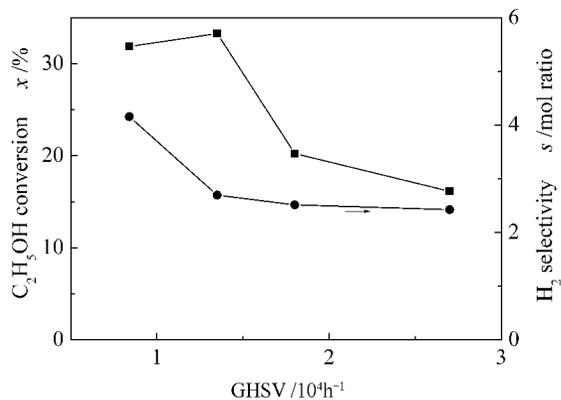


图5 气体空速对8% Cu/ZrO₂ 催化剂的影响

Figure 5 Effect of gas hourly space velocities on catalytic performance of 8% Cu/ZrO₂ catalyst
reaction conditions :temp. 400 °C

$1.35 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, 转化率变化不大,但 H₂ 选择性随空速提高而急剧下降;在 $1.35 \times 10^4 \text{ h}^{-1} \sim 2.7 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, 转化率随气体空速的提高而降低,而 H₂ 选择性变化不大。

2.6 催化剂的稳定性实验 考察了不同反应温度下8% Cu/ZrO₂ 催化剂的乙醇水蒸气重整反应的稳定性,见图6。由图6可知,400 °C和450 °C时,催化剂具有较好的稳定性,虽然乙醇转化率较低,但乙醇的转化率和 H₂ 选择性在22 h内基本不随反应时间而变化。反应温度较高(500 °C ~ 550 °C)时,在反应刚开始的大约3 h内,催化剂的活性较稳定,乙醇转化率达100%,随后乙醇转化率随着反应时间的延长逐渐下降,在反应22 h后乙醇的转化率降为10%左右。推测可能在高温下反应时8% Cu/ZrO₂ 催化剂容易发生烧结而失活。从稳定性结果来看,本研究中的8% Cu/ZrO₂ 催化剂适合于较低温度下乙醇水蒸气重整反应,其性能的改进在进一步研究中。

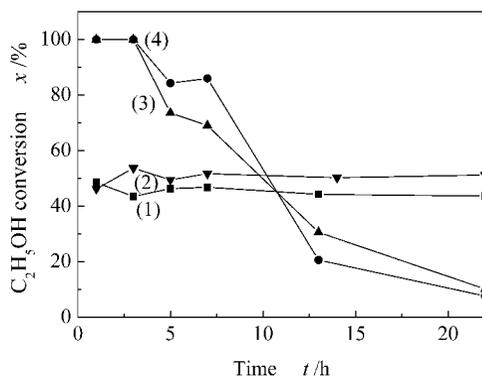


图6 8% Cu/ZrO₂ 催化剂在不同反应温度下的稳定性

Figure 6 Stability of 8% Cu/ZrO₂ catalyst at different reaction temperatures
(1) 400 °C ;(2) 450 °C ;(3) 500 °C ;(4) 550 °C
reaction condition :GHSV $3.6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$,
ethanol/water 1:6.5

致谢:感谢清华大学分析基金的资助。

参考文献:

- [1] 张新荣,史鹏飞,刘春涛. 甲醇水蒸气重整制氢 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的研究[J]. 燃料化学学报,2003,31(3):284-288.
(ZHANG Xin-rong, SHI Peng-fei, Liu Chun-tao. A study on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(3):284-288.)
- [2] 王晖,贺德华,董国利. Cu/ZrO₂ 催化剂上乙醇水蒸气重整反应的研究: I 催化剂性能及其制备参数的影响[J]. 燃料化学学报,2005,33(3):344-350.
(WANG Hui, HE De-hua, DONG Guo-li. Steam reforming of ethanol over Cu/ZrO₂ catalysts: I Effects of the preparation parameters of the catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(3):344-350.)
- [3] 魏俊梅. 纳米氧化物负载 Ni 催化剂上 CO₂ 重整 CH₄ 制合成气的研究[D]. 北京:清华大学,2000.
(WEI Jun-mei. Studies on CO₂ reforming of CH₄ to syngas over Ni supported on nano-oxides[D]. Beijing: Tsinghua University, 2000.)

