

Ni / KZSM - 5 催化剂的生物乙醇水蒸气重整制氢催化性能

郎 林¹, 李键铭^{1,2}, 杨文申¹, 阴秀丽¹, 吴创之¹

(1.中国科学院 广州能源研究所, 中国科学院 可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 采用浸渍法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/HZSM-5 和 Ni/KZSM-5 3 种负载型催化剂, 利用 XRD, XPS, BET, NH₃-TPD, CO₂-TPD 和 H₂-TPR 等手段对催化剂的晶相、比表面积、酸/碱性等物化特性进行了表征, 并通过固定床反应器对比考察了不同载体的 Ni 基负载型催化剂对乙醇水蒸气重整制氢的催化性能。实验结果表明: 由于 HZSM-5 的酸性较强, Ni/HZSM-5 催化剂不能有效催化乙醇水蒸气重整制氢, 主要产物为乙烯; 由于 KZSM-5 具有一定的碱性并具有较高的比表面积, Ni/KZSM-5 催化剂对乙醇水蒸气重整制氢表现出了较高的催化活性, 当反应温度为 450 °C 时, 乙醇转化率为 100%, 氢气选择性达到 65.0%, 且反应积碳率仅为 3.0%; 由于载体的碱性较弱, 导致产物中含有部分乙烯, 降低了氢气选择性, 从而 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性低于 Ni/KZSM-5 催化剂。

关键词: 生物乙醇; 水蒸气重整制氢; ZSM-5 分子筛; 载体

中图分类号: TK91 文献标志码: A 文章编号: 1671-5292(2017)02-0185-07
DOI:10.13941/j.cnki.21-1469/tk.2017.02.005

0 前言

随着能源危机和环境问题的日益严重, 各国都在大力开展再生清洁能源的研究, 其中, 生物乙醇是一种受关注度较高的可再生能源^[1-6]。由于生物乙醇重整制氢可有效减少燃料乙醇生产过程中因产物精馏提纯所带来的巨大能耗, 而且氢气直接用作内燃机的燃料, 可获得比一般碳氢化合物燃料更高的效率, 还具有零污染排放的优点, 因此, 生物乙醇重整制氢技术受到了广泛关注^{[2], [7]}。

影响生物乙醇重整制氢的因素主要包括重整方式、催化剂和反应条件等。目前, 生物乙醇重整制氢的研究重点是催化剂, 尤其是针对催化剂中金属活性组分的研究。现有的生物乙醇重整制氢研究表明, 同一种活性组分使用不同的载体承载, 其重整效果会有较大的差别^{[8], [11]}。目前, 乙醇重整制氢催化剂的载体主要为金属氧化物, 其中, 活性氧化铝的比表面积较大, 但其较强的酸性可促进乙醇脱水生成乙烯, 从而加剧积碳反

应^[12]; 氧化铈等稀土氧化物虽然碱性较高且有较强的氧交换能力, 但其比表面积较小, 低温催化活性较差^[13]。近年来, 有研究发现, 以多孔分子筛为载体的催化剂在低温乙醇水蒸气重整制氢中具有较好的催化活性和氢气选择性^{[14], [15]}。由于分子筛类载体具有比表面积大和酸碱性易于调控等优势, 有关分子筛类乙醇重整制氢催化剂的研究已逐渐成为该领域的热点^{[2], [7]}。目前, 用于乙醇重整制氢反应的分子筛载体主要为 NaY 分子筛, 有关其它类型分子筛载体催化剂的研究较少, 尤其缺少对水热稳定性更好的微孔高硅铝比分子筛催化剂的研究^{[14]-[16]}。因此, 鉴于 MFI 型 ZSM-5 分子筛具有较高的硅铝比和 0.55 nm 的独特微孔结构, 以及较好的水热稳定性, 本文采用 HZSM-5, KZSM-5 和 γ -Al₂O₃ 3 种载体制备了不同的镍基催化剂, 考察了高硅铝比 ZSM-5 载体对生物乙醇水蒸气重整制氢催化性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与表征

收稿日期: 2016-04-19。

基金项目: 国家自然科学基金(51202245); 广东省自然科学基金(10251007006000000, S201301001489610)。

作者简介: 郎 林(1980-), 男, 副研究员, 博士, 研究方向为生物质燃料重整制氢技术。E-mail: langlin@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 阴秀丽(1968-), 女, 研究员, 博士, 研究方向为生物质能源利用技术。E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

