

甲醇水蒸气重整催化剂 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 的制备及其催化性能

曹卫强, 陈光文, 初建胜, 李淑莲, 袁 权

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用共沉淀法制备了一系列 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂用于甲醇水蒸气重整制氢. 用 X 射线衍射和 N_2 吸附考察了 Cr 含量及焙烧温度对 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂物相结构的影响, 并用不锈钢微通道反应器考察了催化剂的性能. 结果表明, ZnO 是催化剂的主要活性组分, Cr 的加入使催化剂的比表面积有所降低, 但明显提高了催化剂的活性和稳定性, 并且 CO 选择性随 Cr 含量的增加而升高. 当焙烧温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, Cr_2O_3 含量在 $5.3\% \sim 17.6\%$ 范围内时催化剂性能较好.

关键词: 甲醇; 水蒸气重整; 氧化锌; 氧化铬; 氢气; 微反应器

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation and Catalytic Performance of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ Catalyst for Methanol Steam Reforming

CAO Weiqiang, CHEN Guangwen*, CHU Jiansheng, LI Shulian, YUAN Quan

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

Abstract: The $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ catalyst for methanol steam reforming was prepared by the co-precipitation method and characterized by means of X-ray diffraction and N_2 adsorption. The catalytic performance for methanol steam reforming was evaluated using a stainless steel microchannel reactor. The addition of Cr to ZnO resulted in the formation of ZnCr_2O_4 spinel and promoted the activity and stability of the catalysts, although the BET surface area decreased. However, raising the Cr content also led to an increase in the CO selectivity. The $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ catalysts with the Cr content of $5.3\% \sim 17.6\%$ calcined at above $500\text{ }^\circ\text{C}$ exhibited better catalytic performance than that calcined at $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: methanol; steam reforming; zinc oxide; chromium oxide; hydrogen; microreactor

燃料电池由于具有高效、低污染等优点, 有望应用于汽车工业, 以缓解目前面临的全球环境污染的压力^[1]. 但氢气的使用尚存在运输及储存等问题, 解决方法之一是寻找一种液体燃料实现现场制氢. 甲醇由于具有高氢含量、低反应温度、易运输储存以及原料易得等优点, 成为首选的制氢原料^[2].

在甲醇制氢催化剂中, 研究最多的是 Cu 基催化剂^[3~11]. 然而 Cu 基催化剂稳定性较差, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上容易失活^[8, 11, 12], 因此不适于车载制氢. 此外, 贵金属 Pd 基催化剂虽有良好的反应活性和稳

定性^[13~19], 但因价格昂贵应用受限. 据报道, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂可用于醇类的合成^[20~24], 而我们的研究发现其可用于甲醇直接重整制氢, 并显示出较好的选择性和稳定性. 本文采用共沉淀方法制备了 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂, 系统考察了 Cr 含量和焙烧温度对催化剂结构和催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 固溶体催化剂.

收稿日期: 2006-03-13. 第一作者: 曹卫强, 男, 1980 年生, 硕士研究生.

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(20122201, 20490208)和国际科技合作重点项目计划(2001CB711203)资助项目.

配制阳离子浓度为 1 mol/L 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (天津大学化工实验厂, AR) 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (上海医药集团化学试剂有限公司, AR) 的混合溶液, 在强烈搅拌下滴加 1 mol/L 的氨水溶液至溶液 $\text{pH} = 8$, 控制滴定温度在 50 °C 左右. 所得沉淀物用去离子水洗涤后于 110 °C 烘干, 再在 500 °C 下焙烧 3 h. 最后制得的 Cr_2O_3 -ZnO 催化剂样品经压片、破碎、过筛, 取 0.3~0.45 mm 颗粒备用.

1.2 催化剂的表征

Cr_2O_3 -ZnO 样品的 X 射线衍射 (XRD) 测试在 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪上进行. 使用 Cu K_α 辐射 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压 30 kV, 电流 15 mA, 扫描速率 5 °/min, 扫描范围 20 °~ 75 °. 样品比面积的测定在 Micromeritics 公司的 ASAP-2010 型物理吸附仪上进行, 测定前样品在 350 °C 下真空脱气 4 h, N_2 为吸附质.

