

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60103-2

## 酸活化蒙脱土在二甲醚水蒸气重整制氢中的应用

高天宇, 赵永华\*, 郑 择, 张启俭, 刘会敏, 王 欢, 冯效迁, 孟庆润

(辽宁工业大学 化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121001)

**摘 要:** 采用硝酸溶液在不同温度和时间下对钠基蒙脱土进行处理, 制备了一系列酸活化蒙脱土 (Acid-MMT), 并以其为固体酸与商品化的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物理混合组成双功能催化剂用于二甲醚水蒸气重整 (SRD) 反应。结果表明, 与钠基蒙脱土相比, 酸活化蒙脱土的结构、织构及酸性均发生了明显的变化, 且变化的程度与酸处理条件密切相关。酸活化蒙脱土的结构和酸性明显影响双功能催化剂的 SRD 反应性能。其中, 在 80 °C 处理 12 h 的酸活化蒙脱土 (Acid-MMT-80/12) 与 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成双功能催化剂表现出较好的 SRD 性能, 在  $p = 0.1$  MPa,  $t = 350$  °C, GHSV = 3000 h<sup>-1</sup> 的反应条件下, 二甲醚转化率和氢收率分别达到了 97% 和 94%, 且在反应 10 h 内基本保持不变, 表现出了较好的稳定性。

**关键词:** 二甲醚; 水蒸气重整; 制氢; 酸活化蒙脱土; Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

### Acid activation of montmorillonite and its application for production of hydrogen via steam reforming of dimethyl ether

GAO Tian-yu, ZHAO Yong-hua\*, ZHENG Ze, ZHANG Qi-jian, LIU Hui-min, WANG Huan, FENG Xiao-qian, MENG Qing-run

(School of Chemistry & Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** A series of acid-activated montmorillonites (Acid-MMTs) were prepared via Na-montmorillonite treated with nitric acid solution at different treatment temperature and time. And the Acid-MMTs used as solid acid were physically mixed with commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to obtain bifunctional catalysts for steam reforming of dimethyl ether (SRD) reaction. The results showed that the structure, texture and acidity of Acid-MMTs were significantly changed compared with Na-MMT, which was dependent on the acid treatment conditions. The structure and acidity of Acid-MMTs obviously affected the SRD performance over bifunctional catalyst. The bifunctional catalyst composed of the Na-MMT activated in 20% nitric acid solution at 80 °C for 12 h (Acid-MMT-80/12) and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibited the best SRD performance, with the dimethyl ether conversion and H<sub>2</sub> yield reaching 97% and 94% under the conditions of  $p = 0.1$  MPa,  $t = 350$  °C, GHSV = 3000 h<sup>-1</sup>, respectively, and DME conversion and H<sub>2</sub> yield remained basically constant in 10 h, indicating that the catalyst had better stability.

**Key words:** dimethyl ether; steam reforming; hydrogen production; acid-activated montmorillonite; Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

与其他燃料电池相比, 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 除具有能量转换效率高、环境友好和可靠性高等特点外, 其突出的优点是工作温度低 (50–80 °C), 适合作为移动场合 (如汽车) 的动力源。因此, PEMFC 汽车受到了世界各国政府及相关企业、研究机构的高度重视。除 PEMFC 电池过高的价格外, PEMFC 氢燃料的供给问题, 一直没有得到很好地解决, 成为 PEMFC 汽车进一步商业化普及的瓶颈<sup>[1–3]</sup>。

将高能量密度的液体燃料进行重整制取富氢

气体来驱动 PEMFC 的车载制氢技术, 由于其既可以利用现有的加油站系统补充燃料, 也能够保证与燃油汽车相当的一次加油行驶里程, 被认为更加合理可行。与其他制氢燃料 (如液化石油气、汽油和甲醇等) 相比, 二甲醚 (DME) 具有气体流动性、液体存储密度、廉价易得、含氢量高和无毒等优点, 原则上 DME 现场重整制氢能较好地解决 PEMFC 汽车燃料供应问题。DME 水蒸气重整 (SRD) 具有产氢率高、产物中含碳物种以 CO<sub>2</sub> 为主等优点, 引起了人们的极大关注<sup>[4–6]</sup>。SRD 是由

Received: 2021-03-03; Revised: 2021-04-16

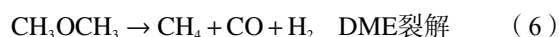
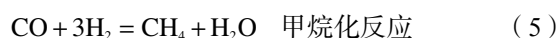
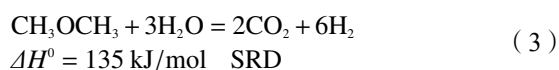
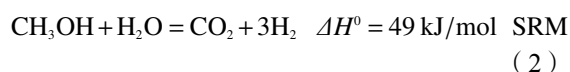
\* Corresponding author. Tel: 0416-4199013, E-mail: lgdzyh@163.com.

The project was supported by Natural Science Foundation of China (22075120), Liaoning Provincial Natural Science Foundation of China (2019-ZD-0699) and the Key Projects of Liaoning Province Education Department of China (JZL202015405).

国家自然科学基金 (22075120), 辽宁省自然科学基金 (2019-ZD-0699) 和辽宁省教育厅重点公关项目 (JZL202015405) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

DME 水解和水解产物甲醇重整组成的连串反应(式(1)-(3)), 而且伴随着逆水煤气变换反应(RWGS), 此外, 根据催化剂和反应条件, 还可能发生甲烷化、DME 裂解、DME 制烃反应(DTH)、甲醇制烃反应(MTH)等副反应(式(4)-(8))<sup>[6-10]</sup>。



催化第一步反应的催化剂主要为固体酸, 第二步反应的催化剂主要是甲醇重整催化剂。作为连串反应的共性特征, 各步反应速率的协同一致是决定总反应整体效率的关键。因此, 提高 DME 水蒸气重整制氢效率的研究必须重视两类活性中心的匹配问题。另外, 现有研究表明, DME 水解很可能是 DME 水蒸气重整的速控步反应<sup>[11]</sup>。因此, 提高 DME 水解反应速率是加快整个反应的关键, 这意味着固体酸催化剂的选择尤为重要。