©1994-2018 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Ni/HZSM-5 的制备:先将 HZSM-5 粉末(南开大学催化剂厂, Si/Al=100)在 550 °C 下煅烧 5 h,再以硝酸镍溶液等体积浸渍 HZSM-5,浸渍量为 15%,120 °C 干燥 8 h,500 °C 煅烧 4 h。

Ni/KZSM-5 的制备:将 0.1 mol/L 的 KOH 溶液与 HZSM-5 粉末按液固比 10:1 混合,在室温下搅拌 12 h,用去离子水清洗至中性,120 °C 干燥 8 h,500 °C 煅烧 5 h;再以硝酸镍溶液等体积浸渍 KZSM-5,浸渍量为 15%,120 °C 干燥 8 h,500 °C 煅烧 4 h;最后以 0.1 mol/L 的 KCl 溶液交换 KZSM-5 孔道中的 Ni²⁺,清洗、干燥。

Ni/ γ -Al₂O₃ 的制备:将 0.1 mol/L 的 KOH 溶液与 γ -Al₂O₃ 粉末(国药集团化学试剂有限公司)按液固比 10:1 混合,在室温下搅拌 12 h,用去离子水清洗至中性,120 °C 干燥 8 h,500 °C 煅烧 5 h;然后以硝酸镍溶液等体积浸渍 γ -Al₂O₃,浸渍量为 15%,120 °C 干燥 8 h,500 °C 煅烧 4 h。

XRD 表征在 X'pert Pro MPD(荷兰帕纳科公司)上进行,扫描范围为 5~85 °,扫描速度为 1 °/min,扫描电压为 40 kV,扫描电流为 40 mA;XPS 分析采用 Axis Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱仪(英国 Kratos 公司);ICP-OES 表征在 Optima 8000DV(美国 PerkinElmer 公司)上进行;BET 比表面积表征在 SI-MP-10 比表面积分析仪(美国康塔公司)上进行,物理吸附介质为氮气,测

试前,样品在 250 °C 下脱气 10 h;SEM 表征采用 S4800 场发射扫描电镜(日本日立公司)。

NH₃-TPD,CO₂-TPD 和 H₂-TPR 表征均在 ASIQCIV200-2 全自动程序升温化学吸附仪(美国康塔公司)上进行。

NH₃-TPD 的步骤:取 100 mg 样品,首先在 He 气氛下以 20 °C/min 的升温速率从室温升到 550 °C,然后降至 40 °C;气氛换为 NH₃,在 40 °C 下恒温 1 h;接着换为 He,在 40 °C 下恒温 1 h,最后以 10 °C/min 的升温速率从 40 °C 升至 700 °C。

CO₂-TPD 的步骤:取 100 mg 样品,首先在 He 气氛下以 20 °C/min 的升温速率从室温升到 550 °C,然后降至 40 °C;气氛换为 CO₂,在 40 °C 下恒温 1 h;接着换为 He,在 40 °C 下恒温 1 h,最后以 10 °C/min 的升温速率从 40 °C 升至 700 °C。

H₂-TPR 的步骤:取 60 mg 样品,首先在 He 气氛下以 15 °C/min 的升温速率从室温升到 550 °C,然后降至 40 °C;气氛换为 He 和 H₂ 的混合气(H₂ 的体积分数为 10%),最后以 15 °C/min 的升温速率从 40 °C 升到 700 °C。

