CuO/ZnO/Y₂O₃/γ-Al₂O₃ 双功能催化剂上二甲醚水蒸气重整制氢

王晓蕾^{1,2} 潘相敏^{2,3} 林 瑞^{2,3} 任克威^{2,4} 寇素原^{2,3} 马建新^{2,3,*}

(¹ 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; ² 同济大学新能源汽车工程中心, 上海 201804;

³ 同济大学汽车学院, 上海 201804; ⁴ 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

摘要: 将沉积-沉淀法制备的 CuO/ZnO/Y₂O₃ 催化剂同γ-Al₂O₃ 进行机械混合, 制备了 CuO/ZnO/Y₂O₃/γ-Al₂O₃ 双功能催化剂, 用于二甲醚水蒸气重整制氢反应, 实验结果表明其活性、稳定性等均优于常用的 CuO/ZnO/Al₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂. 结合 N₂ 吸附-脱附(BET)、N₂O 化学吸附(N₂O chemisorption)、NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)、X 射线衍射(XRD)、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)等表征手段研究了两种催化剂在表面酸性及微观结构上的差异, 发现 CuO/ZnO/Y₂O₃ 催化剂具有相对较高的铜分散度, 铜晶粒更加细小化, 并且具有高温稳定性的 Y₂O₃ 可能起到隔离铜的作用, 在一定程度上防止了铜晶粒的团聚, 从而改善了重整组分的性能, 提高了双功能催化剂的重整制氢活性及稳定性.

关键词: 氧化钨; 氧化铝; 铜; 锌; 二甲醚水蒸气重整; 制氢

中图分类号: O643

Dimethyl Ether Steam Reforming for Hydrogen Production on CuO/ZnO/Y₂O₃/γ-Al₂O₃ Bi-Functional Catalyst

WANG Xiao-Lei^{1,2} PAN Xiang-Min^{2,3} LIN Rui^{2,3} REN Ke-Wei^{2,4}

KOU Su-Yuan^{2,3} MA Jian-Xin^{2,3,*}

(¹School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, P. R. China; ²Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China; ³School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, P. R. China; ⁴School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

Abstract: CuO/ZnO/Y₂O₃ was prepared by deposition-precipitation method and was mechanically mixed with γ-Al₂O₃ to prepare CuO/ZnO/Y₂O₃/γ-Al₂O₃ bi-functional catalysts for dimethyl ether steam reforming (DME SR). The results indicated that CuO/ZnO/Y₂O₃/γ-Al₂O₃ bi-functional catalyst showed superior performance to the conventional CuO/ZnO/Al₂O₃/γ-Al₂O₃ bi-functional catalysts. Differences in surface acidity and microstructure between the two bi-functional catalysts are discussed with reference to Brunauer-Emmett-Teller (BET), N₂O chemisorption, NH₃ temperature-programmed desorption (NH₃-TPD), X-ray diffraction (XRD) and H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR) analyses. The results showed that CuO/ZnO/Y₂O₃/γ-Al₂O₃ had better copper dispersion on its surface and smaller copper crystallites than CuO/ZnO/Al₂O₃/γ-Al₂O₃ did. Additionally, Y₂O₃ has better thermal stability than Al₂O₃, which may prevent copper crystallites from conglomeration. The performance of the reforming component and the catalytic activity as well as stability of the bi-functional catalyst was thus improved.

Key Words: Yttrium oxide; Alumina; Copper; Zinc; Dimethyl ether steam reforming; Hydrogen production

近年来, 二甲醚(DME)作为一种新型的可替代 燃料, 已经广泛应用于汽车、化工、燃料电池等诸多

Received: November 18, 2008; Revised: February 25, 2009; Published on Web: March 31, 2009.

*Corresponding author. Email: jxma@tongji.edu.cn; Tel: +8621-69589480; Fax: +8621-69589225.

