

• 研究简报 •

高效甲醇水蒸气重整制氢的 SBA-15 改性的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂

姚成漳^a 张新荣^a 王路存^a 曹勇^{*,a} 戴维林^a
范康年^a 吴东^b 孙予罕^b

(^a 复旦大学化学系 上海市分子催化与功能材料重点实验室 上海 200433)

(^b 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 太原 030001)

摘要 以介孔 SBA-15 为结构助剂, 制备出用于甲醇水蒸气重整制氢的新型高效氧化硅掺杂的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 并与传统 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在相同条件下的催化性能进行了比较. 结果表明, 添加适量介孔 SBA-15 可显著提高催化剂的催化活性和选择性, 在大幅度提高甲醇转化率的同时有效降低了重整产气中 CO 的含量. 原位 XRD 分析证实适量介孔 SBA-15 的添加对传统 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的微结构性质可产生重要的调控作用, 从而大大改善其催化活性和制氢选择性.

关键词 甲醇水蒸气重整; 介孔 SBA-15; Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂; 微观应变; 原位 XRD

Highly Effective Hydrogen Production from Steam Reforming of Methanol over SBA-15-modified Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts

YAO, Cheng-Zhang^a ZHANG, Xin-Rong^a WANG, Lu-Cun^a CAO, Yong^{*,a}
DAI, Wei-Lin^a FAN, Kang-Nian^a WU, Dong^b SUN, Yu-Han^b

(^a Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(^b State Key Laboratory of Coal-conversion, Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001)

Abstract Siliceous mesoporous SBA-15 has been proposed as a new effective structural promoter to prepare highly effective SiO₂-modified Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production. It was demonstrated that the SBA-15 modified catalyst exhibited superior performance in terms of methanol conversion and suppressed formation of CO during steam reforming of methanol. It was suggested that the intrinsic nature of SBA-15 should favor the generation of modified catalyst with much larger metallic copper surface area and improve copper dispersion. In addition, it was shown by *in situ* XRD that a considerable increase of the microstrain of Cu nanocrystals could be achieved in the catalysts modified by SBA-15, which correlates well with the enhanced CH₃OH conversion as observed on the corresponding samples.

Keywords steam reforming of methanol; mesoporous SBA-15; Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst; microstrain; *in situ* XRD

为有效解决车载燃料电池等制氢需求, 甲醇水蒸气重整制氢技术近年来引起了人们极大的关注^[1~3]. 研究表明, 传统铜基催化剂对该反应的低温活性和产氢效率

均不理想^[4,5]. 作为一种新型介孔材料, SBA-15 具有合成简便、结构规整、孔径较大、热稳定性及水热稳定性高等特点, 近年来在多相催化、吸附分离和材料科学等

* E-mail: yongcao@fudan.edu.cn

Received May 24, 2005; revised August 23, 2005; accepted October 11, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20473021, 20203003)、国家基金委创新群体基金(No. 20421303)、国家重点基础发展规划(No. 2003CB615807)和上海市科技启明星计划(No. 02QA14006)资助项目.

领域引起了广泛关注^[6~9]. 本文首次报道介孔分子筛 SBA-15 作为一种结构助剂对传统 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在甲醇水蒸气重整制氢反应中的显著促进作用. 研究表明介孔 SBA-15 改性的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在甲醇水蒸气重整制氢反应中具有优良的催化活性和选择性, 显示出良好的发展前景.

1 实验部分

1.1 试剂

正硅酸乙酯、EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (相对分子质量~5800, Aldrich)、浓盐酸、硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝、碳酸钠等试剂均为分析纯.

1.2 催化剂制备

介孔材料 SBA-15 的制备参见文献[10]. 采用改进的碳酸盐并流共沉淀法^[11], 即首先配制出一定浓度的硝酸铜-硝酸锌-硝酸铝混合水溶液(1 mol·L⁻¹), 以碳酸钠溶液(2 mol·L⁻¹)为沉淀剂, 然后于 pH 值固定为 7.0 及 60 °C 的条件下在预置有计量介孔 SBA-15 的反应器中制得含介孔 SBA-15 的沉淀物[物质的量比 $n(\text{Cu}) : n(\text{Zn}) : n(\text{Al}) = 45 : 45 : 10$], 蒸馏水多次洗涤后于 360 °C 焙烧 4 h, 最后得到介孔材料改性的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂(记为: $x\text{SBA-CZA}$, x 为氧化物前驱体中介孔 SBA-15 的质量分数). 采用传统共沉淀法制备不含 SBA-15 的参比催化剂(记为 CC-CZA)^[13,14].