目前, 用于 DME 水蒸气重整反应的固体酸主要集中在氧化铝和分子筛。作为应用广泛的一类固体酸, 氧化铝用作 DME 水蒸气重整的固体酸催化剂时, 由于其酸量较低且以弱酸性位为主, 只有在较高的反应温度下(> 350 °C)才能得到较高的 DME 转化率<sup>[11-15]</sup>。但是, 较高的反应温度一方面造成铜基催化剂的烧结失活; 另一方面会加速逆水煤气变换和 DME 热解等副反应的发生, 导致 H<sub>2</sub> 收率下降、CO 和 CH<sub>4</sub> 选择性上升。与此相反, 分子筛的酸量较高且存在较多的强酸中心, 在较低的反应温度下(< 300 °C)就能得到较高的 DME 转化率<sup>[16-20]</sup>。但较多的强酸中心能够加速催化 DME 和甲醇生成烃类、积炭等副反应的发生, 导致 H<sub>2</sub> 收率下降和催化剂快速失活。尽管可以通过碱处理<sup>[17]</sup>、MgO<sup>[18, 19]</sup> 和 P<sup>[20]</sup> 改性等多种方式降低分子筛的强酸中心, 其与 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物理混合组成双功能催化剂的 DME 水蒸气重整反应性能得到了一定程度的改善, 但催化剂稳定性还是没

有得到很大的提高。

蒙脱土是由两层硅氧四面体之间夹一层铝氧八面体组成的 2:1 型层状硅酸盐黏土矿物。八面体中的铝在酸性条件下会被溶出, 因此, 改变蒙脱土的酸处理条件, 可在一定范围内改变蒙脱土的层板组成, 调变蒙脱土的层状结构, 同时还可以有效改变其酸中心的量和强度分布<sup>[21]</sup>。鉴于酸活化蒙脱土(Acid-MMT)具有较大比表面积、可控的孔道结构以及表面酸性, 所以理论上能够作为 SRD 反应的固体酸催化剂, 并通过改变活化条件来调变蒙脱土的结构和酸性, 进而调控其与重整活性的协同性。

本文以钠基蒙脱土为原料, 通过改变酸活化温度和时间, 制备一系列具有不同结构和酸性的 Acid-MMT。采用 XRD、FT-IR、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、XRF、SEM、NH<sub>3</sub>-TPD 等手段对样品进行表征, 分析不同活化条件对蒙脱土的结构、织构及表面酸性的影响, 并对 Acid-MMT 和商品化的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂物理混合组成的双功能催化剂进行 SRD 反应评价, 考察 Acid-MMT 的结构和酸性对双功能催化剂 SRD 反应性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 4 g 钠基蒙脱土加入到 196 g 强烈搅拌的 20% 硝酸溶液中, 得到 2% 的蒙脱土悬浮液。为了调变酸处理程度, 将蒙脱土悬浮液在不同温度下搅拌一定时间, 然后对悬浮液进行反复的离心与洗涤至中性。将离心所得固体产物于 80 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h, 压成粉末后将其放入马弗炉, 以 5 °C/min 的升温速率升到 500 °C, 焙烧 4 h, 得到酸活化蒙脱土, 简记为 Acid-MMT-*T/t*, 其中, *T* 和 *t* 分别是酸处理过程中的温度和时间。

将制备好的 Acid-MMT 与商品化的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂按 3:1 的质量比物理混合, 在玛瑙研钵中充分研磨至完全混合均匀, 然后压片、破碎、过筛, 取 40-60 目之间的颗粒备用。

### 1.2 催化剂的表征

在德国 Bruker 公司的 D8 Advance X 射线粉末衍射仪上对样品进行结构和物相分析。采用 Cu 靶 K $\alpha$  射线(管电压 40 kV, 管电流 40 mA), 以步长 0.02°、扫描速率 0.2 s/step 对样品进行扫描。

在德国 Bruker 公司的 Vertex 70 光谱仪上对样品进行傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)。利用

KBr 压片法, 在  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , 以  $4\text{ cm}^{-1}$  的分辨率记录透射模式下的 FT-IR 光谱。

在日本 BEL 公司的 BelSorp-Max 上对样品进行  $\text{N}_2$  吸附-脱附分析。将约 100 mg 的样品装入测样管并将测样管连接仪器, 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  真空下预处理 8 h 后, 在液氮温度 ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下测定了样品的吸附-脱附等温线。计算样品的比表面积、孔容、平均孔径, 并根据 BJH 方法得到样品的孔径分布。

在美国麦克公司的 Micromeritics Autochem 2920 上对样品进行  $\text{NH}_3$ -TPD 分析。将约 100 mg 的 40-60 目的样品装入 U 型管并将 U 型管连接仪器, 先在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下用氦气吹扫 1 h, 然后冷却至  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 。随后于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下用  $\text{NH}_3/\text{He}$  ( $10\%\text{NH}_3$ ) 吹扫 1 h, 再用 He 吹扫 1 h 除去样品表面物理吸附的  $\text{NH}_3$ , 待基线平稳后开始采集数据, 并以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

在日立公司生产的 SU8220 场发射扫描电镜上对样品的形貌进行扫描。测试前将样品粉末分散在导电胶上, 并进行喷金处理。测试条件: 操作电压为  $5\text{ kV}$ , 放大倍数为  $10\text{ k}$ 。

在日本岛津公司生产的 X 射线荧光光谱仪 (XRF-1800) 上对样品的化学组成进行分析。

### 1.3 催化剂评价

将 40-60 目的催化剂颗粒和石英砂以 1:1 的比例混合装入内径 8 mm 石英管中。首先用  $10\%\text{ H}_2/\text{N}_2$  于  $285\text{ }^\circ\text{C}$  下对  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行活化。然后将 DME、水蒸气和氮气以 1:4:5 的物质量的量比在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  预热器中混合后通入反应管中, 通过质量流量计控制 DME 和氮气的量, 通过高压恒流泵控制水的量, 控制反应的空速为  $\text{GHSV} = 3000\text{ h}^{-1}$ , 反应温度为  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 。反应产物通入气相色谱仪进行在线分析, 根据以下公式计算 DME 转化率、 $\text{H}_2$  收率以及含碳产物的选择性。

$$\text{DME conversion} = \frac{F_{\text{DME}(\text{in})} - F_{\text{DME}(\text{out})}}{F_{\text{DME}(\text{in})}} \times 100\% \quad (9)$$

$$\text{H}_2 \text{ yield} = \frac{F_{\text{H}_2}}{F_{\text{DME}(\text{in})} \times 6} \times 100\% \quad (10)$$

$$\text{C}_i \text{ selectivity} = \frac{F_{\text{C}_i}}{\sum_i F_{\text{C}_i}} \times 100\% \quad (11)$$

