文章编号: 1674-9057(2014)01-0130-08

doi:10.3969/j.issn.1674 - 9057.2014.01.022

焙烧温度对 NiCoPrLa 类水滑石衍生复合 氧化物催化性能的影响

李 凝^{1,2}、梁 亮¹、邓明海²、王一君^{1,2}、高新 $fi^{1,2}$ 、彭楠楠²

(1. 广东石油化工学院 化学工程与环境工程学院, 广东 茂名 525000; 2. 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘 要:用水热法合成了 NiCoPrLa 类水滑石,并用 XRD 和 TG - DSC 对 NiCoPrLa 类水滑石的晶相结构和 热稳定性进行了表征,合成的类水滑石具有较完整的晶型结构,在439℃后水滑石层状结构开始破坏,形 成衍生复合氧化物。运用 XRD、TPD、FT - IR、TPR、TPO、SEM 等对类水滑石在不同焙烧温度下的衍生 复合氧化物的晶体结构、表面性能和抗积碳性能等进行了表征,结果表明: 焙烧温度影响衍生复合氧化物 的晶相结构和表面性能, 焙烧温度高有利于形成结晶完整钙钛矿型衍生复合氧化物, 其中焙烧温度为 650 ℃时形成的类水滑石的衍生复合氧化物具有较好的吸附性能,在乙醇水蒸气重整中表现出了较高的活性、 H, 选择性和抗积碳性。

关键词:类水滑石; 焙烧温度; 衍生复合氧化物; 乙醇重整 中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

乙醇水蒸气重整制氢具有原料来源广泛、无 毒和 CO₂ 净排放为零等优点,备受研究者的关注。 目前研究较多的乙醇水蒸气催化重整催化剂主要 有 Ni、Co 和 Au 等^[1-5]。水滑石是一类层状结构 的复合金属氢氧化物,对金属活性组分形成细小 颗粒具有很好的分散作用^[6],水滑石在一定温度 下焙烧能得到均一、稳定的复合氧化物,并在许 多催化过程中表现出良好的催化活性和较好的抗 积碳性能^[7]。如焙烧温度在 750 ℃, La 加入到 NiMgAl 水滑石结构中增加了催化剂的稳定性, 减 少了积碳的形成^[8]; Verykios^[9]将催化剂活性组分 高度分散在载体 La₂O₃ 表面, 镧物种表面存在大 量的晶格氧, 使活性中心的积碳氧化。焙烧温度 对催化剂的催化性能和结构有影响,高温焙烧催 化剂会促进 LaNiMgAl 相互作用,导致 Ni 的高度 分散。焙烧温度的增加,能够获得具有良好催化

活性和稳定性的催化剂^[9-10]。为了提高 Ni、Co 催 化剂分散性,使其能够与载体形成较强的相互作 用,笔者用水热法合成了 NiCoLaPr 类水滑石^[11], 并将 NiCoLaPr 类水滑石分别在 450、550、650 和 750 ℃ 下焙烧形成了衍生复合氧化物,重点考察 焙烧温度对衍生复合氧化物晶体结构、吸附性能、 还原性能和催化活性等的影响。

实验方法 1

1.1 NiCoLaPr 类水滑石及其衍生复合氢化物的 制备

按63:63:35:7 的 摩 尔 比 例 分 别 称 取 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 $La(NO_3)_3$ 、 $Pr(NO_3)_3$,将其 溶于去离子水中配制成混合盐溶液。配制 0.8 mol/L的NaOH溶液,称取适量无水Na₂CO₃加入 到 NaOH 溶液中溶解, 配成 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混

收稿日期: 2013-07-12

基金项目:国家自然科学基金项目(21166006);广西科技开发项目(桂科攻11107021-1-5)

作者简介:李 凝 (1970—),男,博士,教授,研究方向:催化材料与多相催化技术,985882939@qq.com。

引文格式:李凝,梁亮,邓明海,等. 焙烧温度对 NiCoPrLa 类水滑石衍生复合氧化物催化性能的影响 [J]. 桂林理工大学学 报, 2014, 34 (1): 130-137.

