催化学报
2010 Chinese Journal of Catalysis Vol. 31 No. 5

文章编号: 0253-9837(2010)05-0525-03 国际版 DOI: 10.1016/S1872-2067(09)60066-8 研究快讯: 525~527

低水碳摩尔比条件下液化石油气高效预重整的 $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂

李 林, 汪学广, 沈 葵, 邹秀晶, 鲁雄钢, 丁伟中
上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072

摘要: 采用硝酸镍和硝酸铈水溶液共浸渍薄水铝石制备了 $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂, 并将其用于低水碳摩尔比条件下商用液化石油气 (LPG) 预重整反应. 考察了 Ni 含量和反应温度对催化剂性能的影响. 结果表明, 在 300~400 °C 和水碳摩尔比为 1.0 的条件下, 该催化剂具有很高的催化 LPG 预重整反应活性. 15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂在 350 °C, 3 000 ml/(g·h) 和水碳摩尔比 1.0 的条件下, 反应 105 h 后 LPG 转化率和产气组成均保持不变, 表现出较高的稳定性. 反应后催化剂表面没有明显的积炭.

关键词: 镍; 氧化铈; 氧化铝; 负载型催化剂; 液化石油气; 预重整
中图分类号: O643/TQ53 **文献标识码:** A

Highly Efficient $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ Catalyst for Pre-reforming of Liquefied Petroleum Gas under a Low Molar Ratio of Steam to Carbon

LI Lin, WANG Xueguang*, SHEN Kui, ZOU Xiujing, LU Xionggang, DING Weizhong*
Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Abstract: The pre-reforming of commercial liquefied petroleum gas (LPG) over Ni-based catalysts at a low steam to carbon molar ratio was investigated. $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts were prepared by impregnating boehmite with an aqueous solution of cerium and nickel nitrates. These catalysts were found to be highly efficient in LPG pre-reforming at 300–400 °C and a low molar ratio of steam to carbon of 1.0. The effect of nickel content and reaction temperature on the performance of the $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts was evaluated and the 15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ catalyst was selected for a stability test in the pre-reforming of LPG. The results showed that the conversion of LPG and the composition of the products in the exit gas were almost unchanged for the steam reforming of commercial LPG after about 105 h of reaction time on stream at 350 °C and GHSV of the inlet gas of 3 000 ml/(g·h) with a steam to carbon molar ratio of 1.0, indicating that the catalyst exhibited excellent stability. After the reaction, no obvious carbon was observed on the catalyst surface. $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ catalysts show good catalytic performance for the low-temperature steam reforming of LPG, which may potentially be used in commercial fuel cells.

Key words: nickel; ceria; alumina; supported catalyst; liquefied petroleum gas; pre-reforming

氢具有优良的电化学反应性能和清洁无污染等优点, 成为现代燃料电池的首选原料[1~3]. 目前, 氢气主要由天然气水蒸气重整法制得[4~6]. 由于天然气液化、存储和运输需要耗费大量的能量, 费用很高, 使得制氢设施只能建在天然气管网附近. 然而, 在偏远和人口稀少的地区, 天然气基础设施相当缺乏, 寻找一种新的制氢原料备受关注[7~10].

液化石油气 (LPG) 等液态烷烃价格便宜、储送方便、有成熟的商业化配送网络, 是一种潜在的低成本制氢原料. 然而, 高碳烷烃蒸气重整制氢最主要的问题是高温下催化剂易积炭失活[11,12]. 一个有效的解决方法是在较低温度下将大分子烃类进行水蒸气

收稿日期: 2010-02-28.
联系人: 汪学广. Tel/Fax: (021)56338244; E-mail: wxg228@shu.edu.cn
丁伟中. Tel/Fax: (021)56338244; E-mail: wzhding@shu.edu.cn
基金来源: 国家高技术研究发展计划 (863 计划, 2006AA11A189); 上海市科学技术委员会重点项目 (07DZ12036); 上海市浦江人才计划 (08PJ1405900).
本文的英文电子版 (国际版) 由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067).

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

重整 (预重整) 转化为 CH_4 和 H_2 等小分子气体, 然后再经 700 °C 以上高温将甲烷重整生成 H_2, CO 和 CO_2[13,14].

为了避免催化剂积炭失活, LPG 预重整通常在 400~500 °C 和 2.5~4.0 水碳摩尔比 (S/C) 条件下进行[15]. 但为了降低能耗和减小重整反应器体积, 反应需在低温和低 S/C 下进行. 研究表明[16,17], Ru 和 Pt 等贵金属催化剂在低 S/C 条件下, 丙烷和 LPG 的预重整反应中显示出较好的抗积炭性能. 本文考察了 $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂对 LPG 预重整反应的催化活性, 发现在 S/C = 1.0 条件下, 该催化剂能将 LPG 完全转化为 CH_4, H_2 和碳氧化物 (CO_x), 并表现出非常高的稳定性.

