

# Cu-Mg-Al 催化剂催化甲醇裂解制氢的研究

包喆宇<sup>1</sup>, 朱明<sup>1,2\*</sup>, 杜泽宇<sup>1</sup>, 陈晓蓉<sup>1</sup>, 梅华<sup>1,2</sup>

(1.南京工业大学化工学院, 江苏南京 210009;

2.南京(诺盟化工)催化氢化工程技术研究中心, 江苏南京 210009)

**摘要:**利用共沉淀法制备了一系列不同铜镁铝摩尔比的 Cu-Mg-Al 催化剂,并用于固定床上甲醇裂解制氢的研究。采用 BET、XRD、H<sub>2</sub>-TPR 和 CO<sub>2</sub>-TPD 等表征手段对催化剂的结构和物化性质进行表征,并分析其对甲醇制氢反应催化性能的影响。结果表明,以 1:2:1 的铜镁铝摩尔比制得的催化剂对甲醇裂解制氢反应具有较高的催化活性,可改善前驱体的结晶度,增大催化剂的比表面积,增强催化剂的可还原性和碱性,从而提高了甲醇裂解制氢的转化率和气体收率,并抑制了液相副产物的生成。使用该催化剂,在压力为 1.0 MPa、反应温度为 280℃、体积空速为 0.5 h<sup>-1</sup> 的反应条件下,甲醇的转化率为 99.28%,气体收率为 97.75%,液相副产物质量分数为 1.25%,反应稳定运行 180 h 后催化剂未发现明显失活。

**关键词:**甲醇裂解;制氢;Cu-Mg-Al 催化剂;共沉淀法

中图分类号:TQ426.8;O643.38

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0166-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.037

## Study on catalytic performance of Cu-Mg-Al catalyst for hydrogen production by methanol cracking

BAO Zhe-yu<sup>1</sup>, ZHU Ming<sup>1,2\*</sup>, DU Ze-yu<sup>1</sup>, CHEN Xiao-rong<sup>1</sup>, MEI Hua<sup>1,2</sup>

(1.College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China; 2.Catalytic Hydrogenation Engineering Technology Research Center, Jiangsu Nuomeng Chemical Co., Ltd., Nanjing 210009, China)

**Abstract:** A series of Cu-Mg-Al catalysts with different Cu/Mg/Al molar ratio are prepared via co-precipitation method. Their catalytic performance for hydrogen production by methanol cracking is investigated in a fixed bed reactor and their structure and physic-chemical properties are characterized by BET, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, CO<sub>2</sub>-TPD, etc. The results show that Cu-Mg-Al catalyst with a Cu/Mg/Al molar ratio of 1:2:1 can enhance catalytic performance for hydrogen production by methanol cracking because it has an increased crystallinity of the precursor, a larger surface area, an enhanced reducibility and an improved alkalinity. The conversion rate of methanol can reach 99.28%, the gas yield can achieve 97.75% and the content of byproducts in liquid phase is as low as 1.25% when the reaction is performed over Cu<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>1</sub> catalyst under the reaction conditions that the pressure is 1.0 MPa, reaction temperature at 280℃ and volume space velocity at 0.5 h<sup>-1</sup>. After experiencing 180 h of reaction, the catalyst does not show deactivation in the system.

**Key words:** methanol cracking; hydrogen production; Cu-Mg-Al catalyst; co-precipitation method

随着环境污染愈发严重,清洁能源逐渐成为未来社会发展的一种新趋势。氢气因在燃烧过程中不排放二氧化碳,是一种环境友好的新能源<sup>[1]</sup>。制氢方法主要包括水电解<sup>[2]</sup>、氨分解<sup>[3]</sup>、甲醇制氢<sup>[4]</sup>、水煤气变换<sup>[5]</sup>、烃类水蒸气转化<sup>[6]</sup>等。由于甲醇具有能量密度高、含碳量低、易获取与储存等特点<sup>[7]</sup>,所以甲醇制氢工艺受到了人们的高度关注。目前,甲醇制氢主要分为甲醇裂解<sup>[8]</sup>、甲醇水蒸气重整<sup>[9]</sup>和甲醇部分氧化<sup>[10]</sup>等,其中,甲醇裂解制氢因反应简单、应用范围广,具有很高的研究价值<sup>[11]</sup>。