合碱溶液,其中 $c(OH^{-}) = 2(c(M^{2+}) + c(M^{3+}))$, $c(CO_{3}^{2-}) = 0.5c(M^{3+})$ 。在 80 ℃、快速搅拌的条件 下,用恒流泵将混合碱溶液逐滴均匀的加入混合盐 溶液中,直到溶液的 pH 值到 9 为止,80 ℃下继续 搅拌 30 min 后,倒入水热釜中 150 ℃下水热处理 10 h,冷却后过滤洗涤,然后将其放入红外干燥箱 120 ℃干燥 20 h,即得 NiCoLaPr-HT 类水滑石样 品。该样品在空气中分别于 450、550、650 和 750 ℃下焙烧 5 h 得到水滑石衍生复合氧化物,压片过 筛取粒径 0.28 ~ 0.45 mm 样品备用。样品分别标 记为 450 – NCLP、550 – NCLP、650 – NCLP、750 – NCLP。

1.2 样品表征

比表面积采用北分集团公司北京谱齐中心分析仪器与自动化研究所生产的 ST - 2000B 型比表面积与孔径测定仪测定样品的比表面积,在液氮温度下进行氮气吸附,根据 BET 公式计算比表面积。

XRD 采用荷兰 PANalytical B. V. 公司 X'Pert PRO X 衍射仪进行测试。实验条件:铜靶,管电 压 45 kV,管电流 55 mA,扫描速率 1°/min,扫描 范围 $2\theta = 5^{\circ} \sim 80^{\circ}$, $\lambda = 0.154$ nm。

H₂-TPR、C₂H₅OH-TPD、H₂-TPD、TPO 在天 津先权公司生产的 TP-5000 多用吸附仪上进行。 在 H₂-TPR 实验中, 称取粒径 0.28~0.45 mm 的样 品 0.1 g 装入石英管内, N₂ (20 mL/min) 200 ℃ 吹扫 30 min, 降至 50 ℃后通入 H₂: N₂混合气(H₂ 与 N₂体积比为1:10, 总流量 20 mL/min), 基线平 稳后以 10 ℃/min 速率从 50 ℃升温至 750 ℃。在 TPD 实验中,称取粒径 0.28~0.45 mm 的样品 0.1 g 装入石英管内, 通入 H₂, 从常温以 20 ℃/min 的 速率升温到700℃,氢气气氛下700℃保持1h后 降到室温, 切换 N₂ (20 mL/min) 吹扫至基线平 稳,用Ar气带C,H,OH进行脉冲吸附至峰面积变 化平稳为止, N₂ 吹扫至基线平稳后, 以 10 ℃/min 速率从 30 ℃升温至 550 ℃,记录 C₂H₅OH-TPD 曲 线。在 H₂ 气氛下降温至 30 ℃, 切换 N₂ 吹扫至基 线平稳, 以10 ℃/min 速率从30 ℃升温至550 ℃, 记录 H₂-TPD 曲线。将在乙醇水蒸气催化重整制氢 反应 50 h 后的催化剂于 H₂ 氛围下降至 300 ℃ 吹扫 30 min 后降至室温,将H,切换为O,/N,混合气 (02 体积含量 5%), 总流量为 20 mL/min, 基线

平稳后以 10 ℃/min 速率从 50 ℃升温至 900 ℃, 记录 TPO 曲线。

热分析采用德国 Netzsch – DSC204 型热分析仪 进行 TG – DSC 分析,高纯氮气保护,升温速率 10 ℃/min。

SEM 表征采用日本日立生产的 S-4800 型扫描电镜对其表面形貌进行观察并拍照。

用德国 Nicolet 公司的 AVATAR 360 红外光谱 分析仪对类水滑石的衍生复合氧化物进行吸附态 C_2H_5OH 分析,样品采用 KBr 压片,波数范围: 4 000~400 cm⁻¹。

拉曼表征采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 DXR 型拉曼显微镜, 514 nm 激光透射。