1.3 催化剂表征

采用 Micromeritics ASAP200 自动吸附仪测定催化剂样品的比表面, 于 250 °C 预处理, 在低温(77 K)下进行 N₂ 气吸附; N₂O 化学滴定法测定催化剂的活性铜表面, 并估算铜颗粒尺寸; Bruker D8 Advance X 射线衍射仪原位测定反应状态(2θ 角扫描范围 25°~80°, 扫描步长 0.02°/2 θ , 计数时间 1 s/dp, 60 mL·min⁻¹ 流速的 Ar 气流携带 $n(\text{CH}_3\text{OH}) / n(\text{H}_2\text{O}) = 1.1/1$ 的水醇饱和蒸汽进入原位池, 原位池温度 250 °C)下催化剂中纳米金属铜的晶相、粒径、晶格微观应变(Cu K α 线, 40 kV, 40 mA)^[15].

1.4 催化剂活性评价

催化剂活性评价在常压固定床流动反应体系中进行, 不锈钢反应器. 反应温度控制在 180~250 °C 之间, 程序升温控制仪控制预热蒸发器和反应器温度. 活性评价时将 0.5 g 催化剂(40~60 目)与同体积石英砂均匀混合后装入反应器恒温区, 先将 5% H₂/Ar 混合气(流量 80 mL/min)通入反应器, 1 °C/min 程序升温至 250 °C 将催化剂还原活化 6 h, 然后将反应炉温度降到设定反应温度, 切换氢气(流量 60 mL/min), 将水/甲醇的混合蒸汽引入

反应体系开始反应. 反应在设定反应温度稳定一段时间后采样分析, 产气先经过冷凝器冷却, 尾气经六通阀采样后进入 GC 在线分析, 用工作站控制采样过程并进行数据处理^[14].

2 结果与讨论

从反应状态下传统 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的原位 XRD 图谱(图 1)可见, 样品中金属 Cu 的特征衍射峰 2θ 值为 43.2°, 50.2°及 73.1°, 而 ZnO 为 31.7°, 34.5°, 36.2°, 56.3°, 62.6°及 67.8°. 介孔分子筛 SBA-15 改性后 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂样品中可观察到对应于金属 Cu 物相的衍射峰随 SBA-15 含量的增加而逐渐变弱, 表明 SBA-15 改性将导致样品中纳米金属铜尺寸的减小(具体分析见表 1). 此外, 还可观察到 SBA-15 改性后样品中金属 Cu 物相衍射峰较明显的宽化. 这一现象表明 SBA-15 添加不仅显著影响 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中金属铜纳米晶粒的尺寸, 而且对其微结构性质同样有着重要影响^[15~18].

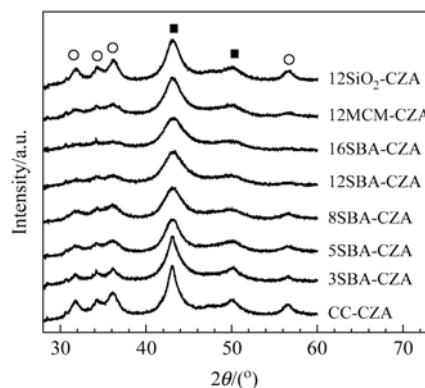


图 1 在 250 °C 反应条件下不同 SBA-15 含量的催化剂的原位 XRD 图

Figure 1 *In situ* XRD patterns of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts obtained from the calcined samples measured at 250 °C under methanol steam reforming conditions

