

# 载体对 Au 催化剂乙醇部分氧化制氢性能的影响\*

## Effect of Support on Catalytic Performance of Au Catalyst for Partial Oxidation of Ethanol to Generate Hydrogen

王 跃,张凯琳,卓 欧,李 凝

WANG Yue,ZHANG Kai-lin,ZHUO Ou,LI Ning

(桂林理工大学化学与生物工程学院,广西桂林 541004)

(College of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

**摘要:**采用共沉淀制备方法分别制备 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au/ZnO、Au/CeO<sub>2</sub>、Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,考察不同载体对乙醇部分氧化制氢性能的影响,并用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、H<sub>2</sub>-TPD 等对各催化剂的晶相结构、表面还原性、吸附性能等进行表征,考察载体对 Au 催化剂的活性和选择性的影响。结果表明,载体对 Au 催化剂的催化性能与 H<sub>2</sub> 的选择性能具有较大的影响,CeO<sub>2</sub> 载体负载 Au 催化剂,活性组分 Au 与载体能形成较强的相互作用,表面存在较多的氧物种,并在乙醇部分氧化制氢反应中表现较好的活性和选择性,当反应温度为 450℃ 时,乙醇转化率为 96.0%, H<sub>2</sub> 选择性达到 86.3%。

**关键词:**贵金属 载体 催化剂

中图分类号:O611.4 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2011)04-0348-04

**Abstract:** A series of Au catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by co-precipitation method, and the crystalline structure, surface reduction and adsorption properties of the catalysts were characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR and H<sub>2</sub>-TPD techniques. At the same time, the catalytic activity and selectivity were investigated. The results showed that the supports had a great impact on Au catalysts. For the Au catalyst loaded on CeO<sub>2</sub>, the active component Au and the CeO<sub>2</sub> carrier could form a strong interaction and there were more oxygen species on the surface of the catalyst. The Au/CeO<sub>2</sub> catalyst revealed more excellent activity and selectivity for producing hydrogen from ethanol partial oxidation. When the reaction temperature was 450℃, the ethanol conversion rate and H<sub>2</sub> selectivity reached 96.0% and 86.3%.

**Key words:** noble metal, support, catalyst

氢是一种清洁、高能燃料,同时氢还是一种重要的化工原料<sup>[1]</sup>,广泛用于如石油化工<sup>[2]</sup>、燃料电池<sup>[3,4]</sup>、合成氨、冶金、医药、航天等工业中。乙醇是一种可再生资源,可以通过生物质发酵制备<sup>[5]</sup>。从能源和环境保护的发展趋势看,研究乙醇制氢相关技术具有重大的现实意义<sup>[6,7]</sup>。蔡建信等<sup>[8]</sup>以 Au/CeO<sub>2</sub> 为催化剂,在 O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1.6,温度为 573K 时, H<sub>2</sub> 选择性达到 32%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 转化率达到 100%。

A. Gazsi 等<sup>[9]</sup>把贵金属 Au 分别负载在 CeO<sub>2</sub>、MnO、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Norit 载体上,负载量都为 1%,发现 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂对乙醇制氢气表现出较好的活性,乙醇转化率和氢气产率都比较高。Nadeem 等<sup>[10]</sup>以 TiO<sub>2</sub> 为载体负载 2% Au,制备粒径小于 10nm 和粒径为 0.15μm 的 Au/TiO<sub>2</sub> 两种不同粒径大小的催化剂,结果粒径小于 10nm 的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂乙醇制氢的氢气产率比粒径为 0.15μm 的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂乙醇制氢产率高。Gratian R. Bamwenda 等<sup>[11]</sup>用 TiO<sub>2</sub> 为载体,用光化学沉淀法分别制备 Au/TiO<sub>2</sub> 和 Pt/TiO<sub>2</sub>, Au 和 Pt 的负载量都为 1%, Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化乙醇制氢气的催化活性比 Pt/TiO<sub>2</sub> 高。本文用共沉淀制备方法分别制备 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au/ZnO、Au/

