

车载甲醇在线重整制氢高性能铜锌铝 催化剂的研究

黄 晓,李水荣,浦云川,王 夺,叶跃元,刘运权*
(厦门大学能源学院,福建 厦门 361102)

摘要:为了扩展传统铜锌铝催化剂在车载甲醇自热式重整(ATRM)制氢过程中的应用,采用反向共沉淀法制备了不同铜锌摩尔比的铜锌铝氧化物催化剂,并与工业铜锌铝催化剂 SCST-401 进行比较。结果发现,该类催化剂的性能随着铜锌摩尔比的增加而提高。其中,Cu₃₀Zn₁₀Al 催化剂在 200~600℃ 范围内具有最佳的 ATRM 反应性能,而不含铜的催化剂 Zn₄₀Al 在 500~600℃ 高温下具有与 Cu₂₀Zn₂₀Al 和 Cu₁₀Zn₃₀Al 相近的活性。此外,Cu₃₀Zn₁₀Al 催化剂与商用催化剂 SCST-401 的甲醇转化率也相近,但前者铜的摩尔分数却远小于后者,且性能更稳定。在 200~300℃ 的低温下其 ATRM 反应表现出更高的活性。

关键词:车载制氢;甲醇;自热式重整;铜锌铝催化剂;稳定性

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0115-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.11.025

Study on CuZnAl-oxides catalysts for on-board hydrogen production by methanol reforming

HUANG Xiao, LI Shui-rong, PU Yun-chuan, WANG Duo, YE Yue-yuan, LIU Yun-quan*
(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: To study the feasibility of using conventional CuZnAl-oxides as catalysts for on-board hydrogen production by autothermal reforming of methanol (ATRM), CuZnAl-oxides catalyst with different copper-zinc ratios are prepared via reverse co-precipitation method. The samples are compared with commercial CuZnAl catalyst SCST-401. It is found that the performance of such type of catalysts improves with the increased mole ratio of copper to zinc. The prepared Cu₃₀Zn₁₀Al catalyst shows the best performance for ATRM in the range of 200–600℃, while Zn₄₀Al catalyst is found to have the similar activity with those of Cu₂₀Zn₂₀Al and Cu₁₀Zn₃₀Al at the temperature from 500℃ to 600℃. In addition, Cu₃₀Zn₁₀Al catalyst can bring about similar methanol conversion with that brought by commercial catalyst SCST-401 that has a much higher copper content than Cu₃₀Zn₁₀Al. Cu₃₀Zn₁₀Al exhibits more stable than SCST-401. Furthermore, Cu₃₀Zn₁₀Al shows higher activity for ATRM at low temperature from 200℃ to 300℃.

Key words: onboard hydrogen production; methanol; autothermal reforming; CuZnAl catalyst; stability

燃油发动机尾气中常含有未燃烧尽的烃(HC)、一氧化碳(CO)、碳烟颗粒(PM)以及氮氧化物(NO_x)等有害物质,是主要的城市空气污染源之一,严重威胁着城市环境和居民的健康。尽管这两年新能源汽车的研发与推广得到政策的大力支持,但燃油发动机仍是绝大部分汽车动力的主要配置,因此其尾气污染物的控制仍是最受关切的问题之一^[1]。使用混合燃料是从源头上降低燃油发动机特别是柴油发动机尾气污染物的排放,同时提高燃油的燃烧效率,降低油耗的最重要的策略之一^[2]。氢气相比于其他燃料具有质量最轻、点火所需能量最小、火焰传播速度最快、着火界限宽、淬熄距离短

等优点,混入汽油或柴油中,可显著改善其燃烧性能,提高燃油效率并降低其尾气中污染物的质量分数。因而,掺氢燃烧已经受到了大量的关注^[3-5]。运行测试结果显示,在掺氢燃烧的条件下,汽油或柴油发动机的热效率可显著提高 15%~30%^[6-8]。尽管掺氢发动机所需的氢气量较小,但车载储氢的方案目前仍面临基础设施严重缺乏及大容量存储技术难度大、存储成本居高不下等挑战。

甲醇重整制氢的反应条件较温和,可在较低的反应温度下高效产氢。同时,将甲醇重整催化剂放置于发动机尾气管中,还可以充分利用尾气的余热来提供重整反应所需的热量,从而进一步提升系统