1.3 催化剂的性能评价

甲醇和水的混合溶液(水/醇摩尔比为 1.4) 流量由 P230 型高压恒流泵(大连依利特分析仪器有限公司)控制, 平衡气 N_2 (氮气/醇摩尔比为 1.05) 流量由质量流量计控制, 两者输入预热器中汽化到一定温度后, 进入装有 1.60 g Cr_2O_3 -ZnO 催化剂的不锈钢微型固定床反应器中. 反应器内有 30 条宽 1 mm, 深 1.2 mm 及长 30 mm 的平行微通道, 微通道反应器的详细结构参见文献 [25]. 控制甲醇气相空速为 9 400 h^{-1} . 反应产物经气液分离后, 气相产物 (CO_2 , CO , H_2 , N_2 及 CH_4) 用 GC-4000A 型气相色谱仪(热导检测器, 碳分子筛柱)分析, 干气流量用皂沫流量计测量. 本文以气相产物中含碳物的总收率表示甲醇转化率.

2 结果与讨论

2.1 制备条件对催化剂结构的影响

2.1.1 Cr 含量对催化剂结构的影响

图 1 为 Cr_2O_3 -ZnO 催化剂样品在 500 °C 焙烧后的 XRD 谱. 可以看出, 500 °C 焙烧的 Cr_2O_3 -ZnO 催化剂样品均有 ZnCr_2O_4 尖晶石特征峰出现, 文献 [20, 26] 报道 ZnCr_2O_4 尖晶石的存在是催化剂结构稳定的重要因素. 在 Cr 含量小于 17.6% 时, ZnCr_2O_4 尖晶石特征峰的强度随着 Cr 含量的增加而增强, 而 ZnO 特征峰逐渐减弱. 另外, Cr_2O_3 -ZnO 催化剂表面没有 Cr_2O_3 晶相出现, 这可能是由于其在催化剂中含量较低, 能在 ZnO 内均匀分散.

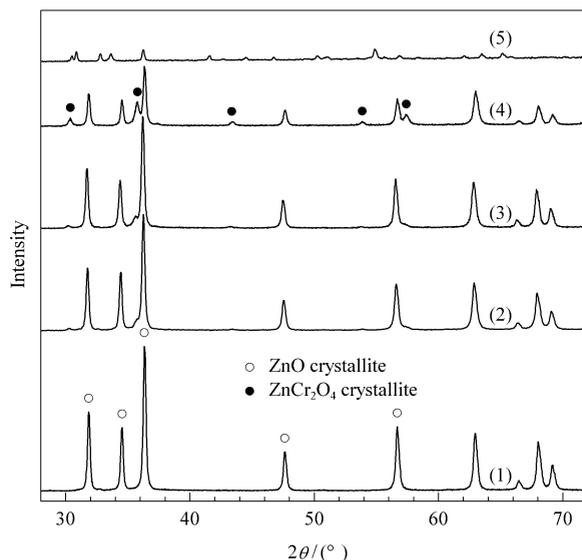


图 1 不同 Cr_2O_3 -ZnO 催化剂样品的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of different Cr_2O_3 -ZnO catalyst samples calcined at 500 °C

(1) ZnO, (2) 2.6% Cr_2O_3 -ZnO, (3) 5.3% Cr_2O_3 -ZnO, (4) 17.6% Cr_2O_3 -ZnO, (5) Cr_2O_3

表 1 给出了不同 Cr_2O_3 -ZnO 催化剂样品的比表面积以及 ZnO 的微晶尺寸. 其中, ZnO 的微晶尺寸由 Scherrer 方程近似计算得到. 由表 1 可以看出, 加入 Cr 后, ZnO 的平均粒径变化不大, 但样品的比表面积明显减小. 这可能是由于 Cr 在 ZnO 上均匀分散, 降低了催化剂的比表面积. 另外, 由于 ZnCr_2O_4 尖晶石有较大的微晶尺寸, 故其形成也可能导致催化剂比表面积降低.

表 1 不同 Cr_2O_3 -ZnO 催化剂的比表面积和 ZnO 粒径

Table 1 Specific surface area and particle size of different Cr_2O_3 -ZnO catalysts calcined at 500 °C.