铜基催化剂是工业上甲醇裂解制氢的主要催化剂,但其存在着液相产物中油状物浪费原料、毒化催化剂的问题<sup>[11]</sup>。因此,研制一种具有高活性、高稳定性以及低液相副产物的铜基催化剂显得尤为重要。水滑石是一类具有层状微观结构的无机材料,当水滑石化合物中的 Mg<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 被半径相似的二价、三价甚至四价金属阳离子同晶取代时,就形成了类水滑石化合物<sup>[12]</sup>。类水滑石化合物能将具有催化能力的金属离子引入层板之上,焙烧得到金属元素高度分散的、酸碱性可调控的复合氧化物催化剂,

收稿日期:2018-06-11;修回日期:2019-01-07

作者简介:包喆宇(1994-),男,硕士研究生,研究方向为铜基催化剂的制备及应用,m15895925038@163.com;朱明(1984-),男,博士,讲师,研究方向为化工过程的强化,通讯联系人,Averyisgood@163.com。

在催化领域应用十分广泛<sup>[13]</sup>,而 Cu-Mg-Al 催化剂应用于醇脱氢领域的报道较少。

笔者以共沉淀法制备 Cu-Mg-Al 催化剂,在固定床反应器上考察了铜镁摩尔比对其催化甲醇裂解制氢反应性能的影响,并利用 BET、XRD、H<sub>2</sub>-TPR 和 CO<sub>2</sub>-TPD 对催化剂的结构和物化性质进行表征,探究了催化剂的铜镁摩尔比与催化剂结构、物化性质以及催化性能之间的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

按照所需计量质量比准确称取 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶解并配成 1.2 mol/L 的混合溶液,然后再将 NaOH 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 配成浓度为 1.0 mol/L 混合溶液作为沉淀剂。在预先盛放 100 mL 去离子水的四口烧瓶中同时滴入混合液和沉淀剂溶液,控制 pH 在 7.0 左右,沉淀温度为 65℃,待沉淀完全后继续搅拌 2 h,之后在 65℃ 下老化过夜,滤饼过滤并用去离子水洗至中性,在 120℃ 烘箱中干燥过夜,在 450℃ 下焙烧 4 h,压片成型备用。为了考察铜含量的影响,制备了系列不同铜镁铝摩尔比的催化剂,其中  $M^{2+}/M^{3+} = 3$  ( $M^{2+}$  代表 Cu<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的物质的量; $M^{3+}$  代表 Al<sup>3+</sup> 的物质的量),将最终得到的催化剂命名为 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al ( $x = 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50$ )。

### 1.2 催化剂的表征

利用 Ankersmid 公司生产的 BELSORP II 型吸附仪并通过 N<sub>2</sub> 吸附法测定催化剂样品的 BET 比表面积。称量 100.0 mg 催化剂样品放入分析管中,试样在 200℃ 真空预处理 3 h,在液氮温度下吸附并记录吸附脱附曲线,通过 BET 公式计算比表面积。

催化剂样品的 XRD 分析在 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,Cu 靶 K $\alpha$  线,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描范围为 10~80°,扫描速率为 20(°)/min。

催化剂样品氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)在自制 TPR 及脉冲吸附联合装置上进行。称量 30.0 mg 催化剂样品放入玻璃石英管中,通入 Ar 气,气体流量为 30 mL/min,以室温升温至 200℃ 预处理 2 h,降至室温,切换至 10% H<sub>2</sub>-Ar 混合气,气体流量为 20 mL/min,混合气吹扫至 TCD 基线稳定,以 10℃/min 升温至设定温度,通过 TCD 响应脱附信号,记录样品 TPR 曲线。

催化剂样品程序升温脱附实验(CO<sub>2</sub>-TPD)在日本 BEL 公司生产的 BEL-CAT-B-82 型程序升温脱附仪上进行。称量 100 mg 催化剂样品放入玻璃石英管中,在氦气气氛下从室温升温至 300℃ 处理 30 min。降温至 50℃ 吸附 CO<sub>2</sub> 30 min,然后氦气吹扫至 TCD 基线稳定。脱附时氦气流量为 40 mL/min,从室温以 10℃/min 升温至 500℃,记录