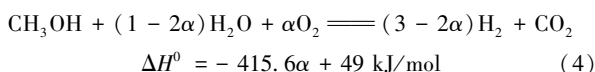
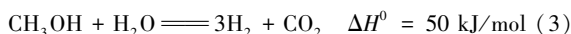
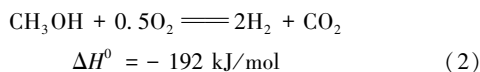
收稿日期:2018-03-08;修回日期:2018-09-12

基金项目:国家自然科学基金(NSFC-21276214);福建省科技厅重点项目(2016H6024);福建省自然科学基金(2015J05033)

作者简介:黄晓(1991-),男,硕士研究生,研究方向为节能减排,xmu_huangxiaoxiao@163.com;刘运权(1963-),男,博士,教授,研究方向为生物质热化学转化、节能减排等,通讯联系人,yq_liu@xmu.edu.cn。

的总能量效率^[9-10]。因此,甲醇重整制氢在车载供氢方案选择上具备较好的应用潜力。

甲醇可以通过热裂解(TD)、部分氧化(POX)、蒸汽重整(SR)以及自热式重整(ATR)等反应过程产生氢气,其反应方程式如下:



综合考虑实际应用的场景,在发动机启动阶段采用 ATR 或 POX,而随着发动机尾气温度的提升,适当调节 α ,降低 O_2 供给并提高供水量,可实现尾气热量的最大化利用,并有助于提高反应的氢气选择性,将是比较可行的技术方案。

工业上甲醇重整制氢常采用蒸汽重整的方式,以尽可能提高产氢量。经过多年研究与实践,CuZnAl 基催化剂由于成本低、活性高,在众多催化剂中脱颖而出,被认为是针对甲醇蒸汽重整(SR)反应过程的最有效的催化剂组合^[11-16]。CuZnAl 基催化剂也常被用于 ATR 过程并展示出良好的催化反应活性。Shen 等^[17]使用浸渍、共沉淀和水热合成等多种方法制备了 CuZnAl 基催化剂,结果发现共沉淀法制备的 CuZnAl 基催化剂显示出很高的甲醇转化率和氢气产率,但是对于 CuZnAl 基催化剂用于柴油机尾气供热下的在线自热重整制氢却较少有研究^[17-18]。柴油机尾气的温度范围较宽,随运行情况的不同,其尾气温度可在 200~600℃ 之间变化^[19-21],这对催化剂的活性和热稳定性都提出了新

的挑战。

因此,笔者采用共沉淀法合成了具有不同组成的 CuZnAl 基催化剂,分别在模拟柴油机尾气温度条件(200~600℃)下对其 ATR 反应活性和稳定性进行研究。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

三水硝酸铜、六水硝酸锌、九水硝酸铝等,均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;氢氧化钠、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;高纯氢气、氮气、氩气、氧气,纯度 99.999%,福建南安成功气体有限公司生产;商业甲醇重整制氢 CuZnAl 基催化剂(SCST-401),四川蜀泰化工科技有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用反向共沉淀法制备一系列 CuZnAl 基催化剂,金属盐为硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,沉淀剂为 NaOH 溶液,表面活性剂为聚乙二醇(Mn 500、Mn 2000),350℃ 焙烧 4 h(升温速率为 2℃/min)。CuZnAl 基催化剂及其金属元素摩尔组成见表 1。

表 1 CuZnAl 基催化剂及其金属元素摩尔组成

样品	Cu	Zn	Al
Cu ₄₀ Al	40.0	0.0	60.0
Cu ₃₀ Zn ₁₀ Al	30.0	10.0	60.0
Cu ₂₀ Zn ₂₀ Al	20.0	20.0	60.0
Cu ₁₀ Zn ₃₀ Al	10.0	30.0	60.0
Zn ₄₀ Al	0.0	40.0	60.0
SCST-401	N/A	N/A	N/A

(上接第 114 页)

