

Pt 基催化剂二甲醚催化燃烧性能

郭常青¹, 叶文¹, 李青山², 闫常峰¹, 伊立其¹(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国电力工程顾问集团
东北电力设计院有限公司, 长春 130021)

摘要: 利用二甲醚催化燃烧作为二甲醚重整制氢的热源可有效简化系统和提高效率, 通过对比不同载体、不同 Pt 负载量以及不同助剂对 Pt 催化剂的性能影响, 筛选出了最适合二甲醚低温起燃催化燃烧的催化剂。研究发现, HZSM-5 型分子筛作为二甲醚催化燃烧载体具有较好的起燃特性, 同时加入助剂 Ce 可以显著提高催化剂活性, 起燃温度相对 Pt/HZSM-5 降低了 58 。 Pt-Ce/HZSM-5 催化剂的二甲醚起燃特性实验表明, 在过量空气系数为 1.1 时具有最佳的起燃特性。对 Pt-Ce/HZSM-5 催化剂进行了稳定性实验, 100 h 内催化剂性能稳定。

关键词: 二甲醚; 催化燃烧; Pt-Ce/HZSM-5

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2017)02-0130-05

Performance of Pt-Based Catalysts for Dimethyl Ether Catalytic Combustion

Guo Changqing¹, Ye Wen¹, Li Qingshan², Yan Changfeng¹, Yi Liqi¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China;

2. Northeast Electric Power Design Institute Co., Ltd. of China Power Engineering Consulting Group, Changchun 130021, China)

Abstract: Exothermic dimethyl ether(DME)combustion can be thermally coupled with endothermic steam reforming to decrease reactor size and increase energy efficiency. In this study, Pt-based catalysts(with different carriers, Pt loadings, and co-catalysts)were prepared, and the dimethyl ether light-off characteristics at low temperature were investigated. The experimental results showed that the catalyst supports of HZSM-5 exhibited better light-off performance than others, and the co-catalysts of Ce can improve the catalytic activity by reducing the ignition temperature by 58 compared with Pt/HZSM-5 catalyst. In addition, the experiment on DME catalytic combustion over Pt-Ce/HZSM-5 demonstrated that higher combustion efficiency can be achieved at the excess air ratio of 1.1, and the catalyst Pt-Ce/HZSM-5 maintained good activity and stability after 100 h in the stability test.

Keywords: dimethyl ether(DME); catalytic combustion; Pt-Ce/HZSM-5

氢燃料电池高效环保, 不仅具有发电效率高、启动迅速、产生噪音小和携带方便等优点, 而且可以减

收稿日期: 2016-04-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51576201); 广东省自然科学基金资助项目(2015A030312007; 2015A030313716).

作者简介: 郭常青(1978—), 男, 博士, 副研究员.

通讯作者: 郭常青, guocq@ms.giec.ac.cn.

少温室气体的排放^[1]. 二甲醚(DME)是一种常温下为气体的惰性、无色、无毒、无腐蚀性的物质,具有高H/C比,其物理性质与液化石油气非常相似,便于利用现有设备储运,因而被视为一种较理想的重整制氢原料气. 二甲醚水蒸气重整本身是一种强吸热反应,需要外部提供热量,采用二甲醚作为燃料燃烧供热将简化重整制氢系统,提高能量利用率,并且符合氢燃料电池中对安全性能的要求. 因此研究二甲醚的催化燃烧特性,寻求一种高效稳定的二甲醚催化燃烧催化剂对二甲醚制氢系统有着重要的意义.

在作为汽车发动机燃料方面,二甲醚被认为是最有发展潜力的清洁燃料之一. 研究表明,二甲醚常规火焰燃烧过程中起燃温度高于400℃,燃烧温度在600℃以上^[2]. 其燃烧温度高于二甲醚水蒸气重整的反应温度,同时在该温度下燃烧产物除了CO₂、CO和H₂O外,还会生成甲醛、甲酸、甲酸甲酯等对环境有害的污染物. 催化燃烧是典型的气-固相催化反应,具有以下优势:①通过催化剂的作用降低了反应的活化能,起燃温度低,燃烧温和稳定,安全性高;②污染物排放水平低.

