

几种随车甲醇裂解制氢铜催化剂的评价

邱诗铭¹ 庆绍军² 侯晓宁² 秦发芥² 高志贤^{2*}

(1.广西民族师范学院,崇左 532200;2.中国科学院山西煤炭化学研究所,太原 030001)

摘 要 考察了几种铜催化剂的甲醇裂解催化性能,并模拟汽车行驶温度的波动,测试其空气再生性能。结果表明,Cu/活性炭(AC)、工业铜锌铝和 Cu/SiO₂ 催化剂在 420℃ 高温下活性较低,比活性(甲醇转化率/铜含量)分别为 2.08、1.4 和 0.48;Cu/Al₂O₃ 和 Cu/ZSM-5 催化剂对产物的 H₂+CO 选择性较低,其摩尔分数不超过 50%;铜水泥催化剂在高温下能维持高比活性,在 420℃ 下比活性为 2.9。另外,铜水泥催化剂对 H₂+CO 的选择性在 90%,且该催化剂的稳定性和再生性能好,能基本满足随车制氢催化剂的要求。TPR 表征发现铜分布状态差别较大,而水泥催化剂存在高温还原峰,推测高温还原峰有利于提高水泥催化剂的热稳定性。

关键词 甲醇裂解,随车制氢,铜催化剂

The performance tests of several copper catalysts for onboard hydrogen generation by methanol decomposition

Qiu Shiming¹ Qing Shaojun² Hou Xiaoning² Qin Fajie² Gao Zhixian²

(1.Guangxi Normal University for Nationalities,Chongzuo 532200;

2.Institute of Coal Chemistry,Chinese Academy of Sciences,Taiyuan 030001)

Abstract The catalytic performance of several copper catalysts for methanol cracking was investigated, and its air regeneration performance was tested with temperature fluctuation in the car. The results show that Cu/AC (activated carbon), industrial copper-zinc-aluminum and Cu/SiO₂ catalyst have low activity at 420℃, and the specific activity (methanol conversion/copper content) is 2.08, 1.4 and 0.48 respectively. Cu/Al₂O₃ and Cu/ZSM-5 catalyst has low selectivity to H₂+CO and the molar fraction is less than 50%. The copper cement catalyst can maintain high specific activity at high temperature and 2.9 at 420℃. In addition, the selectivity of the copper cement catalyst to H₂+CO is 90%, and the stability and regeneration performance of the catalyst were good, which could meet the requirement of onboard hydrogen generation catalyst. TPR characterization shows that the copper distribution is quite different, while the cement catalyst has high temperature reduction peak, and it is inferred that the high temperature reduction peak is beneficial to improve the thermal stability of the cement catalyst.

Key words methanol cracking, onboard hydrogen generation, copper catalyst

随车制氢系统因其环保和能源的高效利用而备受关注^[1-2],其核心技术是随车甲醇裂解制氢铜催化剂的研发。1928 年,Frolich P K 等^[3]开始使用 Cu-Zn 催化剂裂解甲醇,自此各国学者对甲醇裂解的研究工作相继展开,研究方向主要围绕活性组分、载体效应、及动力学模拟等^[4-5];活性组分中以铜、镍、贵金属铂钯出现较多,其中由于铜组分对甲醇裂解的活性和选择性较好因而备受关注^[6-7],但铜的耐热性较差、高温易烧结,限制了铜催化剂的广泛应用;据此,Lars 等^[8]在探讨随车甲醇裂解制氢催化剂时,

提出提高铜催化剂的稳定性是未来研究重点。

为了探索适宜的随车甲醇裂解制氢催化剂,本研究选择了几种常见铜催化剂,考察其甲醇裂解性能,并模拟随车行驶温度的波动,测试其活性和空气再生性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲醇(工业级),中科院山西煤化所;硝酸铜(分析纯),天津市宏信化工有限公司;AC(活性炭);中

基金项目:广西高校中青年教师基础能力提升项目(2017KY0842);广西高校“应用化学”优势特色重点学科重点项目(ZDXK-B2012001)