- [13] Sen A, Pramanik P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal molybdate powders [J]. *Materials Letters*, 2002, 52(1-2): 140-146.
- [14] Gouveia A F, Sczancoski J C, Ferrer M M, *et al.* Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals. [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(11): 5589-99.
- [15] Chen N, Gao Y, Zhang M, *et al.* Electrochemical properties and sodium-storage mechanism of Ag₂Mo₂O₇ as the anode material for sodium-ion batteries. [J]. *Chemistry*, 2016, 22(21): 7248-7254.
- [16] Fabbro M T, Saliby C, Rios L R, *et al.* Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of β -Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: Combining experimental data and first-principles calculations. [J]. *Science & Technology of Advanced Materials*, 2015, 16(6): 065002.
- [17] Li Z Q, Chen X T, Xue Z L. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of cube-like Ag-Ag₂MoO₄ with visible-light photocatalytic activity [J]. *Science China Chemistry*, 2013, 56(4): 443-450.
- [18] 沈敏. 新型钼酸盐晶体的可控制备及其光催化性能研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- [19] Ryu J H, Yoon J W, Shim K B. Microwave-assisted synthesis of BaMoO₄ nanocrystallites by a citrate complex method and their anisotropic aggregation [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2006, 413(1): 144-149.
- [20] Wang X W, Wang N Z, Zhang O Z, *et al.* Tissue deposition of silver following topical use of silver sulphadiazine in extensive burns [J]. *Burns Including Thermal Injury*, 1985, 11(3): 197-201.
- [21] Jiang P, Li S Y, Xie S S, *et al.* Machinable long PVP-stabilized silver nanowires [J]. *Chemistry*, 2004, 10(19): 4817-4820.
- [22] Rahman M F, Wang J, Patterson T A, *et al.* Expression of genes related to oxidative stress in the mouse brain after exposure to silver-25 nanoparticles [J]. *Toxicology Letters*, 2009, 187(1): 15-21. ■

1.3 催化剂表征

XRF 分析使用德国布鲁克 S8 Tiger 高端波长色散型 X 射线荧光光谱仪。EDS 分析在 Zeiss 公司生产的 SUPRA 55 扫描电子显微镜上进行。N₂ 等温吸附在美国 Micromeritics 公司生产的 Tristar ASAP 3020 上进行。XRD 分析在德国布鲁克公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶; 除 Zn₄₀Al 外, 各样品在测试前分别使用 10% H₂/N₂ (50 mL/min) 在 300℃ 还原 1.5 h。程序升温还原过程 (TPR) 在美国麦克默瑞提克仪器有限公司生产的 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行。

1.4 催化剂测试实验

甲醇自热式重整反应催化剂性能测试在厦门百得沃智能科技有限公司生产的 ICES-HNP2P2R6F 型催化剂评价系统上进行, 其结构如图 1 所示。该装置由物料供给系统、反应器系统、控制系统和产物气体分析系统 4 部分组成。物料供给系统分为进气系统和进液系统 2 部分。

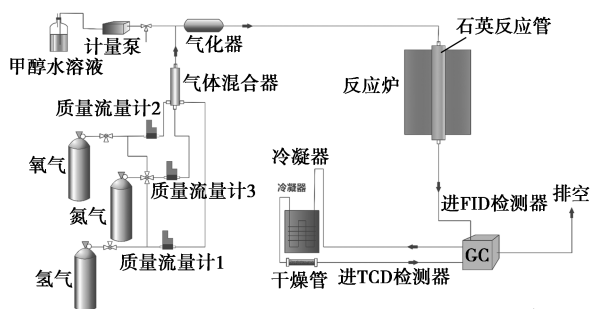


图1 催化剂装置示意图

物料摩尔比固定为 $n(\text{O}_2) : n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 0.2 : 1 : 1.5$, 甲醇水溶液 $[n(\text{CH}_3\text{OH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.5]$ 的进料速度为 0.05 mL/min, 氧气进料速度为 3.6 mL/min。此外, 在反应过程中还加入 50 mL/min 的氮气作为稀释气体, 有利于反应中各物质的定量计算。催化剂装载量为 200 mg, 质量空速 (WHSV) 为 32 h⁻¹。催化剂在每次反应前需进行还原预处理 2 h, 预处理气为 10% 的氢氮混合气, 在设定的温度稳定还原 30 min 后开始进样检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果与讨论

