

蒙脱石负载纳米镍甘油水蒸气重整制氢

张 川, 豆斌林*, 蒋 博, 杨明军, 宋永臣

(大连理工大学 能源与动力学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用提升 pH 工艺把不同含量的镍浸渍在蒙脱石(MMT)上, 分别在 600、700 与 800 °C 下煅烧成型. 研究 Ni/MMT 催化剂用于甘油水蒸气重整(GSR)制氢的效果, 并通过氮气吸附、粉末 X 射线衍射和透射电镜对 Ni/MMT 催化剂进行表征. 甘油水蒸气重整制氢是在 1.013×10^5 Pa, 400~600 °C, 固定床反应器中进行的. 对不同镍含量以及煅烧温度对催化活性与产物选择性的影响进行分析. 700 °C 煅烧的催化剂比 600、800 °C 煅烧的催化剂拥有更好的催化活性. 在 700 °C 下煅烧的镍含量为 19.89% 的催化剂催化活性最好, 在 600 °C 时甘油转化率达到 85%, 同时氢气选择性为 76%. 实验结果表明, 在 400~600 °C 随着温度上升, 甘油转化率上升.

关键词: 蒙脱石(MMT); 纳米镍; 甘油水蒸气重整(GSR); 制氢

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201605003

0 引 言

近来, 氢能作为一种理想的可持续发展能源, 受到广泛关注^[1]. 目前, 全球范围内 78% 的氢气来源于化石燃料的水蒸气重整, 18% 来自于煤的气化, 还有约 3.9% 来自于水的电解^[2]. 在生物柴油的生产过程中约有 10% 的粗甘油产生. 粗甘油因含大量杂质(水, 乙醇, 无机盐, 游离脂肪酸, 未反应的单、双、三甘油酯和甲基酯), 而在工业中很难被利用. 水蒸气重整为有效利用这些副产物提供了可行的方案^[3].

镍基催化剂由于催化活性高且价格低廉, 已经被广泛研究^[4]. 蒙脱石(MMT)为层状黏土矿物, 比表面积高, 化学性质稳定, 是一种良好的催化剂载体材料^[5].

本文以 Ni 为活性组分, 以具有良好离子交换性能的蒙脱石为载体, 制备高分散纳米组成的 Ni/MMT 催化剂. 采用微型固定床反应器评价镍基催化剂在甘油水蒸气重整中的活性和选择性, 并使用 X 射线衍射(XRD)等方法对其进行表征.

1 实验方法

1.1 催化剂的制备

实验采用提升 pH 的离子交换法制备 Ni/

MMT 催化剂. 首先将蒙脱石(相对分子质量 282, 比表面积 $240 \text{ m}^2/\text{g}$)浸泡于物质的量比为 20 的十二烷基胺(分析纯)溶液中 0.5 h, 使层间距增大; 再以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)为镍源, 氨水(质量分数 25%~28%)为沉淀剂, 按照 Ni 与 OH^- 一定物质的量比配制不同载量, 在搅拌的条件下, 将上述比例的溶液与蒙脱石悬浊液在 60 °C 混合, 直到 pH 为 9. 所得沉淀静置老化, 经真空抽滤, 去离子水洗涤, 于 110 °C 下干燥 14 h, 在气氛下分别在 600、700 和 800 °C 下煅烧 4 h(升温速率为 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), 得到粉末催化剂. 按照 Ni 和 MMT 的物质的量比和煅烧温度标记, 例如 1Ni-1MMT-700, 表示 Ni 和 MMT 物质的量比为 1:1, 煅烧温度为 700 °C.

1.2 催化剂的表征

实验采用 Tecnai G2 F20 型透射电镜(工作电压 200 kV)对催化剂形貌进行了观察; 应用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪对催化剂的物相组成进行了分析($\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA, 扫描速率 $0.5^\circ/\text{s}$).

1.3 催化剂的评价

实验在内径 10 mm 石英管微型反应器中进行. 称取 0.10 g 催化剂, 填充高度为 15 mm. 甘油

和水的混合溶液(水碳比为3),由高压计量泵(美国 Lab Alliance 公司)注入蒸发器,蒸发器温度设定在 350 ℃. 在实验开始前,对催化剂活化 120 min(10% H₂-N₂),反应产物通过两个六通阀通入气相色谱(GC, Agilent 7890A)进行在线分析,原料转化率、产率和选择性的计算方法参考文献[6].

2 催化剂表征结果

催化剂的镍含量和比表面积见表 1.

