

文章编号:1671-7333(2016)02-0132-04

DOI:10.3969/j.issn.1671-7333.2016.02.005

碳球粒径对 Cu/C 催化剂甲醇水蒸气重整 反应性能的影响

董 瑾, 吴贵升, 毛东森, 卢冠忠

(上海应用技术大学 化学与环境工程学院 应用催化研究所, 上海 201418)

摘 要: 将铜组分负载在不同粒径的 C 球表面, 制得 Cu/C 催化剂, 在对催化剂甲醇水蒸气重整反应活性考察的基础上, 进行 X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(TPR)以及原位红外表征. 结果表明, 铜的晶格应变随 C 球粒径增大呈现先增大再减小的趋势, 且催化剂的催化活性与铜的晶格应变之间存在着近似的线性关系. 铜的晶格应变增加, 表现出对 H₂ 和 CO 小分子吸附能力增强, 催化剂还原变得容易.

关键词: Cu/C; 甲醇水蒸气重整; 铜的晶格应变

中图分类号: O 643 **文献标志码:** A

Influence of the Grain Sizes of C Sphere on the Catalytic Performance over Cu/C for Methanol Steam Reforming

DONG Jin, WU Guisheng, MAO Dongsen, LU Guanzhong

(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: Cu/C catalysts were prepared through loading copper species over C sphere with different grain sizes and their catalytic performance for methanol steam reforming was investigated in detail. Meanwhile, the catalysts were characterized with XRD, TPR, and in situ FT-IR. The results showed that the lattice micro-strain of copper first increased and then decreased gradually with the increase of C particle size. Furthermore, the catalytic activities showed similar linear relationship with the lattice micro-strains of copper. In addition, the increase of lattice micro-strains of copper could promote the adsorption of H₂ and CO as well as the reduction of CuO.

Key words: Cu/C; methanol steam reforming; lattice micro-strain of copper

众所周知, 催化剂在制备和预处理过程中金属组分会受到诸如吸附作用、机械效应、热效应以及表面诱导效应等多种因素所引起的应力综合作用而产生不同程度和类型的不可逆晶格应变^[1-4], 而近年来

研究表明, 催化剂活性组分的晶格应变与催化剂活性之间存在着对应关系^[5]. KNIEP 等^[6]发现, 随着 Cu-Zn 催化剂老化时间的延长, Cu 的晶格应变逐渐增加, 催化剂甲醇水蒸气重整反应的催化活

收稿日期: 2015-07-15

基金项目: 上海市重点学科基金资助项目(J51503)

第一作者: 董瑾(1967-), 女, 工程师, 主要研究方向为物理化学. E-mail: dj@sit.edu.cn

通信作者: 吴贵升(1970-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为多相催化以及量子化学计算. E-mail: gswu@sit.edu.cn

性逐渐增加. 通过改变 Cu-Zn 比例也可改变 Cu 的晶格应变,且催化剂的活性与 Cu 的晶格应变之间存在着线性关系^[7]. 通过微波辐射技术同样可以改变 Cu-Zn 催化剂中 Cu 的晶格应变^[8-9],催化剂的甲醇水蒸气重整反应的活性与铜的晶格应变也存在良好的对应关系. 表面科学以及量化计算结果表明,金属的晶格应变增加,可以有效地增加对反应气体的吸附. 如 GSELL 等^[10]在金属 Au 体相引入 Ar 气泡,从而在金属的表面形成了表面突起,由于突起部分晶格应变正增加(即 Au-Au 之间键被拉长),对 CO 的吸附量明显增多,而在突起部分与平面的交界处,由于晶格应变负增加(即 Au-Au 之间键被缩短)而形成吸附空白环,也就是 CO 在该环状区域不吸附. 本文将铜沉积在不同粒径的 C 球表面,旨在使负载在不同粒径 C 球表面的铜组分随着 C 球表面曲率不同而形成不同程度的晶格应变,并进一步研究催化剂甲醇水蒸气重整反应性能与铜的晶格应变之间的关系.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用浸渍法制备催化剂,将不同粒径的 C 球(华东理工大学材料学院制备,粒径分布见表 1)浸入到相应浓度的硝酸铜(分析纯,上海国药集团)溶液中,在室温下不断搅拌 3 h,直至蒸干水,120 °C 干燥 10 h,并在 N₂ 保护下于 350 °C 焙烧 4 h 制得不同类型 Cu/C 催化剂. 其中不同粒径的 Cu/C 催化剂可以表述为 CuC-X-Y, X 和 Y 分别代表 C 球的粒度分布下限和上限.