作者简介:邱诗铭(1983-),男,硕士,讲师,主要从事甲醇替代燃料的研究工作。

联系人:高志贤。

科院山西煤化所,碱式碳酸铜(分析纯),天津市化学试剂三厂; SiO_2 (工业级),核工业集团;ZSM-5(工业级),中科院山西煤化所;水泥(工业级),河南耐火材料有限公司;氨水(工业级),太原市化肥化学试剂厂。

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法,在不同的载体上浸渍硝酸铜溶液,制备了负载量相同(CuO 质量分数占 35%)的催化剂,分别记为 Cu/AC (活性炭)、 Cu/SiO_2 、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ 。

Cu -水泥催化剂的制备方法^[9]如下:一定量的碱式碳酸铜和水泥倒入反应瓶,然后加入氨水后在 75°C 下反应 3h;反应结束后 60°C 真空干燥 5h,再移入烘箱 110°C 干燥 12h,并在马弗炉内 450°C (空气氛围)焙烧 3h,所制得到的粉末加入 3%(wt,质量分数,下同)石墨压片成型,制备流程见图 1。

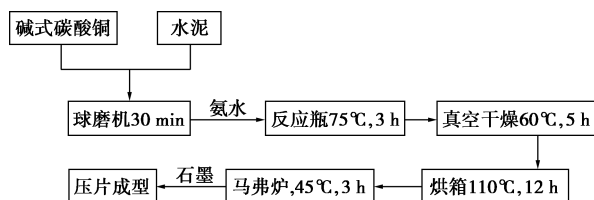


图 1 水泥催化剂制备流程图

选择市场购买的工业 CuZnAl 甲醇裂解催化剂(氧化铜质量分数为 60%)以作对比。

1.3 催化剂的评价

催化剂性能测试在 10mL 连续流动固定床装置上进行,原料为工业甲醇,进料使用 2ZB-1L10 双柱塞微量泵;催化剂用量为 3.72g,粒度为 10—14 目,反应温度 220°C 、 260°C 、 300°C 、 340°C 、 380°C 和 420°C ,质量空速(WHSV)= 3.39h^{-1} ,且高温 420°C 反应完后降温至 300°C 进行甲醇裂解,以测试其高温苛刻条件下对催化剂的影响;另外,在 300°C 反应后对催化剂进行空气活化,活化完后在 300°C 下再次测试其催化性能。每个温度点反应 8h 后采集数据。产物经冷凝后取气体样品和液体样品进行色谱定量分析;气相色谱采用 TDX-01 柱和 Porapak-T 柱分析产物中的 H_2 、 CO 、 H_2O 、 CH_4 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、MF(甲酸甲酯)、DME(二甲醚)、 MeOH 。

本研究中 WHSV 定义为单位质量催化剂每小时处理甲醇的质量,催化剂比活性定义为单位 CuO 质量含量的甲醇转化率, $\text{H}_2 + \text{CO}$ 的选择性定义为产物中 H_2 和 CO 的摩尔分数之和。

1.4 催化剂的 H_2 -TPR 和测试

TPR 在 FINESORB-3010 型多功能吸附仪上

测试,催化剂预先在 Ar 气氛中于 300°C 处理 0.5h,冷却至 40°C 切换为 10% H_2 -90% Ar ,吹扫至基线稳定后,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 。

2 结果与讨论

2.1 甲醇裂解催化性能

甲醇裂解评价结果见图 2,不同催化剂的比活性(甲醇转化率/铜含量)和 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的选择性随反应温度的升高呈现不同的变化趋势。

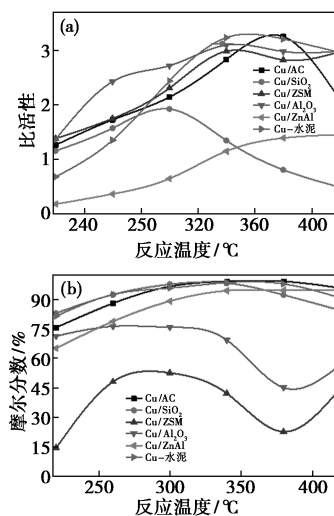


图 2 各种铜催化剂对甲醇裂解反应的催化性能

[(a)比活性;(b) $\text{CO} + \text{H}_2$ 的选择性]