式中,  $F_{\text{DME}(\text{in})}$  代表 DME 入口气体流量,  $F_{\text{DME}(\text{out})}$  代表 DME 出口气体流量,  $F_{\text{H}_2}$  代表反应产物  $\text{H}_2$  出口流量,  $F_{\text{C}_i}$  代表反应产物  $\text{C}_i$  (含碳产品  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、烃类) 出口流量, 单位为  $\text{mL}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Acid-MMT 的结构特征

为了探究不同酸活化条件对蒙脱土结构的影响, 对 Na-MMT 和 Acid-MMT 样品进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示。由图可知所有样品的 (001) 特征衍射峰均在  $2\theta$  为  $9.2^\circ$  处出现, 对应的  $d_{001}$  间距为  $0.96\text{ nm}$ , 等于一个蒙脱土晶层的厚度<sup>[21]</sup>, 这是因为  $500\text{ }^\circ\text{C}$  下高温焙烧脱除了蒙脱土层间的水合分子, 相邻的层之间几乎没有间距。表明酸活化并没有改变蒙脱土的层间距。此外, 通过 (001) 衍射峰的强度可以看出蒙脱土层状结构的变化程度。与 Na-MMT 相比, 随着酸处理程度的增强 (即活化温度的升高和活化时间的延长), Acid-MMT 的 (001) 特征衍射峰强度逐渐降低, 表明其层状结构遭到破坏的程度越来越大, 这与之前的研究结果基本一致<sup>[21, 22]</sup>。这是由于酸溶出了蒙脱土骨架中的  $\text{Al}^{3+}$ , 造成了蒙脱土层状结构的破坏和塌陷; 酸处理程度最苛刻的 Acid-MMT-100/12 的 (001) 特征衍射峰几乎消失, 只观察到杂质石英的衍射峰 ( $2\theta$  为  $20.8^\circ$  和  $26.5^\circ$ , JCPDS 46-1045), 说明蒙脱土在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  的 20% 硝酸溶液中处理 12 h 后其层状结构几乎被完全破坏。此外, 将样品 Acid-MMT-80/24 与 Acid-MMT-100/12 对比, 发现 Acid-MMT-100/12 的 (001) 特征峰强度要低得多, 说明在酸活化过程中温度是影响蒙脱土层状结构的最重要的因素。

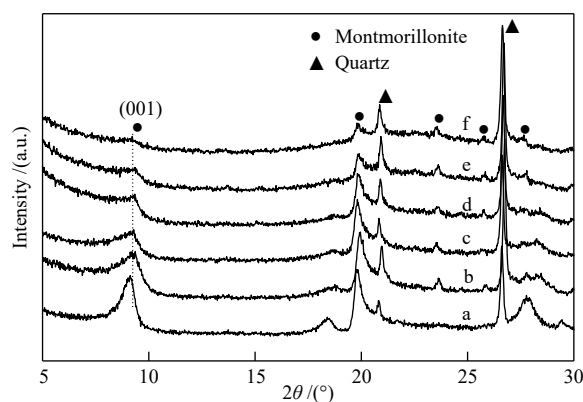


图 1 Na-MMT(a), Acid-MMT-60/4(b), Acid-MMT-80/4(c), Acid-MMT-80/12(d), Acid-MMT-80/24(e), Acid-MMT-100/12(f) 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of Na-MMT (a), Acid-MMT-60/4 (b), Acid-MMT-80/4 (c), Acid-MMT-80/12 (d), Acid-MMT-80/24 (e), Acid-MMT-100/12 (f)

FT-IR 是研究黏土活化过程中化学和结构变化的一种有力而灵敏的手段。为了进一步确定不同酸活化条件对蒙脱土结构的影响, 对各个样品

进行了 FT-IR 表征, 结果如图 2 所示。由图可以看出, Na-MMT 出现了以下特征峰: (1) 3645  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰为  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的桥接羟基振动峰; (2) 3450 和 1640  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰为水分子中的羟基振动峰; (3) 1040  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰为四面体中 Si-O 的伸缩振动峰; (4) 915、875 和 845  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰分别为 Al-OH-Al、Al-OH-Fe 和 Al-OH-Mg 的羟基振动峰; (5) 796  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为无定形态  $\text{SiO}_2$  的振动峰; (6) 625  $\text{cm}^{-1}$  处的峰与八面体阳离子的垂直振动有关; (7) 523  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为 Si-O-Al (Al 在八面体中) 的振动峰; (8) 465  $\text{cm}^{-1}$  处的峰归属于 Si-O-Si 弯曲振动<sup>[21-23]</sup>。

而对于 Acid-MMT 样品, 可以看出随着酸活化苛刻程度的增加, 3645、915、875、845、523  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰逐渐减弱或消失, 表明在酸处理过程中发生了  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等物种的溶出, 625  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰的强度随活化条件的增强而减弱也符合这个解释。酸处理过程中阳离子的溶出造成了与之配位的水分子减少, 因而导致 3450 和 1640  $\text{cm}^{-1}$  处的水分子中羟基振动峰强度逐渐降低。1040  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰随着酸活化苛刻程度的增强, 逐渐偏移到 1090  $\text{cm}^{-1}$  处, 说明  $\text{SiO}_2$  所处的环境发生了变化。796  $\text{cm}^{-1}$  处的振动峰随酸活化苛刻程度的增加而增强, 说明在酸活化蒙脱土中无定形态二氧化硅的比例逐渐增大, 进一步说明了酸活化蒙脱土由于  $\text{Al}^{3+}$  的溶出而导致结构的破坏。值得注意的是 Acid-MMT-100/12 的红外谱图(图 2f) 几乎只存在无定形  $\text{SiO}_2$  (1090、796 和 465  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $\text{H}_2\text{O}$