表 1 不同粒径 Cu/C 催化剂物理性质

Tab. 1 Physical properties of Cu/C with different grain sizes

样品	C 球粒径 分布/mm	CuO 晶粒 尺寸/nm	CuO 晶格 应变/%
CuC-1.00-1.18	1.00~1.18	11.9	5.1
CuC-0.85-1.00	0.85~1.00	11.7	5.2
CuC-0.71-0.85	0.71~0.85	11.0	6.3
CuC-0.60-0.71	0.60~0.71	14.1	4.3
CuC-0.18-0.43	0.18~0.43	15.3	4.0

1.2 催化剂的活性测试

催化剂活性测试在固定床微型反应装置中进行,将 0.5 g 催化剂装入内径为 4 mm 石英反应器中,在反应管两端加入石英砂来消除扩散效应的影响. 催化剂在 H₂/N₂ 混合气氛(H₂ 的体积分数为 5%,流速为 30 mL/min)程序升温至还原活化 2 h

后,再降温至 140 °C,并切换 N₂,由平流泵引入甲醇水溶液(V_{甲醇} : V_水 = 1.0 : 1.3),进料空速(WHSV)为 3 mL · gcat⁻¹ · h⁻¹,并升温至 210 °C 进行反应,反应尾气经冰水浴冷却后,通过热导检测器(TCD, Ramiin GC2060)进行分析. 其中, H₂ 和 CO₂ 的选择性为

$$S = \frac{\text{实际 CO}_2 \text{ 或 H}_2 \text{ 的生成量}}{\text{理论生成 CO}_2 \text{ 或 H}_2 \text{ 的量}} \times 100\%$$

1.3 催化剂的表征

1.3.1 程序升温还原(TPR)

将 0.1 g 催化剂(40~60 目)装入石英管反应器中,然后通入含氢量为 5%(体积分数)的氢氮混合气(40 mL/min),待基线走平稳后,将反应器温度由室温程序升温至 750 °C(升温速率 20 °C/min),其中耗氢信号通过 TCD 在线监测.

1.3.2 X 射线衍射(XRD)

催化剂的物相测定在日本岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪上进行,入射光源为 Cu K α 靶,入射波长为 154.056 pm,管电压 40 kV,管电流 40 mA,将粉末样品于载玻片上加压制成片状. 测试范围 $2\theta = 20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$. 通过 Scherer 公式($D = K\lambda/\beta \cos \theta$)计算 CuO 的晶粒尺寸,并利用 $\epsilon = \Delta d/d = (\beta/4) \tan \theta$ 来计算其晶格应变.

1.3.3 CO 吸附原位红外(in situ FT-IR)

将催化剂粉末(小于 100 目)装入原位漫反射池样品杯中,压平表面,通入含氢量 5%(体积分数)的氢氮混合气(35 mL/min),程序升温至 280 °C,在该温度下保持 1 h 后,切换 N₂ 气氛并冷却至室温,然后封闭系统,并将体系抽真空至 1 mPa,通过脉冲进样通入 CO 进行吸附,扫描分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 60 次.

