

[研究快报]

# 微波辐照促进的甲醇水蒸汽重整制氢 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

张新荣<sup>1</sup>, 姚成漳<sup>1</sup>, 王路存<sup>1</sup>, 曹勇<sup>\*</sup>, 吴东<sup>2</sup>, 孙子罕<sup>2</sup>, 戴维林<sup>1</sup>, 范康年<sup>1</sup>

(1. 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)

(2. 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)

关键词 甲醇水蒸汽重整; Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 微波辐照; 微观应变; 原位 XRD

中图分类号 O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2005)06-1137-03

微波介电加热具有高效和节能等特点, 近年来利用其独特的“体相加热”效应制备结构特异及性能优越的催化材料在多相催化领域中已引起关注<sup>[1-5]</sup>. 本文报道微波辐照处理对传统 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在甲醇水蒸汽重整制氢反应中的促进作用. 研究表明, 微波辐照处理对传统 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的微结构性质具有调控作用, 可大大改善其低温催化活性及制氢选择性.

## 1 实验部分

1.1 试剂 硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝和碳酸钠等试剂均为分析纯(上海化学试剂公司).

1.2 催化剂制备和表征 采用碳酸盐共沉淀法制备  $[n(\text{Cu}): n(\text{Zn}): n(\text{Al}) = 45: 45: 10]^{[6-8]}$ , 沉淀物经蒸馏水洗涤后于 360 °C 焙烧 4 h, 制得传统催化剂的氧化态前驱物 (CC-CZA). 将其置于微波炉中, 经 (200 W) 微波处理 3~10 min 后, 得微波辐照促进的 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂前驱体 (MW-CZA-*t*, *t* 为微波处理时间物化性法列于表 1).

Table 1 Physicochemical properties of various microwave-processed Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

Catalyst	Processing time/min	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Cu}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{Cu}}^{b} / \text{nm}$	Lattice parameter <sup>c</sup> / nm	Microstrain <sup>d</sup> (%)
CC-CZA	0	58.1	47.3	5.4	0.36212	2.12
MW-CZA-3	3	59.7	39.7	5.8	0.36435	3.23
MW-CZA-5	5	60.6	36.4	6.6	0.36451	4.47
MW-CZA-8	8	61.5	33.1	6.9	0.36478	5.57
MW-CZA-10	10	57.5	30.2	7.5	0.36468	4.63

*a.* Specific surface area of Cu was measured by N<sub>2</sub>O method after 5% H<sub>2</sub>/Ar reduction; *b.*  $d_{\text{Cu}}$  calculated from *in situ* XRD data based on Sherrer equation; *c.* the lattice parameters calculated by the square method according to the Cohen procedure<sup>[9]</sup>; *d.* the microstrain of the Cu crystals obtained from the broadening of X-ray diffraction lines<sup>[9]</sup>.

采用 Micromeritics ASAP200 自动吸附仪测定催化剂的比表面积; 用 N<sub>2</sub>O 化学滴定法测定催化剂的活性铜的比表面积, 并估算铜颗粒尺寸; 用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (Cu K $\alpha$ ) 原位测定反应状态 [ $\theta = 25^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描步长  $0.02^\circ (\theta)$ ], 计数时间 1 s/dp, 100 mL/min 流速的 Ar 气流携带  $n(\text{CH}_3\text{OH}): n(\text{H}_2\text{O}) = 1: 1$  的水醇饱和蒸气进入 250 °C 原位池下催化剂中纳米金属铜的晶相、粒径、晶格微观应变和晶胞参数. 甲醇水蒸气重整制氢反应活性评价指标参见文献 [6].

## 2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征 从表 1 可看出, 微波辐照后各催化剂 (前驱体) 的比表面积基本保持不变, 但金

收稿日期: 2005-01-15.

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20473021, 20203003), 国家自然科学基金创新群体基金 (批准号: 20421303), 国家重点基础研究规划 (批准号: 2003CB615807) 和上海市科技启明星计划 (批准号: 02QA14006) 资助.

联系人简介: 曹勇 (1973 年出生), 男, 博士, 教授, 从事物理化学、表面和多相催化研究. E-mail: yongcao@fudan.edu.cn

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

属铜的比表面积却呈减小趋势. 为进一步了解微波处理对反应状态下  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂微结构的影响, 对各催化剂进行了原位 XRD 研究. 随着微波辐照处理时间的延长, 可观察到图 1 中对应于金属  $\text{Cu}$  物相衍射峰逐渐加强, 表明微波辐照将导致样品中纳米金属铜尺寸的增长(表 1). 此外, 还可观察到微波处理后样品中金属  $\text{Cu}$  物相衍射峰的稍许锐化及明显向低衍射角度偏移, 表明微波预处理不仅显著影响  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中金属铜纳米晶粒的尺寸, 而且对其晶胞参数和微观应变等微结构性质同样具有重要影响<sup>[9-12]</sup>.