1.2 催化反应活性的检测

生物乙醇水蒸气重整制氢实验采用常压固定床反应器,图 1 为实验装置示意图。

反应器的底部装有 500 目的筛子以防止催化剂被吹走,从反应器到高温六通阀的管线设有保

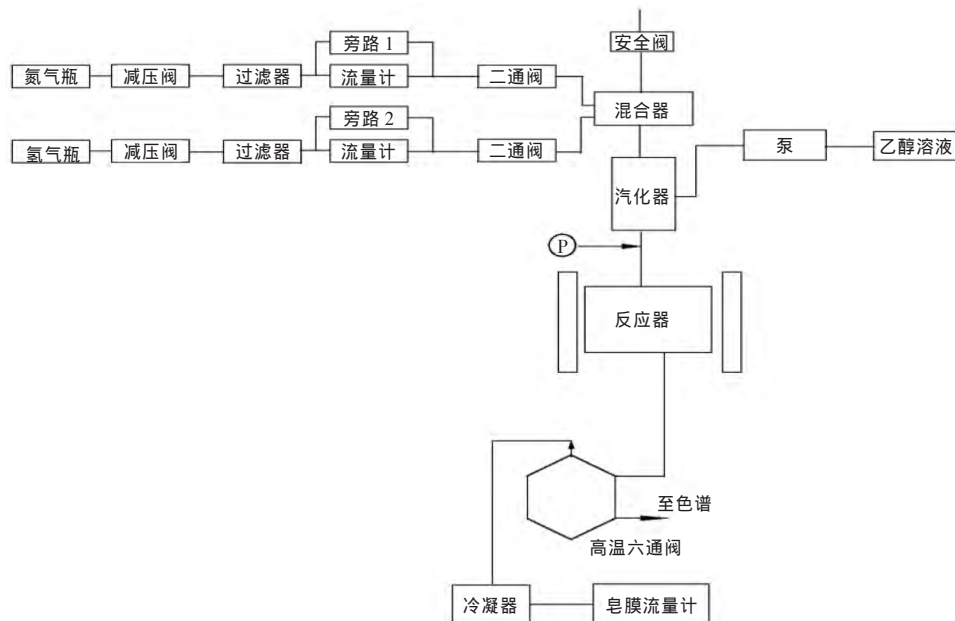


图 1 生物乙醇水蒸气重整制氢实验装置示意图

Fig.1 Experimental setup for bio-ethanol steam reforming

温装置,高温六通阀置于恒温箱中。反应炉为不锈钢材料,内径为 10 mm,最大装样量为 2.0 mL,每次反应的催化剂用量为 200 mg,反应前催化剂在 50 mL/min 的氢气(纯度为 99.999%)气氛下 450 °C 还原 3 h。催化剂还原后,将反应炉温度自然降温至反应温度后,开始常压恒温反应。反应温度分别为 350,375,400,425,450 °C,每个温度下均恒温反应 6 h,每 0.5 h 在线取样分析一次。乙醇水蒸气重整制氢反应条件:载气为氮气(纯度为 99.999%),载气流量为 30 mL/min;乙醇溶液的水醇摩尔比为 3.0,进料量为 0.005 mL/min。产物经过保温管线进入 GC-9790II 气相色谱仪(福立分析仪器有限公司)在线分析,C₂H₅OH,CH₃CHO 和

C₂H₄ 用 Porapak-Q 柱分离;H₂,CO,CH₄ 和 CO₂ 用 TDX-01 柱分离。乙醇转化率(X_{EtOH})、氢气选择性(S_{H_2})和含碳物质选择性($S_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}$)的计算公式如下。

$$X_{\text{EtOH}} = \frac{\text{EtOH}_{\text{in}} - \text{EtOH}_{\text{out}}}{\text{EtOH}_{\text{in}}} \quad (1)$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{\text{H}_2}{\text{EtOH}_{\text{in}} \times X_{\text{EtOH}} \times 6} \quad (2)$$

$$S_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z} = \frac{x\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}{2\text{EtOH}_{\text{in}}} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构特性

γ -Al₂O₃,HZSM-5 和 KZSM-5 载体和对应催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。

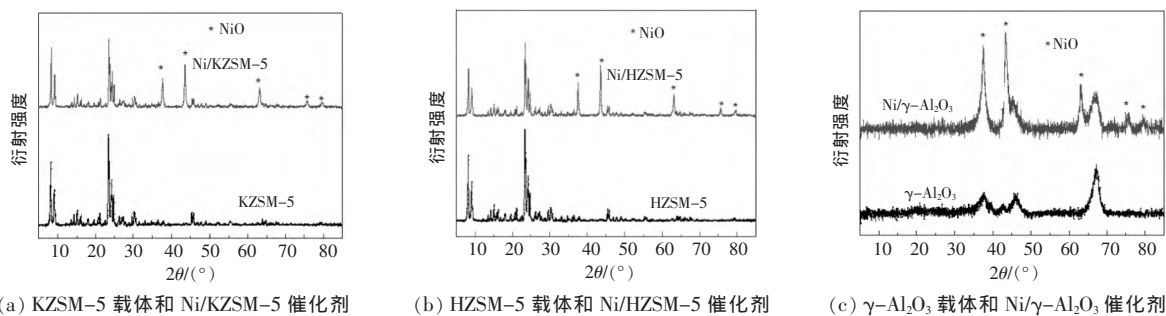


图 2 不同载体及其负载 Ni 催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the catalysts and the supports