1.3 衍生复合氧化物的催化性能评价

催化剂的评价在天津先权公司生产的 WFSM - 3060 催化剂评价装置中进行。称取 0.2 g 衍生复 合氧化物,装入石英反应管中,通入 H₂ 于 750 ℃ 还原 1 h,待温度冷却至室温,切换成 N₂,同时启 动高压恒流泵,通入乙醇水溶液($n(H_2O)$: $n(C_2H_5OH) = 3:1$),乙醇水溶液汽化温度为 200 ℃,整个反应系统压强保持为常压,350~550 ℃ 反应。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 (30 mm×30 mm) 毛细管柱,检测温度 150 ℃,进样 温度为 150 ℃,程序升温。

2 结果与讨论

2.1 类水滑石晶相结构及热稳定性分析

图 1 是水热法制备类水滑石的 XRD 谱图,用 水热法制备的类水滑石分别在 d_{003} (2 θ = 11. 15°)、 d_{006} (2 θ = 22. 63°) 出现水滑石的特征衍射峰,峰形 窄而尖,表明制备的水滑石的晶面生长有序度高, 晶体结构较为完整。由于 Pr³⁺、La³⁺离子半径较 大,未能完全取代水滑石中 Al³⁺的位置^[12],未能进 入类水滑石骨架的 Pr³⁺和 La³⁺ 以氢氧化物的形式 存在,故在 2 θ = 15. 8°和 48. 8°出现 La(OH)₃ 的特 征衍射峰, 2 θ = 15. 8°和 48. 8°出现 La(OH)₃ 的特 征衍射峰, 2 θ = 15. 8°出现 Pr(OH)₃ 的特征衍射 峰, 2 θ = 19. 1°和 38. 1°出现 Co(OH)₂ 的特征衍射 峰, 2 θ = 19. 1°出现 Ni(OH)₂ 的特征衍射峰,同时 影响 d_{009} 、 d_{015} 、 d_{018} 、 d_{110} 和 d_{113} 的晶面特征衍射峰。





图 2 是 NiCoPrLa 类水滑石的 TG – DSC 图, DSC 曲线有 4 个吸热峰对应 TG 曲线的 4 个失重平 台。峰温 103 和 215 ℃出现 2 个吸热峰,分别归属 于水滑石表面物理吸附水和层板间结晶水的失去, 其分别失重 4.7% 和 11.3%。峰温为 429 ℃的吸热 峰归属于层板上的羟基(OH – M₁, M₁ 为层板金 属离子)分解,同时有少量的层板间 CO_3^{-2} 失去, 此阶段水滑石层状结构开始破坏^[13],失重为 8.8%。峰温为 601 ℃之吸热峰归属于层板上的羟 基分解,由于层板间结晶水的失去和大量层板间 CO_3^{2-} 的失去,导致层状结构塌陷形成复合氧化物 结构^[14-15],该阶段失重 3.5%。











图 3 不同焙烧温度下类水滑石衍生复合氧化物的 XRD 谱图 Fig. 3 XRD patterns of hydrotalcite-like compounds mixed oxide synthetized at different calcind temperature

化物的 XRD 谱图。焙烧温度达到 550 °C 后,在 2 θ $= 23.06^{\circ}, 32.85^{\circ}, 40.48^{\circ}, 41.46^{\circ}, 43.03^{\circ},$ 47. 34°, 58. 70°, 59. 87°, 62. 42°, 68.88° 70.05°、74.95°出现了 PrNiO₃、 LaNiO₃、 LaCoO₃ 特征衍射峰,随着焙烧温度的升高,钙钛矿衍射 峰的强度增加,表明 NiCoPrLa 类水滑石随着焙烧 温度的升高,水滑石层状结构被破坏,形成的衍 生复合氧化物以钙钛矿为主且结晶完整^[16-17]。同 时还有 NiO $(2\theta = 36.99^\circ)$ 、Co₃O₄ $(2\theta = 36.99^\circ)$ 、 65.19°)、La₂O₃ (2*θ* = 44.63°)的特征衍射峰。 焙烧温度为 450 ℃时, 在 2*θ* = 20.46°、23.79°、 33.58°、43.38°出现钙钛矿相的衍射峰,衍射峰的 强度较弱,并且存在大量的氧化物衍射峰,即NiO $(2\theta = 36.84^{\circ})$, Co_3O_4 $(2\theta = 38.21^{\circ})$, La_2O_3 $(2\theta$ = 26.26°、44.63°) 和 $Pr_{11}O_6$ (2 θ = 29.96°)。所 形成的复合氧化物钙钛矿结构不明显。从 TG 结果 可以看出,在429℃附近类水滑石的结构开始破 坏,形成的衍生复合氧化物主要以氧化物形式存 在,在601℃附近开始形成稳定的钙钛矿复合氧 化物。因此,随着焙烧温度的提高,衍生复合氧 化物主要以钙钛矿复合氧化物为主,而且结晶度 提高。