(1640 和 3450  $\text{cm}^{-1}$ ) 的红外振动峰, 表明蒙脱土的层状结构已完全破坏。上述 FT-IR 结果与 XRD 结果相一致。

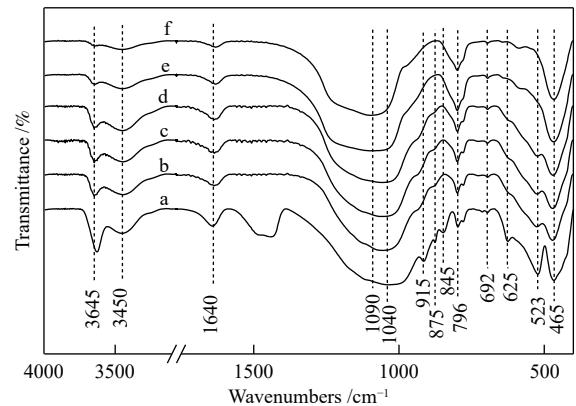


图 2 Na-MMT(a), Acid-MMT-60/4(b), Acid-MMT-80/4(c), Acid-MMT-80/12(d), Acid-MMT-80/24(e), Acid-MMT-100/12(f) 的 FT-IR 谱图  
Figure 2 FT-IR spectra of Na-MMT (a), Acid-MMT-60/4 (b), Acid-MMT-80/4 (c), Acid-MMT-80/12 (d), Acid-MMT-80/24 (e), Acid-MMT-100/12 (f)

为了探究不同酸活化条件对蒙脱土中各组成成分的影响, 对 Na-MMT 和 Acid-MMT 进行了 XRF 测试, 结果如表 1 所示。从表中可以看出, Na-MMT 经过酸活化后, 其中的钠物种完全消失, 镁、钙、铁物种的含量随酸处理程度的增强呈现出下降趋势。此外, 可以明显观察到随着酸处理程度的增强, 样品中  $\text{SiO}_2$  的含量逐渐增加而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量逐渐减少, 这在酸性条件下会溶出蒙脱土骨架结构中的部分  $\text{Al}^{3+}$  提供了强有力的依据。与 XRD 和 FT-IR 结果得到了很好的吻合。

表 1 各样品的 XRF 分析

Table 1 Summary of the XRF results of different samples

| Sample          | $\text{SiO}_2/\%$ | $\text{Al}_2\text{O}_3/\%$ | $\text{Na}_2\text{O}/\%$ | $\text{MgO}/\%$ | $\text{CaO}/\%$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$ |
|-----------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| Na-MMT          | 64.16             | 24.08                      | 2.95                     | 3.33            | 2.88            | 1.54                       |
| Acid-MMT-60/4   | 71.67             | 22.52                      | —                        | 2.67            | 0.19            | 1.38                       |
| Acid-MMT-80/4   | 72.56             | 22.06                      | —                        | 2.75            | 0.22            | 1.33                       |
| Acid-MMT-80/12  | 75.63             | 20.27                      | —                        | 2.54            | 0.19            | 1.20                       |
| Acid-MMT-80/24  | 78.57             | 16.77                      | —                        | 2.29            | 0.16            | 1.07                       |
| Acid-MMT-100/12 | 87.54             | 9.44                       | —                        | 0.99            | 0.11            | 0.61                       |

## 2.2 Acid-MMT 的组织特征

图 3 为 Na-MMT 和 Acid-MMT 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线。从图中可以看出, Na-MMT 的氮气吸附量非常少, 表明其几乎是无孔材料。与 Na-MMT 相比, 不同条件下酸活化后的 Acid-MMT 在低压区 ( $p/p_0 < 0.1$ ) 的  $\text{N}_2$  吸附量明显增加, 增加的程度取决于酸活化的条件, 这表明蒙脱土在酸活化后

会产生部分的微孔, 酸处理条件决定了产生微孔数量的多少; 此外,  $p/p_0$  在 0.4-1.0 时  $\text{N}_2$  吸附量的增加以及滞后环的出现说明了在酸活化过程中也形成了一定数量的介孔。根据 IUPAC 分类标准<sup>[24]</sup>, 所有样品均表现出 IV 型吸附等温线和不同类型的滞后环。在较温和条件下处理得到的 Acid-MMT-60/4 和 Acid-MMT-80/4 样品的滞后环属于 H4 型;

在较为苛刻条件下处理得到的 Acid-MMT-80/24 和 Acid-MMT-100/12 样品的滞后环相似, 属于 H3 型; 而 Acid-MMT-80/12 样品滞后环的形状介于 H3 和 H4 型之间, 属于 H3 到 H4 的过渡态。不同的滞后环代表样品具有不同的孔隙形状, 因此, 可以看出, 随着酸处理程度的增加, 孔隙的形状会从窄的裂隙孔(H4)向板状颗粒堆积形成的狭缝状孔隙(H3)转变<sup>[21, 22]</sup>, 这些孔的变化也可以通过孔径分布图得到证明(图 4)。

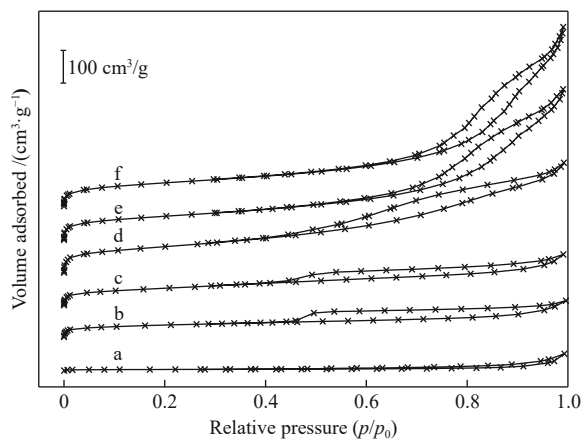


图 3 Na-MMT(a), Acid-MMT-60/4(b), Acid-MMT-80/4(c), Acid-MMT-80/12(d), Acid-MMT-80/24(e), Acid-MMT-100/12(f)的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线

Figure 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of Na-MMT (a), Acid-MMT-60/4 (b), Acid-MMT-80/4 (c), Acid-MMT-80/12 (d), Acid-MMT-80/24 (e), Acid-MMT-100/12 (f)