目前在各类重整制氢系统中,甲烷、甲醇和氢气的催化燃烧的研究较为广泛,所采用的催化剂包括贵金属类催化剂、钙钛矿型氧化物、掺杂六铝酸盐和过渡金属氧化物等,而关于二甲醚的催化燃烧研究相对较少. Ishikawa等^[3-5]比较了贵金属Pt、Pd、Ru上的二甲醚催化燃烧反应,其催化活性为Pt>Pd>Ru; Tang等^[6]通过TPR、XPS等一系列表征发现,采用改进的多元醇法制备的Pt/CeO₂催化剂对二甲醚催化燃烧相对于甲醛液相还原法制备的催化剂有着更好的催化活性. 王圆媛等^[7]通过考察不同贵金属负载量的Pd/Al₂O₃和Pt/Al₂O₃催化剂的活性以及浸渍顺序对Pd-Pt/Al₂O₃双金属负载催化剂活性的影响,并测试了贵金属负载摩尔比不同的双金属负载催化剂的活性,其认为综合考虑经济性和制备过程,Pt负载量为0.025%的催化剂在175℃左右即可将DME完全催化燃烧. Yu等^[8-10]合成了以一维纳米为主的氧化锰八面体分子筛进行二甲醚催化燃烧. 在制备的OMS-2催化剂上,二甲醚催化燃烧的起燃温度 T_{10} 为180℃,而完全燃烧温度 T_{90} 为190℃,反应产物仅有CO₂和H₂O,实现了低温清洁燃烧.

基于以上研究,本文以Pt催化剂为基础,采用浸渍法研究不同的载体、Pt负载量和不同过渡金属助剂对催化燃烧性能的影响,寻求负载量低、起燃温度低、稳定性能好的高活性二甲醚燃烧催化剂.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

本实验所使用的催化剂载体分别为HZSM-5(南开大学催化剂有限公司)、MCM-41(南开大学催化剂有限公司)、 γ -Al₂O₃(国药集团化学试剂有限公司,经过筛分得到40~60目(对应粒径0.250~0.425mm)粉末待用)和ZrO₂(国药集团化学试剂有限公司). H₂(PtCl₆)PtC₂O(分析纯,百赛勒化学技术有限公司)配制为水溶液,溶液质量浓度(以Pt计)为0.0376g/mL.

1.2 实验装置与分析仪器

二甲醚催化燃烧的催化剂活性评价在固定床反应器装置中进行,实验装置如图1所示,包括温度控制系统、反应器、原料供给系统、数据采集仪器及分析设备. 其中反应器为管式固定床反应器,内径8mm,长200mm,采用电加热炉加热并通过温度控制器控制炉内温度,数据采集卡(ADAM-4018)实时记录温度变化曲线.

反应产物首先通过放置在冷水浴内的孟氏洗瓶以冷凝气体中的水蒸气,再通过装有干燥剂的U形管, U形管内放置变色硅胶,通过观察其颜色以确认气体被充分干燥. 干燥后的气体进皂膜流量计测量流量后,送入气相色谱仪(型号:GC522)进行在线检测,检测反应产物组分含量,色谱柱为Porapak T填充柱和TDX-01填充柱.

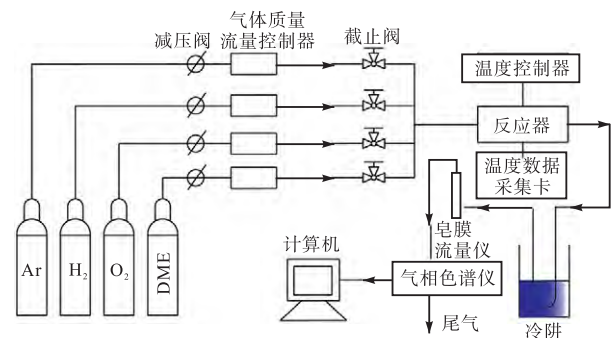


图1 二甲醚催化燃烧催化剂性能评价实验装置

1.3 催化剂制备方法

首先分别将计量的添加剂X(X为Cr、Co、Ce或Fe)的硝酸盐溶液等体积浸渍于计量的HZSM-5(SiO₂和Al₂O₃质量比为25)分子筛上,充分拌匀后超声处理0.5h,再于室温下存放12h,之后经过110℃烘箱中干燥12h,550℃马弗炉中焙烧5h,即得到改性载体X/HZSM-5. 然后将计量的氯铂酸溶液等体积分别浸渍于HZSM-5和X/HZSM-5载体上,经过

上述相同的操作步骤即得到负载型 Pt 催化剂. 为了比较负载 Pt/HZSM-5 催化剂与其他不同载体的 Pt 催化剂在相同的测试条件下二甲醚催化燃烧的活性, Pt/ZrO₂、Pt/MCM-41 和 Pt/Al₂O₃ 催化剂也按照上述实验程序和参数制得.