同济大学-壳牌公司国际合作项目(20071193)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

领域之中^[1]. 其中, 以 DME 为原料的重整制氢技术, 已经引起了国内外的广泛关注^[2-6].

DME 重整制氢的方法主要有: 水蒸气重整制氢 (DME SR), 部分氧化重整制氢 (DME POx), 自热重整制氢 (DME ATR), 以及等离子重整制氢^[7]. 由于水蒸气重整法制取的氢气含量最高, 因此最具应用前景. 二甲醚水蒸气重整制氢反应温度一般在 250–400 °C, 该反应可分为两步进行^[8], 二甲醚先水解成甲醇, 甲醇通过水蒸气重整, 进而生成 H₂ 和 CO₂.

总的反应为

因而, 二甲醚水蒸气重整制氢催化剂是一种双功能催化剂, 其二甲醚水解与甲醇重整过程需要二甲醚水解催化剂和甲醇重整催化剂的协同作用. 二甲醚水解通常采用 γ -Al₂O₃ 或分子筛类固体酸催化剂. 由于二甲醚水解平衡转化率较低, 因而研究可与二甲醚水解催化剂相匹配的具有高活性的甲醇重整催化剂, 对于打破二甲醚水解热力学平衡限制, 提高二甲醚的转化率, 显得尤为重要. 传统的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 甲醇重整制氢催化剂具有制氢反应活性高, 产物选择性好等优点^[9], 也常用于二甲醚水蒸气重整制氢过程中^[10]. 目前, 用于该过程的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂多是采用共沉淀法来制备. 一般来说, CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的活性温度为 220–330 °C^[11,12], 而通常报道的分子筛类固体酸催化剂的活性温度为 200–300 °C^[13], 虽然两者的活性温度区间相匹配, 但是经过耦合后的双功能催化剂的稳定性不甚理想^[10], 这是由于分子筛型固体酸催化剂以 Brønsted 酸性位为主^[14-16], 而 B 酸的酸性中心易于产生积碳而失活^[17]. 另一种常用的固体酸催化剂 γ -Al₂O₃ 对于二甲醚水解的活性温度区间为 320–400 °C^[4], 这显然与 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的活性温度区间不匹配. 但是, γ -Al₂O₃ 以 Lewis 酸性位为主^[14-16], 其在二甲醚水解过程中的稳定性要优于分子筛^[13]. 因而, 如何协调匹配 γ -Al₂O₃ 与甲醇重整组分之间的活性温度区间, 有效地发挥两者活性中心之间的“协同催化效应”, 成为该领域近期研究的重点. 归纳起来, 各国专家主要从两方面解决水解组分和重整组分活性温度不匹配的问题. 其一, 开发出具有高温稳定性的铜系催化剂, 作为重整组分, 使之与 γ -Al₂O₃ 相匹配. 如

Faungnawakij 等^[18]利用柠檬酸络合法制备了 CuB₂O₄/ γ -Al₂O₃ (B=Fe, Mn, Cr, Ga, Al, Fe_{0.75}Mn_{0.25}) 二甲醚水蒸气重整双功能催化剂. 以尖晶石结构存在的重整组分, 其活性温度范围可与 γ -Al₂O₃ 相匹配, 可有效地改善双功能催化剂的活性和稳定性. 其二, 避开铜系催化剂, 而采用与 γ -Al₂O₃ 活性温度匹配的其它体系的重整催化剂. 如 Mathew 等^[19]开发的 Ga₂O₃-Al₂O₃ 催化剂在二甲醚水蒸气重整过程中显示出了良好的活性和稳定性.

