

## 甲醇自热重整制氢用 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的研究

李淑莲, 陈光文, 焦凤军, 李恒强

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

**摘要:** 研究了负载于堇青石蜂窝陶瓷载体上的 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对甲醇自热重整制氢反应的催化性能, 考察了铜负载量和反应条件对催化剂活性和反应速率的影响, 采用 XRD 和 H<sub>2</sub>-TPR 技术对催化剂的分散状态和还原进行了表征。结果表明, 铜负载量较低时铜处于较均匀的分散状态, 容易被还原, -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入促进了铜的还原。还原后的低铜负载量的样品上, 在空速为 4 000~12 000 h<sup>-1</sup> 和氧/醇摩尔比为 0.3 的条件下, 甲醇的转化率接近 100%, H<sub>2</sub> 的生成率和 CO<sub>2</sub> 的选择性较高。证实了还原的铜为反应的活性位。

**关键词:** 甲醇, 自热重整, 氢气, 铜, 氧化锌, 氧化铝, 堇青石陶瓷

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Studies on Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for Hydrogen Production via Autothermal Reforming of Methanol

LI Shulian, CHEN Guangwen\*, JIAO Fengjun, LI Hengqiang

(Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

**Abstract:** The Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst supported on monolithic cordierite substrate for production of hydrogen via methanol autothermal reforming was prepared by co-precipitation method and characterized by XRD and H<sub>2</sub>-TPR. The effects of Cu loading and reaction conditions on the catalyst activity and reaction rate were investigated. The results showed that low Cu loading was in favor of the reduction and uniform distribution of the catalyst. The addition of -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted the reduction of Cu. The higher H<sub>2</sub> production rate and CO<sub>2</sub> selectivity were obtained under the conditions of the Cu loading of 20%~60%, molar ratio of O<sub>2</sub> to methanol of 0.3, and gas hourly space velocity based on methanol of 4 000~12 000 h<sup>-1</sup>. The reduced Cu is the active site for the methanol autothermal reforming.

**Key words:** methanol, autothermal reforming, hydrogen, copper, zinc oxide, alumina, cordierite ceramic

铜基催化剂已成功用于低压合成甲醇<sup>[1,2]</sup>。由于具有高活性和高选择性的特点,铜基催化剂在甲醇催化转化制氢的研究过程中受到普遍关注<sup>[3~5]</sup>。于一种催化剂上实现吸热的甲醇蒸汽重整与放热的甲醇部分氧化反应的集成(CH<sub>3</sub>OH + nO<sub>2</sub> + (1 - 2n)H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + (3 - 2n)H<sub>2</sub>),即甲醇自热重整(ATR)<sup>[6~9]</sup>,为 CuZnAl 催化剂应用于甲醇制氢提供了适宜的反应环境。目前研究所用的 CuZnAl 催

化剂大多为颗粒状,初活性很高,易引起床层温升,导致催化剂快速失活<sup>[4~8]</sup>。Velu 等<sup>[7]</sup>在甲醇氧化重整反应中用 Zr 替代 CuZnAl 中的 Al,以促进 Cu 的还原;ZrO<sub>2</sub> 所具有的 O<sup>2-</sup> 空位可影响铜的结构和分散状态,使反应具有较高的产 H<sub>2</sub> 速率和 CO<sub>2</sub> 选择性。在 CuZnAl 催化剂中引入少量的 CeO<sub>2</sub> 后,催化剂对甲醇自热重整反应有较好的选择性,但甲醇的转化率低<sup>[8]</sup>。此外,由于铜基催化剂对床层温度

收稿日期: 2004-03-18。第一作者: 李淑莲,女,1951年生,高级工程师。

联系人: 陈光文。Tel: (0411)84379031; Fax: (0411)84691570; E-mail: gwchen@dicp.ac.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(20176057,20122201,20490200),国际科技合作重点项目计划(2001CB711203),国家重点基础研究发展规划(G2000026401)资助项目。

敏感,选择甲醇自热重整的制氢方法,使催化剂处于还原气氛下,有利于保持催化剂床层良好的导热性.本文采用将 Cu-ZnO 分散到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上的方法制备了 Cu-ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,并选择传热性能好的堇青石蜂窝陶瓷作催化剂支撑体,考察了该催化剂对甲醇自热重整反应的催化性能,用 XRD 和  $\text{H}_2$ -TPR 技术表征了催化剂的分散状态和还原.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用共沉淀法制备 Cu-ZnO 粉.按一定摩尔比将  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液混合,加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  沉淀剂在 70 和  $\text{pH}=8$  下进行沉淀.沉淀结束后离心洗涤除去  $\text{Na}^+$ ,于 120 烘干,500 焙烧 4 h,制得不同摩尔比的 Cu-ZnO 粉.