1.4 催化剂活性评价

二甲醚催化燃烧反应首先在管式固定床反应器中进行转化性能测试, 催化剂的填装量为 50 mg (采用 FA2204B 电子天平测量), 为了避免管式炉稳态性能实验中出现温度梯度和浓度梯度造成“飞温”, 催化剂需要用石英砂进行稀释, 石英砂与催化剂的稀释比例(质量比)为 50 : 1, 二甲醚在反应气体中的体积分数为 2%, 在爆燃极限之下^[11]. 反应前通入流量为 150 mL/min 的 H₂/N₂ 混合气($\varphi(\text{H}_2) = 5\%$), 450 °C 还原 2 h, 再通入二甲醚与氧气/氩气混合气(体积分数分别为 $\varphi(\text{DME}) = 2\%$ 、 $\varphi(\text{O}_2) = 19.6\%$ 、 $\varphi(\text{Ar}) = 78.4\%$), 在一定温度下进行反应, 反应稳定 1 h 后进行采样分析.

二甲醚催化燃烧性能测试实验中, 二甲醚的转化率为考察催化剂性能的主要评价指标. 二甲醚转化率为

$$y_{\text{DME}} = \frac{Q_{\text{DME, in}} - Q_{\text{DME, out}}}{Q_{\text{DME, in}}} \times 100\%$$

为了能够更直观地显示催化剂催化燃烧二甲醚的性能, 本文引入 T_{10} (起燃温度)、 T_{50} (中转温度)作为特征温度来表示二甲醚转化率分别达到 10% 和 50% 时的燃烧温度, 特征温度越低, 其催化剂催化二甲醚燃烧的活性也就越高.

二甲醚燃烧特性的实验中, 催化剂填装量为 0.2 g, 加入少量石英砂以平稳气流. 反应前仍通入还原气还原催化剂 2 h, 再通入二甲醚与空气, 二甲醚与空气的比例由过量空气系数决定, 气体流量由北京七星华创电子股份有限公司 D-07 气体质量流量控制器控制. 反应全程由 ADAM-4018 数据采集卡实时记录温度变化曲线.

2 结果与讨论

2.1 不同载体对 Pt 催化剂二甲醚催化燃烧的影响

图 2 为不同载体的 Pt 催化剂催化燃烧二甲醚的性能(空速为 77 000 mL/(g · h)), 表 1 为不同催化剂载体、Pt 负载量及助剂的二甲醚特征温度, 由图 2 和表 1 可以看出, 本文制备的各种催化剂的起燃温度和中转温度均明显低于非催化燃烧的相应温度. 在所对比的 4 种载体中, Pt/Al₂O₃ 的 T_{10} 和 T_{50} 最高, 分别

为 185 °C 和 215 °C, Pt/ZrO₂ 和 Pt/MCM-41 载体的特征温度较低, 相对于 Al₂O₃ 载体有一定的促进作用, 而 Pt/HZSM-5 的 T_{10} 和 T_{50} 值最低, 其起燃温度和中转温度分别为 139 °C 和 157 °C, 与 Pt/Al₂O₃ 相比分别降低了 46 °C 和 58 °C. 这表明 HZSM-5 载体相对于 Al₂O₃ 而言具有比较明显的促进作用.