从图 2 中可以看出,KZSM-5 与 HZSM-5 的图谱几乎一致,表明经 KOH 溶液改性后,KZSM-5 很好地保持了 ZSM-5 分子筛的结构。从图 2 中不难发现,负载 Ni 基活性金属后,ZSM-5 分子筛载体的衍射峰强度仅略微下降,表明在催化剂的制备过程中,ZSM-5 分子筛载体的多孔骨架结构得以较好地保持。3 种催化剂的 XRD 图谱中除了载体的衍射峰外,均只有 NiO 的衍射峰,表明催化剂煅烧后仅产生 NiO,没有别的物相生成。

图 3 为 HZSM-5,KZSM-5 载体和 Ni/HZSM-5

5,Ni/KZSM-5 催化剂(已煅烧)的 SEM 照片。从图 3(a),(b)可以看出,本实验所使用的 ZSM-5 分子筛具有 MFI 型分子筛典型的六方柱结构,且由于载体改性过程中所使用的 KOH 溶液浓度较低,KZSM-5 的形貌与 HZSM-5 相比差别不大。从图 3(c),(d)可以看出,负载 Ni 基活性金属后,在原有的分子筛上有一些小颗粒附着,结合 XRD 的结果判断,应为 NiO 颗粒;相比于 Ni/HZSM-5 催化剂,Ni/KZSM-5 催化剂表面的 NiO 颗粒的粒径要更小一些。

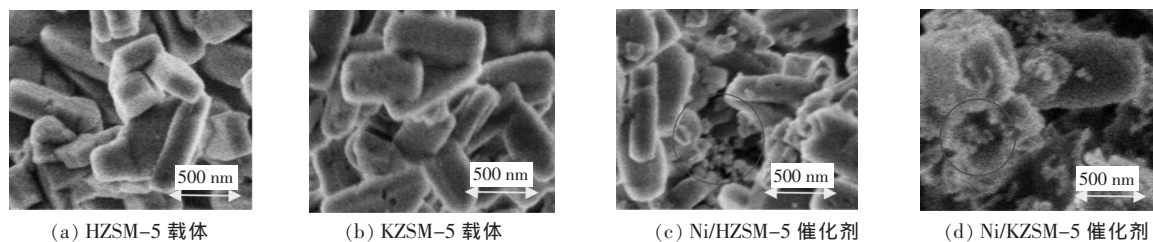


图 3 不同载体及其负载 Ni 催化剂的 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of the catalysts and the supports

催化剂的比表面积和 Ni 含量检测结果如表 1 所示。虽然 3 种催化剂均具有较大的比表

面积(>100 m²/g),但 Ni/HZSM-5 和 Ni/KZSM-5 催化剂的比表面积明显大于 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化

剂。对比 ICP 和 XPS 方法的 Ni 含量测试结果可以看出, 催化剂表面的 Ni 含量约为整体 Ni 含量的两倍, 表明 Ni 活性组分主要负载在催化剂的表面。

表 1 催化剂的比表面积和 Ni 含量分析结果

Table 1 Textural properties and Ni composition of the catalysts

催化剂	SBET/m ² ·g ⁻¹	总 Ni 含量 %/%	表面 Ni 含量 %/%
Ni/γ-Al ₂ O ₃	148.77	13.37	29.60
Ni/HZSM-5	346.85	13.76	26.14
Ni/KZSM-5	332.77	14.59	31.36