利用 XRF 对 CuZnAl 基催化剂元素质量分数进行分析, 利用 EDS 对 CuZnAl 基催化剂的元素相对组成进行分析, 结果如表 2 所示。整体上来说, 各金属元素的原子组成十分接近理论组成, 其中各催化

剂的 Cu 元素质量分数略高于理论值, 而 Al 元素的质量分数略低于理论值, 说明还是有极少量的 Al 元素发生了损失。

表2 CuZnAl 基催化剂的 XRF 与 EDS 元素分析

样品	理论质量 占比/%			XRF 分析 结果/%			EDS 分析 结果/%		
	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al	Cu	Zn	Al
Zn ₄₀ Al	—	41.4	25.7	—	41.5	20.4	—	42.1	57.9
Cu ₁₀ Zn ₃₀ Al	10.1	31.2	25.7	11.0	31.3	19.6	9.3	31.3	59.4
Cu ₂₀ Zn ₂₀ Al	20.2	20.8	25.8	19.6	19.0	18.3	22.5	20.9	56.6
Cu ₃₀ Zn ₁₀ Al	30.4	10.5	25.9	29.8	9.9	18.6	34.6	11.3	54.1
Cu ₄₀ Al	40.7	—	26.0	42.0	—	22.1	44.5	—	55.5
SCST-401	—	—	—	45.2	10.0	20.0	75.3	15.2	9.6

甲醇重整制氢商业催化剂 SCST-401 的元素组成分析结果如表 2 所示。从 XRF 的分析结果可以看到, 该催化剂的 Cu 质量分数达到 45.2%, 高于本研究中所合成的催化剂的 Cu 质量分数 (11.0% ~ 42.0%); Zn 的质量分数较低, 只有 10.0%; Al 的质量分数则与所制备的 CuZnAl 基催化剂的实际质量十分接近。EDS 的分析结果中, Cu、Zn、Al 各元素在 SCST-401 中的原子组成则与在所制备的 CuZnAl 基催化剂中的原子组成相差较大, 其中 Cu 元素原子质量分数显著提高, 而 Al 元素的相对原子质量分数则显著下降。考虑到 XRF 和 EDS 测试深度的不同, 说明本研究工作中采用的共沉淀法可以实现各元素在体相和表面的均匀分布, 而 SCST-401 催化剂则采用了浸渍或特殊的处理方法, 促使 Cu 组分主要分散在催化剂表面。

催化剂的比表面积及孔结构采用 N₂ 等温吸附法进行分析, 结果如表 3 所示。

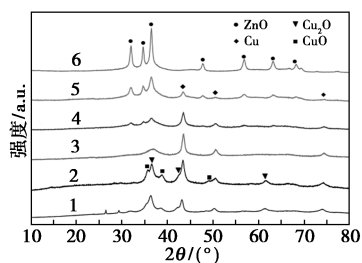
表3 CuZnAl 基催化剂的理化性质

样品	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔 径/nm	d _{Cu} / nm	d _{ZnO} / nm
Zn ₄₀ Al	38	0.26	43	N/A	15.7
Cu ₁₀ Zn ₃₀ Al	70	0.11	7.2	10.3	9.1
Cu ₂₀ Zn ₂₀ Al	56	0.23	17.5	12.3	6.3
Cu ₃₀ Zn ₁₀ Al	66	0.32	21	13.6	3.1
Cu ₄₀ Al	127	0.65	28	14.7	N/A
SCST-401	104	0.27	10.2	13.0	6.6
Used-Cu ₃₀ Zn ₁₀ Al	41.4	0.23	21.62	24.2	3.4
Used-SCST-401	8.9	0.17	60.3	50.6	46.8

由表 3 可以看出, 合成的 CuZnAl 基催化剂中, 随着 Cu 摩尔分数的增加, 孔容和平均孔径都有所

增大;比表面积则受到孔容和孔径同时增加的双重影响,在 Zn 存在的情况下变化不大,而 Cu_{40}Al 的比表面积则相比显著增加,达到 $127\text{ m}^2/\text{g}$,甚至高于 SCST-401 催化剂的比表面积。结果表明,Zn 的存在对于催化剂的孔结构和比表面积影响较大,整体上使得催化剂比表面积下降。