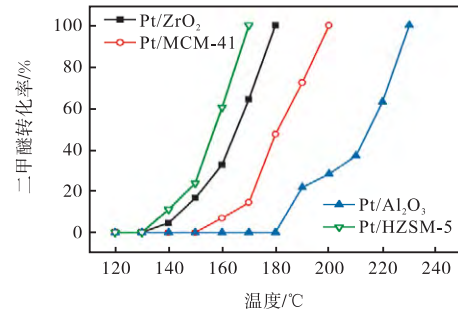


图 2 不同载体的 Pt 催化剂催化燃烧二甲醚的性能

表 1 不同催化剂载体、Pt 负载量及添加剂的二甲醚特征温度比较

催化剂	$T_{10}/$	$T_{50}/$
Pt/ZrO ₂	144	165
Pt/MCM-41	174	171
Pt/Al ₂ O ₃	185	215
Pt/HZSM-5	139	157
0.5% Pt/HZSM-5	151	166
1.0% Pt/HZSM-5	139	157
1.5% Pt/HZSM-5	135	154
Pt-Ce/HZSM-5	81	86
Pt-Fe/HZSM-5	111	116
Pt-Co/HZSM-5	115	118
Pt-Cr/HZSM-5	132	141

2.2 Pt 负载量对二甲醚催化燃烧的影响

采用 HZSM-5 分子筛作为载体时, 不同 Pt 负载量(质量分数)对二甲醚催化燃烧反应性能的影响见图 3(空速 77 000 mL/(g · h)). 随着 Pt 负载量从 0.5% 增大到 1.5%, 对应的特征温度逐渐减小, 催化剂的催化二甲醚燃烧活性逐渐升高. 通过仔细比较不同 Pt 负载量的特征温度, 可以发现当 Pt 负载量从 0.5% 增加到 1.0% 时, T_{10} 和 T_{50} 分别从 151 °C、166 °C 降至 139 °C、157 °C. 但随着 Pt 负载量由 1.0% 增加到 1.5% 时, 上述各个温度则下降有限, T_{10} 和 T_{50} 分别下降了 4 °C 和 3 °C. 这可能是由于当催化剂中 Pt 负载量从 0.5% 增加至 1.0% 时, 催化剂表面 Pt 在分子筛上能够得到较好的分散, 金属分散度也明显增大, 而当 Pt 负载量从 1.0% 增加至 1.5% 时, 催化剂表面 Pt 过分堆积, 金属分散度又有所下降, 使其活性位未能充分暴露在表面上.

2.3 助剂对 Pt/HZSM-5 催化剂进行二甲醚催化燃烧的影响

选择合适的助剂可显著提高催化剂活性, 本文制

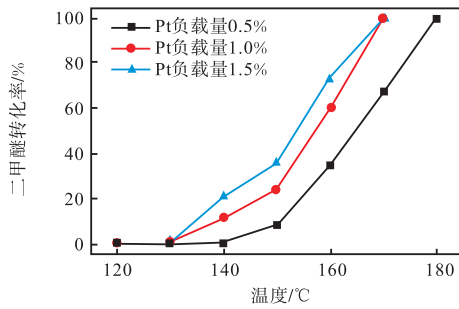


图3 不同 Pt 负载量的 Pt/HZSM-5 催化剂催化燃烧二甲醚的性能

备了分别添加质量分数为 1.0% Ce、Fe、Co、Cr 的 Pt/HZSM-5 催化剂,考察其对 Pt/HZSM-5 催化活性的影响。由图 4 可以看出,在添加了不同过渡金属之后, Pt/HZSM-5 催化剂的活性均得到了一定的提高。特别是当添加助剂 Ce 后, T_{10} 和 T_{50} 分别从 139、157 降低到 81、86。从二甲醚起燃到完全转变的过程中, Pt-Ce/HZSM-5 表现出了最高的催化活性。与 CO 催化燃烧类似, Ce 可以作为燃烧型催化剂的助催化剂,是由于 Ce 具有变价性质,使得 Ce 化合物的氧化-还原状态容易转化^[12]。Ce 的氧化物主要以 CeO_2 和 Ce_2O_3 形态存在, Ce_2O_3 不稳定,易氧化为 CeO_2 。 CeO_2 中的晶格氧有传递表面氧的能力,可为催化体系提供活性氧,同时体相中氧化物会不断地向其表面迁移,使 CeO_2 具有供氧-储氧能力^[13-14]。Ce 的存在有效延缓了反应过程中催化剂金属分散度和金属比表面积的下落,抑制了活性组分的烧结及表面活性位的减小,提高了催化剂的热稳定性。因此可以认为 Ce 的加入虽然降低了 Pt 总比表面积,但却促进了活性组分在载体表面富集,提高了催化剂的有效活性表面积^[15]。通过以上分析可以看出 Ce 对二甲醚催化燃烧的作用是非常明显的。