图 4 是不同焙烧温度下合成的类水滑石复合 氧化物拉曼图谱,在 196、481、688 cm⁻¹处出现 钙钛矿复合氧化物的特征峰^[18]。650 – NCLP、550 – NCLP、450 – NCLP 在 181 与 709 cm⁻¹出现的拉 曼峰应为 La_2O_3 的振动峰,在 506 cm⁻¹出现的拉 曼峰应为 $Pr_{11}O_6$ 的振动峰。实验结果表明,随着 焙烧温度的升高,峰向低波数稍有偏移。这是由 于 Pr 和 La 原子容易进入钙钛矿型复合氧化物,从 而使平均分子量增大而引起。Raman 峰的振动频 率与金属离子的质量有关。焙烧温度升高,形成 的钙钛矿型复合氧化物结构较完整,与图 2 焙烧 温度样品 XRD 分析一致。同时还出现了 161、524 cm⁻¹处 Co_3O_4 的振动峰和 619 cm⁻¹处 NiO 的振动 峰。





2.3 焙烧温度对类水滑石衍生复合氧化物还原性 能影响

图5是不同焙烧温度下类水滑石衍生复合氧 化物的 H₂-TPR 谱图。450 – NCLP 样品的 H₂-TPR 图出现多个还原峰,因为450℃焙烧所得的衍生 复合氧化物主要是以金属氧化物存在, 345 和 410 ℃的 H₂还原峰应分别归属于 Co₃O₄ 中 Co³⁺还原为 Co²⁺, Co²⁺还原为单质 Co^[19-20], 以及衍生复合氧 化物表面的 NiO 的还原峰^[21]。在 518 和 672 ℃出 现的2个H,还原峰应分别归属于衍生复合氧化物 中的钙钛矿部分还原^[22-23]。焙烧温度为650和 750 ℃所形成衍生复合氧化物,主要出现2个还原 峰。低温峰逐渐消失,表明衍生复合氧化物表面 游离的 Co₃O₄ 和 NiO 减少, 焙烧温度的升高促进 表面 Co₃O₄ 和 NiO 与钙钛矿复合氧化物的相互作 用,对防止活性组分的烧结是有利的。450℃附近 出现的还原峰归属于金属氧化物中 Co_3O_4 和 NiO、 CoO 的还原峰, 随着焙烧温度的升高, 形成的钙 钛矿复合氧化物晶型完整,其还原温度升高^[24]。





Fig. 5 H_2 -TPR profiles of hydrotalcite-like compounds mixed oxide synthetized at different calcind temperature

2.4 焙烧温度对类水滑石衍生复合氧化物吸附性 能影响

图 6 是不同焙烧温度下类水滑石衍生复合氧 化物的 H₂-TPD 谱图。450 – NCLP 和 550 – NCLP 样品中出现 1 个 H₂ 脱附峰,脱附峰温分别为 252 和 300 ℃,这是衍生复合氧化物表面 Co₃O₄、NiO 和 CoO 还原后形成的活性中心吸附 H₂而产生的脱 附峰。650 – NCLP 在 320 和 325 ℃、750 – NCLP 在 363 和 397 ℃分别出现 2 个氢气脱附峰。随着焙 烧温度的升高,Co₃O₄、NiO 和 CoO 与钙钛矿复合 氧化物产生了较强的相互作用,增强了活性中心 对 H₂ 的吸附能力^[25],低温脱附峰峰温相对于 450 – NCLP 和 550 – NCLP 有所升高,而高温脱附峰 则归属于钙钛矿还原后形成的活性中心所吸附 H₂ 的脱附。