(上接第 165 页)

- [9] Rafael M P. Ionic liquids and microwaves: An efficient couple for green chemistry. *An Introduction to Green Chemistry Methods*, Future Science, 2013, 10: 84-96.
- [10] Yue Y, Liu T Y, Li H W, *et al.* Microwave-assisted synthesis of BSA-protected small gold nanoclusters and their fluorescence-enhanced sensing of silver ( I ) ions [ J ]. *Nanoscale*, 2012, 4 ( 7 ) : 2251-2254.
- [11] 魏有定. 蚀刻废液对生态环境的影响 [ J ]. *化工管理*, 2015, ( 36 ) : 215-215.
- [12] 桑晓彤,雷明霞,连景宝. Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> 发光粉的还原法合成与光致发光 [ J ]. *中国陶瓷*, 2015, ( 4 ) : 21-25, 37.
- [13] Wang X, Zhang W, Shen Y, *et al.* Facile, one-step controlled synthesis of Se nanocrystals in the presence of l-tyrosine [ J ]. *Materials Science & Engineering B*, 2011, 176 ( 14 ) : 1093-1098.
- [14] Zaheer Z, Rafiuddin. Silver nanoparticles formation using tyrosine in presence cetyltrimethylammonium bromide [ J ]. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*, 2012, 89 ( 1 ) : 211-215.
- [15] Liu H, Zhang X, Wu X, *et al.* Rapid sonochemical synthesis of

highly luminescent non-toxic AuNCs and Au@AgNCs and Cu ( II ) sensing [ J ]. *Chemical Communications*, 2011, 42 ( 27 ) : 4237-4239.

- [16] Yuan X, Luo Z, Zhang Q, *et al.* Synthesis of highly fluorescent metal ( Ag, Au, Pt, and Cu ) nanoclusters by electrostatically induced reversible phase transfer [ J ]. *Acs Nano*, 2011, 5 ( 11 ) : 8800-8808.
- [17] 李志英,刘倩,葛超,等. 金纳米簇荧光探针对抗酸小檗碱测定研究 [ J ]. *分析科学学报*, 2018, ( 2 ) : 261-264.
- [18] 袁媛,何晓晓,石慧,等. 牛血清白蛋白介导合成的金纳米簇用于活细胞荧光成像 [ J ]. *高等学校化学学报*, 2010, 31 ( 11 ) : 2167-2172.
- [19] Qiao J, Hwang Y H, Chen C F, *et al.* Ratiometric fluorescent polymeric thermometer for thermogenesis investigation in living cells [ J ]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87 ( 20 ) : 10535-10541.
- [20] Wang L L, Qiao J, Qi L, *et al.* Construction of OVA-stabilized fluorescent gold nanoclusters for sensing glucose [ J ]. *Science China Chemistry*, 2015, 58 ( 9 ) : 1508-1514.
- [21] 杨维涛,郭伟圣,张兵波,等. 基于蛋白和多肽为模板的贵金属纳米簇合成研究 [ J ]. *化学学报*, 2014, 72 ( 12 ) : 1209-1217. ■

样品 TPD 曲线。

### 1.3 催化剂的评价

Cu-Mg-Al 催化剂催化甲醇裂解制氢的活性评价是在固定床反应器中进行,反应器中的不锈钢反应管的管长为 100 cm,内径为 25 mm,催化剂装填量为 12 mL。反应之前,以 150 mL/min 通入氢气,以 2°/min 升温至 250°C,恒温还原 6 h 后将温度降至所需温度开始进料反应。因工厂后续 H<sub>2</sub> 分离压力为 1.0 MPa,为满足后期放大要求,所以将反应压力设置为 1.0 MPa。原料为甲醇(分析纯),液相进料量由高压恒流泵控制。调节反应压力为 1.0 MPa、反应温度为 280°C、体积空速为 0.5 h<sup>-1</sup>,反应稳定后进行分析。反应液相产物中的甲醇采用岛津生产的 GC-2014 型气相色谱仪进行分析,XE-60 毛细管柱,柱温采用程序升温,气化室温度为 135°C,检测器温度为 135°C,FID 检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铜镁铝摩尔比对催化剂结构、理化性质及催化性能的影响