表 1 还给出了经不同时间微波处理得到的各  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中纳米金属铜的晶粒大小、晶格参数及晶格微观应变等微结构数据. 可以看出, 还原态催化剂中金属铜纳米晶粒尺寸随微波辐照时间增长而略有增大, 与相应各催化剂的金属铜表面随微波辐照时间的变化趋势相吻合. 表 1 还表明, 随微波辐照时间的增长, 催化剂中金属铜的晶胞参数显著增大. 尤其是金属铜纳米晶粒的微观应变同样发生显著变化, 在微波辐照时间为 8 min 时出现极大值, 这进一步表明微波辐照可对催化剂中金属铜晶粒的微结构性质实现有效调控.

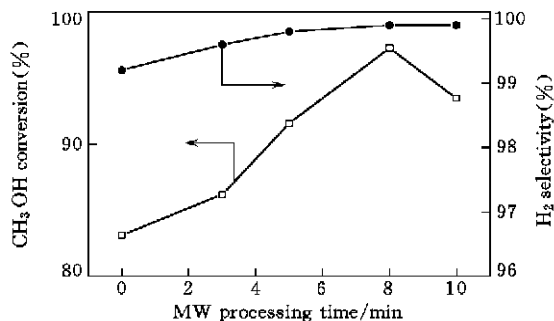


Fig. 2 Catalytic activity and selectivity to  $\text{H}_2$  in steam reforming of methanol as a function of microwave processing time for the corresponding calcined catalysts

$t = 250^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0.5$  g, carrier gas of  $\text{Ar}$  60 mL/min; liquid feed  $[n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MeOH}) = 1.1]$  3.4 mL/h; WHSV = 5.8  $\text{h}^{-1}$ .

2.2 催化剂活性评价 催化剂活性评价(图 2和图 3)结果表明, 经微波辐照后, 催化剂的活性大幅度提高, 同时产气中  $\text{CO}$  的含量有所降低. 随着微波辐照时间的增加, 甲醇转化率和氢气选择性亦增加, 当辐照 5~8 min 时, 在  $250^\circ\text{C}$  下反应, 甲醇的转化率明显增加, 但随着辐照时间进一步延长, 甲醇转化率开始下降. 微波辐照后, 催化剂对  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的选择性分别大于 99.2% 和 99.3%, 且随着微波辐照时间的延长缓慢递增. 此外, 微波辐照促进的催化剂对  $\text{CO}$  的选择性较小, 使得重整产气中  $\text{CO}$  的含量抑制在 0.2% 以下. 比较图 2 和图 4 可以发现, 微波辐照对催化活性的明显促进作用不能用

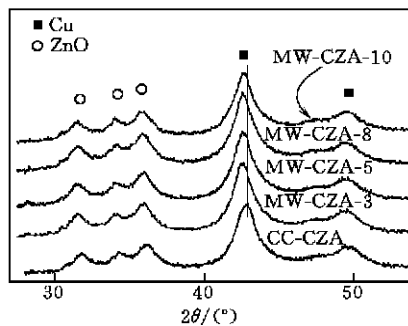


Fig. 1 *In situ* XRD patterns of  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts obtained from the calcined samples via microwave pretreatment for 0–10 min measured at  $250^\circ\text{C}$

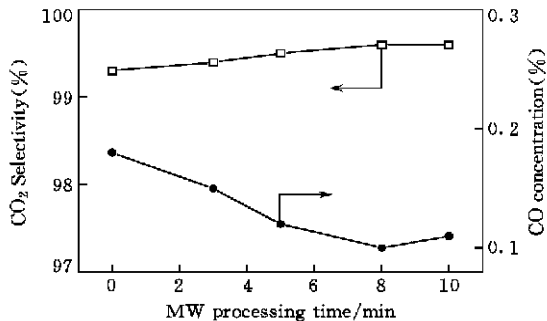


Fig. 3  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  selectivity in the reformed gases in steam reforming of methanol as a function of microwave processing time for the corresponding calcined catalysts

$t = 250^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{cat}} = 0.5$  g, carrier gas of  $\text{Ar}$  60 mL/min; liquid feed  $[n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{MeOH}) = 1.1]$  3.4 mL/h; WHSV = 5.8  $\text{h}^{-1}$ .