$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂采用共浸渍法制备. 以硝酸镍和硝酸铈 (均≥ 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液共浸渍薄水铝石 (由 SB 拟薄水铝石粉 (德国 Condea 公司) 经 500 °C 焙烧获得), 然后在 80 °C 蒸干, 110 °C 干燥过夜, 最后在 800 °C 焙烧 6 h, 即制得 $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂, 催化剂中 CeO_2 含量均为 10%. X 射线衍射 (XRD) 及程序升温还原 (H_2-TPR) 结果表明 (图未给出), 催化剂中有尖晶石结构 $NiAl_2O_4$ 和 CeO_2 相形成, 没有游离的 NiO 物种存在. 所有的 $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂比表面积均较高, 为 100~130 m^2/g, 平均孔径约为 13 nm.

催化剂评价在常压固定床反应装置上进行. 反应原料为未经处理的车用 LPG (BP 液化石油气有限公司), 其组成为 3.1% C_2H_6-84.0% C_3H_8-12.9% C_4H_{10} (体积分数). 反应前催化剂经 15%H_2-85%N_2 混合气 (50 ml/min) 于 800 °C 还原 5 h. 表 1 给出了在 350 °C, 进气空速 (GHSV) 为 1 500 ml/(g·h) (STP), S/C = 1.0 条件下不同催化剂上 LPG 转化率. 可以看出, 不含 Ni 的 CeO_2/Al_2O_3 催化剂没有活性, 而所有的 Ni 基催化剂均具有一定活性. 这表明 Ni 是 LPG 重整反应的活性组分. Ni/Al_2O_3 和 Ni/CeO_2 催化剂上 LPG 转化率较低 (分别为 2.5% 和 8.5%). 当在 Ni/Al_2O_3 催化剂中加入 10%CeO_2 时, LPG 转化率急剧增加, 当 $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂中 Ni 含量提高到 10% 时, LPG 转化率达 100%. 这表明 CeO_2 能有效改善 Ni/Al_2O_3 催化剂上 LPG 低温水蒸气重整反应性能, 其原因可能是 CeO_2 的加入有利于水在载体上的吸附并提高了氧的流动性[18~20].

表 1 不同催化剂上 LPG 预重整反应的活性

Table 1 Activity of different catalysts for pre-reforming of liquefied petroleum gas (LPG)

Catalyst	Conversion of LPG (%)
CeO_2/Al_2O_3	0
10%Ni/Al_2O_3	2.5
10%Ni/CeO_2	8.5
5%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	11.0
10%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	100
15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	100
20%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$	100

Reaction conditions: GHSV = 1 500 ml/(g·h), steam/carbon molar ratio (S/C) = 1.0, 350 °C, 6 h.

表 2 给出了 GHSV = 1 500 ml/(g·h) 和 S/C = 1.0 条件下, 反应温度对 15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂重整 LPG 活性的影响. 可以看出, 在实验温度范围内催化剂均有非常高的活性. 当反应温度从 300 °C 升高到 350 °C, LPG 转化率从 91.4% 增加到 100%. 这表明高温有利于 LPG 重整生成小分子气体. 热力学分析表明, 在反应条件下, 所有的高碳烷烃 ($n \geqslant 2$) 水蒸气重整反应 (式 (1)) 都可认为是不可逆的, 即当反应达到化学平衡时, LPG 转化率为 100%, 这表明低于 350 °C 时, LPG 重整反应由动力学控制. 反应温度升高, CO_x 选择性增加, 而 CH_4 选择性降低. 这与 CO_x 和 H_2 甲烷化反应 (式 (2) 和式 (3)) 是放热反应的性质一致.

$$C_nH_m + H_2O \rightarrow CO_x + H_2$$
$$\Delta H(25\ ^{o}C) > 0 \quad (n \geqslant 2 \text{ and } x = 1 \text{ or } 2) \tag{1}$$
$$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$$
$$\Delta H(25\ ^{o}C) = -205.9\ \text{kJ/mol} \tag{2}$$
$$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$$
$$\Delta H(25\ ^{o}C) = -164.7\ \text{kJ/mol} \tag{3}$$
$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
$$\Delta H(25\ ^{o}C) = -41.1\ \text{kJ/mol} \tag{4}$$

对比实验结果和以原料气中 LPG 和水蒸气为

表 2 反应温度对 15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂 LPG 重整反应活性的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on catalytic performance of 15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ catalyst for pre-reforming of LPG

Reaction temperature (°C)	Conversion of LPG (%)	Selectivity [a] (%)		
		CO	CH_4	CO_2
300	91.4	0.1(0)	80.9(81.6)	19.1(18.4)
325	99.9	0.1(0.1)	80.7(80.8)	19.1(19.1)
350	100	0.2(0.2)	78.9(80.0)	20.9(19.8)
375	100	0.4(0.4)	77.1(78.8)	22.5(20.8)
400	100	0.8(0.7)	77.2(77.4)	21.9(21.9)

Reaction conditions: GHSV = 1 500 ml/(g·h), S/C = 1.0, 6 h.
[a]The values in parentheses are the equilibrium values at different temperatures estimated on the basis of LPG and H_2O in the feed.