图 4 为 Na-MMT 和 Acid-MMT 样品的 BJH 孔径分布。由图 4 可以看出, 在较温和酸处理条件下得到的 Acid-MMT-60/4 和 Acid-MMT-80/4 样品的孔径分布基本相同, 即以 3.7 nm 为中心较窄的孔径分布; 随着处理苛刻程度的增加, 孔径逐渐向大孔方向偏移且分布变宽, Acid-MMT-80/12 的孔径主要集中在 5.0 nm; 在较苛刻酸处理条件下得到的 Acid-MMT-80/24 和 Acid-MMT-100/12 样品的孔径继续增加, 分别集中在 9.2 和 10.6 nm, 分布范围更宽。在图中可以清楚地观察到随着酸处理苛

刻程度的增加, 样品的孔径尺寸由小变大、孔径分布由窄变宽。这说明通过调变酸处理条件, 能在一定范围内调控酸活化蒙脱土的孔径分布。

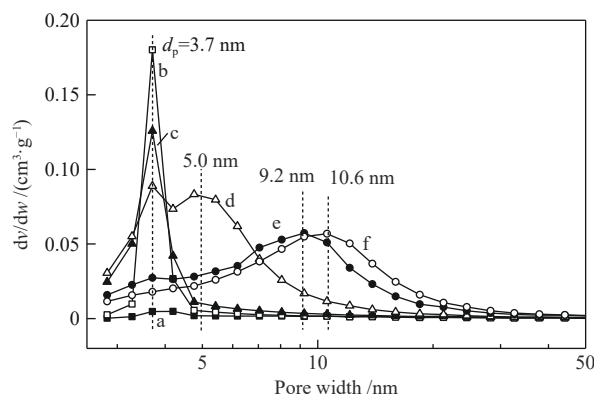


图 4 Na-MMT(a), Acid-MMT-60/4(b), Acid-MMT-80/4(c), Acid-MMT-80/12(d), Acid-MMT-80/24(e), Acid-MMT-100/12(f)的孔径分布

Figure 4 Pore size distribution curves by BJH method using desorption branch data of Na-MMT (a), Acid-MMT-60/4 (b), Acid-MMT-80/4 (c), Acid-MMT-80/12 (d), Acid-MMT-80/24 (e), Acid-MMT-100/12 (f)

为了定量的比较 Acid-MMT 的孔结构特性, 表 2 列出了各个样品的 BET 比表面积、孔容和平均孔径的数据, 从这些数据中可以更加直观地看出酸活化条件对蒙脱土结构的影响。Na-MMT 具有非常低的比表面积(12 m<sup>2</sup>/g)、小的孔容(0.07 cm<sup>3</sup>/g)和较大的平均孔径(24.9 nm), 这是由于蒙脱土片状结构的堆积导致的。与 Na-MMT 相比, 酸活化后蒙脱土的比表面积和孔容明显增大, 平均孔径明显减小; 对于各个 Acid-MMT 样品, 随着酸活化程度的加深, BET 比表面积先增大后减小, 孔容和平均孔径不断增大。这是由于蒙脱土的骨架结构中部分 Al<sup>3+</sup>被溶出, 层状结构遭到破坏, 形成了大量的孔; 而由于酸处理程度过于苛刻, Acid-MMT-100/12 样品的结构几乎被完全破坏, 造成其比表面积的下降。

表 2 各样品的结构特征

Table 2 Summary of the textural properties of different samples

| Sample          | BET surface area/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Average pore size/nm |
|-----------------|---|---|----------------------|
| Na-MMT          | 12  | 0.07  | 24.9                 |
| Acid-MMT-60/4   | 139   | 0.17  | 4.9                  |
| Acid-MMT-80/4   | 183   | 0.24  | 5.2                  |
| Acid-MMT-80/12  | 282   | 0.51  | 7.3                  |
| Acid-MMT-80/24  | 262   | 0.71  | 10.8                 |
| Acid-MMT-100/12 | 250   | 0.84  | 13.4                 |

为了评价酸活化对蒙脱土形貌变化的影响,对不同的样品进行了 SEM 表征,结果如图 5 所示。从图 5 中可以清晰地观察到 Na-MMT 由许多不规则的片状结构堆叠而成;对于在较温和酸处理条件下得到的 Acid-MMT-60/4 样品,其表面出现了块状的团聚粒子,表明蒙脱土的层状结构遭到了破坏;进一步增加酸处理条件的苛刻性,Acid-

MMT-80/12 样品表面的块状团聚粒子更多,原本的片状结构几乎消失;在最苛刻的酸活化条件下得到的 Acid-MMT-100/12 样品则呈现出大块的无定型团聚体,此时蒙脱土的结构已被完全破坏,看不到任何的片状结构。这与 XRD 和 FT-IR 的分析结果是一致的。

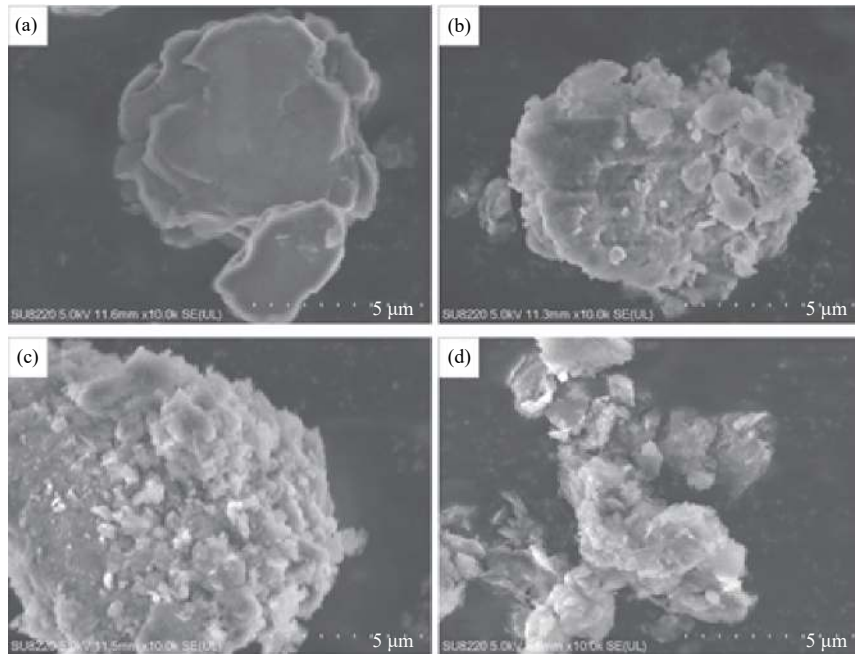


图 5 Na-MMT(a), Acid-MMT-60/4(b), Acid-MMT-80/12(c), Acid-MMT-100/12(d)的 SEM 照片  
Figure 5 SEM images of Na-MMT (a), Acid-MMT-60/4 (b), Acid-MMT-80/12 (c), Acid-MMT-100/12 (d)