将 Cu-ZnO 粉与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉充分混合,加入水和交联剂,经机械球磨制成 Cu-ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  乳胶液.将乳胶液挂涂到堇青石蜂窝陶瓷(孔密度 62 孔/ $\text{cm}^2$ )上,于 120 干燥,500 焙烧,制得 Cu-ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  整体催化剂.催化剂在反应前均用 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  混合气在 350 还原 2 h.

### 1.2 催化剂物性测试

催化剂的 XRD 测试在 D/MAX-B 型 X 射线衍射仪上进行,铜靶射线,管电压和电流分别为 40 kV 和 500 mA.  $\text{H}_2$ -TPR 实验在自制的程序升温还原装置上进行,样品量 60 mg,于空气中 500 处理 30 min,降至室温,用纯  $\text{N}_2$  吹扫 30 min 后,改用 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  混合气还原至 400,升温速率 17 /min,气体流速 40 ml/min,用改装的色谱工作站(中国科学院大连化学物理研究所制造)采集数据.

### 1.3 催化剂活性评价

甲醇自热重整制氢反应在固定床反应器中进行,催化剂体积 4.5 ml,反应控制温度 250,压力 101.3 kPa,水/甲醇摩尔比 1.2,氧气/甲醇摩尔比 0.3~0.5,气时空速(GHSV,按甲醇计)4 000~16 000  $\text{h}^{-1}$ .液态的甲醇和水用微量泵注入汽化器,经汽化后进入反应器,空气由质量流量计控制.反应器出口加冷凝器将重整尾气中的液体冷凝.出口干气( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$ )用 GC 4000A 型气相色谱仪(北京三雄科技公司)分析,汽化温度 150,热导温度 100,Ar 气作载气,载气流速为 35 ml/min,填充柱为 TDX-01,柱箱温度为 100,数据采集使用科分 RS-232 型双通道采集器配备色谱

工作站软件(中国科学院大连化学物理研究所制造).

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

图 1 为不同铜负载量的 Cu-ZnO 样品在 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  气氛下 350 还原 2 h 后的 XRD 谱.结果表明,CuO 完全被还原成  $\text{Cu}^0$ ,衍射峰位于  $2\theta = 43.0^\circ \sim 43.5^\circ$  和  $50.1^\circ \sim 50.7^\circ$ ;而 ZnO 未被还原,处于较均匀的分散状态,说明经还原后 ZnO 仍可均匀地分布于 Cu 微晶间.由于 ZnO 的熔点远高于铜的熔点,这种分布有利于提高 Cu 微晶的热稳定性.随铜负载量的增加, $\text{Cu}^0$  的衍射峰增强,说明在还原气氛下 Cu 粒子长大,铜粒子的聚集速率远高于 ZnO 并影响 ZnO 的分散度<sup>[10]</sup>.

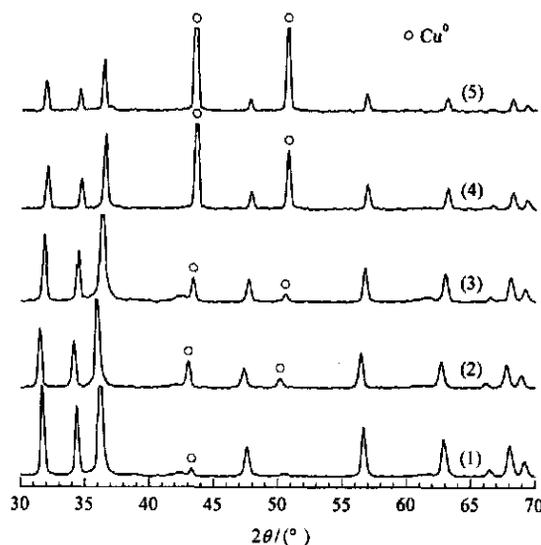


图 1 不同铜负载量的 Cu-ZnO 样品还原后的 XRD 谱  
Fig 1 XRD patterns of Cu-ZnO samples with different Cu loadings (in mole fraction) after reduction at 350 for 2 h  
(1) 20%, (2) 30%, (3) 40%, (4) 60%, (5) 80%

