

Co-Ni/SiO₂ 催化剂催化乙酸重整制氢反应研究

马重华^{1,2}, 胡 勋¹, 吕功煊^{1,*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 用浸渍法制备了一系列 Co-Ni/SiO₂ 催化剂, 利用固定床反应器对催化剂在乙酸重整制氢反应中的催化性能进行了测试, 详细研究了 Co-Ni 配比、活性组分负载量, 反应温度, 空速及水碳比对催化剂活性的影响. 实验结果表明, 该催化剂能高效催化乙酸重整反应. 当 Co 和 Ni 摩尔比例为 0.5:1, 活性组分质量百分含量为 15% 时催化剂呈现最好的催化活性, 在水碳摩尔比为 7.5:1, 温度大于 500 °C 时可使乙酸完全转化, 并且氢和二氧化碳选择性均达 95% 以上.

关 键 词: 乙酸; 氢气; 水蒸汽重整; Co-Ni/SiO₂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

能源与环境是社会可持续发展涉及的主要问题之一. 目前全球 80% 能量需求来源于化石燃料, 这最终必将导致化石燃料的枯竭, 而其使用也导致严重的环境污染, 从化石燃料逐步转而利用可持续发展的、无污染的非化石能源, 是能源发展的必然趋势. 氢能是理想的清洁无污染能源载体之一, 也是重要的化工原料. 因此开发氢能逐渐成为能源开发的热点. 传统的制氢路径是从化石燃料中制取氢气^[1~10], 比如天然气或石脑油蒸汽转化, 重油部分氧化, 煤气化等, 这些方法能耗大且有污染. 用可再生资源制氢是氢能发展的必然趋势. 水是廉价易得的理想可再生资源, 自水催化产氢已有许多的研究报道^[11~34]. 然而水制氢效率相对较低, 工业化尚有相当长的距离. 通过生物质快速热裂解得到生物油^[35~41], 生物油催化重整也可得到氢气, 或者直接生物质气化重整制氢^[35, 42]. 此外, 基于生物质的甲醇、乙醇也被作为制氢的原料^[43~56], 植物油重整^[57, 58]也是一种可行的方法.

乙酸是生物裂解油中的典型组分, 乙酸催化重整制氢已有报道^[59~67], 所采用的催化剂主要有贵金属^[64~67]催化剂, 如 Pt、Pd、Rh/Al₂O₃ 和 Pt/ZrO₂, 镍基催化剂^[40, 59~62], Ni-Al 共沉淀催化剂^[63]等. 本文利用负载型 Co-Ni 催化剂进行乙酸重整制氢研究, 结果表明该催化剂能够高效催化乙酸重整为氢和二氧化碳.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂样品采用浸渍法制备. 根据催化剂组成取一定量的硝酸盐水溶液, 均匀混合后加入计算量的载体 SiO₂, 饱和浸渍 18 h, 多余水分用红外灯蒸干, 期间不断搅拌. 待完全蒸干后, 置于 105 °C 烘箱中 12 h, 再于 500 °C 焙烧 3 h, 自然冷却后备用.

1.2 催化剂的表征

催化剂物相测定在 Philip MPD 型 X 射线衍射仪上进行, 使用 Cu 靶 K α 射线, 辐射电压 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 2 θ 为 15°~90°.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价采用微型固定床反应器, 反应器石英管内径 6 mm, 长 55 cm, 分上下两部分, 上部为蒸发段, 下部为反应段. 反应压力常压, 反应温度控制在 250 °C~650 °C, 程序温控仪控制反应器温度. 催化剂装填量为 1 mL, 与等量的惰性物混合后装填. 焙烧后的催化剂在 50% H₂/N₂ 气氛中升温至 400 °C 还原 3 h, 然后切换氮气, 流量为 40 mL·min⁻¹. 待炉温降至反应温度后, 用微量控制泵输入乙酸水溶液, 经预热气化后直接进入催化剂床层. 反应产物冷凝后, 气相产物进行在线检测分析. 乙酸水蒸汽重整制氢反应中以 N₂ 为内标计算乙酸的转化率. 催化剂评价后, 保持在氮气气氛中

收稿日期: 2007-04-11; 修回日期: 2008-04-11.

作者简介: 马重华, 硕士, 兰州理工大学.