还原后的 CuZnAl 基催化剂 XRD 图谱如图 2 所示。当催化剂中不含 Cu 时, Zn_{40}Al 催化剂在 $2\theta = 31.8^\circ, 34.3^\circ, 36.5^\circ$ 等位置附近检测到较强的衍射峰。随着 Zn 摩尔分数的减小,这些特征峰强度逐渐减弱。随着 Cu 的加入, CuZnAl 基催化剂分别在 $2\theta = 43.5^\circ, 50.4^\circ, 74.0^\circ$ 等位置附近检测到新的衍射峰。随着 Cu 摩尔分数的增加,这些衍射峰强度逐渐增强。对于 Cu_{40}Al 催化剂,除了金属 Cu 外,在 $2\theta = 36.6^\circ, 42.6^\circ, 61.3^\circ$ 及 $2\theta = 35.7^\circ, 38.9^\circ, 49.2^\circ$ 等位置还分别检测到新的衍射峰。分别基于 $\text{Cu}(111)$ 和 $\text{Zn}(101)$ 晶面采用谢乐(Scherrer)公式对其晶体平均粒径进行计算,结果如表 3 所示。各催化剂中,随着 Cu 或 Zn 摩尔分数的增加,金属 Cu 和 ZnO 的平均晶体粒径都随之增大。相比较而言,Cu 晶粒大小变化幅度较小,而 ZnO 晶粒大小变化相对较大。

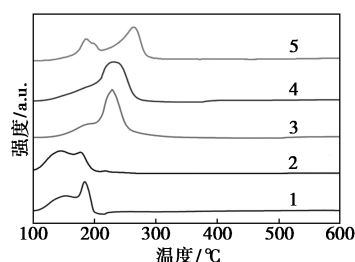


1—SCST-401; 2— Cu_{40}Al ; 3— $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$;
4— $\text{Cu}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Al}$; 5— $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_{50}\text{Al}$; 6— Zn_{40}Al

图 2 还原后的 CuZnAl 基催化剂的 XRD 图谱

采用 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 的方法对 CuZnAl 基催化剂的还原性能进行分析,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,当 CuZnAl 基催化剂中含有 Cu 时,各催化剂在 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 范围内均检测到较明显的还原峰。其中, Cu_{40}Al 样品分别在 147°C 和 174°C 检测到 1 个较强的还原峰和 1 个肩峰。前者(低温还原峰)跨度较宽,可归结于高度分散的 CuO 完成 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原^[38],后者(高温还原峰)较小,则是与 Al_2O_3 有较强相互作用的 CuO 的还原引起的。随着 Zn 的加入,CuO 的还原峰整体向高温方向移动,并且 2 个还原峰的相对大小也发生了显著的变化,低温还原峰面积显著减小但仍基本保持跨度较宽的形状,而高温还原峰面积显著增

大,说明 ZnO 的存在改变了 CuO 的分散性和还原性^[22]。SCST-401 样品的还原峰与 Cu_{40}Al 样品类似,但高温还原峰的强度要大一些,也是受 Zn 的影响所致。相比较而言,上述现象说明 Zn 在 SCST-401 样品中的分散状态与其在本研究中所合成的 CuZnAl 基催化剂中的分散状态不同,与 CuO 的相互作用强度也有所不同。

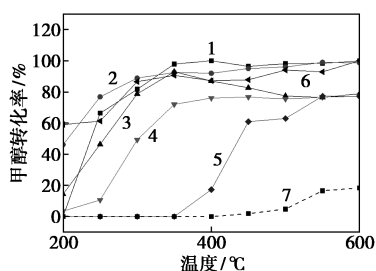


1—SCST-401; 2— Cu_{40}Al ; 3— $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$;
4— $\text{Cu}_{20}\text{Zn}_{20}\text{Al}$; 5— $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_{50}\text{Al}$