- [4] LIU Y Y , HAYAKAWA T , SUZUKI K , HAMAKAWA S , TSUNODA T , ISHII T , KUMAGAI M. Highly active copper/ceria catalysts for steam reforming of methanol [J]. Appl Catal A , 2002 , 223(1-2) : 137-145.
- [5] LLORCA J , HOMS N , SALES J , RAMIREZ de la PISCINA P. Efficient production of hydrogen over supported cobalt catalysts from ethanol steam reforming [J]. J Catal , 2002 , 209(2) : 306-317.
- [6] FISHTIK I , ALEXANDER A , DATTA R , GEANA D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions [J]. Int J Hydrogen Energy , 2000 , 25(1) : 31-45.
- [7] VASUDEVA K , MITRA N , UMASANKAR P , DHINGRA S C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production : thermodynamic analysis [J]. Int J Hydrogen Energy , 1996 , 21(1) : 13-18.
- [8] IOANNIDES T. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications [J]. J Power Sources , 2001 , 92(1-2) : 17-25.

Steam reforming of ethanol over Cu/ZrO₂ catalysts

II Influences of reaction conditions

WANG Hui , DONG Guo-li , HE De-hua

(Innovative Catalysis program , Key Lab of Organic Optoelectronics & Molecular Engineering (MOE) , Department of Chemistry , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

Abstract : In the previous paper , the catalytic performances of Cu/ZrO₂ and the effects of the catalysts preparation parameters on the steam reforming of ethanol were investigated. In this paper , the influences of the reaction conditions on the reaction are further examined. Cu/ZrO₂ catalysts were prepared by precipitation/alcogel and impregnation methods. The ethanol steam reforming reactions were carried out in a flow-type fixed bed micro-reactor (quartzes tube) at atmospheric pressure. The catalysts were also characterized by H₂-TPR. The influences of the reduction temperature of the catalysts , reaction temperature , water/ethanol ratio and space velocity on the steam reforming of ethanol and the stability of Cu/ZrO₂ catalyst were investigated. The results showed that the conversion of ethanol increased while H₂ selectivity decreased with the increase of the reaction temperature in the range of 300 °C ~ 500 °C. The influence of the reduction temperature of the catalysts on the conversion was not significant , although the reduction at 300 °C or 400 °C was favorable for the H₂ formation in the reaction. High water/ethanol ratios resulted in the high ethanol conversion and high H₂ selectivity. With the increase of space velocity , the ethanol conversion and H₂ selectivity decreased. 8% Cu/ZrO₂ showed relatively high stability for 22 h at 400 °C ~ 450 °C.

Key words : Cu/ZrO₂ catalyst ; ethanol ; steam reforming ; hydrogen.

Corresponding author : HE De-hua , 010-62773346 , E-mail : hedeh@mail. tsinghua. edu. cn.

Author introduction : WANG Hui (1978-) , male , Master student , speciality of physical chemistry.

欢迎订阅第34卷(2006年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办 , 科学出版社出版的学术性刊物。创刊于1956年 , 公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展 , 刊登具有较高学术水平 and 应用价值的论文 , 既传播知识 , 交流学术思想 , 又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统 , 国外如 : CA " " Ei " " AJ " " International Chemical Engineering " " Fuel and Energy Abstract " " Coal Abstracts " " 美国 American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services " " 美国剑桥科技文摘 (CSA) " 等。国内如《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等 , 连续几年入选“ CA ”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊 (光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊 2001 年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为双月刊 , A4 开本 , 128 页 , 全部为铜版纸印刷 , 每册定价 15 元 , 全年 90 元 (含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅 (邮政代号 : 22 — 50)。若需过刊或漏订 , 可随时与编辑部联系。

联系地址 : 太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码 : 030001

电 话 : (0351) 2025214

传 真 : (0351) 2025214

E-mail : rlhx@sxicc. ac. cn