钇元素位于第三副族, Y(OH)₃ 同 Al₂O₃·H₂O 具有相近的等电点; 并且 Y₂O₃ 属于立方晶系, 同 Al₂O₃ 相比具有耐热、抗腐蚀性, 高温稳定性好等优点^[20]. 另外, 稀土金属氧化物对于醇类的脱氢一般都具有活性, 而 Y₂O₃ 的活性比铜系元素的其它氧化物都强^[21]. 基于上述考虑, 本研究选择了金属氧化物 Y₂O₃ 作为甲醇重整组分的载体. 已报道的将 Y₂O₃ 作为载体的研究, 包括乙醇水蒸气重整制氢^[21]和 2-氯-1,1,1-三氟甲烷的氟化反应^[22], 但是将其用于甲醇重整或二甲醚重整的研究鲜有报道. 本文将沉积-沉淀法制备的 CuO/ZnO/Y₂O₃ 和 γ -Al₂O₃ 进行机械混合, 制备了二甲醚水蒸气重整制氢双功能催化剂, 并将其同 CuO/ZnO/Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ 双功能催化剂分别用于二甲醚水蒸气重整制氢过程. 结合 BET、N₂O 化学吸附、NH₃-TPD、XRD、H₂-TPR 等表征手段, 揭示催化剂表面酸性及微观结构的差异对催化剂重整性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

CuO/ZnO/Y₂O₃ (记作 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀) 催化剂采用沉积-沉淀法制备. 将适量的 Y₂O₃ 粉末 (纯度 ≥ 99.9%, 江苏阜宁稀土实业有限公司) 分散于去离子水中, 搅拌 1 h, 得到悬浊液; 取配制好的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 混合溶液置于分液漏斗中, 取适量 Na₂CO₃ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液置于另一分液漏斗中, 在不断搅拌下将两者并流滴加到上述悬浊液中, 再用 Na₂CO₃ 溶液调节 pH ≈ 7.6, 控制温度约为 65 °C, 搅拌老化 2 h, 经过滤、洗涤至滤液呈中性, 滤饼在 110 °C 下烘干即制得催化剂前驱体, 再通过分段焙烧 (250 °C, 1 h; 350 °C, 1 h; 500 °C, 2 h) 即得催化剂 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀.

CuO/ZnO/Al₂O₃ (记作 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀) 催化剂采用

并流共沉淀法制备而成。取配制好的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O 及 Al(NO₃)₃·9H₂O(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)溶液于分液漏斗中, 取适量 Na₂CO₃ 溶液置于另一分液漏斗中, 在不断搅拌下将两者并流滴加到装有去离子水的烧瓶中, 再用 Na₂CO₃ 溶液调节 pH≈7.6, 控制温度约为 65 ℃, 搅拌老化 2 h, 经过滤、洗涤至滤液呈中性, 滤饼在 110 ℃下烘干即制得催化剂前驱体, 再通过分段焙烧(250 ℃, 1 h; 350 ℃, 1 h; 500 ℃, 2 h)即得催化剂 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀。

测试催化剂活性之前, 将所得粉末状催化剂与一定量 γ-Al₂O₃(分析纯, 阿法埃莎化学有限公司)按质量比 2:1 混合后在玛瑙研钵中研磨, 再压片成型, 破碎至 0.45–0.90 mm 备用。γ-Al₂O₃ 在混合之前于 500 ℃焙烧 1 h。

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积(BET)及孔结构由 ASAP 2020 比表面及孔结构分析仪(美国 Micromeritics 公司)进行测试, 约 100 mg 样品先在 250 ℃下脱气预处理 4 h, 然后在 -196 ℃下进行氮气的吸-脱附等温实验。

采用 NH₃ 程序升温脱附法(NH₃-TPD)测定催化剂的酸性。将 100 mg 样品在 20 mL·min⁻¹ He 气吹扫下以 20 ℃·min⁻¹ 速率升温至 550 ℃, 并保持 0.5 h; 然后, 在 He 气氛下降温至 100 ℃, 切换为 NH₃, 待催化剂吸附饱和后, 以 He 气吹扫去除物理吸附的 NH₃, 再以 20 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 500 ℃。脱附出来的 NH₃ 用 Omnistar-200 型质谱(瑞士 Balzers 公司)进行在线检测。