注: a 采用 ICP 技术分析表征; b 采用 XPS 技术分析表征。

图 4 为 3 种催化剂的 H₂-TPR 结果。图 4 中 340 °C 的还原峰可归结为催化剂表面大颗粒 NiO 还原的结果, 这种 NiO 颗粒与 Ni/HZSM-5 载体基本没有相互作用, 因而还原温度较低, 接近于纯 NiO 颗粒的还原特性。Ni/KZSM-5 在 352 °C 的还原峰与 Ni/HZSM-5 在 340 °C 的还原峰的成因相同, 而在 451 °C 的还原峰则可归结为与 KZSM-5 载体有一定相互作用的 NiO 的还原峰。Ni/γ-Al₂O₃ 的还原峰位于 566 °C, 说明负载的 NiO 颗粒与 γ-Al₂O₃ 载体存在较强的相互作用。

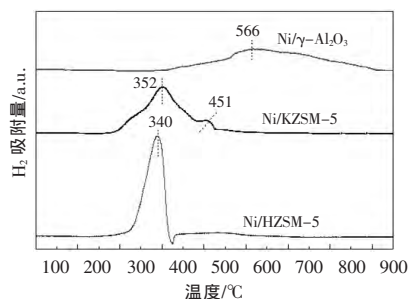
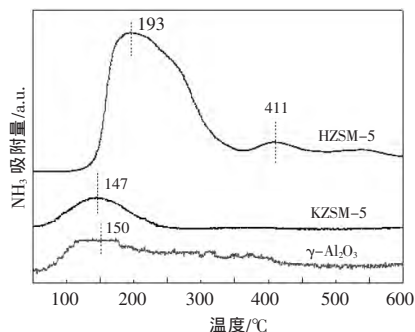


图 4 不同催化剂的 H₂-TPR 结果

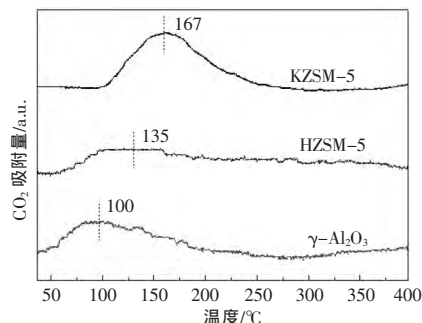
Fig.4 H₂-TPR profiles of the different catalysts

2.2 催化剂载体的酸碱特性

3 种催化剂载体的酸碱特性表征结果如图 5 和表 2 所示。



(a) NH₃-TPD 结果



(b) CO₂-TPD 结果

图 5 不同载体的化学吸附-脱附结果

Fig.5 NH₃-TPD and CO₂-TPD profiles of the supports

表 2 不同载体的 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 结果

Table 2 NH₃-TPD and CO₂-TPD datas of supports

载体	NH ₃ -TPD		CO ₂ -TPD	
	温度/°C	酸量/μmol·g ⁻¹	温度/°C	碱量/μmol·g ⁻¹
γ-Al ₂ O ₃	150	51	100	2.32
HZSM-5	193	181	135	3.22
	411	5		
KZSM-5	147	49	167	15.50

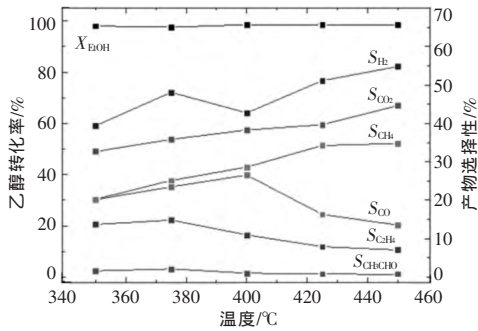
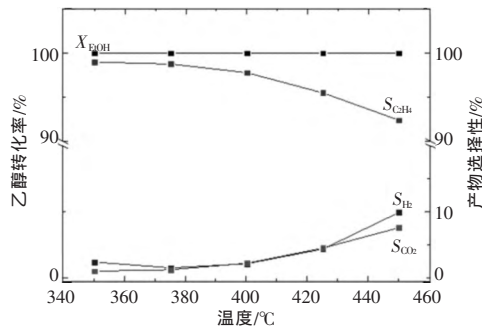
从图 5(a)和表 2 可以看出, HZSM-5 在 193 °C 和 411 °C 处出现 2 个脱附峰, 其中, 193 °C 的脱附峰对应于 HZSM-5 弱酸位对 NH₃ 的吸附, 酸量较大, 而 411 °C 的脱附峰为 Si-OH-Al 桥羟基的强 NH₃ 吸附, 但酸量较少^[17]。KZSM-5 的图谱中仅在 147 °C 出现脱附峰, 表明 HZSM-5 经 K⁺离子交换后, 强酸位被消除, 弱酸位的强度也有所下降, 且酸量明显减少。γ-Al₂O₃ 的图谱中在 100~400 °C 有一个较宽的脱附峰, 与 KZSM-5 相比, 酸强度稍强, 酸量也稍多, 但不存在类似 HZSM-5 的强酸性位。