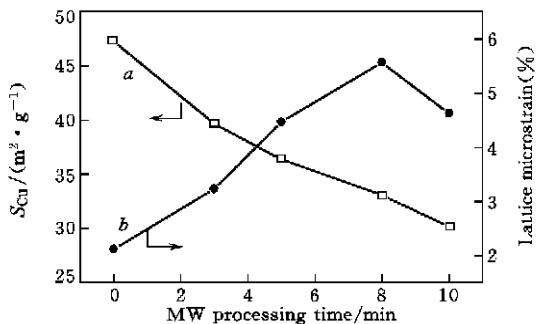


Fig. 4 Specific surface area of copper (a) and lattice microstrain (b) of copper nanoparticles

Calculated from  $\text{Cu}(111)$  line measured from Fig. 1 as a function of microwave processing time.

相应催化剂上金属铜比表面积的逐渐变小来关联, 但却与金属铜的晶格微观应变的变化规律呈良好的对应关系. 由于三组元 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化态前驱物在微波处理过程中氧化铜组分对微波极强的吸收作用使得氧化态催化剂样品中高度分散于 ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介质中的 CuO 纳米颗粒于短时间内形成温度极高的“热点”, 可促进 CuO 纳米颗粒进一步团聚和烧结, 表现出氧化态前驱物经还原处理后生成的活性物种金属铜晶粒尺寸的长大及金属铜表面积的减少. 另外, 由于上述独特的微波“选择加热”效应, 使铜锌铝三元氧化物中的铜锌活性组分得以进一步改组及重构, 进而显著改善了铜 锌界面的微观结构, 并对催化剂中金属铜晶胞参数和晶格微观应变等微结构性质起了显著的调控作用. 这一现象进一步支持了 Gunter 等<sup>[9-12]</sup>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的更重要结构参数的观点.

### 参 考 文 献

- [1] Rao K. J., Vaidhyanathan B., Ganguli M. *et al.*. Chem. Mater. [J], 1999, **11**: 882\_ 895
- [2] Kulkarni A. S., Jayaram R. V.. Appl. Catal. A Gen. [J], 2003, **252** 225\_ 230
- [3] Berry F. J., Smart L. E., Prasad P. S. S. *et al.*. Appl. Catal. A Gen. [J], 2000, **204**(2): 191\_ 201
- [4] LI Min-Jing(李敏晶), YOU Jing-Yan(游景艳), LIU Zhong-Ying(刘忠英) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(5): 850\_ 852
- [5] TU Shu-jiang(屠树江), DENG Xu(邓旭), ZHOU Jian-Feng(周建峰) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(2): 222\_ 225
- [6] ZHANG Xin-Rong(张新荣), WANG Lu-Cun(王路存), YAO Cheng-Zhang(姚成漳) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(11): 2125\_ 2127
- [7] HONG Zhong-Shan(洪中山), DENG Jing-Fa(邓景发), FAN Kang-Nian(范康年) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(4): 706\_ 708
- [8] Zhang X. R., Shi P. F.. J. Mol. Catal. A [J], 2003, **194** 99\_ 125
- [9] Gunter M. M., Ressler T., Bems B. *et al.*. Catal. Lett. [J], 2001, **71** 37\_ 44
- [10] Gunter M. M., Ressler T., Jentoft R. E. *et al.*. J. Catal. [J], 2001, **203** 133\_ 149
- [11] Kniep B. L., Ressler T., Rabis A. *et al.*. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2001, **43** 112\_ 125
- [12] Sakong S., Grob A.. Surf. Sci. [J], 2003, **525** 107\_ 118

## Microwave-irradiation Promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Hydrogen Production from Steam Reforming of Methanol

ZHANG Xin-Rong<sup>1</sup>, YAO Cheng-Zhang<sup>1</sup>, WANG Lu-Cun<sup>1</sup>, CAO Yong<sup>1\*</sup>, WU Dong<sup>2</sup>,  
SUN Yu-Han<sup>2</sup>, DAI Wei-Lin<sup>1</sup>, FAN Kang-Nian<sup>1</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. State Key Laboratory of Coal-conversion, Institute of Coal Chemistry of Shanxi, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract** We demonstrate for the first time that a short time of microwave irradiation on the oxide precursor of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst can provide unique opportunity for tailoring the microstructure and activity of the catalyst for methanol steam reforming. It is shown by *in situ* XRD that a considerable increase in the microstrain of Cu nanocrystals could be achieved in the catalysts processed by microwave irradiation for 3\_ 10 min, which correlates well with the enhanced CH<sub>3</sub>OH conversion as observed on the corresponding samples. The present work also confirms that although the high specific surface area of Cu is a prerequisite for catalytic activity, it does not account for the observed changes in activity and selectivity alone without taking bulk microstructural changes into account.

**Keywords** Steam reforming of methanol; Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts; Microwave irradiation; Microstrain; *In situ* XRD

(Ed.: V, X)