利用 TPR 装置结合 N₂O 化学吸附法测定样品中 Cu 的分散度, 并根据铜的理论表面原子浓度 1.46×10¹⁹ atoms·m⁻² 计算出催化剂样品中铜的比表面积^[23,24]。首先, 将 20 mg 样品在 5% H₂-95% He 混合气氛下, 以 20 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 500 ℃, 进行一次 H₂-TPR 实验, 反应结束以后将温度由 500 ℃降至 60 ℃, 并用 He 气(30 mL·min⁻¹)吹扫 15 min, 再用 N₂O(40 mL·min⁻¹)气体吹扫 1 h, 再重复进行二次 H₂-TPR 实验。氢气的消耗量用热导池进行检测。

催化剂的 X 射线衍射(XRD)表征由 D/max 2550 型 X 射线衍射仪(日本理学)测定, 其操作条件为, Cu K_α 射线, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 测量步长 0.02 (°), 扫描范围为 20°–80°。

催化剂的程序升温还原(H₂-TPR)实验在 Auto

Chem II-2920 装置(美国 Micromeritics 公司)上进行。将 100 mg 催化剂在 30 mL·min⁻¹ 氩气吹扫的条件下, 以 10 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 120 ℃, 恒温 40 min, 然后降温至室温, 并切换为 10% H₂-90% Ar 混合气(30 mL·min⁻¹), 以 10 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 900 ℃, 然后降至室温。

1.3 催化剂的性能评价

催化剂的活性评价在常压固定床反应器(内径 12 mm, 高 250 mm)中进行。催化剂的装填量为 2 g, 两端填充同等粒径的石英砂。催化剂装填后先用 10% H₂-90% N₂ 混合气在 300 ℃下还原 3 h, 升温至 350 ℃后, 切换成原料气进行反应。二甲醚和 N₂ 平衡气的流量用质量流量计(美国 Alicat 公司)控制, 水由恒流泵(北京四合创智科技有限公司)控制, 并经过 110 ℃汽化后进入反应器, 反应气体 DME:H₂O:N₂ 的流速比为 12:36:60。反应稳定后(约 1 h), 取样分析。尾气经冷凝后进入 Agilent7890 气相色谱(美国 Agilent 公司)进行分析。该色谱包括三通道和三个检测器, 用热导检测器、PoraPak Q 柱和 5A 分子筛柱分析 CO₂、N₂、CO; 用另一热导检测器和 PoraPak Q 柱分析 H₂; 用氢火焰检测器和 PoraPak Q 柱分析 DME、CH₃OH、CH₄。干尾气流量用皂沫流量计(美国 SENSIDYNE 公司, Gilian Gilibrator 2)测量。二甲醚的转化率(Y_{DME})、氢气的选择性(X_{H_2})由以下公式进行计算:

$$Y_{DME} = \frac{E_{DME,in} - E_{DME,out}}{F_{DME,in}} \times 100\%$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2,out}}{6 \times (F_{DME,in} - F_{DME,out})} \times 100\%$$

其中 $F_{DME,in}$ 和 $F_{DME,out}$ 分别表示反应前后二甲醚的体积流量, $F_{H_2,out}$ 表示氢气的体积流量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 BET 比表面积和铜比表面积

表 1 不同催化剂的 BET 比表面积、孔容积(V)、铜的比表面积(S)以及铜的分散度(D)

Table 1 BET surface area, total pore volume(V), Cu dispersion(D) and Cu surface area(S) of different catalysts

Catalyst	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$D(Cu^0)$	$S(Cu^0)/(m^2 \cdot g^{-1})$
γ-Al ₂ O ₃	211	0.60	—	—
Y ₂ O ₃	26	0.07	—	—
Cu ₄₅ Zn ₄₅ Al ₁₀	37	0.11	14	95
Cu ₄₅ Zn ₄₅ Y ₁₀	45	0.17	19	129

图1 不同催化剂的 NH_3 -TPD 图谱
Fig.1 NH_3 -TPD profiles of different catalysts

催化剂的 BET 比表面积、孔容积以及铜比表面积和分散度等参数见表 1. 可以看出, $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$ 催化剂相对于 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ 催化剂具有更大的比表面积和孔容. 并且, N_2O 化学吸附法的测试结果显示, $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$ 催化剂上铜分散度以及铜的比表面积要高于 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ 催化剂.