### 2.3 Acid-MMT 的酸性特征

为了探究不同酸活化条件对蒙脱土酸性的影响,对 Na-MMT 和 Acid-MMT 进行了  $\text{NH}_3$ -TPD 表征,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,Na-MMT 几乎没有酸性,经过酸活化后的 Acid-MMT 酸量和酸强度明显增加;所有样品的酸性位均主要分布在弱酸和中强酸部分,强酸位较少,随着酸处理程度越来越苛刻,Acid-MMT 的酸量呈现出先增大后减小的趋势,观察到 Acid-MMT-80/12 样品具有最大的酸量。以上一系列现象可以从以下几个方面来解释:(1)温和条件下处理时,硝酸溶液中的质子交换掉了蒙脱土的层间阳离子,使其酸量增大;而随着酸处理苛刻程度的进一步增加,蒙脱土结构的过分坍塌会使得层间的质子减少,从而减少了由其产生的酸性位。(2)温和条件下处理时,八面体  $\text{Al}^{3+}$  中的一对  $\text{Al}^{3+}$  被溶出,从而形成了四面体  $\text{Al}^{3+}$ ,使其酸量增大;而随着处理苛刻程度的进一步增加,四面体中的  $\text{Al}^{3+}$  进一步被溶出,导致其酸量减小<sup>[21, 22, 25]</sup>。综合以上分析就能很好地解释

Acid-MMT-80/12 具有最大酸量的原因,而且表明蒙脱土的酸量可以通过改变酸活化过程中的参数(活化温度和时间)来调变。

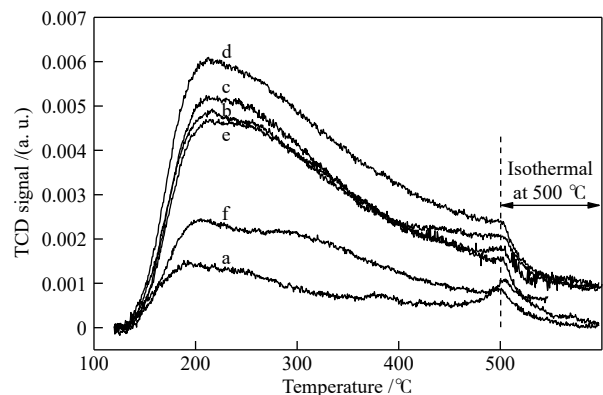


图 6 Na-MMT(a), Acid-MMT-60/4(b), Acid-MMT-80/4(c), Acid-MMT-80/12(d), Acid-MMT-80/24(e), Acid-MMT-100/12(f)的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱图  
Figure 6  $\text{NH}_3$ -TPD patterns of Na-MMT (a), Acid-MMT-60/4 (b), Acid-MMT-80/4 (c), Acid-MMT-80/12 (d), Acid-MMT-80/24 (e), Acid-MMT-100/12 (f)

## 2.4 Acid-MMT 基双功能催化剂的 SRD 反应性能

由图 7(a) 可以看出, 所有样品在反应 10 h 内稳定性良好, 基于 Na-MMT 制备的双功能催化剂的 DME 转化率最低(约 31%), 在较温和酸活化条件下处理得到的 Acid-MMT-60/4 基双功能催化剂的 DME 转化率显著增高至 73% 左右, Acid-MMT-80/4 基双功能催化剂的 DME 转化率继续增大至 82% 左右, Acid-MMT-80/12 基双功能催化剂的 DME 转化率达到最高(约为 97%), 然而继续加大蒙脱土的酸处理程度, Acid-MMT-80/24 基双功能催化剂的 DME 转化率下降至 71% 左右, 酸处理程度最

苛刻的 Acid-MMT-100/12 基双功能催化剂的 DME 转化率约为 53%。由图 7(b) 可以看出, H<sub>2</sub> 收率有着相同的规律, 即 Na-MMT 制备的双功能催化剂的 H<sub>2</sub> 收率很低(约为 23%), Acid-MMT-60/4 基双功能催化剂的 H<sub>2</sub> 收率显著增高至 71% 左右, Acid-MMT-80/4 基双功能催化剂的 H<sub>2</sub> 收率继续增大至 80% 左右, Acid-MMT-80/12 基双功能催化剂的 H<sub>2</sub> 收率达到最高(约为 94%), 继续加大蒙脱土的酸处理程度 H<sub>2</sub> 收率开始减小, Acid-MMT-80/24 基双功能催化剂的 H<sub>2</sub> 收率为 70% 左右, Acid-MMT-100/12 基双功能催化剂的 H<sub>2</sub> 收率约为 52%。

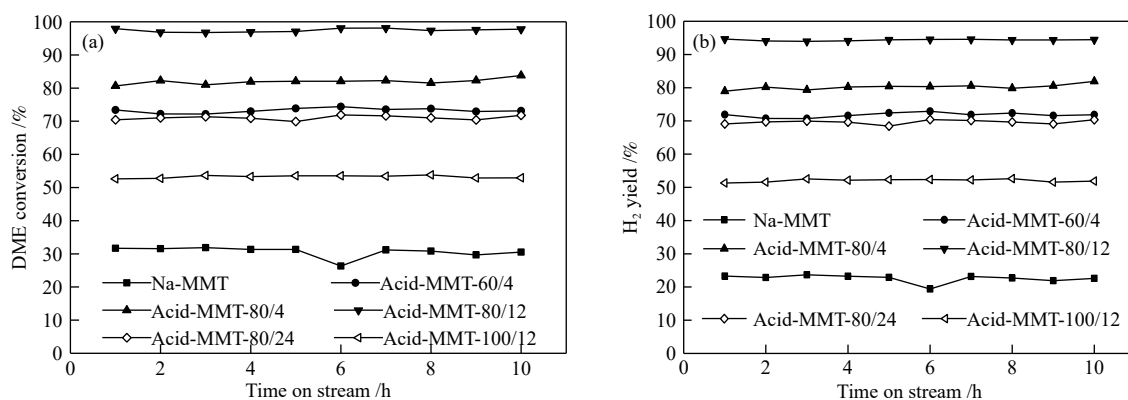


图 7 不同双功能催化剂的 DME 转化率(a)及 H<sub>2</sub> 收率(b)