■—Cu phase; ○—ZnO phase

表 1 给出了不同含量 SBA-15 改性后 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的比表面、孔容、孔径、金属铜表面以及工作状态下各催化剂中纳米金属铜的晶粒大小及晶格微观应变等微结构数据. 从表中可以看出, 介孔 SBA-15 改性后 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的金属铜表面尤其是比表面均明显大于传统催化剂, 表明 SBA-15 的添加改善了催化剂中铜的分散性. 尤为值得一提的是金属铜纳米晶粒的微观应变随 SBA-15 添加有着明显的变化, 随 SBA-15 含量的增加出现增加趋势, 并且在 SBA-15 含量为 12

表 1 介孔分子筛改性 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的物理化学特性Table 1 Physicochemical properties of various mesoporous silica materials promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{Cu}}^a/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	r/nm	$d_{\text{Cu}}^b/\text{nm}$	Microstrain ^c /%
CC-CZA	58.1	47.3	0.0153	51	5.4	2.12
3SBA-CZA	112.8	56.1	0.0263	44	4.6	3.58
5SBA-CZA	124.9	53.9	0.0197	34	4.4	4.16
8SBA-CZA	152.6	53.7	0.0134	27	4.4	5.62
12SBA-CZA	127.3	52.8	0.0092	26	4.4	6.18
16SBA-CZA	113.6	50.9	0.0088	21	4.4	6.17
12SiO ₂ -CZA	136.5	49.2	0.0126	30	4.5	3.21
12MCM-CZA	147.4	48.2	0.0129	31	4.4	3.37

^a Cu surface area measured by N₂O method after 5% H₂/Ar reduction. ^b d_{Cu} calculated from *in situ* XRD data based on Sherrer equation. ^c The microstrain of the Cu crystals obtained from the broadening of X-ray diffraction lines^[14].

wt%时出现最大值, 进一步表明 SBA-15 可对催化剂中金属铜粒子的晶粒大小、晶格微应变等微结构性质实现有效调控。

在甲醇水蒸气重整制氢反应过程中, 甲醇转化率、催化剂的选择性和重整产气中 CO 含量均为考察催化性能的关键指标, 而反应温度、原料水醇比及催化剂还原预处理条件等参数均对上述催化性能起着至关重要的影响作用. 图 2 给出了无定形 SiO₂, MCM-41, SBA-15 等结构及形态各异的三种不同材料掺杂改性(掺杂量均为 12 wt%)的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上的甲醇水蒸气重整制氢性能. 可以看出, SBA-15 改性催化剂表现出最佳的催化性能, 其次是 MCM-41, 而无定形 SiO₂ 也表现出一定的促进作用. 图 3 和图 4 的结果进一步表明, 即使很少量的 SBA-15 掺杂改性, 催化剂对 H₂ 和 CO₂ 表现出高选择性, 氢气选择性大于 99.6%, 二氧化碳选择性大于 99.4%, 并且 H₂ 和 CO₂ 选择性随 SBA-15 含量的增加呈缓慢递增趋势. 随着 SBA-15 掺杂量的增加, 甲醇转化

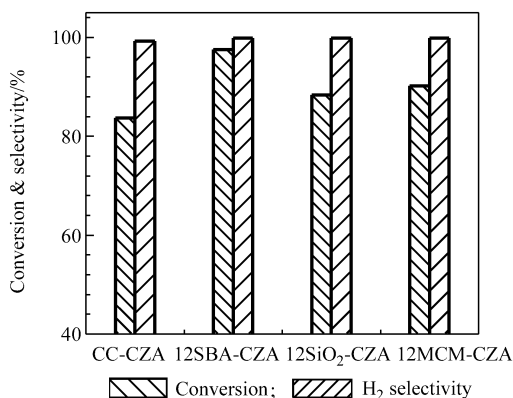
图 2 不同 SiO₂ 基材料改性催化剂的催化活性

Figure 2 The catalytic performance of different SiO₂ materials promoted catalysts on steam reforming of methanol

$T=250\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=0.5\text{ g}$, carrier gas of Ar: $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; liquid feed (H₂O/methanol=1.1 molar ratio): $3.4\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$; WHSV= 5.8 h^{-1}

率和氢气选择性增加, 特别是 SBA-15 含量为 8 wt%到 12 wt%时, 反应温度 250 °C 下的甲醇转化率明显增加, 但是随着 SBA-15 含量进一步增加, 甲醇转化率略有下降. 此外, SBA-15 改性催化剂对 CO 选择性较小, 使得重整产气中 CO 含量抑制在 0.2%以下. 可以认为, SBA-