2.2 催化剂的表面酸性

催化剂的 NH_3 -TPD 图谱见图 1. 可以看出, 各种催化剂均在 120–300 °C 出现 NH_3 的脱附峰. $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$ 的脱附峰面积都很小, 且两者相差不大, 说明它们的酸性均很弱. 同 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 机械混合后的 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 脱附峰的面积显著增加, 这是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入增加了催化剂的酸量. 通过对脱附峰的面积进行积分, 发现 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的酸量要略大于 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 同时 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱附峰的峰顶温度 (167 °C) 又略低于 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (188 °C), 即前者的酸强度要略小于后者. 这种双重作用的结果, 可能造成两种双功能催化剂在表面酸性质上的差异并不显著.

2.3 催化剂的物相结构

催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示. $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ 催化剂分别出现了 CuO 和 ZnO 的特征衍射峰, 而 Al_2O_3 的衍射峰并没有出现, 这主要是由于 Al_2O_3 以高分散或者无定形态存在^[25]. $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$ 催化剂同样出现了 CuO 和 ZnO 的特征衍射峰, 并且在 $2\theta=28.4^\circ$ 左右出现了载体 Y_2O_3 的特征衍射峰. $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ 中 CuO 的特征衍射峰较强, 而 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$

图2 不同催化剂的 XRD 图谱
Fig.2 XRD profiles of different catalysts

催化剂中 CuO 的衍射峰则相对较弱, 这说明铜在 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$ 表面的分散要优于 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$. 此外, 对催化剂中 CuO 的特征衍射峰 ($2\theta=35.4^\circ$) 进行分析, 发现峰形变宽, 这表明 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$ 上 CuO 晶粒尺寸要小于 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$. 最后, 当 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}$ 和 $\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{10}$ 催化剂分别同 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 机械混合后, CuO 和 ZnO 的衍射峰强度均有所降低, 并且除了引入典型的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰外, 并没有新的衍射峰出现, 说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的加入在一定程度上促进了甲醇重整组分的分散, 但是并没有产生新相, 两者仍是物理混合^[10].

2.4 催化剂的还原性质

催化剂的 H_2 -TPR 曲线如图 3 所示. 由图可知, 两种催化剂分别在 210 和 230 °C 附近有两个还原

图3 不同催化剂的 H_2 -TPR 图谱
Fig.3 H_2 -TPR profiles of different catalysts

表 2 催化剂的还原峰温度及各 CuO 物种的含量
Table 2 Reduction peak temperature and CuO species of catalysts

Catalysts	$T_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$		Content of CuO species(%)	
	α	β	dispersed	bulk
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	212	239	59	41
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	213	227	64	36
CuO/ZnO/Y ₂ O ₃	211	235	78	22
CuO/ZnO/Y ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	212	225	71	29

峰. 由于在 500 ℃以下 ZnO、Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 均不能被还原, 因而这两个峰应归属于 CuO 的还原峰, 表明催化剂中存在两种 CuO 物种. 分别对图中的 H₂ 还原峰进行分峰拟合, 并将所得结果列于表 2 中.