催化剂样品的  $\text{H}_2$ -TPR 测试结果(见图 2)与 XRD 结果一致.由图 2 可知,还原峰归属为 CuO 的还原,在 100~400 范围内 ZnO 不能被还原<sup>[10~12]</sup>,低铜负载量(40%以下)时铜较易被还原,说明此时铜可均匀分散于 ZnO 中.随铜负载量增加,还原峰向高温方向移动.图 2(a)中 Cu-ZnO 样品的耗氢量由铜负载量为 20% 时的 0.15 mmol/g 增至铜负载量为 80% 时的 0.603 mmol/g.图 2(b)说明,在 Cu-ZnO 中加入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  后,Cu-ZnO 进一步分散于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面,所有样品均在 260 以下被还

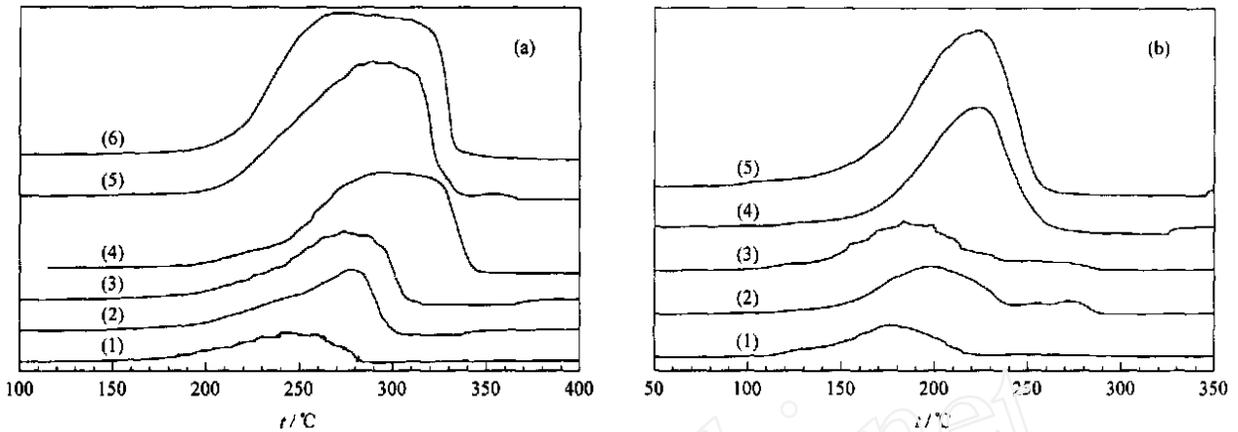


图 2 不同铜负载量的 Cu-ZnO (a) 和 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱

Fig 2 H<sub>2</sub>-TPR profiles of Cu-ZnO (a) and Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) samples with different Cu loadings

(a) (1) 20 %, (2) 30 %, (3) 40 %, (4) 60 %, (5) 80 %, (6) 100 %; (b) (1) 16 %, (2) 24 %, (3) 32 %, (4) 48 %, (5) 64 %  
(The samples were calcined at 500 °C for 4 h, and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 20 % in mole fraction.)

原. 由于 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有较高的比表面积和吸附离子的表面特征, 有利于促使金属活性组分达到原子分散, 因此所制备的催化剂在活化之后其活性相处于高度分散的状态, Al 的引入促进了铜的还原.

### 2.2 催化剂的催化性能

图 3 给出了不同铜负载量的 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化活性. 结果表明, 高铜负载量不仅影响转化率, 而且对产物分布有一定影响, 这可能与铜在载体上的分散状态及氧化还原状态有关. 普遍认为, 在甲醇制氢用 CuZnAl 催化剂中, ZnO 除了作为催化剂的主要助剂<sup>[12]</sup> 促进 CuO 的还原外, 同时还

是促进铜分散的主要物相<sup>[4]</sup>. 而催化剂在被还原时, 表面物相会产生迁移和重组. 文献[10]认为, 经还原和反应后催化剂表面 Cu/Zn 比增大, Cu 向表面迁移. 这种迁移在高铜负载量时加剧了 Cu 在催化剂表面的堆积, 限制了 Cu 的均匀分散, 导致催化剂的比表面积下降 (500 °C 焙烧后 Cu 负载量为 20 % 的 Cu-ZnO 样品的比表面积为 17 m<sup>2</sup>/g, 而 Cu 负载量为 80 % 的 Cu-ZnO 样品的比表面积仅为 7 m<sup>2</sup>/g), 直接影响催化剂的活性和选择性.