Figure 7 DME conversion (a), H<sub>2</sub> yield (b) over different bifunctional catalysts under the conditions of  $p = 0.1 \text{ MPa}$ ,  $t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{GHSV} = 3000 \text{ h}^{-1}$

为了探究 DME 转化率和 H<sub>2</sub> 收率的影响因素, 首先对其和 Acid-MMT 孔结构进行关联分析, 由表 2 可知随着酸处理程度的增加, Acid-MMT 孔径和孔容都是单调增加的, 但是 DME 转化率和 H<sub>2</sub> 收率并不是单调变化的, 所以 Acid-MMT 孔结构不是影响反应性能的主要因素。由于 SRD 是由水解和重整反应构成的两步连串反应, 其中, 水解是总反应的速控步骤, 而水解是在酸催化剂上进行的。为此, 对相应催化剂的固体酸的酸量(图 6)和反应结果进行了关联, 发现 DME 转化率和 H<sub>2</sub> 收率与催化剂的固体酸的总酸量是呈正相关的, 酸量最大的 Acid-MMT-80/12 相应的双功能催化剂表现出了最大的 DME 转化率和 H<sub>2</sub> 收率。这进一步说明催化剂的酸性是影响 SRD 的主要因素。

反应 8 h 的含碳产品选择性如图 8 所示。对比图 7(a) 和图 8 可以发现, DME 转化率越高则 CO 选择性越大, 这是因为 DME 转化率越高, 消耗的 H<sub>2</sub>O 就越多(式 (3)), 而体系中的 H<sub>2</sub>O 越少, 就

会促进 RWGS(式 (4)) 反应正向进行, 从而使得 CO 选择性增高, 因此, Na-MMT 基双功能催化剂的产物中几乎没有 CO, 而 Acid-MMT-80/12 基双功能催化剂的产物中 CO 的选择性最高(约为 8%)。所有双功能催化剂的产物中, CH<sub>3</sub>OH 的选择性均小于 1%, 说明商品化 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的甲醇水蒸气重整活性很好。所有 Acid-MMT 基双功能催化剂的 C<sub>2</sub> 烃类产物的选择性均小于 0.5%, 说明 Acid-MMT 中强酸较少, 不易引发 DTH(式 (7)) 和 MTH(式 (8)) 副反应, 因此, 所有 Acid-MMT 基双功能催化剂均具有良好的稳定性。Acid-MMT-80/4 和 Acid-MMT-80/12 基双功能催化剂的产物中几乎没有 CH<sub>4</sub>, 而 Acid-MMT-60/4、Acid-MMT-80/24、Acid-MMT-100/12 基双功能催化剂的产物中有少量 CH<sub>4</sub>, 这可能是由于 Acid-MMT-60/4、Acid-MMT-80/24、Acid-MMT-100/12 的酸性较弱, 导致发生水解的 DME 的量少, 会有更多的 DME 参与裂解反应, 产生较多的 CH<sub>4</sub>。

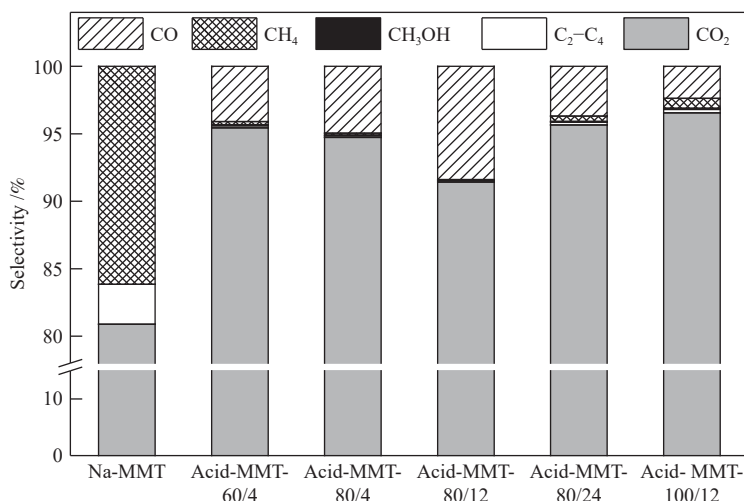


图 8 反应 8 h 含碳产物选择性

Figure 8 Selectivity of the carbon-containing products at TOS of 8 h

### 3 结 论

以 Na-MMT 为原料, 在硝酸溶液中对其进行了不同程度的活化处理, 制备了一系列具有不同结构和酸性的 Acid-MMT, 将其作为 SRD 固体酸催化剂, 与商品化的 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通过物理混合制备双功能催化剂, 探究其 SRD 反应性能。综合分析表征结果和评价结果发现, 经过酸活化后会使得蒙脱土结构、织构及酸性发生很大变化, 随着酸活化苛刻程度增强, 蒙脱土的层状结构逐渐坍塌, 其比表面积先增大后减小, 孔容、孔径会逐渐增

大, 酸量先增大后降低; Acid-MMT 的结构和酸性对以其为固体酸的双功能催化剂的 DME 转化率、H<sub>2</sub> 收率以及含碳产物选择性有较大的影响。Acid-MMT-80/12 由于具有合适的孔结构和较多的酸量, 以其为固体酸的双功能催化剂表现出最好的 SRD 性能, 在空速为 3000 h<sup>-1</sup>、0.1 MPa 和 350 °C 的反应条件下, 其 DME 转化率和氢收率分别达到了 97% 和 94%, 反应 10 h 均未出现明显失活, 表明催化剂稳定性良好。因此, 以价格低廉、制备简单的酸活化蒙脱土为固体酸用于 SRD 反应是很有前途的。