2 结果与讨论

2.1 Cu/C 催化剂催化活性

催化剂的甲醇水蒸气重整反应活性结果如表 2 所示,由表可知,C 球粒径大小对催化剂的活性影响比较明显:当 C 球粒径由 1.00~1.18 mm 降低至 0.71~0.85 mm 时,甲醇转化率以及氢生成速率分别由 23.2% 和 51.42 mmol · gcat⁻¹ · h⁻¹ 增加到 30.0% 和 63.67 mmol · gcat⁻¹ · h⁻¹;C 球粒径进一步减小,催化剂的活性显著降低,CuC-0.18-0.43 催化剂甲醇转化率以及氢生成速率分别降低至 22.5% 和 47.37 mmol · gcat⁻¹ · h⁻¹. 且所有催化剂的 CO 质量分数在 0.1% 左右,其变化趋势与催

化剂活性变化趋势相反,活性最高的催化剂 CuC-0.71-0.85 反应产物中 CO 质量分数最低,为 0.09%。

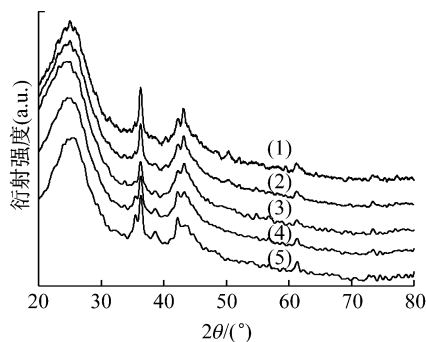
表 2 不同粒径 Cu/C 催化剂的催化活性
Tab. 2 Catalytic performances of Cu/C with different grain sizes

样品	甲醇 转化 率/%	氢生成速率/ (mmol· gcat ⁻¹ ·h ⁻¹)	氢选 择性/ 择性/%	CO ₂ 选 择性/ 择性/%	CO 体 积分 数/%
CuC-1.00-1.18	23.2	51.42	99.9	99.6	0.12
CuC-0.85-1.00	24.1	52.60	99.9	99.6	0.11
CuC-0.71-0.85	30.0	63.67	99.9	99.7	0.09
CuC-0.60-0.71	23.3	49.21	99.9	99.6	0.10
CuC-0.18-0.43	22.5	47.37	99.9	99.6	0.11

注:反应条件 $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$, WHSV 为 $3\text{ mL}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

2.2 催化剂的 XRD 结果

催化剂的 XRD 结果如图 1 所示. 在 XRD 图谱上看不出明显的 C 特征衍射峰,说明 C 是以无定型态存在,在 2θ 为 36.4° 和 43.2° 时,出现 2 个衍射峰,对应 CuO 的衍射峰,进一步比较 XRD 参数(见表 1)可知,当 C 球的粒径由 1.18~1.00 mm 降低至 0.70~0.80 mm 时,CuO 的晶粒尺寸由 11.9 nm 降低至 11.0 nm,且晶格应变由 5.1% 增加到 6.3%. 当 C 球的粒径进一步降低,CuO 的晶粒尺寸明显增加,晶格应变反而减小,CuC-0.18-0.43 中,CuO 的晶粒尺寸增加到 15.3 nm,晶格应变降低至 4.0%。



(1) CuC-1.00-1.18, (2) CuC-0.85-1.00, (3) CuC-0.71-0.85, (4) CuC-0.60-0.71, (5) CuC-0.18-0.43

图 1 Cu/C 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of Cu/C catalysts

为了考察晶格应变与催化剂活性之间的关系,单位质量催化剂的产氢速率对催化剂晶格应变进行作图(见图 2),结果表明,催化剂活性与 CuO 的晶格应变之间存在着近似的线性关系。

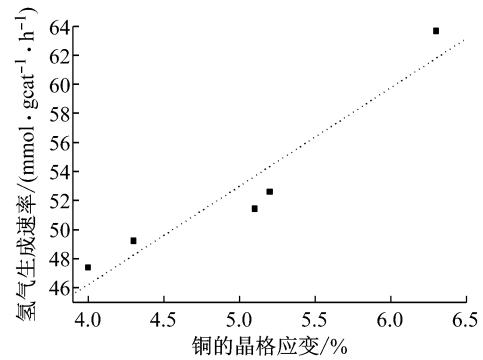
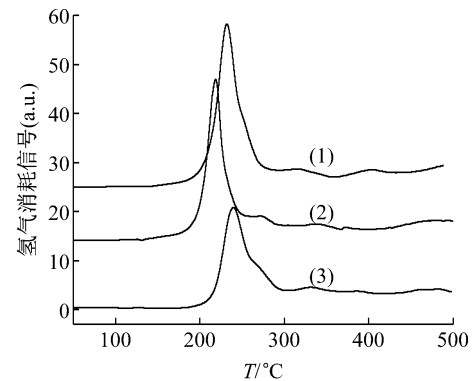