图 7 是不同焙烧温度下 NiCoPrLa 类水滑石的 衍生复合氧化物吸附 C_2 H₅ OH 后的红外谱图。在 3 604 cm⁻¹ 处出现的红外吸收振动峰归属于 C_2 H₅ OH 中羟基伸缩振动的吸收峰,在1 634 cm⁻¹ 处出现的红外伸缩振动峰归属于乙醇解离形成乙 氧基所形成的振动峰。这是由于乙醇分子在金属 氧化物表面的吸附是通过氢氧键的断裂来完成^[26], 其中 650 – NCLP 出现的吸附峰较强,表明 650 – NCLP 制备的钙钛矿型复合氧化物对 C_2 H₅ OH 的解 离是有利的。在 1 389 cm⁻¹ 处出现了甲基的红外 伸缩振动峰,同时在 658 cm⁻¹ 处出现红外振动伸 缩峰。它们归属于所制备的钙钛矿型复合氧化物 中金属—氧键产生的红外吸收峰^[27]。



图 7 不同焙烧温度下类水滑石衍生复合氧化物 表面吸附态 C₂H₅OH 的 IR 谱图

Fig. 7 IR spectra of mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared at different tempurture after ethanol adsorption

2.5 焙烧温度对类水滑石衍生复合氧化物活性和 选择性的影响

图 8 是不同焙烧温度下所得衍生复合氧化物 的 C₂H₅OH 转化率。550 - NCLP、650 - NCLP、 750 - NCLP 衍生复合氧化物在反应温度为450 ℃ 时 C₂H₅OH 转化率达到 100%,而450 - NCLP 需 要在 550 ℃条件下,C₂H₅OH 的转化率才能达到 100%。随着焙烧温度升高,C₂H₅OH 转化率增加, 这是由于焙烧温度升高,形成的钙钛矿结构完整, 活性组分分散性较好,形成较多的活性中心。同 时,钙钛矿复合氧化物表面的晶格氧参与乙醇的 部分氧化反应,晶格氧的协同作用也是乙醇转化 率提高的原因。图 9 是不同焙烧温度下类水滑石 衍生复合氧化物的 H₂选择性:H₂ 的选择性均随着 温度的升高发生波动,在 450 ℃时,650 - NCLP 的 H₂选择性达到 88. 2%。这是由于该复合氧化物表 面具有较多的活性中心数,乙醇主要和水蒸气发生 重整反应产生 H₂。随着反应温度的升高,C₂H₅OH 进行水蒸气重整反应的同时伴随着许多副反应的 发生(如2C₂H₅OH + O₂→4CO + 6H₂,C₂H₅OH + 2H₂ →2CH₄ + H₂O,2C₂H₅OH → CO₂ + 3CH₄,C₂H₅OH → CO + CH₄ + H₂等),产氢与耗氢同时发生。因此, 反应温度升高,选择性出现波动现象。



图 8 焙烧温度对类水滑石衍生复合 氧化物的活性影响

Fig. 8 Activity of mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds prepared at different calcination temperature



calcination temperature

2.6 焙烧温度对类水滑石衍生复合氧化物表面积 碳性能的影响

图 10 是在乙醇水蒸气催化重整制氢反应 50 h 后不同焙烧温度所得的衍生复合氧化物的 TPO 谱 图。不同焙烧温度衍生复合氧化物催化剂均出现 一个较弥散的 CO₂ 生成峰。随着焙烧温度的升高,







CO₂ 生成峰面积减小, 焙烧温度 550 ℃以上形成 的衍生复合氧化物主要以钙钛矿为主, 钙钛矿复 合氧化物表面存在大量晶格氧, 表面的积碳与晶 格氧发生消碳反应。

图 11 是 650 - NCLP 和 450 - NCLP 样品进行 反应后的 SEM 谱图,450 - NCLP 催化剂经历反应 后在活性组分表面出现的碳物种是以丝状碳的形 式存在,650 - NCLP 表面存在少量的丝状碳,同 时 650 - NCLP 样品在反应 50 h 后未发现明显的烧 结现象。由于类水滑石的焙烧温度为 650 ℃时, 形成的钙钛矿复合氧化物结构尚存在一定结构缺 陷、晶格氧数量较多且易于流动^[28],有利于消碳 作用,故 650 - NCLP 具有较好的抗积碳性和抗烧 结能力。