酸性载体制得的 $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,尽管活性较高,但产物中 $\text{CO} + \text{H}_2$ 的选择性变化较大,在高温和低温区选择性较低,产物中含有较多的 H_2O 和 DME,文献[10]报道利用 ZSM-5 和 Al_2O_3 作为甲醇脱水制二甲醚催化剂取得了很好的效果;说明该酸性类催化剂对二甲醚选择性较好,与本实验结果相吻合。随车制氢系统要求产生稳定的富氢气体,因此, $\text{Cu}/\text{ZSM-5}$ 和 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂不适合在随车制氢系统上使用。

从图 2(a)可以看出,工业 CuZnAl 催化剂比活性较低,难以满足高负荷的随车制氢系统的要求,需要进一步提高 CuZnAl 催化剂的活性。

以中性载体制备的 Cu/SiO_2 和 Cu/AC 催化剂对 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 的选择性较好,均大于 80%;但催化剂均在高温时活性易下降,尤其是 Cu/SiO_2 催化剂在 300°C 活性开始下降, 300°C 时比活性为 1.92, 340°C 下降到 1.34, 420°C 为 0.48。 Cu/AC 催化剂在 380°C 时活性开始下降, 380°C 时其比活性为 3.25, 420°C 下降到 2.08。活性下降原因可能铜物种与

SiO₂、AC 中性载体相互作用较弱,铜的 Hutting 温度较低,导致铜在高温下发生聚集或烧结。随车制氢技术利用汽车尾气余热提供甲醇裂解反应所需热量,在汽车高速行驶下尾气余热可使反应温度高于 400℃,Cu/SiO₂ 和 Cu/AC 催化剂在 400℃ 以下活性均下降,故该中性载体类催化剂不能满足随车制氢的要求。

从图 2 可以看出,Cu-水泥催化剂对 H₂+CO 的选择性明显要高于其他催化剂;与其他催化剂相比,Cu-水泥催化剂在高温下能维持高比活性,在 380℃ 和 420℃ 下比活性分别为 3.2 和 2.9,对 H₂+CO 的选择性也在 90% 以上。故 Cu-水泥催化剂具有高活性和选择性,有望能满足随车制氢催化剂的要求。

2.2 催化剂的热稳定与再生性能

为考察不同铜催化剂的热稳定性和再生性能,催化剂模拟随车行驶下的温度变化进行评价,反应温度流程如下:220℃—260℃—300℃(1st)—340℃—380℃—420℃—300℃(2nd)—空气再生—300℃(3rd);每个温度点反应 8h 后采样分析。在 220~420℃ 过程中,催化剂的甲醇裂解性能已述。现主要阐述催化剂在高温前后的 300℃ 下的催化性能,并考察空气再生后 300℃ 的催化性能,为方便叙述,分别记为 1st,2nd,3rd;各种铜催化剂在 300℃ 下的评价结果见图 3。

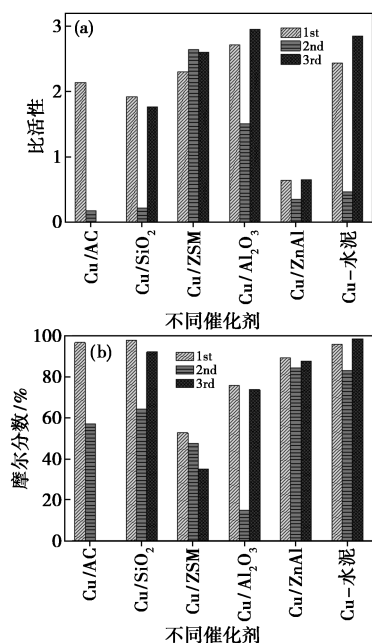


图3 铜催化剂在 300℃ 下的评价结果
[(a)比活性;(b)H₂+CO 的选择性]