从图 5(b)和表 2 可以看出, HZSM-5 在 110~160 °C 有一个宽泛的脱附峰, 而 γ-Al₂O₃ 在 100 °C 有一个脱附峰, 二者的碱性均较弱, 且碱量较少。KZSM-5 在 167 °C 有一个较大的脱附峰, 且碱量达到 15.50 μmol/g。这表明经 KOH 离子交换改性后, ZSM-5 分子筛载体的碱性强度和碱量均有所提高, 采用同样的 KOH 改性预处理方式, 却难以有效提高 γ-Al₂O₃ 载体的碱性。

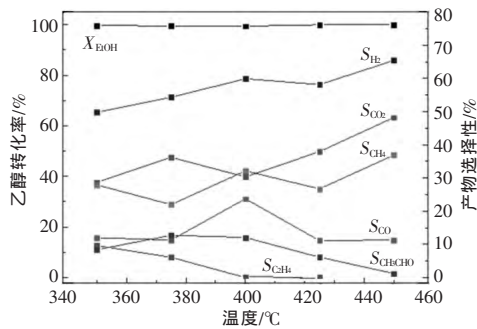
2.3 催化剂的反应活性

图 6 为 3 种催化剂的乙醇转化率和各产物选择性随反应温度的变化曲线。

从图 6(a)可以看出, 随着反应温度的上升, H₂, CO₂ 和 CH₄ 选择性均有所上升, CO 选择性先

(a) Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂

(b) Ni/HZSM-5 催化剂



(c) Ni/KZSM-5 催化剂

图 6 反应温度对 3 种催化剂的乙醇转化率和产物选择性的影响规律

Fig.6 Temperature dependent change in conversion and selectivity for different catalysts

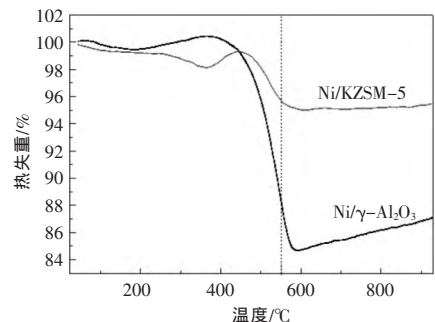
上升后下降,CH₃CHO 选择性则逐渐下降,而 C₂H₄ 选择性虽然随着反应温度的上升而下降,但下降的幅度不大,至 450 °C 时仍维持在 10% 左右。

从图 6(b) 可以看出,在整个反应温度区间内,C₂H₄ 的选择性均高于 90%,表明重整过程中乙醇脱水反应占据了主导地位,这是因为载体 HZSM-5 的酸性较强且存在明显的强酸位,促进了乙醇脱水。随着反应温度的上升,C₂H₄ 选择性缓慢下降,H₂ 选择性有所上升,这是因为虽然镍的活性随着反应温度的上升而上升,但反应的主要产物仍为 C₂H₄。

从图 6(c) 可以看出,与前两种催化剂相比,

在相同反应条件下,Ni/KZSM-5 催化剂表现出较好的低温反应活性。当反应温度为 350 °C 时,乙醇转化率为 99.7%,H₂ 选择性为 49.8%,CO₂ 选择性为 28.7%,CH₄ 选择性为 27.9%,CO 选择性为 12.0%,C₂H₄ 选择性为 9.6%,CH₃CHO 选择性为 8.4%。随着反应温度的上升,乙醇转化率稳定在 100%,氢气选择性逐步提高至 65%,而 C₂H₄ 和 CH₃CHO 的选择性则随反应温度的上升而最终下降为零。这说明负载在改性 KZSM-5 载体上的 Ni 活性组分,具有较高的活性,促进了乙醇 C-C 键的断裂,有利于提高 H₂ 的选择性。此外,CO 的选择性在 400 °C 达到最高值,然后逐渐下降,原因可能是当反应温度较低时,镍的活性较低,但由于水汽变换反应为放热反应,CO 选择性的变化趋势是二者竞争的结果,因而当反应温度升高时 CO 选择性先增大后减小^[13]。