3 结 论

(1) 水热法制备的 NiCoLaPr 类水滑石,其晶 面生长有序度高、晶体结构较为完整。

(2) 焙烧温度影响复合氧化物的晶型结构、 表面性能和催化性能,焙烧温度的升高能形成晶 型完整的钙钛矿型复合氧化物。

(3) 焙烧温度为 650 ℃时形成的类水滑石的 衍生复合氧化物在催化乙醇水蒸气重整中表现出 了较高的活性、H₂ 选择性和抗积碳性,反应温度 在 450 ℃时, C₂H₅OH 转化达到 100%, H₂ 选择性 88. 2%。



(a)-650-NCLP



(b)-450-NCLP

图 11 650 – NCLP(a)和 450 – NCLP(b)样品进行 反应后的 SEM 谱图

Fig. 11 SEM spectra of 650 – NCLP(a) and 450 – NCLP(b) sample after ethanol steam reforming for hydrogen production

参考文献:

- [1] de Lima S M, da Silva A M, da Costa L O O, et al. Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol [J]. Applied Catalysis. A, General, 2010, 377 (1 2): 181 190.
- [2] Liguras D K, Kondarides D I, Verykios X E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43 (4): 345 – 354.
- [3] Erdohelyi A, Rasko J, Kecskes T, et al. Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts
 [J]. Catalysis Today, 2006, 116 (3): 367 - 376.
- [4] 彭楠楠,李凝,邓明海,等. 制备方法对 NiCoPrLa 类水 滑石及其衍生复合氧化物结构及催化性能的影响 [J].

分子催化, 2012, 26 (5): 414-422.

- [5] Alberton A L, Souza M M V M, Schmal M. Carbon formation and its influence on ethanol steam reforming over Ni/ Al₂O₃ catalysts [J]. Catalysis Today, 2007, 123 (1-4): 257-264.
- [6] Basile F, Benito P, Fornasari G, et al. Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production [J]. Applied Clay Science, 2010, 48 (1): 250-259.
- [7] Wang L S, Murata K, Inaba M. Development of novel highly active and sulphur-tolerant catalysts for steam reforming of liquid hydrocarbons to produce hydrogen [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 257 (1): 43 – 47.
- [8] Serrano-Lotina A, Rodríguez L, Muñoz G, et al. Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (9): 4404-4410.
- [9] Verykios X E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28 (10): 1045-1063.
- [10] Ma F, Chu W, Huang L H, et al. Steam reforming of ethanol over Zn-doped LaCoO₃ perovskite nanocatalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32 (6 8): 970 977.
- [11] 邓明海,李凝,唐富顺,等. Pr 物种含量对 NiCoPrLa 类 水滑石结构及衍生复合氧化物催化性能的影响 [J]. 桂 林理工大学学报, 2013, 33 (1): 117-122.
- [12] Serrano-Lotina A, Rodríguez L, Muñoz G, et al. Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcitelike structure: Influence of calcination temperature [J]. Catalysis Communications, 2011, 12 (11): 961-967.
- [13] 李连生,惠建斌,刘新生.稀土类水滑石的合成与表征
 (I)[J].高等学校化学学报,1993,14(8):1048-1050.
- [14] 杨作银,周宏伟,张敬畅. Mg-Al类水滑石层板结构中
 Al/Mg比与稳定性的关系) [J]. 物理化学学报,2007,23 (6):795-800.
- [15] Zhang J, Xu Y F, Qian G R, et al. Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (24): 10768 – 10774.
- [16] Othman M R, Rasid N M, Fernando W J N. Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg – Al) hydrotalcites [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 93 (1-3): 23 – 28.
- [17] Pecchi G, Reyes P, Zamora R, et al. Surface properties and performance for VOCs combustion of LaFe_{1-y}Ni_yO₃ per-

ovskite oxides [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181 (4): 905-912.