Catalyst	A_{BET} m^2/g	ZnO (101) crystallite size (nm)	ZnCr_2O_4 (311) crystallite size (nm)
ZnO	20	6.90	—
2.6% Cr_2O_3 -ZnO	14	6.26	17.22
5.3% Cr_2O_3 -ZnO	13	6.21	9.81
17.6% Cr_2O_3 -ZnO	16	7.65	17.22

2.1.2 焙烧温度对催化剂结构的影响

图 2 为 5.3% Cr_2O_3 -ZnO 催化剂在不同温度下焙烧后的物相组成. 由图可见, 当焙烧温度为 400 °C 时, 几乎没有 ZnCr_2O_4 晶相形成, 但同时也没有 Cr_2O_3 晶相出现, 这进一步表明少量的 Cr_2O_3 能均匀分散于 ZnO 中. 而当焙烧温度达 500 °C 以上时, 可以明显观察到 ZnCr_2O_4 尖晶石的形成. 而且随着焙烧温度的升高, 其特征峰逐渐增强.

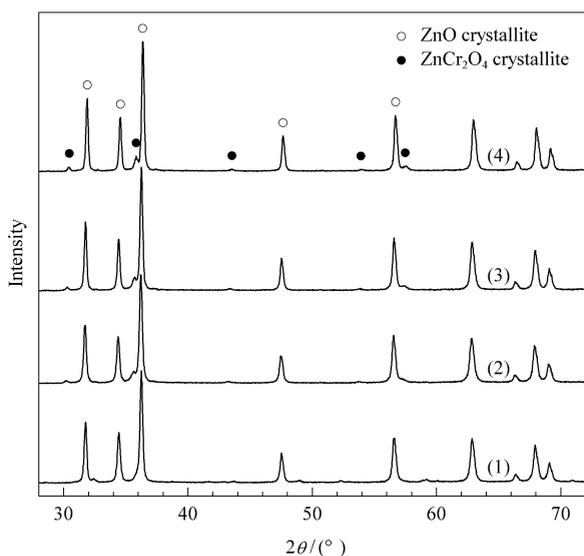


图 2 不同温度焙烧的 5.3% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂样品的 XRD 谱
 Fig 2 XRD patterns of 5.3% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ catalyst samples calcined at different temperatures
 (1) 400 °C, (2) 500 °C, (3) 700 °C, (4) 800 °C

2.2 催化剂对甲醇水蒸气重整反应的催化性能

2.2.1 Cr 含量的影响

图 3 给出了 Cr 含量对催化剂活性、稳定性以及选择性的影响。从图 3(a)可知, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 对甲醇水蒸气重整有较高的初始活性, 而 Cr_2O_3 的初活性很差, 甲醇转化率只有 10.1%。这表明 ZnO 是催化剂的主要活性组分, 而且催化剂活性随着 Cr 含量的增加而增大, 但由表 1 可知, 加入 Cr 后催化剂的比表面积有所降低, 因此可以推测催化剂活性的增加可能与 ZnCr_2O_4 尖晶石的形成有关。另外, 纯 ZnO 和纯 Cr_2O_3 两种催化剂在反应初期都有部分失活, 而 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂有较好的稳定性。因此我们推测 ZnCr_2O_4 尖晶石的形成可能是催化剂稳定性提高的主要因素。

由图 3(b)可知, CO 的选择性随着 Cr 含量的增加而增加, 且在纯 Cr_2O_3 上达到最高。这表明甲醇在 Cr_2O_3 上比在 ZnO 上更容易发生分解反应产生 CO, 催化剂 CO 选择性的提高主要归因于 Cr 含量的增加。因此为了降低 CO 的选择性, 催化剂中的 Cr 含量不能过高, 一般在 5.3% ~ 17.6% 时为宜。

2.2.2 焙烧温度的影响

图 4(a)给出了焙烧温度对催化剂活性和稳定性的影响。可以看出, 催化剂的初活性随着焙烧温度的升高而降低, 这可能是因为过高的焙烧温度降低了催化剂的比表面积, 从而降低了催化剂的活性。