从图 3(b)可看出,Cu/ZSM-5 和 Cu/Al₂O₃ 催

化剂对 H₂+CO 的选择性较低,不超过 50%。Cu/AC 催化剂空气再生易粉化,不适合再生。

Cu/SiO₂、CuZnAl 和 Cu-水泥催化剂在经历高温返回 300℃(2nd)时,其比活性与 1st 下的 300℃ 相比均有所下降,在经空气焙烧后 3rd 处 300℃ 的活性又接近或超过 1st 和 2nd 处的活性水平,说明催化剂含有游离的铜物种在高温发生烧结,使催化活性中心减少,导致催化活性的下降,空气再生使得部分烧结的铜物种重新分散,活性又恢复至原来最初的 1st 水平;另外,2nd 处 300℃ 下,3 种催化剂中 Cu-水泥催化剂活性最高,说明经过高温后,Cu-水泥催化剂的活性下降,相比而言仍较高;综合比活性和选择性,Cu-水泥催化剂的热稳定性和再生性能均较好,具有一定的工业前景。

2.3 催化剂的 H₂-TPR

不同铜催化剂的氢气还原图见图 4。从图可看出,催化剂的铜分布状态差别较大,在 450℃ 前各有 1 个还原峰。Cu/ZSM 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂各出现两个还原峰,一部分游离的 CuO,另一部分 Cu 与 Al 发生作用,导致 Cu 还原难度增加;Cu/SiO₂ 峰温相对较高,说明 Cu 分散程度较低;CuZnAl 催化剂在 200℃ 出现峰温,文献报道 Al₂O₃ 可以分散 Cu,同时 Zn 也可起到阻隔 Cu 的烧结,进一步降低 Cu 的还原。

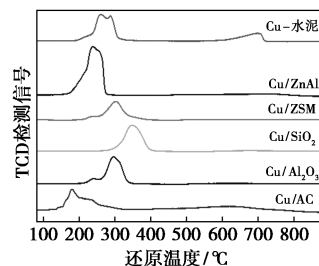


图4 几种铜催化剂的 TPR 谱图

Cu/AC 催化剂峰温最低,但峰形不对称,在 160℃ 出现峰温,说明铜在高比表面的活性碳上得到很好的分散,其活性物种相对较多,表现出较高的活性,这与评价结果图相吻合;Cu-水泥催化剂在 200~400℃ 区的还原峰,主要归结为催化剂中游离 CuO 的还原,其峰型不对称,可解析为多重峰,这可能与 CuO 分布基粒子大小有关。在 500~700℃,Cu-水泥催化剂出现高温峰,推测高温还原峰有利于提高催化剂的热稳定性。

3 结论

(1)Cu/AC、工业铜锌铝催化剂和 Cu/SiO₂ 催

化剂在 420℃ 高温下活性较低,比活性(转化率/铜含量)分别为 2.08、1.4 和 0.48;Cu/Al₂O₃ 和 Cu/ZSM-5 催化剂对产物的 H₂+CO 选择性较低,摩尔分数不超过 50%;铜水泥催化剂在高温下能维持高比活性,在 420℃ 下比活性分别为 2.9;另外,铜水泥催化剂对 H₂+CO 的选择性在 90%。综合比较看,铜水泥催化剂具有高活性和选择性好等优点。

(2)通过考察催化剂在 1st,2nd,3rd 处的 300℃ 的催化性能,相比而言,经过高温后,发现 Cu-水泥催化剂的活性下降,但横向比较依然较高;综合活性和选择性,Cu-水泥催化剂的热稳定性和再生性能均较好,具有一定的工业前景。

(3)TPR 测试发现,不同催化剂的铜分布状态均不相同;Cu/AC 的峰温最低,铜分散较好,催化剂则表现出高的低温活性;Cu-水泥催化剂的低温区还原峰型不对称,可解析为多重峰,这可能与 CuO 分布基粒子大小有关;Cu-水泥催化剂 500~700℃ 间的高温峰较明显,结合评价结果,初步推断该高温峰与铜水泥催化剂的高温性能优异存在一定的联系。

(4)综上所述,铜-水泥催化剂在随车甲醇裂解制氢中有一定的工业前景,为研究实用催化剂,揭示高温性能优异的原因,有必要进一步详细研究。

参考文献

[1] 庆绍军,侯晓宁,郝宏娟,等.甲醇随车制氢催化剂 Cu-SiO₂ 的

制备及性能评价[J].石油炼制与化工,2015,46(1):48-52.