### 参考文献

- [1] BERNAY C, MARCHAND M, CASSIR M. Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications[J]. *J Power Sources*, 2002, **108**(1/2): 139–152.
- [2] YANG M, MEN Y, LI S, CHEN G. Enhancement of catalytic activity over TiO<sub>2</sub>-modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalyst for hydrogen production via dimethyl ether steam reforming[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2012, **433–434**: 26–34.
- [3] SINGH S, JAIN S, VENKATESWARAN P S, TIWARI A K, NOUNI M R, PANDEY J K, GOEL S. Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2015, **51**: 623–633.
- [4] SOBYANIN V A, CAVALLARO S, FRENI S. Dimethyl ether steam reforming to feed molten carbonate fuel cells (MCFCs)[J]. *Energy Fuels*, 2000, **14**(6): 1139–1142.
- [5] GALVITA V V, SEMIN G L, BELYAEV V D, YURIEVA T M, SOBYANIN V A. Production of hydrogen from dimethyl ether[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, **216**(1/2): 85–90.
- [6] INAGAKI R, MANABE R, HISAI Y, KAMITE Y, YABE T, OGO S, SEKINE Y. Steam reforming of dimethyl ether promoted by surface protonics in an electric field[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, **43**(31): 14310–14318.
- [7] 冯冬梅, 左宜赞, 王德峥, 王金福. 二甲醚水蒸气重整制氢的 ZSM-5 和 Cu-Zn 的复合催化体系[J]. *催化学报*, 2009, **30**(3): 223–229. (FENG Dong-mei, ZUO Yi-zan, WANG De-zheng, WANG Jin-fu. Steam reforming of dimethyl ether over coupled ZSM-5 and Cu-Zn-based catalysts[J]. *Chin J Catal*, 2009, **30**(3): 223–229.)
- [8] FAUNGNAWAKIJ K, KIKUCHI R, EGUCHI K. Thermodynamic analysis of carbon formation boundary and reforming performance for steam reforming of dimethyl ether[J]. *J Power Sources*, 2007, **164**(1): 73–79.
- [9] SEMELSBERGER T A, OTT K C, BORUP R L, GREENE H L. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2006, **309**(2): 210–223.
- [10] GAO T Y, ZHAO Y H, ZHANG Q J, WANG H, DAI J, ZHENG Z. Zinc oxide modified HZSM-5 as an efficient acidic catalyst for hydrogen production by steam reforming of dimethyl ether[J]. *React Kinet Mech Catal*, 2019, **128**: 235–249.
- [11] FAUNGNAWAKIJ K, KIKUCHI R, SHIMODA N, FUKUNAGA T, EGUCHI K. Effect of thermal treatment on activity and durability of CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalysts for steam reforming of dimethyl ether[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**: 9314–9317.
- [12] DENG X, YANG T, ZHANG Q, CHU Y, LUO J, ZHANG L, LI P. A monolith CuNiFe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al catalyst for steam reforming of dimethyl ether



- and applied in a microreactor[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, **44**(5): 2417–2425.
- [13] KIM D, PARK G, CHOI B, KIM Y B. Reaction characteristics of dimethyl ether (DME) steam reforming catalysts for hydrogen production[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, **42**(49): 29210–29221.
- [14] HUANG J, DING T, MA K, CAI J, SUN Z, TIAN Y, JIANG Z, ZHANG J, ZHENG L, LI X. Modification of Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts by La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to quantitatively tune Cu<sup>+</sup>-Cu<sup>0</sup> dual sites with improved catalytic activities and stabilities for dimethyl ether steam reforming[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**: 3862–3871.
- [15] RAMOS E, DAVIN L, ANGURELL I, LEDESMA C, LLORCA J. Improved stability of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared from palladium nanoparticles protected with carbosilane dendrons in the dimethyl ether steam reforming reaction[J]. *ChemCatChem*, 2015, **7**(14): 2179–2187.
- [16] ZANG Y, DONG X, PING D, GENG J, DANG H. Green routes for the synthesis of hierarchical HZSM-5 zeolites with low SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios for enhanced catalytic performance[J]. *Catal Commun*, 2018, **113**: 51–54.
- [17] VICENTE J, GAYUBO A G, ERENA J, AGUAYO A T, OLAZAR M, BILBAO J. Improving the DME steam reforming catalyst by alkaline treatment of the HZSM-5 zeolite[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **130–131**(3): 73–83.
- [18] LONG X, SONG Y H, LIU Z T, LIU Z W. Insights into the long-term stability of the magnesia modified H-ZSM-5 as an efficient solid acid for steam reforming of dimethyl ether[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2019, **44**(39): 21481–21494.
- [19] LONG X, ZHANG Q, LIU Z T, QI P, LU J, LIU Z W. Magnesia modified H-ZSM-5 as an efficient acidic catalyst for steam reforming of dimethyl ether[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2013, **134–135**: 381–388.
- [20] LÜ J, ZHOU S, MA K, MENG M, TIAN Y. The effect of P modification on the acidity of HZSM-5 and P-HZSM-5/CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed catalysts for hydrogen production by dimethyl ether steam reforming[J]. *Chin J Catal*, 2015, **36**(8): 1295–1303.
- [21] ZHAO Y H, WANG Y J, HAO Q Q, LIU Z T, LIU Z W. Effective activation of montmorillonite and its application for Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted cobalt[J]. *Fuel Process Technol*, 2015, **136**: 87–95.
- [22] HAO Q Q, WANG G W, LIU Z T, LIU Z W. Nanocatalysis for Fuels and Chemicals[M]. Washington, D. C: American Chemical Society (ACS), 2012: 167–193.
- [23] FROST R L, LOCOS O B, RUAN H, KLOPROGGE J T. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites[J]. *Vib Spectrosc*, 2011, **27**(1): 1–13.
- [24] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, OLIVIER J P, RODRIGUEZ-REINOSO F, ROUQUEROL J, SING K S W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure Appl Chem*, 2015, **87**: 1051–1069.
- [25] GIL A, KORILI S A, VICENTE M A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts[J]. *Catal Rev*, 2008, **50**(2): 153–221.