收稿日期:2011-01-07

作者简介:王 跃(1984-),男,硕士研究生,主要从事催化材料与多相催化技术研究。

\* 国家自然科学基金项目(21166006)资助。

CeO<sub>2</sub>、Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,考察不同载体对催化剂催化乙醇部分氧化制氢性能的影响,并用 XRD、TPR、TPD、BET 等对催化剂的催化性能进行表征,同时以乙醇部分氧化制氢为探针反应考察了载体对 Au 催化剂的活性和选择性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

将一定量的氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O)和硝酸铈混合,加蒸馏水搅拌溶解,将配置得到的溶液滴加到 60℃的碳酸钠水溶液中,不停搅拌,溶液的 pH 值控制在 8 左右,待沉淀完全并陈化 2h 后,用 40~50℃去离子水充分洗至无氯离子检出,过滤,50℃烘 24h,200℃焙烧 2h 得催化剂,随炉自然冷却即制得催化剂,用同样的方法制备其它三种催化剂: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au/ZnO、Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Au 的理论负载量均为 2%(质量分数)。

### 1.2 催化剂表征

XRD 在德国 Bruker-AXS 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,管电压 40 kV,管电流 40 mA,采用 Cu K<sub>α</sub> 辐射,扫描速率 1(°)·min,扫描范围 2θ=20~80°,λ=0.154 nm。

比表面积在北分集团公司生产的 ST-2000B 比表面孔径测定器上进行,试样测试前在 120℃ 温度下干燥 15min,待温度冷却后,在液氮温度下吸附 N<sub>2</sub>,用 BET 公式计算比表面积。

TPD 和 TPR 实验在 TP-5000 多用吸附仪上进行。称取 0.1g 催化剂装于反应管内。在氮气氛围下,升温至 400℃,恒温 30min,冷却至室温,通入 H<sub>2</sub> 气体,待基线走平后,程序升温至 800℃,升温速率为 10℃/min,记录 H<sub>2</sub>-TPR 曲线。将记录完 H<sub>2</sub>-TPR 曲线的样品在 800℃ 恒温 15 min 后冷却至室温,吸附氢气 1h,然后切换成 N<sub>2</sub> 气体,吹扫至基线平直,然后以 10℃/min 速率升温至 800℃。记录流出曲线即得 H<sub>2</sub>-TPD 曲线。

### 1.3 催化剂活性评价

催化剂的评价在天津先权公司生产的 WF-SM-3060 催化剂评价装置中进行。称取 0.2g 催化剂,装入石英反应管中,通入 H<sub>2</sub> 气体,从室温升至 400℃ 还原 1h,待温度冷却至室温,切换成 O<sub>2</sub>,同时启动高压恒流泵,通入乙醇,乙醇汽化温度为 200℃。整个反应系统压强保持为常压,反应温度控制为 300~500℃,O<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=0.5(摩尔比)。DGC-6890 气相色谱仪在线分析尾气中的气体,TCD 检测器,TDX 柱,反应产物中的液体用上海精密仪器公司生

产的 GC112A 型气相色谱仪进行分析。FID 离子火焰检测器,OV-101(30mm×30mm)毛细管柱,检测温度 150℃,进样温度为 150℃,程序升温。

## 2 结果与分析

### 2.1 载体对 Au 基催化剂表面积及晶相结构的影响

Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Au/CeO<sub>2</sub>、Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Au/ZnO 的比表面积分别为 99.3 m<sup>2</sup>/g、34.7 m<sup>2</sup>/g、27.0 m<sup>2</sup>/g、11.0 m<sup>2</sup>/g,催化剂表面积的大小与载体有关。图 1 结果显示,催化剂中都没有出现 AuO 或 Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰,这可能是 Au 负载量较低,其氧化物高度分散在载体的表面。Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 2θ=28.3°,38.3°,49°,65.4° 出现了 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰,与标准的 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰对比,其位移发生了一定的偏移,这可能是 Au 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体发生了较强的相互作用。Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂,在 2θ=28.5°,32.8°,47.5°,57.5° 出现了 CeO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂只出现了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰,但是没有发现 FeO 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 特征衍射峰,表明载体是以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 存在的;Au/ZnO 催化剂在 2θ=31.7°,34.4°,36.2°,47.5°,56.5°,62.9°,67.9°,77° 出现了 ZnO 六边形晶型特征衍射峰。