* 通讯联系人: 吕功煊, 0931-4968178.

降至室温.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

本文中所使用的催化剂为 SiO₂ 担载的 Co-Ni

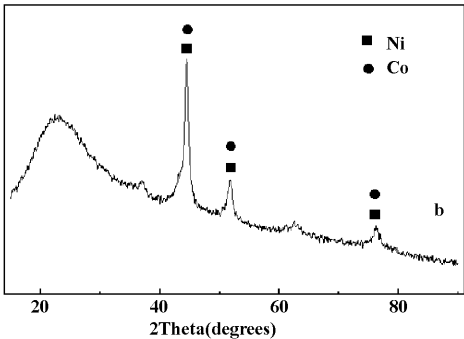
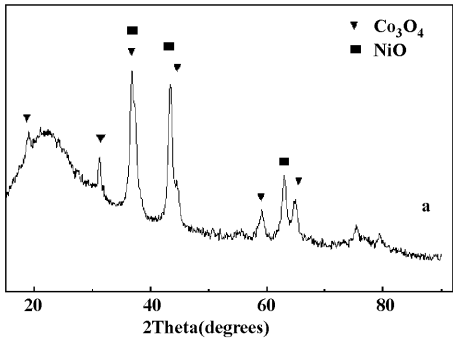


图 1 催化剂焙烧后和反应后的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns for the calcined and after reaction catalyst
(a) the calcined catalyst; (b) the after reaction catalyst
Catalyst: 15wt % Co-Ni/SiO₂ (Co-Ni 0.5:1)

2.2 Co-Ni 不同配比对催化剂性能的影响

对不同组成催化剂的乙酸转化率研究表明:乙酸的转化率随着温度的上升而增大,当温度大于 500 ℃ 时,不同的催化剂均可以使乙酸完全转化.在同一温度下,随着催化剂中 Co 含量的增加,乙酸的转化率随之上升,例如在 450 ℃ 时,随着 Co 含量的增加,乙酸转化率从 83.4% 上升到 99.9%,说明 Co 含量的增加对乙酸重整催化剂的活性有促进作用.

不同组成催化剂对产品的选择性的影响见表 1,在一定温度下,氢气和一氧化碳的选择性呈现先降后增变化趋势,二氧化碳和甲烷的选择性呈现先增后降的趋势,CO: Ni = 0.5:1 的催化剂在整个温度范围内表现出最佳选择性,在 500 ℃ 时氢气的选择性可达 95.2%,二氧化碳选择性为 95.6%,一氧化碳及甲烷的选择性分别为 2.6%,1.6%.

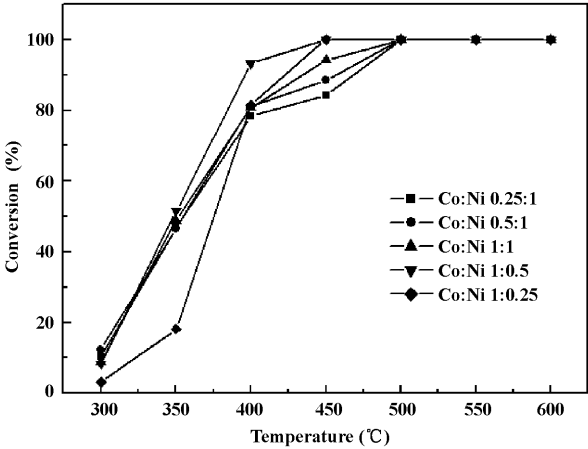


图 2 Co-Ni 摩尔比对乙酸转化率的影响
Fig. 2 Influences of the molar ratios of Co-Ni on the conversion of acetic acid
Experimental conditions: S/C mol ratio 7.5:1;
LHSV = 4.8 h⁻¹; P = 0.1 MPa

表 1 Co-Ni 摩尔比对产品选择性的影响

Table1 Influences of the molar ratios of Co-Ni on the selectivities of the products

Composition of Catalysts mol ratio	S _{H₂} (%)	S _{CH₄} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO₂} (%)
Co: Ni (0.25:1)	95.6	1.2	5.0	93.7
Co: Ni (0.5:1)	95.3	1.7	2.7	95.6
Co: Ni (1:1)	94.3	2.3	3.3	94.4
Co: Ni (1:0.5)	94.9	1.8	3.3	95.0
Co: Ni (1:0.25)	95.5	1.6	4.2	94.3