图 4 为空速对不同铜负载量的 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上氢的生成速率以及 CO<sub>2</sub> 和 CO 选择性的影响. 可以看出, 氢的生成速率随空速的增加而上升. 当空速为 16 000 h<sup>-1</sup> 时, 铜负载量为 16 % 和 64 % 的催化剂上, 氢的生成速率较低, CO<sub>2</sub> 的选择性下降, CO 的选择性上升. 说明低铜负载量 (16 %) 时, 大空速条件下催化剂活性中心的数量略显不足; 而高铜负载量 (64 %) 时, 铜易在催化剂表面堆积, 致使活性降低.

甲醇自热重整包含甲醇部分氧化和蒸汽重整两个反应<sup>[3~5]</sup>, 原料中氧的浓度对反应过程有较大的影响. 图 5 示出了氧/醇比对甲醇自热重整反应的影响. 可见 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的生成速率随氧/醇比的增加而下降, CO 则相反. 当氧/醇比为 0.3, 铜负载量为 16 % ~ 48 % 时, 每消耗 1 mol 的甲醇可产生 2.3 ~ 2.4 mol 的 H<sub>2</sub> (图 5(d)), 接近于反应平衡式化学计量值. 另外氧浓度的增加使催化剂床层温度升高, 反应过程中生成的 H<sub>2</sub> 可能氧化成 H<sub>2</sub>O<sup>[5]</sup>; 同时, 高氧/醇比促进了部分氧化反应 CH<sub>3</sub>OH + 0.5O<sub>2</sub>

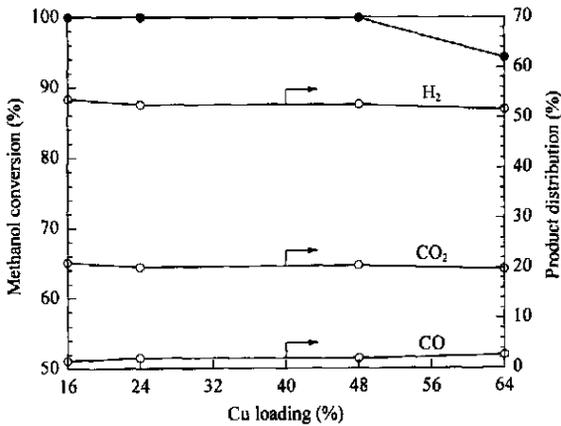


图 3 铜负载量对 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲醇 ATR 反应的影响

Fig 3 Effect of Cu loading on catalytic performance of Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for autothermal reforming (ATR) of methanol

(Catalyst calcination temperature 500 °C, reaction control temperature 250 °C, n(H<sub>2</sub>O)/n(CH<sub>3</sub>OH) = 1.2, n(O<sub>2</sub>)/n(CH<sub>3</sub>OH) = 0.3, p = 101.3 kPa, GHSV based on methanol = 12000 h<sup>-1</sup>.)

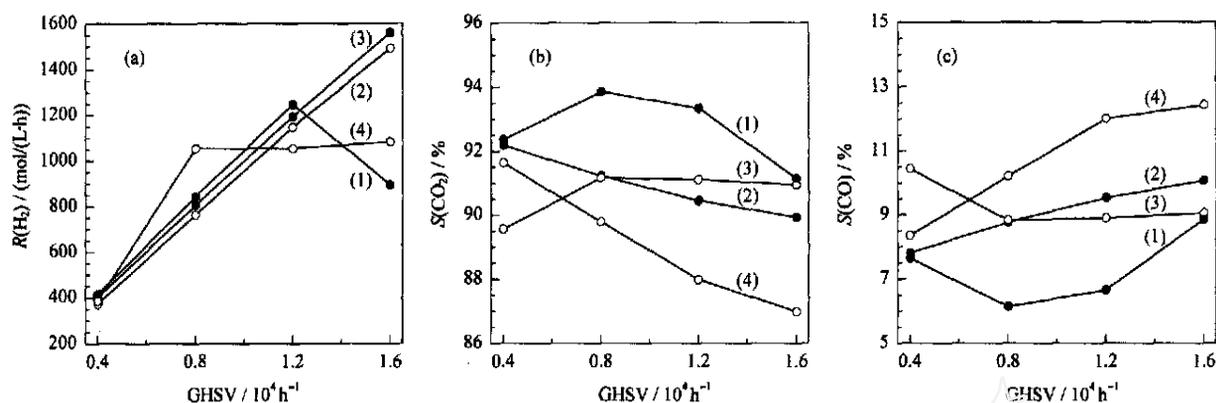


图4 空速对不同铜负载量的Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上甲醇ATR反应的影响

Fig 4 Effect of GHSV on the catalytic performance of Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different Cu loadings for ATR of methanol

(a)  $R(\text{H}_2)$ , (b)  $S(\text{CO}_2)$ , (c)  $S(\text{CO})$ ; (1) 16%, (2) 24%, (3) 48%, (4) 64%

(Reaction conditions are the same as in Fig 3 except GHSV.)