图 3 CuZnAl 基催化剂的 TPR 图谱

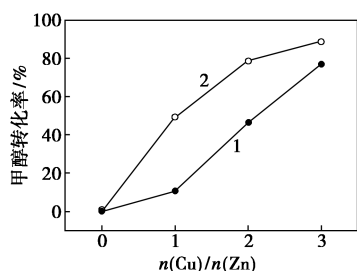
2.2 催化剂活性测试结果与讨论

在 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内对所合成的 CuZnAl 基催化剂及商业 SCST-401 催化剂的甲醇重整制氢反应性能进行考察,其甲醇转化率随温度的变化情况如图 4 所示。作为空白对照试验,将 200 mg 的石英砂作为催化剂替代品放入反应管中,在相同条件下进行反应。由图 4 可以看出,当系统中无催化剂存在时,在反应条件下,甲醇转化率极低,在 600°C 也只有 18%。加入 CuZnAl 基催化剂后,甲醇重整的反应活性显著提升。相比较而言,Cu 的低温反应活性较高, Cu_{40}Al 催化剂在 250°C 下的甲醇转化率即可达到 66%,并在 350°C 之后接近 100%。 Zn_{40}Al 催化剂在较高温度下对甲醇重整也有较好的反应活性,其甲醇转化率在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 之间显著提升,在 600°C 也达到 77%。当同时含有 Cu 和 Zn 时,催化剂在低温区的反应活性随铜锌摩尔比的增大而有所提高。 250°C 和 300°C 下催化剂的铜锌摩尔比对甲醇转化率的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出,无论是 250°C 或 300°C ,甲醇的转化率均随着铜锌摩尔比的增加而增加。其中, $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 催化剂的低温反应活性最好,在 200°C 即可达到 46%。商业催化剂(SCST-401)的活性与 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 相似,但商业催化剂中铜元素的质量分数高达 45.2%,比 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 催化剂的 29.8% 高,其表面的 Cu 元素组成高摩尔分数也达到了 75.3%,远高于 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 的 34.6%。这说明所合成的 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 相比于商业催化剂,其 Cu 元素组分的反应活性更高。



1—Cu₄₀Al; 2—Cu₃₀Zn₁₀Al; 3—Cu₂₀Zn₂₀Al;
4—Cu₁₀Zn₃₀Al; 5—Zn₄₀Al; 6—SCST-401; 7—空白

图 4 合成的催化剂以及商业催化剂的
甲醇转化率对比



1—250 °C; 2—300 °C

图 5 250 °C 和 300 °C 下催化剂的铜锌摩尔比
对甲醇转化率的影响

各催化剂在 200 ~ 600 °C 范围内的产氢量如表 4 所示。由表 4 可以看出, 催化剂的产氢量与甲醇转化率的变化趋势一致, 即甲醇转化率越高, 氢气产率越高。Zn₄₀Al 催化剂只在高温区 (400 ~ 600 °C) 有较大的氢气产率, 在 600 °C 下的氢气产率为 84.6 μmol_{H₂} / (g_{cat}·s)。

表 4 催化剂的产氢量 [μmol_{H₂} / (g_{cat}·s)]

温度 / °C	样品					
	Cu ₄₀ Al	Cu ₃₀ Zn ₁₀ Al	Cu ₂₀ Zn ₂₀ Al	Cu ₁₀ Zn ₃₀ Al	Zn ₄₀ Al	SCST-401
200	0	65.39	23.65	4.10	0	81.94
250	89.83	93.03	72.67	18.20	0	79.58
300	107.18	108.93	103.66	70.06	0	104.82
350	117.32	116.01	111.25	87.46	0	101.76
400	123.65	117.15	100.38	91.11	29.18	97.06
450	115.65	117.49	94.55	87.98	82.16	111.78
500	112.72	116.44	85.89	85.20	81.33	109.91
550	111.43	114.29	83.91	86.64	90.29	106.11
600	110.38	105.44	81.85	84.94	84.64	106.67

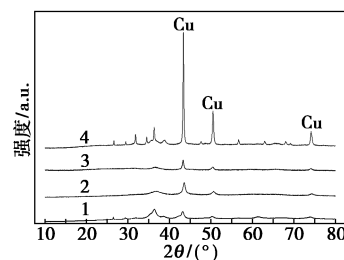
2.3 催化剂稳定性测试结果及讨论

为了进一步研究铜锌铝催化剂在车载甲醇制氢系统中的适用性, 笔者还对催化剂的稳定性进行了测试。选取了 Cu₃₀Zn₁₀Al 催化剂, 并与商业催化剂

SCST-401 进行了对比。催化剂稳定性的测试方法借鉴福特公司对柴油机尾气处理催化剂的方法, 将催化剂置于 600 °C 反应 10 h, 随后降到 200 °C 再反应 5 h, 相当于行驶 4 000 km 的情况模拟^[23]。