Conditions: S/C mol ratio 7.5:1; LHSV = 4.8 h⁻¹; P = 0.1 MPa; t = 500 ℃; S:selectivity

2.3 Co-Ni 负载量对催化剂性能的影响

本文进一步考察了 Co-Ni 负载量从 5% 到 25% (w) 变化对乙酸重整反应的影响. 结果见图 3 和表 2. 由图 3 可以看出, 随着温度的增加, 乙酸转化率上升, 且在整个温度范围内, 随着负载量的增加, 乙酸转化率呈现非常明显的变化趋势, 完全转化温度也由 500 ℃ 下降为 350 ℃. 说明乙酸转化率和催化剂活性组分含量有着密切的关系.

由表 2 显示, 在同一温度下, 乙酸的转化率随着负载量的增加而增大. 氢的选择性随着负载量的增加, 呈现先增后降的趋势, 在负载量为 15% 时达到最高值 90.7%, 二氧化碳的选择性随着氢量的变化而变化. 说明在此温度下乙酸水蒸气重整反应占主导地位. 同时可看出一氧化碳的选择性随着负载量的增加持续下降, 而甲烷的选择性持续上升. 这是由于在 H₂, CO, CO₂ 共存体系, 镍基催化剂存在的条件下, 300℃ ~ 450℃ 温度范围内, 甲烷化反应: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 能顺利进行^[68-71]. 催化剂中 Co-Ni 负载量增加, 使甲烷化反应加剧, 导致甲烷的选择性增加, 一氧化碳的选择性下降. 另一方面 CO 变换反应^[72]

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 也对 CO 选择性的下降起促进作用. 同时还可看出, 负载量较大和较小的催化剂生成的一氧化碳和甲烷的总量很大, 说明负载量过大或过小都会对催化剂的选择性产生负面影响, 其结果是乙酸裂解生成甲烷和一氧化碳的量较大. 负载量为 15% 时催化剂表现出最佳活性.

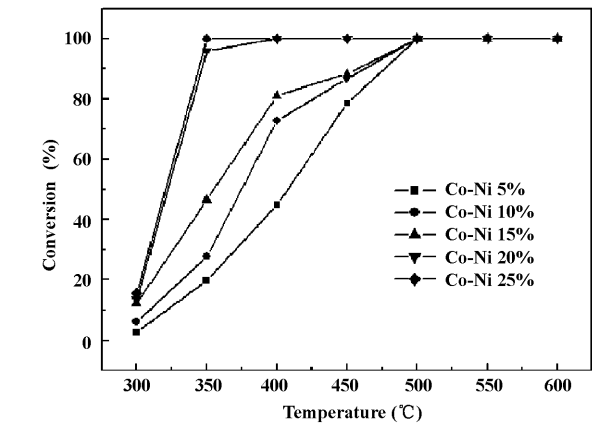


图 3 Co-Ni 负载量对乙酸转化率的影响
Fig. 3 Influences of the loaded Weight of Co-Ni on the conversion of acetic acid

Experimental conditions: W/C mol. ratio 7.5:1;
LHSV = 4.8 h⁻¹; P = 0.1 MPa

表 2 Co-Ni 负载量对乙酸转化率和产品选择性的影响

Table 2 Influences of the loaded Weight of Co and Ni on the conversion of acetic acid and the selectivities of the products

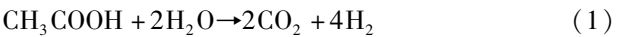
loaded Weigh	5%	10%	15%	20%	25%
C _{HAC}	78.7	86.7	88.3	99.9	99.9
S _{H2}	85.6	88.8	90.7	84.7	80.1
S _{CH4}	3.0	5.8	4.5	7.6	10.1
S _{CO}	15.1	1.5	1.4	1.3	0.8
S _{CO2}	81.9	92.8	94.2	91.1	89.0

Experimental conditions: S/C mol. ratio 7.5:1; LHSV = 4.8 h⁻¹; P = 0.1 MPa; t = 450 ℃, C: conversion, S: selectivity