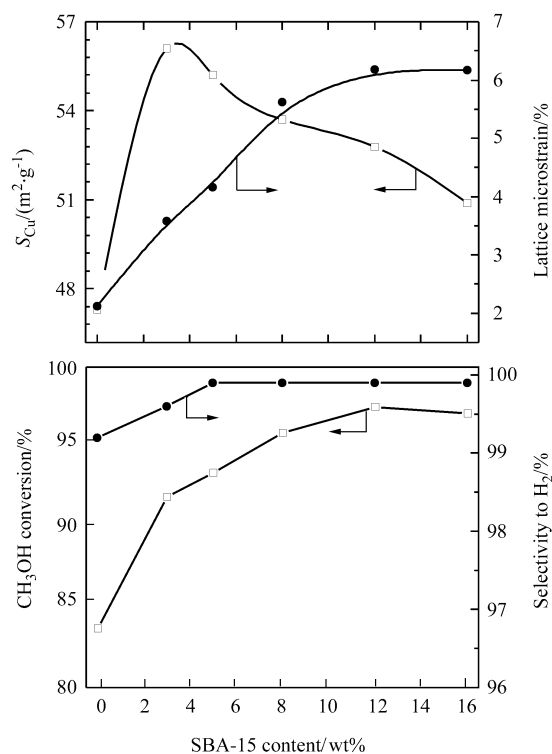


图 3 不同 SBA-15 掺杂量催化剂的金属铜表面积和微观应变与催化性能的关系

Figure 3 Relation of copper surface area and lattice microstrain of copper nanoparticles (calculated from Cu 111 line measured from Figure 1) between catalytic activity and selectivity to H₂ as a function of SBA-15 content in steam reforming of methanol

$T=250\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cat}}=0.5\text{ g}$, carrier gas of Ar: $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; liquid feed (H₂O/methanol=1.1 molar ratio): $3.4\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$; WHSV= 5.8 h^{-1}

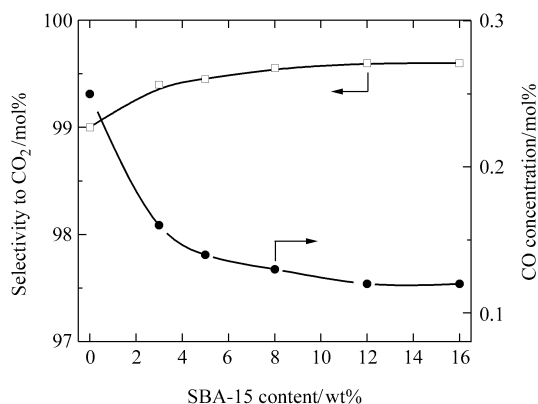


图4 不同SBA-15含量催化剂的二氧化碳的选择性和重整产气中CO含量分布

Figure 4 CO and CO₂ selectivity in the reformed gases in steam reforming of methanol as a function of SBA-15 content

$T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $m_{\text{cat}}=0.5\text{ g}$, carrier gas of Ar: $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; liquid feed ($\text{H}_2\text{O}/\text{methanol}=1.1$ molar ratio): $3.4\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$; WHSV= 5.8 h^{-1}

15 改性催化剂同时具有更高的水气变换(WGS)反应活性, 有利于进一步将 CO 转化为 CO₂, 从而抑制了重整气中 CO 的生成^[14].