图 2 CuC 催化活性同催化剂晶格应变之间的关系
Fig. 2 The correlation of catalytic activities of Cu/C with the lattice micro-strain

2.3 催化剂的 TPR 结果

催化剂的 TPR 结果如图 3 所示,由图可见,所有催化剂均出现单一还原峰,对应于 CuO 还原为金属铜的还原峰,但是 C 颗粒尺寸不同,催化剂的还原难易不同. CuC-0.71-0.85 最易被还原,XRD 结果表明,该催化剂中氧化铜的晶格应变最大. 结合上述分析可知,氧化铜的晶格应变越大,其表面性质就越活泼,对 H₂ 的吸附能力也就越强,使得催化剂的还原变得容易。



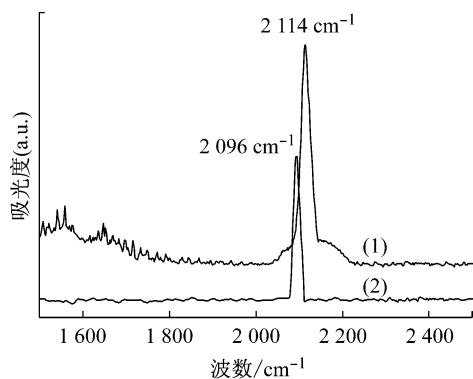
(1) CuC-1.00-1.18, (2) CuC-0.71-0.85, (3) CuC-0.18-0.43

图 3 Cu/C 催化剂的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR profiles of Cu/C catalysts

2.4 催化剂的原位 IR 结果

CO 探针分子可以有效地探测催化剂表面活性位的状态,借助原位红外技术,采用 CO 探针分子在催化剂表面吸附结果如图 4 所示,由图可知,CO 吸附在 CuC-0.71-0.85 催化剂表面,在 2096 cm^{-1} 位置出现 CO 的 C—O 伸缩振动特征峰^[11],而在 CuC-0.18-0.43 催化剂表面,CO 的 C—O 伸缩振动特征峰蓝移到 2114 cm^{-1} ,说明晶格应变增加,CO 和 Cu 的相互作用增加,该结果会导致 Cu 原子 d 轨道上的电子反馈到 CO 的 2π 反键轨道,使 C—O 键削弱,从而使 CO 分子的活化能力增强。



(1) CuC-1.00-1.18, (2) CuC-0.71-0.85

图 4 Cu/C 对 CO 吸附的原位 IR 谱图

Fig. 4 In situ IR spectra of CO adsorbed over Cu/C

晶格应变的定义是晶体在受外力(挤压、拉伸以及受热等)的作用下,其晶格尺寸相对体相而发生变化,其相对体相的变化率为晶格应变,

$$s = \frac{\Delta a}{a} \times 100\%$$

其中, s 、 Δa 和 a 分别代表晶格应变、晶体晶胞参数的变化值以及晶体的晶胞参数. 表面科学以及量子力学结果均表明,当晶体的晶格应变增加时,其表面活性会规律性地增加,且对于 CO 、 N_2 、 H_2 、 O_2 以及 CO 与过渡金属表面吸附能随该过渡金属晶面晶格应变的增加而增加,而解离活化能随金属表面晶格应变呈现相反的变化趋势^[12-14].