稳定性测试后的催化剂性质如表 3 所示。从表 3 中可以看出, Cu₃₀Zn₁₀Al 与商业催化剂 SCST-401 的性质均发生了不同程度的变化, 其中商业催化剂 SCST-401 的变化较为明显。经过稳定性测试后, 商业催化剂 SCST-401 的孔容从测试前的 0.27 cm³/g 下降到 0.17 cm³/g, 平均孔径从 10.2 nm 上涨到 60.3 nm, 而比表面积从 104.0 m²/g 下降到 8.9 m²/g, 下降幅度超过 90%。而 Cu₃₀Zn₁₀Al 的孔容下降了 0.09 cm³/g, 平均孔径仅扩大了 1.0 nm, 而比表面积更是稳定在 41.4 m²/g, 仅相对下降 37%。结果表明, 商业催化剂 SCST-401 在稳定性测试后孔道结构发生了崩塌性破坏, 而 Cu₃₀Zn₁₀Al 的结构在稳定性测试后基本维持原有结构。

Cu₃₀Zn₁₀Al 与商业催化剂 SCST-401 稳定性测试前后的 XRD 衍射对比图如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 商业催化剂 SCST-401 的铜单质峰在稳定性测试后强度显著提高, 而 Cu₃₀Zn₁₀Al 的铜单质峰宽仅仅稍微变窄一些。谢乐公式计算结果 (表 3) 显示, SCST-401 的铜颗粒大小从测试前的 13.0 nm 上涨到测试后的 50.6 nm, 上涨幅度达 289%, 而 Cu₃₀Zn₁₀Al 的铜颗粒大小从 13.6 nm 上涨到 24.2 nm, 仅相对上涨了 78%, 表明 Cu₃₀Zn₁₀Al 催化剂中 Cu 金属颗粒的烧结程度远小于 SCST-401 中 Cu 金属颗粒的抗烧结能力。在氧化锌晶体尺寸方面, 商业催化剂 SCST-401 的氧化锌晶体尺寸从稳定性测试前的 6.6 nm 上涨到 46.8 nm, 而 Cu₃₀Zn₁₀Al 从 3.1 nm 仅仅上涨到 3.4 nm, 几乎没有变化, 说明 Cu₃₀Zn₁₀Al 催化剂中 ZnO 颗粒的烧结程度也要远小于 SCST-401 中 ZnO 颗粒的抗烧结能力。分析结果表明, 相对于商业催化剂 SCST-401, Cu₃₀Zn₁₀Al 催



1—Cu₃₀Zn₁₀Al; 2—老化后-Cu₃₀Zn₁₀Al; 3—SCST-401;
4—老化后 SCST-401

图 6 Cu₃₀Zn₁₀Al 和 SCST-401 催化剂
老化前后的 XRD 图

剂具备更强抗烧结能力,显示出在利用柴油机尾气余热进行甲醇重整制氢的巨大潜力。

3 结论

(1)当铜锌摩尔比从 0 增加到 3 时,催化剂的铜颗粒缓慢变大,氧化锌颗粒逐渐减小,催化剂的甲醇重整制氢性能也越来越好。

(2)当 Cu_{40}Al 中 10% 的铜被替换成锌变成 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 时,其比表面积从 $127.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $65.8 \text{ m}^2/\text{g}$,但 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 在 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 的低温范围内的活性要好于 Cu_{40}Al 。因此,氧化锌的加入会降低铜铝催化剂的比表面积,但是会更好分散铜颗粒,降低反应的启动温度。

(3)稳定性测试表明,SCS-401 经稳定性测试后其结构遭到了破坏,而 $\text{Cu}_{30}\text{Zn}_{10}\text{Al}$ 催化剂具备良好的抗烧结能力。