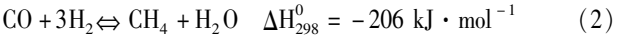
2.4 反应温度对乙酸重整反应的影响

单纯从热力学角度考虑乙酸水蒸汽重整制氢反应, 当 H₂O/HAC = 2 时乙酸在 450 ℃ 能完全转化, 较高的 H₂O/HAC 比率能使完全转化温度下降, 若 H₂O/HAC = 3, 则完全转化温度接近 350 ℃, 若 H₂O/HAC = 4, 则完全转化温度为 280 ℃. 但考虑到动力学等其它因素, 在整个乙酸水蒸汽重整制氢实验温度范围内, 则发生的反应是相当复杂的, 主要反应方程表示如下^[39]:

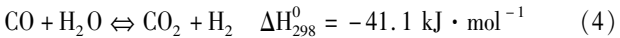
乙酸水蒸汽重整:



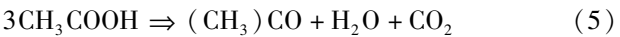
甲烷化:



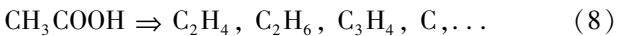
一氧化碳变换:



羰基化作用:



热裂解:



反应温度对乙酸重整反应的影响见图 4, 可以看出在 300 ℃ ~ 400 ℃ 范围内, 温度对乙酸转化率及产物的选择性有显著地影响, 在 300 ℃, 乙酸转化率为 12.3%, 400 ℃ 时则上升为 88.7%. 在此阶

段, 乙酸主要发生水蒸汽重整(1), 乙酸的裂解反应(6)(7)也同时发生, 一定量的一氧化碳及甲烷生成, 随着温度的升高, 甲烷化反应(2)(3)和一氧化碳变换反应(4)进行, 1 mol CO 与 3 mol H₂ 反应生成1 mol CH₄, 1 mol CO 与 1 mol H₂O 反应生成 1 mol H₂和 1 mol CO₂, 因此 400 °C 时甲烷的选择性达到最大值 7.76%, 一氧化碳的选择性由于上述两种类型的反应迅速下降为 0.6%. 在这里氢气的选择性由 87.2% 稍降至 83.9%, 也是由于在乙酸水蒸汽重整反应进行的同时, 甲烷化反应(2)(3)变换反应(4)进行导致的. 二氧化碳的量则主要是由乙酸重整生成量、甲烷化反应消耗量、一氧化碳变换消耗量来控制, 呈现上升趋势.

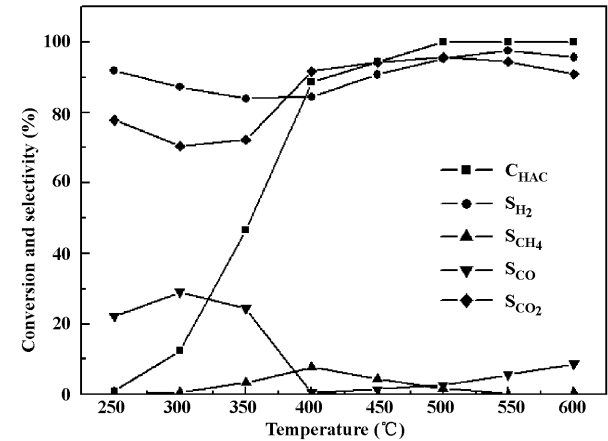


图 4 反应温度对乙酸转化率和产品选择性的影响
Fig. 4 Effects of the reaction temperature on the conversions of acetic acid and the selectivities of the products
Experimental conditions: Catalyst: Co: Ni = 0.5: 1 (15%)
S/Cmol ratio 7.5: 1; LHSV = 4.8 h⁻¹; P = 0.1 Mpa

在 400 ~ 500 °C 范围内, 乙酸的转化率由 88.7% 直线上升至 100%, 氢气和二氧化碳选择性同步上升, 分别为 95.3%、95.6%, 可以看出乙酸重整反应占主导地位, 此时裂解反应仍然存在. 由于甲烷化反应是一可逆的放热反应, 温度较高时, 平衡常数较小, 抑制反应的进行, 一氧化碳变换反应也是

可逆放热反应, 高温不利于变换反应的进行, 所以在较高的温度下, CO 的选择性上升为 2.7%. 甲烷的选择性下降为 1.7%.