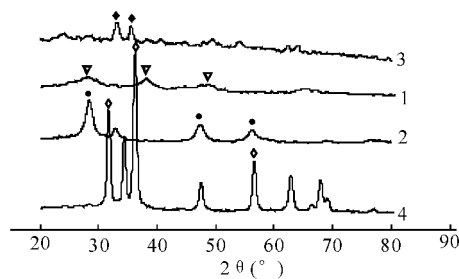


图 1 不同载体负载 Au 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of different supports loaded Au catalyst

1. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2. Au/CeO<sub>2</sub>, 3. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4. Au/ZnO.

### 2.2 载体对 Au 基催化剂表面还原性能的影响

图 2 结果显示,各催化剂均在 60~120℃ 出现了 1 个还原峰,其中 CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的催化剂在该位置的还原峰温和峰面积较大,而以 ZnO 为载体的催化剂峰面积小峰温低,该还原峰归属于催化剂表面的 O<sup>2-</sup>、O<sup>-</sup> 等氧物种还原,催化剂表面的氧物种对乙醇部分氧化制氢反应式有益的,能在反应初期提高催化剂的活性。同时在 300~350℃ 出现 1 个还原峰。文献[8,12,13]结果表明,纯氧化态 Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 还原温度范围在 90~300℃ 之间,催化剂在该范围的还原峰可归属于 Au 氧化物的还原,还原温度比纯 Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 高,这是由于 Au<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 与载体形成了一定的相互作用,其

中 CeO<sub>2</sub> 与 ZnO 负载 Au 催化剂还原温度较高,这是载体的电子效应,提高了活性组分与载体的相互作用,增强催化剂的稳定性。Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂还分别在 576℃ 出现 1 个还原峰,这归属 Ce<sup>4+</sup> → Ce<sup>3+</sup> 所致。CeO<sub>2</sub> 的还原提高了催化剂的氧化能力,Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 516℃ 出现 1 个还原峰,这可归属于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 FeO。文献 [14, 15] 表明,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 310℃ 附近部分还原为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,该催化剂在 311℃ 处的还原峰面积较大,这与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原有关。

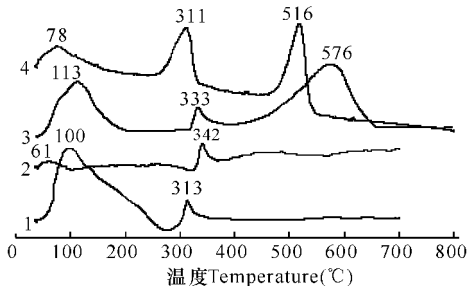


图 2 不同载体负载 Au 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

Fig. 2 H<sub>2</sub>-TPR profiles of different supports loaded Au catalyst

1. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2. Au/ZnO, 3. Au/CeO<sub>2</sub>, 4. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.3 载体对 Au 基催化剂表面吸附性能影响

图 3 结果表明,各催化剂均出现 1 个明显的 H<sub>2</sub> 脱附峰,但是载体不同,其峰温和峰面积不同。文献 [16, 17] 结果表明,H<sub>2</sub> 的脱附量大小与催化剂表面活性中心数的多少有关。Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 113℃ 附近出现 1 个面积较小的 H<sub>2</sub> 脱附峰,Au/ZnO 在 80℃ 附近出现 1 个较小的脱附峰,这是与载体的表面积有关,因为这两催化剂的表面积较小,活性组分分散在有限的表面上,活性数目下降。而 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Au/CeO<sub>2</sub> 两催化剂,H<sub>2</sub> 脱附峰温分别为 153℃ 和 140℃,峰面积较大,因为 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表面积较大,有利于活性组分的分散,而 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂,由于载体 CeO<sub>2</sub> 具有提供氧空穴能力,促进了活性组分的分散,从而增加了活性中心数。