为进一步分析催化剂的反应活性,分别对反应 6 h 后的 Ni/γ-Al₂O₃ 和 Ni/KZSM-5 催化剂进行了 TG 分析,以考察催化剂的积碳情况,结果如图 7 所示。

图 7 Ni/γ-Al₂O₃ 和 Ni/KZSM-5 催化剂的 TG 结果
Fig.7 TG results of Ni/γ-Al₂O₃ and Ni/KZSM-5 catalysts

从图 7 可以看出,对于 Ni/γ-Al₂O₃,40~200 °C 的失重峰可归结为表面吸附水的脱附,200~400 °C 的增重峰可归结为部分未被氧化的镍被氧化增重,400~600 °C 的失重峰可归结为催化剂积碳的消除。Ni/KZSM-5 的图谱与之类似,40~350 °C 为表面吸附水的失重峰,350~425 °C 为部分金属镍被氧化的增重峰,425~600 °C 为催化剂积碳消除的失重峰。经计算,Ni/γ-Al₂O₃ 的积碳率为 15.7%,而 Ni/KZSM-5 的积碳率仅为 3.0%。在积碳类型上,550 °C 前的积碳为无定形碳,此部分积碳较易被氧化,易于脱除,而 550 °C 后的积碳为晶体碳,较难脱除,这是催化剂积碳失活的主要原因^[12]。经

计算, Ni/ γ -Al₂O₃ 的晶体碳含量为 24.3%, 而 Ni/KZSM-5 的晶体碳含量为 23.0%。因此, 碱改性的 KZSM-5 载体不仅能有效抑制催化剂的积碳量, 而且能优化积碳类型, 从而有利于提高反应的 H₂ 选择性。

3 结论

采用 KOH 离子交换改性可以有效增强高硅铝比 ZSM-5 分子筛载体的碱性。不同的载体物化特性会对催化剂的结构和酸碱特性产生影响, 从而影响催化剂在生物乙醇重整制氢过程中的反应活性。

Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/HZSM-5 和 Ni/KZSM-5 催化剂对生物乙醇重整制氢反应具有不同的催化活性。Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂能催化产生富氢气体, 但由于在整个温度范围内产物中均存在乙烯, 降低了其 H₂ 选择性; 由于 Ni/HZSM-5 催化剂的 HZSM-5 载体的酸性较强, 反应以乙醇脱水为主, 主要产物为乙烯, H₂ 选择性较低; Ni/KZSM-5 催化剂能催化产生富氢气体, 氢气选择性高于 Ni/ γ -Al₂O₃, 且积碳率较低。Ni/KZSM-5 催化剂具有最佳的乙醇水蒸气重整制氢催化活性。当反应温度为 350 °C 时, 乙醇转化率为 99.7%, H₂ 选择性为 49.8%; 当反应温度升高至 450 °C 时, 乙醇转化率达到 100%, H₂ 选择性也提高至 65%, 且 C₂H₄ 和 CH₃CHO 的选择性均降为零。由于制备的 KZSM-5 载体的碱性不够强以及镍基催化剂在低温下促进 C-C 键断裂的活性不够高, 当反应温度较低时, 在 Ni/KZSM-5 催化剂作用下, 仍有部分乙烯产生, 这在一定程度上降低了 H₂ 选择性。因此, 后续研究将进一步提高 KZSM-5 的碱性, 并研究提高 Ni 基活性组分低温催化活性的新方法。

参考文献:

[1] Das D, Veziroglu T N. Hydrogen production by biological processes; A survey of literature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26 (1): 13-28.

[2] 王卫平, 吕功煊. 乙醇催化制氢研究进展[J]. 化学进展, 2003, 15(1): 74-78.

[2] Wang Weiping, Lv Gongxuan. Advances in catalytic generation of hydrogen from ethanol [J]. Progress in Chemistry, 2003, 15(1): 74-78.

[3] 柳彦从, 胥月兵, 陆江银. ZSM-5 催化乙醇制低碳烯烃[J]. 化学进展, 2010, 22 (4): 754-759.