当反应温度高于 500 °C 时, 乙酸可完全转化, 并且 H₂ 的选择性达到 95% 以上. 在此阶段甲烷的选择性下降, 而 CO 选择性上升, 说明此时乙酸裂解反应主要生成 CO 和 H₂, 裂解生成甲烷和二氧化碳的量很少. 以上的分析结果与文献[61, 63]结果一致.

另外, 在整个反应体系中, 会发生积碳反应, 但是可以通过控制水碳比来抑制积碳的产生^[73], 在较高的水碳比及适宜的反应温度下积碳反应发生的可能性较小. 由于在催化剂活性评价中, 采用较高的水碳比, 可忽略积碳对反应的影响.

2.5 水碳比对乙酸重整反应的影响

水碳比对乙酸重整反应的影响见表 3. 在一定温度下, 水碳比对乙酸转化率有显著地影响, 水碳比从 7.5: 1 降到 2.5: 1, 转化率由 99.9% 降至 73.1%. 水碳比对选择性也有明显的影响, 在较低的水碳比下, 氢气及二氧化碳的选择性都很低, 与此相反, 甲烷和一氧化碳的选择性较高; 在较高的水碳比下, 情况正好相反, 氢气及二氧化碳的选择性都较高, 而甲烷和一氧化碳的选择性较低.

在低水碳比下, 可能是因为催化剂的有限的活性位被占据, 乙酸进行热裂解(6), (7)生成一定量的一氧化碳及甲烷. 在较低的水碳比下, 甲烷化反应(2)能较为顺利的进行, 使得甲烷的选择性较高. 而由于水气分压较低, 不利于变换反应的进行, 所以在水碳比为 2.5: 1 时甲烷的选择性可达 22.5%, 一氧化碳的选择性达 7.8%. 在高水碳比下, 则主要进行乙酸重整反应(1), 甲烷和一氧化碳量较少. 甲烷化反应在此条件下可发生, 由于水气分压较高, 一氧化碳变换反应进行的较为顺利, 所以在水碳比为 7.5: 1 时, 没有检测到一氧化碳, 甲烷的选择性为 9.2%. 高水碳比有利于乙酸水蒸气重整, 以上结果与文献[40, 61]提出的观点是一致的.

表 3 水碳比对乙酸转化率和产品选择性的影响
Table. 3 Influences of S/C on the conversions of acetic acid and selectivities to the product

W/C (mol/mol)	C _{HAC}	S _{H2}	S _{CH4}	S _{CO}	S _{CO2}
7.5: 1	99.9	80.4	9.2	0	90.8
5: 1	92.7	68.3	15.5	1.1	83.4
2.5: 1	73.3	54.3	22.6	7.8	69.6

Experimental conditions: catalyst: Co-Ni/SiO₂ (Co: Ni = 0.5: 1 25%); LHSV = 4.8 h⁻¹; P = 0.1 MPa; t = 450 °C

2.6 空速对乙酸重整反应的影响

空速对 Co-Ni/SiO₂ 催化剂性能的影响见图 5, 空速从 2.4 增加到 9.8 h⁻¹, 乙酸的转化率从 100 降至 96.2%. 空速对产物的选择性也有一定的影响, 甲烷的选择性在空速较高或较低时都比较高. 氢气和二氧化碳的选择性呈现先增后降的趋势. 在空速为 4.8 h⁻¹ 时催化剂有最佳的表现. 值得注意的是在较低的空速下, CO 没有被检测到, 这是由于在此反应条件下, 甲烷化反应的趋势较强, 不利于 CO 的生成, 导致 CO 选择性很小.

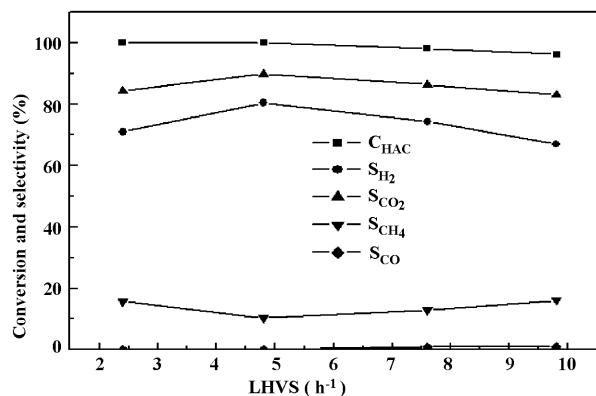


图 5 空速对乙酸转化率和产品选择性的影响

Fig. 5 Influences of LHSV on the conversions of acetic acid and selectivities to the products