将 Cu 负载在不同粒径的 C 球表面,当 C 球的粒径尺寸减小时,其表面曲率增加,会导致负载在该表面的晶格应变增加. XRD 结果表明,当 C 球粒径由 1.00~1.18 mm 降低至 0.71~0.85 mm 时,铜的晶格应变依次增加,与预测结果相一致,当 C 球粒径低于 0.71~0.85 mm 时,铜的晶格应变反而降低,这可能是由于 C 球的粒径过小,导致单个 C 球表面积急剧降低,部分铜组分不能有效地负载在 C 球表面. 如果以铜的晶格应变对催化剂活性进行相关联可知,催化剂活性与铜的晶格应变之间存在着近似的线性关系. 金属晶面越完整,对反应物吸附活化能力越弱,故催化剂中金属晶面所形成的点缺陷、位错以及台阶构成了催化剂活性中心. 本文中,铜的晶格应变越大,铜原子就偏离平衡位置越大,铜原子对反应物小分子,如 CO 、 H_2 以及甲醇的吸附活化能力增强,故 TPR 对应的 CuO 还原峰向低温方向移动,从而催化剂活性逐渐增加.

3 结 语

将铜组分负载在不同粒径的 C 球表面,铜的晶格应变随 C 球粒径增大呈现先增大后减小的趋势,

且催化剂的甲醇水蒸气重整制氢的催化活性与铜的晶格应变之间存在着近似的线性关系:铜的晶格应变增加,催化剂的活性也增加. 催化剂 H_2 -TPR 以及 CO 的原位红外吸附表征结果表明,铜的晶格应变增加,可增强对反应物分子 H_2 、 CO 以及甲醇分子吸附活化能力,不仅使铜组分的还原变得容易,而且显著增强了 Cu/C 催化剂的活性.

参考文献:

- [1] CUTRUFELLO M G, FERINO I, SOLINAS V, et al. Acid-base properties and catalytic activity of nanophase ceria-zirconia catalysts for 4-methylpentan-2-ol dehydration [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1(14): 3369-3375.
- [2] MADHU G, BOSE V C, MANIAMMAL K, et al. Microstrain in nanostructured nickel oxide studied using isotropic and anisotropic models [J]. *Phys B: Condensed Matter*, 2013, 421: 87-91.
- [3] SUN Q, ZHANG Y, CHEN H, et al. A novel process for the preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/ Al_2O_3 ultrafine catalyst: structure, surface properties, and activity for methanol synthesis from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ [J]. *J Catal*, 1997, 167(1): 92-105.
- [4] DENG J, SUN Q, ZHANG Y, et al. A novel process for preparation of a Cu/ZnO/ Al_2O_3 ultrafine catalyst for methanol synthesis from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$: comparison of various preparation methods [J]. *Appl Catal A*, 1996, 139(1-2): 75-85.
- [5] 王路存, 刘永梅, 曹勇, 等. 草酸盐固相化学法制备高性能 Cu/ZnO 甲醇水蒸气重整催化剂[J]. *化学学报*, 2007, 65(2): 173-176.
- [6] KNIEP B, RESSLER T, RABIS A, et al. Rational design of nanostructured copper-zinc oxide catalysts for the steam reforming of methanol [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(1): 112-115.
- [7] GÜNTHER M M, RESSLER T, BEMS B, et al. Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis [J]. *Catal Lett*, 2001, 71(1): 37-44.
- [8] 张新荣, 姚成漳, 王路存, 等. 微波辐照促进的甲醇水蒸气重整制氢 Cu/ZnO/ Al_2O_3 催化剂[J]. *高等化学学报*, 2005, 26(6): 1137-1139.
- [9] ZHANG X R, WANG L C, CAO Y, et al. A unique microwave effect on the microstructural modification of Cu/ZnO/ Al_2O_3 catalysts for steam reforming of methanol [J]. *Chem Commun*, 2005 (32): 4104-4106.

(下转第 158 页)

模式一般是相生(The Loving Relation Analysis)或者相克(The Killing Relation Analysis)^[1]. 相生关系分析对应对称分析技术,相应的矩阵象可以通过指标置换多边矩阵来表达,而相克关系分析技术对应对称分析技术,相应的矩阵象可以通过换位置置换多边矩阵和循环置换多边矩阵来表达. 行置换多边矩阵是研究上述三种置换矩阵的桥梁. 评估的标准一般采用贡献率分析技术,或者采用全局敏感性方差分析技术. 这些技术等价于数据库的知识发现步骤中模式评估技术. 本文提到的这 4 种多边矩阵置换矩阵是采用 2 种评估技术分析的关键.