众所周知, 在合成甲醇及甲醇水蒸汽重整等催化过程中, 金属铜表面积的大小对铜基催化剂的活性起着重要作用. 由图3可以看出, 尽管SBA-15改性后催化剂的铜表面积大于传统催化剂, 但是SBA-15改性后样品相应的铜表面积呈现先增加后减小的趋势, 而SBA-15改性后催化剂的晶格微观应变呈现递增趋势, 最后趋于平缓. SBA-15改性对催化活性的显著促进作用显然不能用相应催化剂上金属铜表面积的逐渐变小来简单关联, 但却与金属铜的晶格微观应变的变化规律呈现出良好的对应关系. 最近Gunter等^[15~18]指出, 晶格微观应变等微结构性质对铜基催化剂的催化性能起着更为重要的作用, 晶格微观应变的增加表明催化剂中活性组分具有更多的结构缺陷, 因此有利于活性的显著改善. 本文实验结果进一步支持了Gunter等提出的铜/锌氧化物基催化剂中金属铜的晶格微观应变是影响其在甲醇合成及甲醇水蒸汽重整等反应中催化性能更重要结构参数的观点. 同时也可以认为, SBA-15显著改善了催化剂中铜/锌界面的微观结构并对工作状态催化剂中金属铜晶粒和晶格微观应变等微结构性质起了显著的调控作用.

3 结论

本文采用介孔分子筛SBA-15为助剂, 制备出可用

于甲醇水蒸汽重整制氢的新型改性Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂. 研究表明, 在250 °C反应条件下, 适量介孔分子筛SBA-15改性的Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂上甲醇转化率可高达97.5%, 氢气选择性为99.9%, 二氧化碳选择性为99.6%, 重整产气中CO含量仅为0.12%, 显示出该体系良好的发展前景.

References

- 1 Wies, W.; Emons, B. *J. Power Sources* **1999**, *84*, 187.
- 2 Peppley, B. A.; Amphlett, J. C. *Appl. Catal. A* **1999**, *179*, 21.
- 3 Matter, P. H.; Braden, D. J.; Ozkan, U. S. *J. Catal.* **2004**, *223*, 340.
- 4 Shen, J. P.; Song, C. S. *Catal. Today* **2002**, *77*, 89.
- 5 Lin, Y. M.; Rei, M. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2000**, *25*, 211.
- 6 Zhao, D. Y.; Feng, J. L.; Huo, Q. S.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, *279*, 548.
- 7 Jarupatrakorn, J.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8380.
- 8 Guo, C. W.; Dai, W. L.; Cao, Y.; Xie, S. H.; Fan, K. N. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1496 (in Chinese). (郭昌文, 戴维林, 曹勇, 谢颂海, 范康年, 化学学报, **2003**, *61*, 1496.)
- 9 Zhu, J. H.; Shen, W.; Xu, H. L.; Zhou, Y. M.; Zhao, D. Y. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 202 (in Chinese). (朱金华, 沈伟, 徐华龙, 周亚明, 余承忠, 赵东元, 化学学报, **2003**, *61*, 202.)
- 10 Liu, Y. M.; Cao, Y.; Yi, N.; Fan, K. N. *J. Catal.* **2004**, *224*, 417.
- 11 Dong, X.; Zhang, H. B.; Lin, G. D.; Yuan, Y. Z.; Tsai, K. R. *Catal. Lett.* **2003**, *85*, 237.
- 12 Deng, J. F.; Sun, Q.; Zhang, Y. L. *Appl. Catal. A* **1996**, *139*, 75.
- 13 Sun, Q.; Zhang, Y. L.; Chen, H. Y.; Deng, J. F.; Wu, D.; Chen, S. Y. *J. Catal.* **1997**, *167*, 92.
- 14 Zhang, X. R.; Yao, C. Z.; Wang, L. C.; Cao, Y.; Dai, W. L.; Fan, K. N.; Wu, D.; Sun, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2004**, *62*, 2191 (in Chinese). (张新荣, 姚成漳, 王路存, 曹勇, 戴维林, 范康年, 吴东, 孙予罕, 化学学报, **2004**, *62*, 2191.)
- 15 Gunter, M. M.; Ressler, T.; Bems, B.; Büscher, C.; Genger, T.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; Schlögl, R. *Catal. Lett.* **2001**, *71*, 37.
- 16 Gunter, M. M.; Ressler, T.; Jentoft, R. E.; Bems, B. *J. Catal.* **2001**, *203*, 133.
- 17 Kniep, B. L.; Ressler, T.; Rabis, A.; Girgsdies, F.; Baenitz, M.; Steglich, F.; Schlögl, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *43*, 112.
- 18 Sakong, S.; Grob, A. *Surf. Sci.* **2003**, *525*, 107.

(A0505244 CHENG, B.; FAN, Y. Y.)