#### 2.1.1 BET 分析

通过氮气吸附-脱附测量的 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂的 BET 分析数据如表 1 所示。

表 1 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂 BET 分析数据

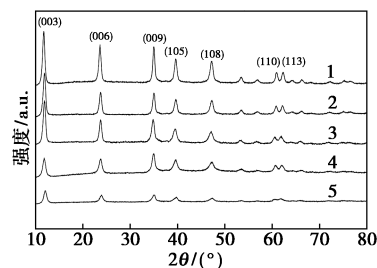
催化剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm
Cu <sub>0.5</sub> Mg <sub>2.5</sub> Al	132	0.7179	3.03
Cu <sub>0.75</sub> Mg <sub>2.25</sub> Al	170	0.7909	3.12
Cu <sub>1</sub> Mg <sub>2</sub> Al	214	0.8875	3.18
Cu <sub>1.25</sub> Mg <sub>1.75</sub> Al	110	0.6798	2.62
Cu <sub>1.5</sub> Mg <sub>1.5</sub> Al	99	0.5876	2.35

由表 1 可以看出,随着铜镁摩尔比的增大,催化剂的比表面积和孔容、孔径呈现先增大后减小的趋势,这是由于当铜镁摩尔比较低时,仅有少量 Cu<sup>2+</sup> 进入类水滑石层板,催化剂上铜分散性也较好;但随着铜镁摩尔比的不断增大,Jahn-Teller 效应导致水滑石类化合物部分结构遭到破坏<sup>[14-16]</sup>,从而使得部分 Cu<sup>2+</sup> 无法取代层板上的 Mg<sup>2+</sup>,焙烧后得到的催化剂上 CuO 晶粒团聚长大的程度增强,并堆积在催化剂上,导致催化剂比表面积的减小。

#### 2.1.2 XRD 分析

Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 类水滑石前驱体的 XRD 谱图如图 1

所示。

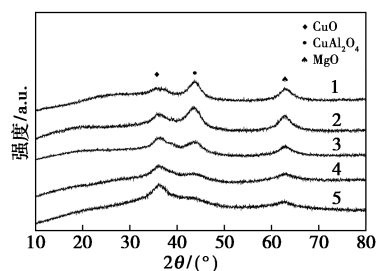


1—Cu<sub>0.5</sub>Mg<sub>2.5</sub>Al; 2—Cu<sub>0.75</sub>Mg<sub>2.25</sub>Al;  
3—Cu<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>Al; 4—Cu<sub>1.25</sub>Mg<sub>1.75</sub>Al; 5—Cu<sub>1.5</sub>Mg<sub>1.5</sub>Al

图 1 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 类水滑石前驱体的 XRD 谱图

由图 1 可以看出,铜镁摩尔比的改变并未使衍射峰的位置发生明显变化,这是因为构成八面体中的 Cu<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 的离子半径相近。随着铜镁摩尔比的增大,衍射峰的强度逐渐减弱,表明形成的类水滑石物质的结晶度逐渐下降。Cu<sup>2+</sup> 进入层板后,形成了以 Cu<sup>2+</sup> 为中心的八面体配位结构,铜镁摩尔比的增大会使得 Cu<sup>2+</sup> 周围配位出现 Jahn-Teller 变形,使得层板结构变得不稳定,过量的 Cu<sup>2+</sup> 会导致层板的坍塌<sup>[14-16]</sup>,导致部分 Cu<sup>2+</sup> 未能进入到水滑石的骨架中,从而在形成 Cu-Mg-Al 水滑石的同时生成少量的 CuO 沉淀<sup>[17]</sup>。

Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。



1—Cu<sub>0.5</sub>Mg<sub>2.5</sub>Al; 2—Cu<sub>0.75</sub>Mg<sub>2.25</sub>Al;  
3—Cu<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>Al; 4—Cu<sub>1.25</sub>Mg<sub>1.75</sub>Al; 5—Cu<sub>1.5</sub>Mg<sub>1.5</sub>Al