表 1 催化剂的组成和比表面积
Tab. 1 Compositions and specific surface area of catalysts

催化剂	镍含量/%	比表面积/(m ² · g ⁻¹)
1Ni-1MMT-600	19.01	140.01
0.5Ni-1MMT-700	10.05	120.04
1Ni-1MMT-700	19.89	100.15
2Ni-1MMT-700	28.56	83.48
1Ni-1MMT-800	18.02	40.21

XRD 表征如图 1 所示,图中 NiO 和 Al₂O₃ 峰小而且宽,这表明催化剂粒径小. XRD 图表明在 600、700 ℃煅烧后,蒙脱石的层状结构 2θ=

9.0°特征衍射峰仍然存在;在 800 ℃煅烧后,在 2θ=0°~20°无衍射峰,表明层状蒙脱石的结构被破坏,形成板状聚集体的卡片式狭缝状孔,引起比表面积下降. 图 2 为催化剂 1Ni-1MMT-700 的 TEM 照片. 从图 2(a)中看出新鲜催化剂金属粒子有较高分散度. 从图 2(b)中看出反应后 NiO 纳米颗粒活性中心在蒙脱石层上团聚, NiO 颗粒粒径变大.

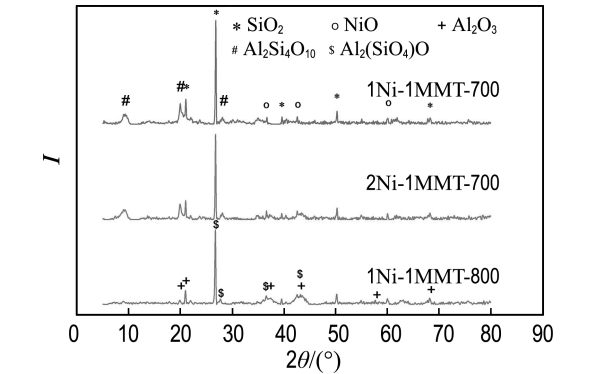
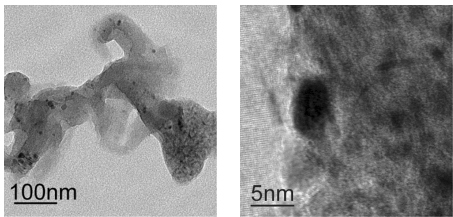
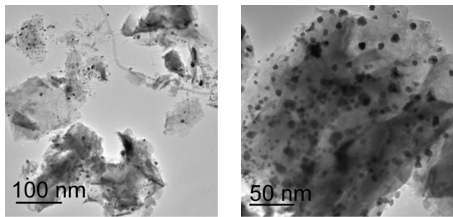


图 1 XRD 分析曲线

Fig. 1 XRD analysis curve



(a) 新鲜催化剂



(b) 反应后催化剂

图 2 1Ni-1MMT-700 催化剂的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of catalyst 1Ni-1MMT-700

3 实验结果及分析

甘油转化率公式如下:

$$X_{\text{glycerol}} = \frac{\dot{n}_{\text{out, dry}} (y_{\text{CH}_4} + y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2})}{3 \times \dot{n}_{\text{fuel, in}}} \quad (1)$$

式中: $\dot{n}_{\text{out, dry}}$ 是出口气体的速率, y_x 是出口气体的物质的量比, $\dot{n}_{\text{fuel, in}}$ 为进料速率.

由图 3 发现催化剂活性受到 NiO 含量影响,这与之前文献相符[7]. 由图 3 中可以看出随着温度升高,甘油转化率上升;700 ℃煅烧的催化剂比 600 和 800 ℃煅烧的催化剂有更高的活性. 这是因为在 700 ℃下,煅烧蒙脱石的层状结构得以维持, Ni 与 MMT 之间的相互作用紧密. 同等条件下 600 ℃煅烧的催化剂比 800 ℃煅烧的有更高的活性. 原因是 800 ℃的高温导致 Ni 晶粒不断生长,使活性位点减少;蒙脱石的层状结构被破坏,比表面积下降.

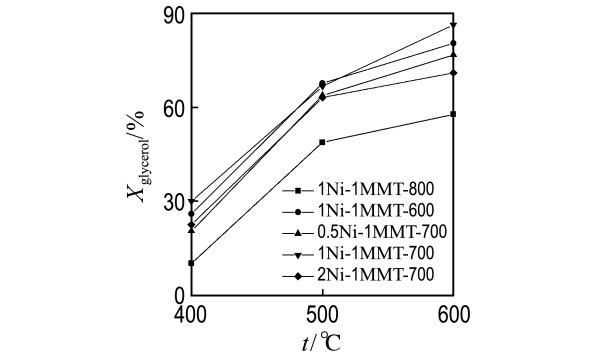


图 3 不同温度下甘油转化率

Fig. 3 Glycerol conversion of different temperatures

从图 4 中发现 CO 和 CH₄ 含量很低,表明水煤气反应与甲烷重整反应同时发生. 在 600 ℃,甘油转化率最高为 85%,这可能是由于反应温度较低以及水碳比较低[8].