结合相关报道^[26-29], 认为在本文 H₂-TPR 图谱中, 低温还原峰(α)可能是由高分散的 CuO 或与 ZnO 发生强相互作用的 CuO 还原产生的, 而高温还原峰(β)则对应体相较难还原的 CuO 还原峰. 另外, 由表 2 可知, Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀ 催化剂分别在 212 和 239 ℃处有两个还原峰, 而 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 催化剂的还原峰略有降低, 分别在 211 和 235 ℃处有两个还原峰, 并且 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 中高分散或者与 ZnO 发生相互作用的 CuO 的含量要远大于体相 CuO 的含量, 而对于 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀, 两种形态 CuO 的含量则相差不大. 由此推断, Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 中活性组分铜的分布状态要优于 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀, 高分散的 CuO 所占的比例较大, 或者与 ZnO 的作用较强, 这在一定程度上提高了铜的还原性. 由 H₂-TPR 图谱(图 3)还可以看出, 当两种催化剂分别同γ-Al₂O₃ 进行机械混合后, 还原峰温度没有发生明显的迁移, 而 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀/γ-Al₂O₃ 双功能催化剂的还原峰温度略低于 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀/γ-Al₂O₃, 这说明以 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 为重整组分的双功能催化剂具有更好的还原性能. 这与上述的 N₂O 化学吸附法表征以及 XRD 分析的结果相一致.

2.5 催化剂的活性评价

Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀/γ-Al₂O₃ 和 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀/γ-Al₂O₃ 两种双功能催化剂对二甲醚水蒸气重整制氢反应催化性能见图 4. 由图 4 可知, Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀/γ-Al₂O₃ 双功能催化剂具有较高的催化活性和氢气选择性, 并且经过 6 h 的反应, 二甲醚的转化率以及氢气的选择性均保持在 90%以上, 显示了较强的稳定性.

通过前述的 NH₃-TPD 表征可知, Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 和 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀ 的表面酸性都很弱, 两者分别同γ-Al₂O₃ 机械混合后的双功能催化剂在表面酸性质上的差异也不显著, 由此推测, 两种双功能催化剂在反应活

图 4 不同双功能催化剂在二甲醚水蒸气重整反应中的催化性能

Fig.4 Performance of different bi-functional catalysts on dimethyl ether steam reforming (DME SR) reaction

(a) DME conversion (Y_{DME}), (b) H₂ selectivity (X_{H_2}); reaction conditions: flow rate (mL · min⁻¹) of DME:H₂O:N₂ is 12:36:60, $m_{\text{catalyst}}=2$ g, $m(\text{Cu}_{45}\text{Zn}_{45}\text{Y}_{10}(\text{Al}))/m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)=2/1$, total gas flow rate=3240 mL · h⁻¹ · g⁻¹; $p=101.3$ kPa, $T=350$ ℃

性、氢气选择性以及稳定性方面的差异可能是受催化剂微观结构的影响更大. 其原因可以从以下几方面进行分析: 首先, 由铜分散度测定可知, 铜在 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 表面的分散度要优于 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀, 因而 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 的甲醇重整活性较好; 其次, 由 XRD 分析可知, Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 上的 CuO 晶粒更加细小化, 并在催化剂表面呈高度分散, 难于团聚、长大, 对于稳定催化剂的活性以及提高氢气的选择性具有很好的作用; 第三, 由 H₂-TPR 分析可知, Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 相对于 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀ 呈现出更佳活性组分分布状态, 使得双功能催化剂具有更好的可还原性, 从而具有更好的二甲醚水蒸气重整制氢活性, 多数研究^[30-32]也指出, 铜系催化剂的还原温度越低, 铜组分的分散度越高, 甲醇水蒸气重整制氢的反应活性就越高; 最后, 一般认为 CuO/ZnO 基催化剂的高温稳定性较差, 在高于 330 ℃时容易因铜的团聚而失活^[12], 而以具有高熔点的 Y₂O₃ 作为载体可能起到隔离铜的作用, 在一定程度上有效防止了铜的团聚, 增强了铜的抗烧结能力, 提高了催化剂的高温稳定性, 使其活性温度区间同γ-Al₂O₃ 相匹配, 从而有助于发挥双功能催化剂的协同作用.