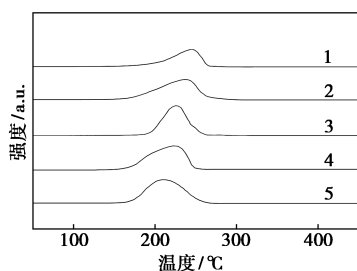
图 2 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂的 XRD 谱图

由图 2 可以看出,前驱体经过 450°C 焙烧后,所有的 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂样品的类水滑石层状结构都遭到破坏。焙烧后的样品中均出现 CuO 的衍射峰,且峰强度随着铜镁摩尔比的增大而增强,说明在较低的铜镁摩尔比下,Cu<sup>2+</sup> 的分散性较好。图 2 中出现了 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的衍射峰,且随着铜镁摩尔比的增大,强度减弱,结合图 1 的 XRD 分析结果可以看出,铜镁摩尔比的增大会导致水滑石前驱体的结晶度逐渐下降,因此样品前驱体所能分解生成的 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相也逐渐减少。由于镁铝水滑石中

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相形成温度为 1000℃ 左右<sup>[18]</sup>, 因此, Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 类水滑石前驱体经过焙烧主要形成的是 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石<sup>[19]</sup>。此外, MgO 的衍射峰强度也随着铜镁摩尔比的增大而减弱, 说明层板上的 Mg<sup>2+</sup> 不断被 Cu<sup>2+</sup> 取代。所有样品中均未能检测出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰, 说明其呈无定形态<sup>[20]</sup>。

### 2.1.3 H<sub>2</sub>-TPR 分析

Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图如图 3 所示。



1—Cu<sub>0.5</sub>Mg<sub>2.5</sub>Al; 2—Cu<sub>0.75</sub>Mg<sub>2.25</sub>Al;

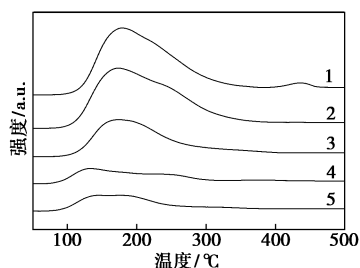
3—Cu<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>Al; 4—Cu<sub>1.25</sub>Mg<sub>1.75</sub>Al; 5—Cu<sub>1.5</sub>Mg<sub>1.5</sub>Al

图 3 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

由图 3 可以看出, 随着铜镁摩尔比的增高, 铜摩尔分数不断增大, 还原峰峰温逐渐向低温方向移动, 峰面积也随之逐渐增大。这是由于当铜摩尔分数较低时, 分散度较好, 水滑石前驱体在焙烧后容易形成难以被还原的 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相, 这与图 1、图 2 中 XRD 谱图的分析结果一致; 随着铜摩尔分数的不断增大, 前驱体的结晶度较差, 铜堆积在催化剂的表面上, 焙烧后的催化剂中 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石相不断减少, 从而使得还原温度降低以及还原峰面积增大。H<sub>2</sub>-TPR 的结果说明, 铜摩尔分数的增加提高了催化剂的可还原性。

### 2.1.4 CO<sub>2</sub>-TPD 分析

Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图如图 4 所示。



1—Cu<sub>0.5</sub>Mg<sub>2.5</sub>Al; 2—Cu<sub>0.75</sub>Mg<sub>2.25</sub>Al;

3—Cu<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>Al; 4—Cu<sub>1.25</sub>Mg<sub>1.75</sub>Al; 5—Cu<sub>1.5</sub>Mg<sub>1.5</sub>Al

图 4 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD

图 4 谱线 1 中存在 2 个 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 其余谱线中只存在 1 个 CO<sub>2</sub> 脱附峰, 其中 300℃ 之前的 CO<sub>2</sub> 脱附峰对应于催化剂表面的弱碱性中心, 300℃ 之后的 CO<sub>2</sub> 脱附峰对应于中等强度的碱性中心。由图 4 可以看出, 随着铜镁摩尔比的增高, CO<sub>2</sub> 低温脱附峰面积逐渐减小, 催化剂碱性逐渐降低。根据 Sanderson 电负性均衡原理<sup>[21]</sup>: 金属氧化物电负性越高, 碱性越弱, CuO 和 MgO 的电负性分别为 2.65 和 2.12, 因此随着铜摩尔分数的增大, 更多的 Cu<sup>2+</sup> 取代层板上 Mg<sup>2+</sup>, 使得样品电负性提高, 从而降低了催化剂的碱性。