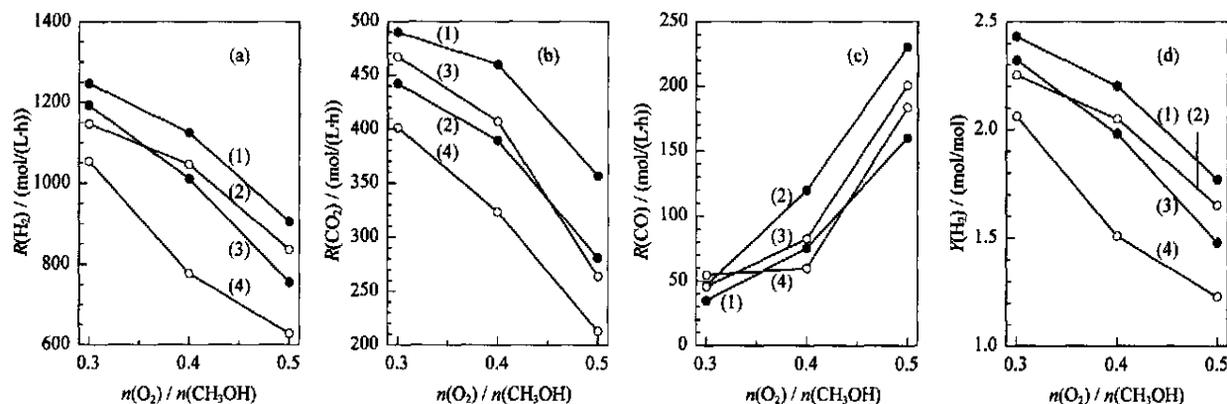


图5 氧/醇比对不同铜负载量的Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上甲醇ATR反应的影响

Fig 5 Effect of molar ratio of O<sub>2</sub> to methanol on the catalytic performance of Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different Cu loadings for ATR of methanol

(a)  $R(\text{H}_2)$ , (b)  $S(\text{CO}_2)$ , (c)  $S(\text{CO})$ , (d)  $Y(\text{H}_2)$ ; (1) 16%, (2) 24%, (3) 48%, (4) 64%

(Reaction conditions are the same as in Fig 3 except  $n(\text{O}_2)/n(\text{CH}_3\text{OH})$ .)

$2\text{H}_2 + \text{CO}_2$ , 随后还可能发生  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , 导致 CO 生成速率上升. 但是, 高铜负载量催化剂上随氧/醇比增加  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  转化速率反而降低, 说明了铜对氧化气氛的敏感性, 证明还原状态的铜为 ATR 反应的活性位.

### 参 考 文 献

- Himelfarb P B, Simmons G W, Klier K, Herman R G. *J Catal*, 1985, **93**(2): 442
- Majocchi L, Lietti L, Beretta A, Forzatti P, Micheli E, Tagliabue L. *Appl Catal A*, 1998, **166**(2): 393
- Lindström B, Pettersson L J. *Int J Hydrogen Energy*, 2001, **26**(9): 923
- Cheng W-H. *Appl Catal A*, 1995, **130**(1): 13
- Velu S, Suzuki K, Osaki T. *Catal Lett*, 1999, **62**(2-4): 159
- Fierro J L G. *Stud Surf Sci Catal*, 2000, **130A**: 177
- Velu S, Suzuki K, Kapoor M P, Ohashi F, Osaki T. *Appl Catal A*, 2001, **213**(1): 47
- 陈兵, 董新法, 林维明. 分子催化 (Chen B, Dong X F, Lin W M. *J Mol Catal (China)*), 2000, **14**(3): 205
- 陈光文, 袁权, 李淑莲. 催化学报 (Chen G W, Yuan Q, Li Sh L. *Chin J Catal*), 2002, **23**(6): 491
- 马洪涛, 邓国才, 包信和. 催化学报 (Ma H T, Deng G C, Bao X H. *Chin J Catal*), 2001, **22**(3): 259
- Schrum E D, Reitz T L, Kung H H. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **139**: 229
- 陈建华, 沈伟, 徐华龙, 刘金香. 复旦学报(自然科学版) (Chen J H, Shen W, Xu H L, Liu J X. *J Fudan Univ (Natur Sci)*), 2001, **40**(4): 396

(Ed L YX)