Experimental conditions-catalyst: Co-Ni/SiO₂ (Co: Ni = 0.5: 1 25%) W/C mol ratio 7.5: 1; P=0.1 MPa, t=450 °C

3 结 论

通过对负载型 Co-Ni 催化剂的研究, 得到以下结论:

1. 采用水溶液浸渍法制备的 Co-Ni/SiO₂ 催化剂, 在适宜的反应条件下, 在乙酸重整制氢反应中表现出良好的活性及选择性. 不仅在 >500 °C 时可使乙酸完全转化, 而且氢选择性达 95% 以上.

2. 乙酸水蒸汽重整是一复杂反应体系, 其中有乙酸水蒸汽重整、乙酸热裂解、甲烷化、一氧化碳变换及羰基化反应 (量少未计入) 等, 在 300 ~ 600 °C 范围内, 乙酸水蒸汽重整和乙酸热裂解贯穿始终, 其它反应在各个温度由于反应条件的限制对产品的选择性贡献不一.

参考文献:

[1] Pena M A, Gomez J P. *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 1996, **144**: 7 ~ 57

[2] Li Ji-tao (李基涛), Yan Qian-gu (严前古), Zhang Wei-de (张伟德). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 1999, **13**(3): 205 ~ 208

[3] Li Ji-tao (李基涛), Yan Qian-gu (严前古), Zhang Wei-de (张伟德). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 1999, **13**(4): 277 ~ 281

[4] Suo Zhang-huai (索掌怀), Xu Xiu-feng (徐秀峰), Jin Ming-shan (金明善). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2001, **15**(3): 175 ~ 180

[5] Ji Min (纪敏), Bi Ying-li (毕颖丽), Zhen Kai-ji (甄开吉), *et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 1998, **12**(4): 253 ~ 258

[6] Wang Jia-xin (王嘉欣), Chou Lin-jun (丑凌军), Zhang Bing (张兵), *et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2006, **20**(4): 306 ~ 310

[7] Yang Ji-hai (杨继海), Wang Yi-ping (王一平), Guo Cui-li (郭翠梨), *et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2006, **20**(6): 530 ~ 534

[8] Zhang Xiao-hang (张宵航), Zhang Min-hua (张敏华), Jiang hao-xi (姜浩锡). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2006, **20**(6): 535 ~ 538

[9] Sun Wei-zhong (孙卫中), Wu Xiang-yang (武向阳), Jin Guo-qiang (靳国强), *et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2007, **21**(3): 200 ~ 204

[10] Chen Yi-fei (陈毅飞), Zhang Min-hua (张敏华), Jiang Hao-xi (姜浩锡). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2007, **21**(4): 351 ~ 355

[11] Jin Zhi-liang (靳治良), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2005, **19**(2): 150 ~ 154

[12] Jin Zhi-liang (靳治良), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2004, **18**(4): 310 ~ 320

[13] Wu Yu-qi (吴玉琪), Lu Gong-xuan (吕功煊), Li Shu-ben (李树本). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2004, **18**(2): 125 ~ 130

[14] Li Yue-xiang (李越湘), Lu Gong-xuan (吕功煊), Li Shu-ben (李树本), *et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2002, **16**(4): 241 ~ 246

[15] Wu Yu-qi (吴玉琪), Lu Gong-xuan (吕功煊), Zhou Quan (周全), *et al. J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2002, **16**(2): 101 ~ 106

[16] Wu Yu-qi (吴玉琪), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)* [J], 2001, **15**(6): 465 ~ 470

[17] Li Yue-xiang (李越湘), Lu Gong-xuan (吕功煊), Li Shu-ben (李树本). *J. Mol. Catal. (China) (分子催化)*