[2] 杨成,郑道昌,王炳辉.一种甲醇低温裂解反应器设计及反应特性研究[J].现代化工,2009,29(4):72-74.

[3] Frolich P K, Fenske M R, Quiggle, D. Catalysts for the formation of alcohols from carbon monoxide and hydrogen I-decomposition of methanol by catalysts composed of copper and zinc[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1928, 20(1): 694-698.

[4] Seelig H S, Marschner R F. Production of synthesis gas by catalytic decomposition of Methanol[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1948, 40(4): 583-586.

[5] Zhao M, Wang H R, Cai L, et al. Effect of different supports on performance of palladium Methanol decomposition catalyst [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(3): 519-522.

[6] 邱诗铭,庆绍军,侯晓宁,等.随车制氢甲醇裂解铜水泥催化剂的研究[J].石油化工,2011,40(8):813-819.

[7] Tsoncheva T, Genova I, Dimitrov M, et al. Nanostructured copper-zirconia composites as catalysts for methanol decomposition[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 165: 599-610.

[8] Lars Pettersson, Krister Sjöström. Decomposed methanol as a fuel-a review[J]. Combust Sci Tech, 1991, 80: 265-303.

[9] Yakerson V I, Golosman E Z. Scientific bases for the preparation of new cement containing catalysts[J]. Studies in Surface Science & Catalysis, 1995, 91(6): 879-884.

[10] Kim S D, Baek S C, Lee Y. Effect of γ -Alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude Methanol to dimethyl ether[J]. Applied Catalysis A: General, 2006(309): 139-143.

收稿日期:2017-07-28

修稿日期:2017-09-12

(上接第 122 页)

[8] Zhao Yueju, Zhang Jianling, Han Buxing, et al. Metal-organic framework nanospheres with well-ordered mesopores synthesized in an ionic liquid/CO₂/surfactant system [J]. Angewandte Chemie International Edition 2011, 50(3): 636-639.

[9] Wu Tianbin, Zhang Peng, Han Buxing, et al. Catalytic activity of immobilized Ru nanoparticles in a porous metal-organic framework using supercritical fluid [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(1): 167-175.

[10] Xu Dongdong, Xu Qun, Wang Kaixi, et al. Fabrication of free-standing hierarchical carbon nanofiber/graphene oxide/polyaniline films for supercapacitors [J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(1): 200-209.

[11] Wang Jing, Zhong Jianfeng, Dong Qingzhi, et al. Synthesis of poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites in supercritical carbon dioxide [J]. Polymers and Polymer Composites, 2013, 21(4): 223-232.

[12] Tsuchida E, Nishide H. Polymer-metal complexes and their catalytic activity [J]. Advances in Polymer Science, 1977, 24: 1-87.

[13] Chai Zhihua, Chen Jing, Liu Yong, et al. Spectroscopic studies on the photostability and photoactivity of metallo-tetraphenylporphyrin in micelles [J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(6): 1329-1337.

[14] Gao Baojiao, Kong Delun, Zhang Yan. Preparation and catalytic activity of P4VP-Cu(II) complex supported on silica gel [J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2010, 286(1/2): 143-148.

[15] Muhammad Z, Thomas S, Günter M, et al. Polymer derived non-oxide ceramics modified with late transition metals [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(15): 5102-5116.

[16] Shieh Yeongtarng, Zhao Chongheng, Wang Tzongliu, et al. Kinetics of N-isopropylacrylamide polymerizations in supercritical carbon dioxide fluids [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 91: 1-6.

[17] Ma Chuang, Cao Liqin, Wang Xiaohu, et al. Characterization and adsorption capacity of a novel high-performance polymeric sorbent synthesized in supercritical carbon dioxide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2012, 62: 232-239.

[18] Li Hui, Xu Miaomiao, Wang Susu, et al. Preparation, characterization and selective recognition for vanillic acid imprinted mesoporous silica polymers [J]. Applied Surface Science, 2015, 328(15): 649-657.

[19] Trongsatitkul T, Budhlall B M. Temperature dependence of serum protein adsorption in PEGylated PNIPAm microgels [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 103(2): 244-252.

收稿日期:2016-12-02