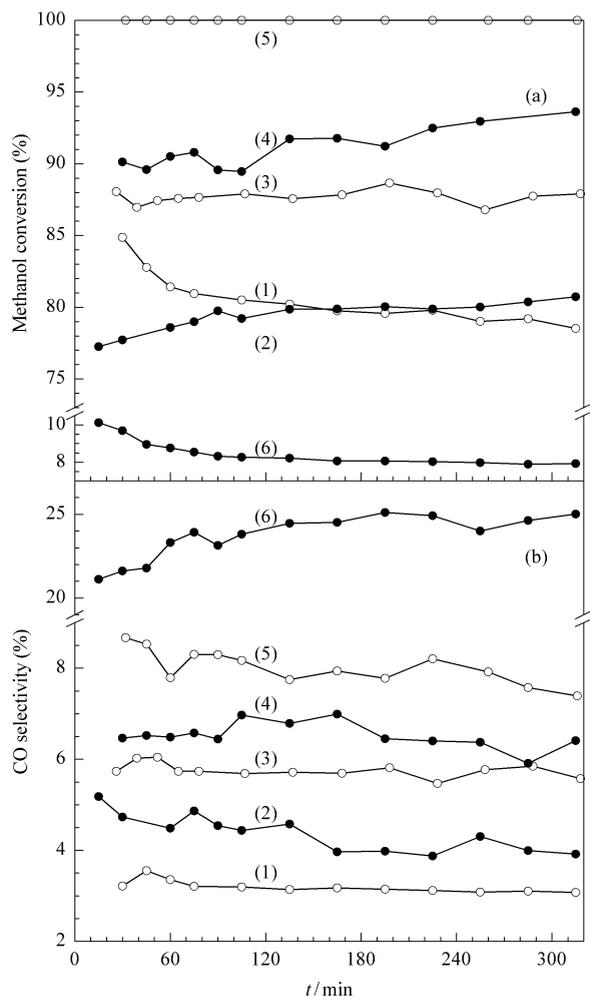


图 3 Cr 含量对催化剂催化性能的影响
 Fig 3 Effect of Cr content on the catalytic performance of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ for methanol steam reforming
 (a) Methanol conversion, (b) CO selectivity
 (1) ZnO, (2) 2.6% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, (3) 5.3% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$,
 (4) 8.1% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, (5) 17.6% $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, (6) Cr_2O_3
 (Reaction conditions: $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_3\text{OH})=1.4$, $n(\text{N}_2)/n(\text{CH}_3\text{OH})=1.05$, GHSV based on methanol = 9400 h^{-1} , $\theta=450 \text{ }^\circ\text{C}$.)

在 400 °C 下焙烧的催化剂稳定性很差, 但在 500 °C 以上焙烧的催化剂具有很好的稳定性。由图 2 已经知道, 400 °C 下焙烧时几乎没有 ZnCr_2O_4 尖晶石形成, 而 500 °C 以上开始有 ZnCr_2O_4 尖晶石形成, 此结果进一步表明催化剂的稳定性提高可归因于 ZnCr_2O_4 尖晶石的形成。因此, 对于 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 催化剂, 焙烧温度选择为 500 °C 左右为宜。图 4(b)表明 CO 选择性随着焙烧温度的升高而单调降低, 这可能是由于焙烧温度的升高导致催化剂中形成了更多的 ZnCr_2O_4 尖晶石, 而未形成 ZnCr_2O_4 的单独的 Cr_2O_3 含量逐渐降低。

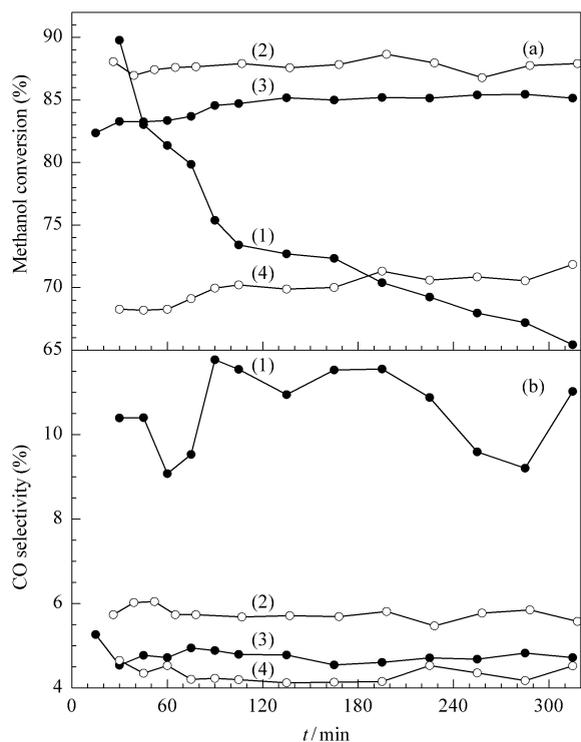


图 4 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

Fig 4 Effect of calcination temperature on catalytic performance of 5.3% Cr₂O₃-ZnO catalyst for methanol steam reforming
(a) Methanol conversion, (b) CO selectivity
(1) 400 °C, (2) 500 °C, (3) 700 °C, (4) 800 °C
(Reaction conditions are the same as in Fig 3.)