3 结 论

所制得的 Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀/γ-Al₂O₃ 双功能催化剂相对于常用的 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀/γ-Al₂O₃ 双功能催化剂来说,

对二甲醚水蒸气重整制氢反应具有更好的催化活性、稳定性以及较高的氢气选择性. 在反应温度为 350 ℃, 反应主体 DME:H₂O:N₂ 的流速比为 12:36:60, 气体空速为 3240 mL·h⁻¹·g⁻¹ 的条件下, 反应进行 6 h, 二甲醚的转化率和氢气的选择性均保持在 90% 以上. 多种表征结果表明, Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 和 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀ 的表面酸性都很弱, 而两种双功能催化剂的表面酸性差别并不显著; CuO/ZnO/Y₂O₃ 重整组分具有相对较高的铜分散度, 铜晶粒更加细小化, Cu₄₅Zn₄₅Y₁₀ 相对于 Cu₄₅Zn₄₅Al₁₀ 呈现出更佳的活性组分分布状态, 使得双功能催化剂具有更好的可还原性; 具有高热稳定性的 Y₂O₃ 的加入, 可能会改善重整组分的高温稳定性, 从而提高了双功能催化剂在二甲醚重整制氢反应中的综合性能.

References

- 1 Semelsberger, T. A.; Borup, R. L.; Greene, H. L. *J. Power Sources*, **2006**, **156**(2): 497
- 2 Zou, J. J.; Zhang, Y. P.; Liu, C. J. *J. Power Sources*, **2007**, **163**(2): 653
- 3 Solymosi, F.; Barthos, R.; Kecskeméti, A. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2008**, **350**(1): 30
- 4 Semelsberger, T. A.; Ott, K. C.; Borup, R. L.; Greene, H. L. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2006**, **309**(2): 210
- 5 Semelsberger, T. A.; Ott, K. C.; Borup, R. L.; Greene, H. L. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2006**, **65**(3–4): 291
- 6 Li, C.; Li, X. H.; Jiang, L.; Song, L. J. *Chin. J. Power Sources*, **2007**, **31** (10): 779 [李 聪, 李兴虎, 姜 磊, 宋凌琰. 电源技术, **2007**, **31**(10): 779]
- 7 Wang, X. L.; Ren, K. W.; Lin, R.; Pan, X. M.; Ma, J. X. *Nat. Gas. Chem. Ind.*, **2008**, **33**(3): 65 [王晓蕾, 任克威, 林 瑞, 潘相敏, 马建新. 天然气化工, **2008**, **33**(3): 65]
- 8 Nilsson, M.; Pettersson, L. J.; Lindström, B. *Energ. Fuel*, **2006**, **20** (5): 2164
- 9 Tang, Y.; Liu, Y.; Lu, Y.; Zhu, P.; He, M. Y. *Chin. J. Catal.*, **2006**, **27**(11): 987 [汤 颖, 刘 晔, 路 勇, 朱 萍, 何鸣元. 催化学报, **2006**, **27**(11): 987]
- 10 Kawabata, T.; Matsuoka, H.; Shishido, T.; Li, D. L.; Tian, Y.; Sano, T.; Takehira, K. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2006**, **308**(1): 82
- 11 Wang, J. Y.; Zeng, C. Y. *Mod. Chem. Ind.*, **2006**, **26**(1): 35 [王继元, 曾崇余. 现代化工, **2006**, **26**(1): 35]
- 12 Trimm, D. L.; Öusan, Z. H. *Catal. Rev.*, **2001**, **43**(1–2): 31
- 13 Faungnawakij, K.; Kikuchi, R.; Matsui, T.; Fukunaga, T.; Eguchi, K. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2007**, **333**(1): 114
- 14 Ramos, F. S.; Duarte, D. F. A. M.; Borges, L. E. P.; Monteiro, J. L.; Fraga, M. A.; Sousa-Aguiar, E. F.; Appel, L. G. *Catal. Today*, **2005**, **101**(1): 39
- 15 Kiovsky, J. R.; Goyette, W. J.; Notermann, T. M. *J. Catal.*, **1978**, **52**(1): 25