[3] Liu Yancong, Xu Yuebing, Lu Jiangyin. Conversion of ethanol to light olefins over ZSM-5 catalysts [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(4): 754-759.

[4] Deluga G A, Salge J R, Schmidt L D, et al. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming [J]. Science, 2004, 303 (5660): 993-997.

[5] Fargione J, Hil J, Tilman D, et al. Land clearing and the biofuel carbon debt [J]. Science, 2008, 319 (5867): 1235-1238.

[6] Lapola D M, Schaldach R, Alcamo J. Indirect land-use changes can overcome carbon savings from biofuels in Brazil [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010, 107 (8): 3388-3393.

[7] 张超, 郎林, 阴秀丽, 等. 生物乙醇重整制氢反应器[J]. 化学进展, 2011, 23 (4): 810-818.

[7] Zhang Chao, Lang Lin, Yin Xiuli, et al. Reactors for hydrogen production by bio-ethanol reforming [J]. Progress in Chemistry, 2011, 23 (4): 810-818.

[8] Vizcaino A, Carrero A, Calles J A. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni supported catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(10-11): 1450-1461.

[9] Carrero A, Calles J A, Vizcaíno A J. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Cu-Ni/SBA-15 supported catalysts prepared by direct synthesis and impregnation[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 327 (1): 82-94.

[10] Vizcaíno A J, Carrero A, Calles J A. Ethanol steam reforming on Mg- and Ca-modified Cu-Ni/SBA-15 catalysts[J]. Catalysis Today, 2009, 146(1-2): 63-70.

[11] Calles J A, Carrero A, Vizcaíno A J. Ce and La modification of mesoporous Cu-Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 119 (1-3): 200-207.

[12] Zhang L, Liu J, Li W, et al. Ethanol steam reforming over Ni-Cu/Al₂O₃-MyOz (M = Si, La, Mg and Zn) catalysts [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2009, 18 (1): 55-65.

[13] Sun J, Qiu X P, Wu F, et al. H₂ from steam reforming of ethanol at low temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts for fuel-cell application [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2005, 30 (4): 437-445.

[14] Campos-Skrobot F C, Rizzo-Domingues R C P,

- Fernandes -Machado N R C, et al. Novel zeolite - supported rhodium catalysts for ethanol steam reforming [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183 (2): 713-716.
- [15] Chica A, Sayas S. Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ -2 zeolite [J]. *Catalysis Today*, 2009, 146 (1-2): 37-43.
- [16] Inokawa H, Nishimoto S, Kameshima Y, et al. Difference in the catalytic activity of transition metals and their cations loaded in zeolite Y for ethanol steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (21): 11719-11724.
- [17] 江婷, 章青, 王铁军, 等. Ni/HZSM-5 的结构及催化木糖醇水相加氢合成液体烷烃的性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2012, 23 (5): 971-978.
- [17] Jiang Ting, Zhang Qing, Wang Tiejun, et al. Ni/HZSM-5 bi-functional catalysts: Structure and performance of aqueous-phase reforming of xylitol for liquid alkane [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 23 (5): 971-978.

Bio-ethanol catalytic steam reforming over Ni/KZSM-5 catalysts

Lang Lin¹, Li Jianming^{1,2}, Yang Wenshen¹, Yin Xiuli¹, Wu chuangzhi¹

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/HZSM-5 and Ni/KZSM-5 catalysts were prepared by impregnation method, and tested by XRD, XPS, BET, NH₃-TPD, CO₂-TPD and H₂-TPR, for examine the characteristics of crystal phase, specific surface area, acidity and basicity. Bio-ethanol steam reforming was carried out in a fixed-bed reactor to analyze the catalytic performance of Ni/KZSM-5, Ni/HZSM-5 and Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. It was found that Ni/HZSM-5 showed little activity for bio-ethanol steam reforming, with ethene as the main product due to the strong acidity of HZSM-5; Ni/KZSM-5 exhibited relative high activity for bio-ethanol steam reforming with ethanol conversion of 100%, high hydrogen selectivity of 65.0%, and low carbon deposition rate of 3.0% at 450 °C; Ni/ γ -Al₂O₃ exhibited lower activity for ethanol steam reforming because some amount of ethene was produced as well.

Key words: bio-ethanol; steam reforming; ZSM-5 zeolites; supports