### 2.1.5 铜镁摩尔比对 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂催化性能的影响

在压力为 1.0 MPa、反应温度为 280℃、体积空速为 0.5 h<sup>-1</sup> 的条件下, 反应稳定 15 h 后考察铜镁摩尔比对 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂催化性能的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 铜镁摩尔比对 Cu<sub>x</sub>Mg<sub>3-x</sub>Al 催化剂催化性能的影响

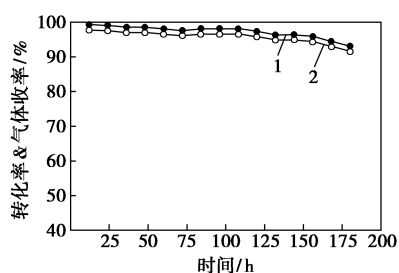
催化剂	转化率/%	气体收率/%	w(液相副产物)/%
Cu <sub>0.5</sub> Mg <sub>2.5</sub> Al	87.83	86.11	0.87
Cu <sub>0.75</sub> Mg <sub>2.25</sub> Al	93.64	92.73	0.96
Cu <sub>1</sub> Mg <sub>2</sub> Al	99.28	97.75	1.25
Cu <sub>1.25</sub> Mg <sub>1.75</sub> Al	85.43	84.11	2.28
Cu <sub>1.5</sub> Mg <sub>1.5</sub> Al	80.66	78.62	2.53

由表 2 可以看出, 随着铜镁摩尔比的增大, 催化剂上甲醇裂解制氢的转化率和收率均呈现先升后降的趋势, 而液相副产物的质量分数呈递增的趋势。

铜是甲醇裂解制氢反应的活性中心, 当铜镁摩尔比较低时, 活性中心较少, 催化剂活性较低, 因此随着铜镁摩尔比的增大, 催化剂的比表面积增大, 活性也不断增高; 但当铜镁摩尔比过大时, 焙烧时 CuO 更易发生团聚, 过多的 CuO 堆积在催化剂上, 从而使得比表面积减小; 当铜镁铝摩尔比从 1:2:1 继续增大后, 催化剂活性明显下降。由于催化剂的碱性中心能抑制液相产物中甲酸和甲酸甲酯的生成<sup>[22]</sup>, 而催化剂的碱性也随着铜摩尔分数的增高而降低, 因此液相副产物质量分数随着铜摩尔分数的增大呈递增的趋势。因此, 适宜的铜镁铝摩尔比为 1:2:1。

### 2.2 Cu<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>Al 催化剂上甲醇裂解制氢的稳定性考察

在压力为 1.0 MPa、反应温度为 280℃、体积空速为 0.5 h<sup>-1</sup> 的条件下, 探究 Cu<sub>1</sub>Mg<sub>2</sub>Al 催化剂的稳定性, 结果如图 5 所示。



1—转化率;2—气体收率

图 5  $\text{Cu}_1\text{Mg}_2\text{Al}$  催化剂上甲醇裂解制氢的稳定性

由图 5 可以看出,在 180 h 反应时间内, $\text{Cu}_1\text{Mg}_2\text{Al}$  催化剂活性较为稳定,转化率和气体收率均保持在 90% 之上。

### 3 结论

随着铜镁摩尔比的逐渐增大, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al}$  类水滑石前驱体的结晶度逐渐降低, $\text{Cu}_x\text{Mg}_{3-x}\text{Al}$  催化剂的比表面积先增大后减小,可还原性逐渐增强,碱性逐渐降低。当铜镁铝摩尔比为 1:2:1 时, $\text{Cu}_1\text{Mg}_2\text{Al}_1$  催化剂的前驱体结晶度较好,同时还有较大的比表面积、较强的表面碱性和较强的可还原性,从而提高了甲醇裂解制氢的转化率和气体收率,并抑制了液相副产物的生成。