- 16 Vishwanathan, V.; Jun, K. W.; Kim, J. W.; Roh, H. S. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2004**, **276**(1–2): 251
- 17 Faungnawakij, K.; Tanaka, Y.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kawashima, S.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2006**, **304**(1): 40
- 18 Faungnawakij, K.; Shimoda, N.; Fukunaga, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2008**, **341**(1–2): 139
- 19 Mathew, T.; Yamada, Y.; Ueda, A.; Shioyama, H.; Kobayashi, T. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2005**, **286**(1): 11
- 20 Jin, L. Y.; He, M.; Lu, J. Q.; Jia, A. P.; Su, X. W.; Luo, M. F. *Chin. J. Catal.*, **2007**, **28**(7): 635 [金凌云, 何 迈, 鲁继青, 贾爱平, 苏孝文, 罗孟飞. 催化学报, **2007**, **28**(7): 635]
- 21 Sun, J.; Qiu, X. P.; Wu, F.; Wang, G. Q.; Chen, S. J. *Fuel Chem. Tech.*, **2004**, **32**(5): 590 [孙 杰, 邱新平, 吴 锋, 王国庆, 陈 实. 燃料化学学报, **2004**, **32**(5): 590]
- 22 He, J.; Xie, G. Q.; Lu, J. Q.; Zhang, X. L.; Fang, P.; Pu, Z. Y.; Luo, M. F. *J. Catal.*, **2008**, **253**(1): 1
- 23 Velu, S.; Suzuki, K.; Osaki, T. *Catal. Lett.*, **1999**, **62**(2–4): 159
- 24 Grift, C. J. G.; Wielers, A. F. H.; Joghi, B. P. J.; Beijnum, J. V.; Boer, M. D.; Versluijs-Helder, M.; Geus, J. W. *J. Catal.*, **1991**, **131** (2): 178
- 25 Zhang, X. R.; Shi, P. F. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, **19**(1): 85 [张新荣, 史鹏飞. 物理化学学报, **2002**, **19**(1): 85]
- 26 Xu, R.; Ma, Z. Y.; Yang, C.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **19**(5): 423 [徐 润, 马中义, 杨 成, 魏 伟, 孙予罕. 物理化学学报, **2002**, **19**(5): 423]
- 27 Jun, K. W.; Shen, W. J.; Rao, K. S. R.; Lee, K. W. *Appl. Catal. A-Gen.*, **1998**, **174**(1–2): 231
- 28 Wang, Y. J.; Wang, X. L.; Xie, G. Q.; Lu, J. Q.; Jin, W. Y.; Liu, X. J.; Luo, M. F. *Chin. J. Catal.*, **2008**, **29**(5): 482 [王月娟, 王雪俐, 谢冠群, 鲁继青, 金炜阳, 刘西敬, 罗孟飞. 催化学报, **2008**, **29** (5): 482]
- 29 Li, Z.; Zheng, H. Y.; Xie, K. C. *Chin. J. Catal.*, **2008**, **29**(5): 431 [李 忠, 郑华艳, 谢克昌. 催化学报, **2008**, **29**(5): 431]
- 30 Kunari, V. D.; Subrahmanyam, M.; Ratnamala, A.; Venugopal, D.; Srinivas, B.; Sharma, M. V. P.; Madhavendra, S. S.; Bikshapathi, B.; Venkateswarlu, K.; Krishnudu, T.; Prasad, K. B. S.; Raghavan, K. V. *Catal. Commun.*, **2002**, **3**(9): 417
- 31 Velu, S.; Suzuki, K.; Okazaki, M.; Kapoor, M. P.; Osaki, T.; Ohashi, F. *J. Catal.*, **2000**, **194**(2): 373
- 32 Velu, S.; Suzuki, K.; Kapoor, M. P.; Ohashi, F.; Osaki, T. *Appl. Catal. A-Gen.*, **2001**, **213**(1): 47