(4)采用共沉淀法制备的 CuZnAl 基催化剂可适用于较宽温度范围($200\sim 600^\circ\text{C}$)的甲醇自热式重整反应。

参考文献

- [1] 李云燕,葛畅.我国三大区域 PM_{2.5} 源解析研究进展[J].现代化工,2017,37(104):1-5,7.
- [2] Mwangi J K, Lee W J, Chang Y C, et al. An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines [J]. Applied Energy, 2015, 159: 214-36.
- [3] Hairuddin A A, Talal Y, Andrew W P. A review of hydrogen and natural gas addition in diesel HCCI engines [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2014, 32: 739-61.
- [4] Alrazen H A, Abu Talib A R, Adnan R, et al. A review of the effect of hydrogen addition on the performance and emissions of the compression-ignition engine [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2016, 54: 785-96.
- [5] Fayaz H, Saidur R, Razali N, et al. An overview of hydrogen as a vehicle fuel [J]. Renewable Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(8): 5511-5528.
- [6] Szwaja S, Grab-Rogalinski K. Hydrogen combustion in a compression ignition diesel engine [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(10): 4413-4421.
- [7] Tyagi R K, Ranjan R. Effect of hydrogen and gasoline fuel blend on the performance of SI engine [J]. Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels, 2013, 4(7): 125-130.
- [8] Saravanan N, Nagarajan G, Sanjay G, et al. Combustion analysis on a DI diesel engine with hydrogen in dual fuel mode [J]. Fuel, 2008, 87: 3591-3599.
- [9] Wang F, Li L, Liu Y. Effects of flow and operation parameters on methanol steam reforming in tube reactor heated by simulated waste heat [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(42): 26270-26276.
- [10] 徐正好,常健,杨宗栋,等.余热制氢发动机的开发研究[J].小型内燃机与摩托车,2003,32(3):11-13.
- [11] Sá S, Silva H, Brandão L, et al. Catalysts for methanol steam reforming-a review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1-2): 43-57.
- [12] Huang G, Liaw H J, Jhang C J, et al. Steam reforming of methanol over $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. Applied Catalysis A, 2009, 358(1): 7-12.
- [13] Li Y F, Dong X F, Lin W M. Effects of ZrO_2 -promoter on catalytic performance of CuZnAlO catalysts for production of hydrogen by steam reforming of methanol [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(15): 1617-1621.
- [14] Lindström B, Pettersson L J, Menon P G. Activity and characterization of Cu/Zn , Cu/Cr and Cu/Zr on γ -alumina for methanol reforming for fuel cell vehicles [J]. Applied Catalysis A, 2002, 234(1-2): 111-125.
- [15] Behrens M, Kasatkin I, Kühl S, et al. Phase-pure Cu , Zn , Al hydroxide-like materials as precursors for copper rich $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(2): 386-397.
- [16] Kühl S, Friedrich M, Armbrüster M, et al. Cu , Zn , Al layered double hydroxides as precursors for copper catalysts in methanol steam reforming e pH-controlled synthesis by micro emulsion technique [J]. Chemistry of Materials, 2012, 22: 9632-9638.
- [17] Shen J P, Song C. Influence of preparation method on performance of Cu/Zn -based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming of methanol for H_2 production for fuel cells [J]. Catalysis Today, 2002, 77(1-2): 89-98.
- [18] Liang Y, Zhao M, Wang J, et al. Enhanced activity and stability of the monolithic $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ diesel oxidation catalyst promoted by suitable tungsten additive amount [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 54: 359-368.
- [19] Zhang-Steenwinkel Y, van der Zande LM, Castricum H L, et al. Microwave-assisted in-situ regeneration of a perovskite coated diesel soot filter [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(3): 797-804.
- [20] Fino D, Specchia V. Open issues in oxidative catalysis for diesel particulate abatement [J]. Powder Technology, 2008, 180(1-2): 64-73.
- [21] Turco M, Bagnasco G, Cammarano C, et al. $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix [J]. Applied Catalysis B, 2007, 77(1-2): 46-57.
- [22] Turco M, Bagnasco G, Cammarano C, et al. $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for oxidative steam reforming of methanol: The role of Cu and the dispersing oxide matrix [J]. Applied Catalysis B, 2007, 77(1-2): 46-57.
- [23] 刘向民.车用柴油机氧化催化器快速老化试验方法的研究[D].武汉:武汉理工大学,2003.■