- [18] Choi S O, Moon S H. Performance of La_{1-x}Ce_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ perovskite catalysts for methane steam reforming [J]. Catalysis Today, 2009, 146 (1-2): 148-153.
- [19] 王巍然,门洪,宋更新.应用拉曼散射研究稀土钴氧化物的晶体结构 [J].人工晶体学报.2009,38 (5):1123-1127.
- [20] Keramidas V G, White W B. Raman spectra of oxides with the fluorite structure [J]. The Journal of Chemical Physics, 1973, 59 (3): 1561-1562.
- [21] 穆仕芳,尚如静,李德宝.溶胶-凝胶(水热)法制备 TiO₂-SiO₂及其对Co/TiO₂-SiO₂的F-T反应催化性能 的影响[J].石油学报,2012,28(2):219-234.
- [22] 陈懿.双金属氧化物和氧化物载体组分间的相互作用
 [J].复旦学报:自然科学版,2002,41(3):251-259.
- [23] de la Peña O'Shea V A, Nafria R, de la Piscina P R, et al. Development of robust Co-based catalysts for the selective H₂-production by ethanol steam-reforming. The Fe-promoter effect [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33 (13): 3601 – 3606.
- [24] Liotta L F, Di Carlo G, Pantaleo G, et al. Catalytic performance of Co₃O₄/CeO₂ and Co₃O₄/CeO₂ – ZrO₂ composite oxides for methane combustion: Influence of catalyst pretreatment temperature and oxygen concentration in the reaction mixture [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 70 (1-4): 314 – 322.
- [25] 牛春艳,徐占林.不同焙烧温度制备的类钙钛矿型复合 氧化物 La₂NiO₄ 的性能研究 [J]. 硅酸盐通报. 2010, 29 (5): 1231-1234.
- [26] de Lima S M, da Silva A M, da Costa L O O, et al. Evaluation of the performance of Ni/La₂O₃ catalyst prepared from LaNiO₃ perovskite-type oxides for the production of hydrogen through steam reforming and oxidative steam reforming of ethanol [J]. Applied Catalysis. A, General, 2010, 377 (1 -2): 181-190.
- [27] de Lima S M, da Silva A M, da Costa L O O, et al. Hydrogen production through oxidative steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts derived from La_{1-x} Ce_x NiO₃ perovskite-type oxides [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 121 – 122: 1–9.
- [28] Sánchez-Sánchez M C, Navarro R M, Fierro J L G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y Al₂O₃ (M = Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32 (10 11): 1462 1471.

137

Calcination temperature influence on catalytic properties of NiCoLaPr hydrotalcite derived composite oxides

LI Ning^{1,2}, LIANG Liang¹, DENG Ming-hai², WANG Yi-jun^{1,2}, GAO Xin-han^{1,2}, PENG Nan-nan² (1. College of Chemical Engineering and Environmental Engineering, Guangdong Institute of Petrochemical Technology, Maoming 525000 China; 2. Guilin University of Technology, College of Chemical and Biological Engineering, Guilin 541004, China)

Abstract: When NiCoPrLa hydrotalcite synthesized by hydrothermal method, the crystal structure and thermal stability of NiCoPrLa hydrotalcite were characterized by XRD and TG-DSC. Hydrotalcite-like compounds were synthesized by hydrothermal method with unabridged hydrotalcite crystal structure. The hydrotalcite starts to break down at 439 $^{\circ}$ C, to form the derived composite oxides. At the same time, the crystal structure, surface properties, catalytic properties and resistance to carbon deposition and sintering properties of derived composite oxides from hydrotalcite calcined at different temperatures were characterized by XRD, TPD, FT-IR, TPR, TPO, SEM. The results show that the calcination temperature influences on the crystal structure and surface properties of the derived composite oxides and can be conducive to the formation of perovskite derived composite oxides at higher calcination temperature. The derived composite oxides of hydrotalcite-like compounds at 650 $^{\circ}$ C calcination temperature show better adsorption performance, with higher activity, H₂ selectivity and resistance to carbon deposition in the steam reforming of ethanol.

Key words: hydrotalcite; calcination temperature; derived composite oxides; ethanol reforming