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

基础计算出来的各产物平衡值可以看出, CO, CO_2 和 CH_4 选择性与相应理论值接近, 其波动在色谱测量误差范围. 这表明在整个反应温度范围内, 甲烷化反应和水气变换反应 (式 (4)) 达到了平衡.

15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂对 LPG 预重整反应的稳定性如图 1 所示. 由图可见, 在考察的 105 h 内, 催化剂表现出稳定的反应活性, LPG 转化率保持不变 (在 99.0%~99.5%); 产气中 H_2, CO, CO_2 和 CH_4 组成分别稳定在 16.5%, 0.2%, 17.3% 和 66.0%. 反应后, 催化剂表面没有明显的积炭, 这被反应后催化剂的 XRD 结果 (图未给出) 证实, 即没有出现石墨碳的衍射峰 (PDF 26-1080). 而石墨碳的形成是烷烃重整反应中导致 Ni 基催化剂失活的主要原因[21].

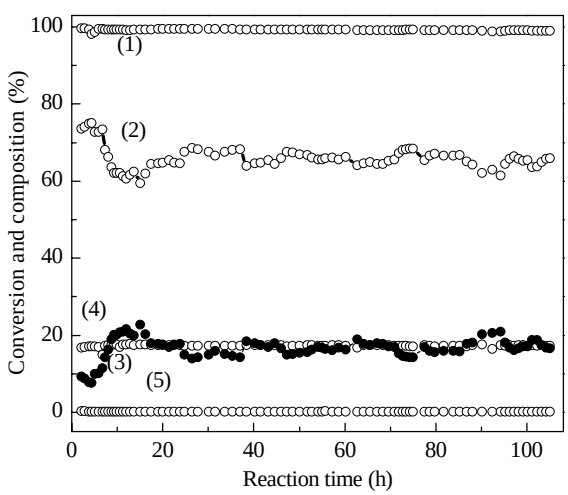

图 1 15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂对 LPG 预重整反应的稳定性

Fig. 1. Stability of 15%$Ni/CeO_2/Al_2O_3$ catalyst for pre-reforming of LPG. (1) LPG conversion; (2) CH_4 selectivity; (3) H_2 selectivity; (4) CO_2 selectivity; (5) CO selectivity. Reaction conditions: GHSV = 3 000 ml/(g·h), S/C = 1.0, 350 ºC.

综上可见, 通过镍铈硝酸盐共浸渍薄水铝石制备的 $Ni/CeO_2/Al_2O_3$ 催化剂在 S/C = 1.0 时对液化石油气低温重整反应具有较高的催化活性和稳定性, 表现出优异的催化性能, 有望应用于燃料电池中高碳烷烃燃料的预重整.

参 考 文 献

1 Clarke S H, Dicks A L, Pointon K, Smith T A, Swann A. *Catal Today*, 1997, **38**: 411
2 Takehira K, Shishido T, Wang P, Kosaka T, Takaki K. *J Catal*, 2004, **221**: 43
3 Strohm J J, Zheng J, Song C. *J Catal*, 2006, **238**: 309
4 Joseck F, Wang M, Wu Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 1445
5 Seo J G, Youn M H, Park S, Chung J S, Song I K. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 3755
6 Rostrup-Nielsen J R. *Catal Today*, 1997, **37**: 225
7 Yang Z B, Zhang Y Y, Wang X G, Zhang Y W, Lu X G, Ding W Zh. *Energy Fuels*, 2010, **24**: 785
8 Takenaka S, Kawashima K, Matsune H, Kishida M. *Appl Catal A*, 2007, **321**: 165
9 Moon D J. *Catal Surv Asia*, 2008, **12**: 188
10 于飞, 岳宝华, 汪学广, 耿淑华, 鲁雄刚, 丁伟中. 催化学报 (Yu F, Yue B H, Wang X G, Geng Sh H, Lu X G, Ding W Zh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 690
11 Nagaoka K, Sato K, Nishiguchi H, Takita Y. *Catal Commun*, 2007, **8**: 1807
12 Dicks A L. *J Power Sources*, 1998, **71**: 111
13 Rostrup-Nielsen J R, Christensen T S, Dybkjaer I. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, **113**: 81
14 Song C S. *Catal Today*, 2002, **77**: 17
15 Christensen T S. *Appl Catal A*, 1996, **138**: 285
16 Suzuki T, Iwanami H, Iwamoto O, Kitahara T. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, **26**: 935
17 Chen F Z, Zha S W, Dong J, Liu M L. *Solid State Ionics*, 2004, **166**: 269
18 Laosiripojana N, Assabumrungrat S. *Appl Catal B*, 2006, **66**: 29
19 Prakash A S, Shivakumara C, Hegde M S. *Mater Sci Eng B*, 2007, **139**: 55
20 杨咏来, 徐恒泳, 李文钊. 物理化学学报 (Yang Y L, Xu H Y, Li W Zh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2002, **18**: 321
21 Zheng C, Apeloig Y, Hoffmann R. *J Am Chem Soc*, 1988, **110**: 749

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net