(7) 知识表示,即如何使用可视化知识表示技术,向用户提供挖掘的知识. 目前,对任何知识的表示,离不开计算机技术的应用. 而计算机技术应用的前提是需要数字化. 解决这个问题关键是编写可视化知识表示的自动化软件,这种自动化软件应该和具体数据没有关系,一旦编写成功,将可以适用于一类特定模型的数据. 这个工作需要具体数据未知的条件下,模拟研究自动化软件的好坏. 多边矩阵框架的基阵表示理论,将自动化软件转化为和具体数据无关的矩阵象软件,这为再现性模拟研究提供了技术支撑.

总之,知识发现不是在得到数据以后研究,而是在得到数据以前. 即,要研究模拟论证在知识发现过程中所采用的数据分析方法是否具有再现性. 多边矩阵的基阵表示理论使得这种工作具有可操作性.

5 结 语

一个复杂系统的数据运算可以用多边矩阵框架的基阵表示. 大数据的再现性数据分析研究,可以转化为对多边矩阵框架的基阵表示的运算研究. 由于

框架的取值和复杂系统自变量的取值大小无关,多边矩阵框架的基阵表示的运算可以反映研究人员收集数据进行数据分析的一般方法,根据相应的方法表示,可以模拟证明相应的分析方法和数据分析人员的各种操作是否无关. 如果模拟发现数据分析方法具有再现性的特点,那么相应的数据分析方法是可以采用的方法,这符合象数学[1]的思维. 再现性是《多边矩阵理论》追求的最终目标,多边矩阵框架基阵表示运算使得大数据的再现性研究简单化.

参考文献:

- [1] ZHANG Yingshan, SHAO Weilan. Image mathematics-mathematical intervening principle based on "Yin Yang Wu Xing" theory in traditional Chinese mathematics(i) [J]. Applied Mathematics, 2012, 3(6): 617-636.
- [2] 徐婷, 罗纯, 邵文昕, 等. 三维数阵的框架定义及运算: 处理复杂系统的新思维系列之十八[J]. 上海应用技术学院(自然科学版), 2013, 13(2): 156-160.
- [3] 邵文昕, 罗纯, 徐婷, 等. 四指标问题的框架定义及运算: 处理复杂系统的新思维系列之二十[J]. 上海应用技术学院(自然科学版), 2013, 13(3): 233-236.
- [4] 吴汀汀, 罗纯, 徐婷, 等. 多边矩阵的基阵和置换矩阵: 处理复杂系统的新思维系列之二十一[J]. 上海应用技术学院(自然科学版), 2013, 13(4): 308-312.
- [5] 罗纯, 张子晴, 张应山. 广义多边矩阵交叉乘法: 处理复杂系统的新思维系列之二十四[J]. 上海应用技术学院(自然科学版), 2014, 14(1): 79-87.
- [6] 陈雪平, 朱文佳, 潘长缘, 等. 数据仓库和多边矩阵[J]. 统计与咨询, 2008(1): 54-55.
- [7] HAN Jiawei, KAMBER Micheline. 数据挖掘: 概念与技术[M]. 范明, 孟小峰, 译. 北京: 机械工业出版社, 2001.

(编辑 俞红卫)

(上接第 135 页)

- [10] GSELL M, JAKOB P, MENZEL D. Effect of substrate strain on adsorption [J]. Science, 1998, 280 (5364): 717-720.
- [11] EDWARDS J F, SCHRADER G L. In situ FT-IR spectroscopy of the adsorption of CO on methanol catalysts [J]. Appl Spectr, 1981 35(6): 559-563.
- [12] LOGADOTTIR A, NØRSKOV J K. The effect of strain for N₂ dissociation on Fe surfaces [J]. Surf Sci, 2001, 489(1-3): 135-143.
- [13] SAKONG S, GRO A. Dissociative adsorption of hydrogen on strained Cu surfaces [J]. Surf Sci, 2003, 525(3): 107-118.
- [14] MAVRIKAKIS M, HAMMER B, NØRSKOV J K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81(13): 2819-2822.

(编辑 吕丹)