- 化)[J], 2001, **15**(1): 72 ~ 79
- [18] Zhu Quan-li(朱全力), Yang Jian(杨建), Ji Sheng-fu(季生福), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17**(2): 118 ~ 123
- [19] Li Jiang-zhong(李建中), (Lü Gong-xuan) 吕功煊. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(3): 188 ~ 192
- [20] Xiao Li-hua(肖利华), Yang Yu-xia(杨玉霞), Qiu Feng-yan(邱凤炎), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(3): 167 ~ 171
- [21] Li Ning(李凝), Luo Lai-tao(罗来涛). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(5): 366 ~ 370
- [22] Zhao Ya-jun(赵雅郡), Liu Xin-mei(刘欣梅), Qian Ling(钱岭), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(5): 346 ~ 350
- [23] Dong Xin-fa(董新法), Ji Tao(姬涛), Lin Wei-ming(林维明). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2004, **18**(4): 261 ~ 265
- [24] Suo Zhang-huai(索掌怀), Jin Ming-shan(金明善), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(5): 359 ~ 363
- [25] Xu Zheng(许峥), Zhang Liu(张鏊), Zhang Ji-yan(张继炎), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(5): 346 ~ 350
- [26] Jiang Hong-tao(姜洪涛), Li Hui-quan(李会泉), Zhang Yi(张懿). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(2): 122 ~ 127
- [27] Yin Zhong-huan(尹忠环), Li Yue-xiang(李越湘), Peng Shao-qin(彭绍琴), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(2): 155 ~ 161
- [28] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(3): 239-244
- [29] Zhuge Fu-yu(诸葛福瑜), Jin Zhi-liang(靳治良), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(3): 233 ~ 238
- [30] Zhang Xiao-jie(张晓杰), Chu Guo-hai(储国海), Li Shu-ben(李树本). *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **24**(4): 362 ~ 364
- [31] Mao-li-ping(毛丽萍), Hu Xun(胡勋), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(5): 385 ~ 390
- [32] Chen Qing-bo(陈清波), Luo Lai-tao(罗来涛). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 529 ~ 533
- [33] Li Qiu-ye(李秋叶), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2007, **21**(6): 590 ~ 598
- [34] Wang Ling-wang(王令光), Zhang Min-hua(张敏华), Jiang Hao-xin(姜浩锡). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2005, **19**(4): 293 ~ 297
- [35] Ni M, Leung D Y C, *et al. Fuel Processing Technology* [J], 2006, **87**: 461 ~ 472
- [36] Wang D, Czernik S, *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1997, **36**: 1507 ~ 1518
- [37] Wang D, Czernik S, Chornet E, *Energy Fuels* [J], 1998, **12**: 19 ~ 24
- [38] Czernik S, French R, Feik C, *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2002, **41**: 4209 ~ 4215
- [39] Garcia L, French R, *et al. Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2000, **201**: 225 ~ 239
- [40] Markevich M, Czernik S, Cornet E, *et al. Energy Fuels* [J], 1999, **13**: 1160 ~ 1166
- [41] Wang D, Montane D, Chornet E. *Appl. Catal A: Gen.* [J], 1996, **143**: 245 ~ 270
- [42] Hauserman B W. *Int. J. Hydrogen Energy.* [J], 1994, **19**: 413 ~ 416
- [43] Cai Yin-chun(蔡迎春), Liu Shu-wen(刘淑文), Xu Xian-lun(徐贤伦), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(2): 152 ~ 154
- [44] Wang Zhi-fei(王志飞), Wang Wei-ping(王卫平), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2003, **17**(1): 34 ~ 39
- [45] Dong Xin-fa(董新法), Chen Bing(陈兵), Jin Qi-fei(简弃飞), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2002, **16**(5): 335 ~ 338
- [46] Wang Zhi-fei(王志飞), Wang Wei-ping(王卫平), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2002, **16**(5): 327 ~ 334
- [47] Wang Zhi-fei(王志飞), Wang Wei-ping(王卫平), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2002, **16**(4): 284 ~ 288
- [48] Wang Zhi-fei(王志飞), Xi Jin-yu(席靖宇), Wang Wei-ping(王卫平), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(5): 364 ~ 368
- [49] Xi Jin-yu(席靖宇), Wang Zhi-fei(王志飞), Wang Wei-ping(王卫平), *et al. J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(4): 255 ~ 258
- [50] Xi Jin-yu(席靖宇), Wang Wei-ping(王卫平), Lu Gong-xuan(吕功煊). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2001, **15**(3): 191 ~ 195
- [51] Cai Yin-chun(蔡迎春), Xu Xian-lun(徐贤伦). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化)[J], 2000, **14**(3):