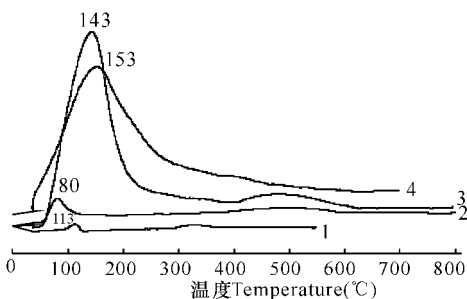


图 3 不同载体负载 Au 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 曲线

Fig. 3 H<sub>2</sub>-TPD profiles of different supports loaded Au catalyst

1. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2. Au/ZnO, 3. Au/CeO<sub>2</sub>, 4. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.4 载体对 Au 基催化剂活性影响

从图 4 可以看出,Au/CeO<sub>2</sub>、Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 H<sub>2</sub> 选择性比较好,这是因为载体 CeO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 提供了较多的晶格氧,同时催化剂表面存在较多的 O<sup>2-</sup>、O<sup>-</sup> 等氧物种,这些都有利于 H<sub>2</sub> 选择性的提高。温度对 Au 金属催化剂的 H<sub>2</sub> 选择性也有比较大的影响,当温度低于 723K 时,各个催化剂的 H<sub>2</sub> 选择性随着温度升高逐渐升高,超过 723K 时,H<sub>2</sub> 选择性有下降的趋势,这是因为乙醇发生了副反应的缘故。

从图 5 可以看出,催化剂的乙醇转化率均随反应的温度升高而升高,催化剂均达到了 100%。在相同的温度下,Au/CeO<sub>2</sub> 与 Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表现出了较好的活性,这可能是因为反应过程中 Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>8/3+</sup>、Ce<sup>4+</sup> → Ce<sup>3+</sup>, 提供了较多的晶格氧,有利于乙醇转化率的提高。

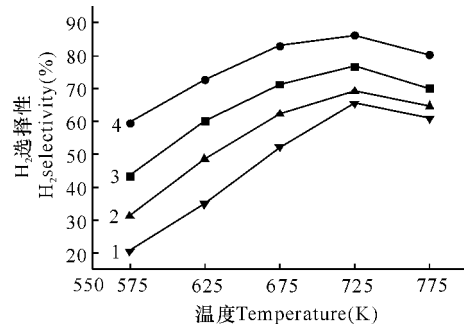


图 4 不同载体负载 Au 催化剂的 H<sub>2</sub> 选择性

Fig. 4 H<sub>2</sub> selectivity of different supports loaded Au catalysts

1. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2. Au/ZnO, 3. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4. Au/CeO<sub>2</sub>.

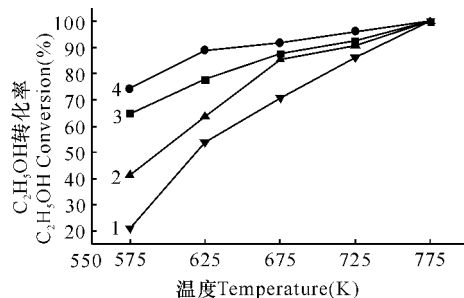


图 5 不同载体负载 Au 催化剂的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 转化率

Fig. 5 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH conversion rate of different supports loaded Au catalyst

1. Au/ZnO, 2. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4. Au/CeO<sub>2</sub>.

## 3 结论

载体对 Au 催化剂的活性与 H<sub>2</sub> 选择性的影响比较大,其中 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂能形成较多的氧物种,催化乙醇部分氧化表现出了较好的活性与 H<sub>2</sub> 选择性,在 450℃ 时,乙醇转化率达到 96.0%,H<sub>2</sub> 选择性达到 86.3%。

参考文献:

- [1] 毛丽萍,胡勋,吕功煊,等. Ni-Cr/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化剂催化乙醇水蒸气重整制氢研究[J]. 分子催化, 2007, 21(5): 385-389.
- [2] 刘承伟,石秋杰,李彬. 负载型金属催化剂在乙醇水蒸气重整制氢中的应用[J]. 化工进展, 2008, 27(9): 1336-1341.
- [3] Wang W J, Wang Y Q. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol [J]. Int J Hydrogen Energy, 2008(33): 5035-5044.
- [4] Rodrigues C P, Sliva V T D, Schmal M. Partial oxidation of ethanol on Cu/Alumina/cordierite monolith [J]. Catalysis Communications, 2009(10): 1697-1701.
- [5] 彭的群,刘宁,王玉和. Co/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化乙醇水蒸气重整制氢反应的研究[J]. 化学工程师, 2008, 148(1): 7-10.
- [6] 刘宁,杨晓娟,王玉和. Co/ZrO<sub>2</sub> 催化乙醇水蒸气重整制氢反应的研究[J]. 化学工程师, 2006, 125(2): 7-10.
- [7] 石秋杰,刘承伟,谌伟庆. Ni/MgO-CeO<sub>2</sub> 催化低温乙醇水蒸气重整制氢[J]. 中国稀土报, 2009, 27(3): 329-326.
- [8] 蔡建信,罗来涛. Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂乙醇部分氧化制氢的研究[J]. 稀土, 2007, 28(1): 80-83.
- [9] Gazsi A, Koós A, Bánsági T, et al. Adsorption and decomposition of ethanol on supported Au catalysts [J]. Catalysis Today, 2011(160): 70-78.
- [10] Nadeem M A, Murdoch M, Waterhouse G I N, et al. Photoreaction of ethanol on Au/TiO<sub>2</sub> anatase: Comparing the micro to nanoparticle size activities of the support for hydrogen production [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010 (216): 250-255.
- [11] Bamwenda G R, Tsubota S, Nakamura T, et al. Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO<sub>2</sub> and Pt-TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1995(89): 177-189.
- [12] 齐世学,邹旭华,徐秀峰,等. Au/NiO 催化剂的 XRD、TEM、TPR 及 XPS 表征研究[J]. 分子催化, 2002, 16(3): 209-212.
- [13] 蔡建信,罗来涛,张荣斌. 碳纳米管改性对 Au/CeO<sub>2</sub> 催化剂乙醇部分氧化制氢的影响[J]. 稀土, 2011, 62(1): 92-96.
- [14] Liang M S, Kang W K, Xie K C. Comparison of reduction behavior of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by TPR technique [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2009 (18): 110-113.
- [15] 苏运来,王华,关新新,等. 微乳液法制备超细氧化铁的 TPR 研究[J]. 信阳师范学院, 2007, 20(1): 57-60.
- [16] 吴丽丽,刘明刚,唐小送,等. 催化剂的 TPD 表征[J]. 泸天化科技, 2007(4): 368-371.
- [17] 顾忠华,罗来涛,蔡建信. 载体对 Au/Pd 双金属催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. 分子催化, 2006, 20(2): 131-135.

(责任编辑:邓大玉)

科学家研制新合金让光电催化水解制氢更快捷

氢气燃烧时会产生热量,而且副产品只有水,没有污染,因此氢气一直被看成是人类向清洁能源过渡的关键要素。氢气能用于燃料电池内产生电力,也可用于内燃机中驱动汽车。另外,氢气在科学和工业领域也有广泛应用。但是要想获得纯净的氢气,必须通过化学反应利用其他含氢化合物进行制备。现在使用的大部分氢气都由煤和天然气等非可再生能源产生。但是由煤和天然气等制造氢气会排放出大量二氧化碳,造成环境污染。

最近,科学家研制出的一种新的氮化镓-铋合金,能方便地利用太阳光将水分解为氢气和氧气。他们利用最先进的理论计算证明,在氮化镓(GaN)化合物中,将 2% 的氮化镓用铋(Sb)替代,这样结合而成的新合金将拥有适宜的电学特性。当其被浸入水中并暴露于阳光下时,会通过光电化学反应,利用太阳能将水分子中的氢原子和氧原子之间的化学键分开,将水分解为氢气和氧气。氮化镓-铋合金是首个简单而且容易制造的可以通过光电反应水解制氢的材料。而且,在光电化学反应中,这种合金是催化剂,不会被消耗,因此可以不断地回收利用。氮化镓-铋合金有望将太阳能和水变成经济、环保的氢气来源。

(据科学网)