3 结论

共沉淀法制备的 Cr₂O₃-ZnO 催化剂中, ZnO 是其主要的活性组分, 而 Cr 含量可影响催化剂的活性、选择性和稳定性. Cr 的加入提高了催化剂的活性, 但也导致了更高的 CO 选择性. 另外, ZnCr₂O₄ 尖晶石的形成有利于催化剂稳定性的提高. 实验表明焙烧温度为 500 °C 左右, Cr 含量为 5.3% ~ 17.6% 时催化剂具有较好的催化性能.

参 考 文 献

- Hart D, Hörmandinger G. *J Power Sources*, 1998, **71**(1-2): 348
- Lindström B, Pettersson L J. *Inter J Hydrogen Energy*, 2001, **26**(9): 923
- Idem R O, Bakhshi N N. *Ind Eng Chem, Res*, 1994, **33**(9): 2047

- Idem R O, Bakhshi N N. *Ind Eng Chem, Res*, 1995, **34**(5): 1548
- Purnama H, Ressler T, Jentoft R E, Soerijanto H, Schlögl R, Schomäcker R. *Appl Catal A*, 2004, **259**(1): 83
- Breen J P, Ross J R H. *Catal Today*, 1999, **51**(3-4): 521
- Agrell J, Birgersson H, Boutonnet M, Melián-Cabrera I, Navarro R M, Fierro J L G. *J Catal*, 2003, **219**(2): 389
- Choi Y, Stenger H G. *Appl Catal B*, 2002, **38**(4): 259
- 李淑莲, 陈光文, 焦凤琴, 李恒强. *催化学报*(Li Sh L, Chen G W, Jiao F J, Li H Q. *Chin J Catal*), 2004, **25**(12): 979
- Peppley B A, Amphlett J C, Kearns L M, Mann R F. *Appl Catal A*, 1999, **179**(1-2): 21
- Matter P H, Braden D J, Ozkan U S. *J Catal*, 2004, **223**(2): 340
- Farrauto R, Hwang S, Shore L, Ruettinger W, Lampert J, Giroux T, Liu Y, Ilinich O. *Annu Rev Mater Res*, 2003, **33**: 1
- Liu S, Takahashi K, Uematsu K, Ayabe M. *Appl Catal A*, 2005, **283**(1-2): 125
- Cubeiro M L, Fierro J L G. *J Catal*, 1998, **179**(1): 150
- Iwasa N, Mayanagi T, Nomura W, Arai M, Takezawa N. *Appl Catal A*, 2003, **248**(1-2): 153
- Kapoor M P, Raj A, Matsumura Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2001, **44-45**: 565
- Chin Y H, Wang Y, Dagle R A, Li X S. *Fuel Process Technol*, 2003, **83**(1-3): 193
- Ranganathan E S, Bej S K, Thompson L T. *Appl Catal A*, 2005, **289**(2): 153
- Iwasa N, Takezawa N. *Top Catal*, 2003, **22**(3-4): 215
- Bradford M C J, Konduru M V, Fuentes D X. *Fuel Process Technol*, 2003, **83**(1-3): 11
- Epling W S, Hoflund G B, Hart W M, Minahan D M. *J Catal*, 1997, **172**(1): 13
- Minahan D M, Epling W S, Hoflund G B. *Appl Catal A*, 1998, **166**(2): 375
- 姜涛, 牛玉琴, 钟炳. *催化学报*(Jiang T, Niu Y Q, Zhong B. *Chin J Catal*), 2000, **21**(4): 319
- Jiang T, Niu Y Q, Zhong B. *Fuel Process Technol*, 2001, **73**(3): 175
- Cao W Q, Chen G W, Li Sh L, Yuan Q. *Chem Eng J*, 2006, **119**(2-3): 93
- Ohta M, Ikeda Y, Igarashi A. *Appl Catal A*, 2004, **258**(2): 153