该催化剂在反应压力为 1.0 MPa、反应温度为 280℃、体积空速为 0.5  $\text{h}^{-1}$  的反应条件下,甲醇转化率为 99.28%,气体收率为 97.75%,液相副产物质量分数为 1.25%。反应稳定运行 180 h 后,催化剂活性无明显下降。

### 参考文献

- [1] Momirlan M, Veziroglu T N. Current status of hydrogen energy [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2002, 6(1-2): 141-179.
- [2] 倪萌, Leung M K H, Sumathy K. 电解水制氢技术进展 [J]. *能源环境保护*, 2004, 18(5): 5-9.
- [3] Raróg-Pilecka W, Szmigiel D, Kowalczyk Z, et al. Ammonia decomposition over the carbon-based ruthenium catalyst promoted with barium or cesium [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 218(2): 465-469.
- [4] Patel S, Pant K K. Selective production of hydrogen via oxidative steam reforming of methanol using Cu-Zn-Ce-Al oxide catalysts [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(18-20): 5436-5443.
- [5] Ilinich O, Ruettinger W, Liu X.  $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3\text{-CuAl}_2\text{O}_4$  water-gas shift catalyst for hydrogen production in fuel cell applications: Mechanism of deactivation under start-stop operating conditions [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 247(1): 112-118.
- [6] Wang X, Gorte R J. A study of steam reforming of hydrocarbon fuels on Pd/ceria [J]. *Applied Catalysis A General*, 2002, 224(1): 209-218.
- [7] Sá S, Silva H, Brandão L, et al. Catalysts for methanol steam reforming—A review [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2010, 99(1): 43-57.
- [8] Matsumura Y, Tanaka K, Tode N, et al. Catalytic methanol decomposition to carbon monoxide and hydrogen over nickel supported on silica [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2000, 152(1): 157-165.
- [9] Shen G C, S. I. F, Matsumoto S, et al. Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: Effects of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 1997, 124(2): 123-136.
- [10] Velu S, Suzuki K, Osaki T. Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over catalysts derived from CuZnAl-layered double hydroxides [J]. *Catalysis Letters*, 1999, 62(2-4): 159-167.
- [11] 周性东, 陈晓蓉, 梅华. MgO 改性 CuZnAl 催化剂上甲醇裂解制氢 [J]. *精细化工*, 2016, 33(5): 541-545.
- [12] Zhang S, Liu Q, Fan G, et al. Highly-dispersed copper-based catalysts from Cu-Zn-Al layered double hydroxide precursor for gas-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142(9): 1121-1127.
- [13] 申延明, 吴静, 唐杨军, 等. CuMgAl 类水滑石的制备与表征 (英文) [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(2): 285-290.
- [14] Zhe-Ming N I, Xue J L. Synthesis of CuMgAl layered double hydroxides for efficient photocatalysis of rhodamine B [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(3): 503-508.
- [15] Feng, A Y J, Li B, et al. Synthesis and structural analysis of Cu-Ni-Mg-Al- $\text{CO}_3$  hydrotalcite-like materials [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(1): 78-83.
- [16] Hui Z. Studies on structures and properties of MgAl and MgFe layered double hydroxides [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18(8): 833-838.
- [17] 冯拥军, 李殿卿, 李春喜, 等. Cu-Ni-Mg-Al- $\text{CO}_3$  四元水滑石的合成及结构分析 [J]. *化学学报*, 2003, 61(1): 78-83.
- [18] Chen T, Huifang X U, Wang Y, et al. Structural evolution of heating treatment of Mg/Al-LDH and preparation of mineral mesoporous materials [J]. *Acta Geologica Sinica English Edition*, 2006, 80(2): 170-174.
- [19] Kannan S, Dubey A, Knozinger H. Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 231(2): 381-392.
- [20] 温斌, 何鸣元, 宋家庆, 等. 含铜类水滑石催化材料热分解过程的研究 [J]. *无机化学学报*, 2000, 16(1): 58-62.
- [21] 张国强, 李集伟, 杨乐夫, 等. 阳离子掺杂水滑石的制备及其性质研究 [J]. *物理化学学报*, 2006, 22(2): 146-151.
- [22] 杨行远, 徐广通, 卢立军, 等. TPR 技术及其在催化研究中的应用现状 [J]. *现代科学仪器*, 2012, (6): 57-61. ■