- 235 ~ 240
- [52] Zhang Xin-rong (张新荣), Shi Peng-fei (史鹏飞). *Acta. Phys. Chim. Sin.* (China) (物理化学学报) [J], 2003 (19): 85 ~ 89
- [53] Wang Jian-kang (王健康), Liu Shu-fa (刘树法), Chen Fang (陈 方), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2005, 19(6): 512 ~ 516
- [54] Wang Wei-ping (王卫平), Lu Gong-xuan (吕功煊). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2002, 16(6): 433 ~ 437
- [55] Chen Bing (陈 兵), Dong Xin-fa (董新法), Lin Wei-ming (林维明). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2006, 14(3): 205 ~ 208
- [56] Aupretre F, Descorme C, Duprez D. *Catal. Commun.* [J], 2002, 3: 263 ~ 267
- [57] Markevich M, Medina F, Montane D. *Catal. Commun.* [J], 2001, 2: 119 ~ 124
- [58] Markevich M, Cool R, Montane D. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2000, 39: 2140 ~ 2147
- [59] Hu X, Lu G X. *J. Chem. Lett.* [J], 2006, 35: 452
- [60] Hu X, Lu G X. *J. Mole. Catal. A: Chem.* [J], 2007, 261: 43 ~ 48
- [61] Basagiannis A C, Verykios X E. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2006, 308: 182 ~ 193
- [62] Galdamez J R, Garcia L, Bilbao R. *Energy and Fuels* [J], 2005, 19: 1133 ~ 1142
- [63] Bimbela F, Oliva M, *et al.* *J. Anal. Appl. Pyrol.* [J], (2006), doi:10.1016/j.jaap.2006.11.006
- [64] Rioche C, Kulkarni S, *et al.* *Appl. Catal. B: Envi.* [J], 2005, 61: 130 ~ 139
- [65] Takanabe K, *et al.* *J. Catal.* [J], 2004, 227: 101 ~ 108
- [66] Takanabe K, *et al.* *Chem. Eng. J.* [J], 2006, 120: 133 ~ 137
- [67] Takanabe K, *et al.* *J. Catal.* [J], 2006, 243: 263 ~ 296
- [68] Vannice M A. *J. Catal.* [J], 1977, 50: 228
- [69] Chen Shao-qian (陈绍谦). *J. Sic. Univer.* (China) (四川大学学报) [J], 1998, 35(3): 441 ~ 445
- [70] Jiang Qi (江 琦), *Natural Gas Chem. Indus.* (China) (天然气化工) [J], 2000, 25(4): 9 ~ 12
- [71] Jiang Qi (江 琦), Deng Guo-cai (邓国才), Chen Rong-ti (陈荣悌), *et al.* *Chin. J. Catal.* (China) (催化学报) [J], 1997, 18(1): 5 ~ 8
- [72] Grenoble D C, Estadt M M, Ollis D. F. *J. Catal.* [J], 1981, 67: 90
- [73] Trimm D L. *Catal. Today.* [J], 1997, 37: 233 ~ 238

Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Acetic Acid over Co-Ni/SiO₂

MA Chong-hua^{1,2}, HU Xun¹, LU Gong-xuan¹

- (1. *State Key Laboratory for Oxo synthesis and selective oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China,*
2. *Lanzhou University of Science and Technology, Lanzhou, 730050, China*)

Abstract: A series of Co-Ni/SiO₂ catalysts were prepared by impregnation methods for steam reforming of acetic acid to hydrogen. The properties of the catalysts in steam reforming of acetic acid reaction were studied in a fixed-bed reactor. It was showed that the molar ratios of Co and Ni, the loaded weight of Co and Ni, the reaction temperature, steam to carbon ratio and space velocity significantly affected the activity of the catalysts. The results showed: the catalyst Co-Ni/SiO₂ with Co: Ni molar ratios of 0.5: 1, loaded weight 15% was superior in the series catalysts. At the conditions of S/C = 7.5: 1 and t > 500 °C, catalyst showed the best performances, acetic acid could be converted completely with the selectivity of 95% toward H₂ and CO₂.

Key words: Acetic acid; Hydrogen; Steam reforming; Co-Ni/SiO₂