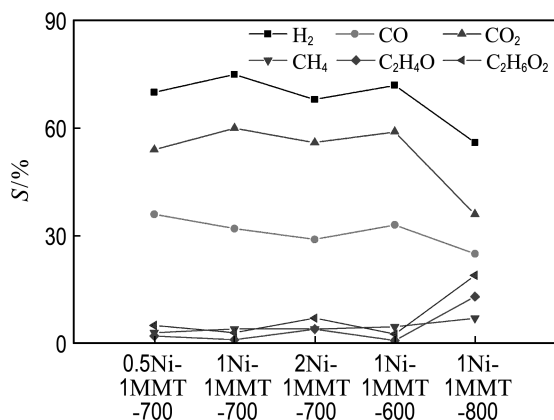


图 4 不同催化剂下产物选择性

Fig. 4 Selectivity of different products over different catalysts

4 结 论

(1) 在 5 组催化剂实验对比中, 1Ni-1MMT-700 催化活性最好: 在 600 °C 下, 甘油转化率最高为 85%, 同时氢气选择性为 76%。

(2) CO 和 CH₄ 含量很低, 说明催化剂可以通过水煤气反应有效地把 CO 转化为 CO₂, 同时有较强的甲烷重整反应。

(3) 从 400 °C 到 600 °C, 甘油转化率随着温度升高而升高。

参考文献:

[1] Holladay J D, Hu Jhen-jia, King D L, *et al.* An overview of hydrogen production technologies [J].

Catalysis Today, 2009, **139**(4):244-260.

- [2] Silva J M, Soria M A, Madeira L M. Challenges and strategies for optimization of glycerol steam reforming process [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **42**:1187-1213.
- [3] XIE Hua-qing, YU Qing-bo, WEI Meng-qi, *et al.* Hydrogen production from steam reforming of simulated bio-oil over Ce-Ni/Co catalyst with in continuous CO₂ capture [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**(3):1420-1428.
- [4] Vaidya P D, Rodrigues A E. Glycerol reforming for hydrogen production: A review [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2009, **32**(10):1463-1469.
- [5] LI Ting-ting, ZHANG Jun-feng, XIE Xian-mei, *et al.* Montmorillonite-supported Ni nanoparticles for efficient hydrogen production from ethanol steam reforming [J]. *Fuel*, 2015, **143**:55-62.
- [6] Md Zin R, Ross A B, Jones J M, *et al.* Hydrogen from ethanol reforming with aqueous fraction of pine pyrolysis oil with and without chemical looping [J]. *Bioresource Technology*, 2015, **176**:257-266.
- [7] LI Shui-rong, GONG Jin-long. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(21):7245-7256.
- [8] DOU Bin-lin, SONG Yong-chen. A CFD approach on simulation of hydrogen production from steam reforming of glycerol in a fluidized bed reactor [J]. *Fuel and Energy Abstracts*, 2010, **35**(19):10271-10284.

Montmorillonite supported nickel nanoparticles for hydrogen production from glycerol steam reforming

ZHANG Chuan, DOU Bin-lin*, JIANG Bo, YANG Ming-jun, SONG Yong-chen

(School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Montmorillonite (MMT) supported nickel nanoparticles (Ni/MMT) with different nickel loadings are prepared by the impregnation method with rising pH technique at the calcination temperatures of 600, 700 and 800 °C in order to investigate the performance of Ni/MMT catalysts in glycerol steam reforming (GSR) for hydrogen production. The Ni/MMT catalysts are characterized by different techniques, including nitrogen adsorption, powder X-ray diffraction and transmission electron microscope. Hydrogen production from GSR by Ni/MMT catalysts is carried out in a fixed-bed reactor under 1.013×10^5 Pa within a temperature range of 400-600 °C. The effects of different nickel loadings on catalytic activity and product selectivity are evaluated. Compared with the Ni/MMT catalysts calcined at 600 °C and 800 °C, the catalysts calcined at 700 °C show better catalytic activity. The catalysts calcined at 700 °C with nickel loading of 19.89% perform best, and the H₂ selectivity is found to be 76% and conversion of glycerol is up to 85% at 600 °C. The experimental results show that glycerol conversion increases with increasing temperatures from 400 °C to 600 °C.

Key words: montmorillonite (MMT); nickel nanoparticles; glycerol steam reforming (GSR); hydrogen production