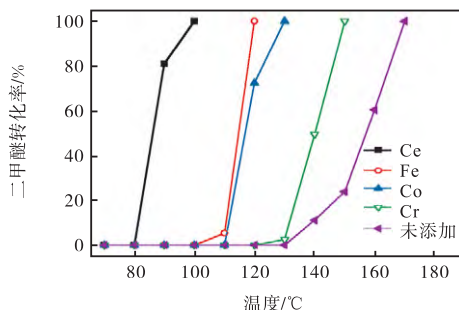


图4 添加不同助剂的 Pt/HZSM-5 催化剂催化燃烧二甲醚性能曲线

2.4 过量空气系数对 Pt-Ce/HZSM-5 二甲醚催化燃烧的影响

图 5 考察了不同过量空气系数时二甲醚的起燃特性,其中热电偶采集点在催化剂的表层,催化剂取

0.2 g 在固定床反应器中进行反应。实验空速随着过量空气系数的改变而改变,不同过量空气系数对应的实验空速如表 2 所示。

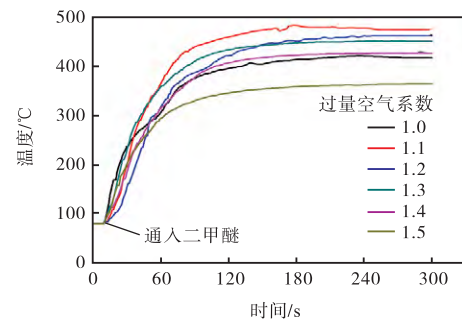


图5 过量空气系数对 Pt-Ce/HZSM-5 二甲醚催化燃烧影响

表2 不同过量空气系数对应的实验空速

过量空气系数	空速($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
1.0	48 000
1.1	52 500
1.2	57 000
1.3	61 500
1.4	66 000
1.5	70 500

由图 5 可以看出,在过量空气系数为 1.0 时,燃烧稳定后的温度相对较低,这可能是由于在理论配比的情况下,部分二甲醚没有与氧气混合均匀而造成了部分二甲醚燃烧不完全。过量空气为 1.1 时,燃烧稳定后温度最高,这时候空气过量,二甲醚得到了充分的燃烧。继续增加过量空气系数,温度开始逐步降低,这是由于反应空速进一步增加,导致不参加反应的空气量增加,被气流带走的无效热量增多,当过量空气系数升至 1.5 时,燃烧温度甚至低于过量空气系数为 1.0 时的温度。因此综合分析后可知,过量空气系数在 1.1 时可以达到最佳的供热效率。

2.5 催化剂稳定性分析

图 6 是催化剂 Pt-Ce/HZSM-5 的稳定性测试 ($T = 300$, 空速为 $5\ 250 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 过量空气系数为 1.1), 为了避免由于气体分布不均产生催化剂局部温度过高,导致催化剂局部烧结,反应气体空速控制在一个较低水平。由图可知该催化剂在反应 100 h 后

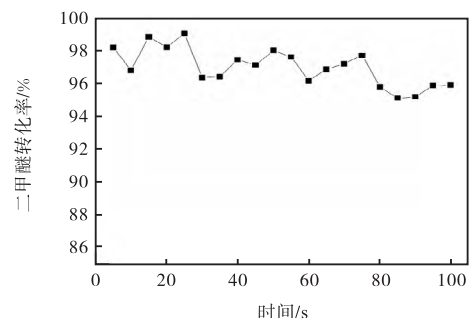


图6 Pt-Ce/HZSM-5 催化燃烧二甲醚的稳定性分析

仍然表现出较好的稳定性,二甲醚转化率一直保持在 95% 以上。

3 结 论

(1) 在所选用的 4 种催化剂载体中, HZSM-5 载体负载的 Pt 催化剂起燃温度最低, 具有最高的二甲醚低温燃烧性能。Pt/ HZSM-5 的起燃温度(T_{10})和中转温度(T_{50})分别为 139 和 157 。

(2) Pt 的负载量从 0.5% 提升至 1.0% 时催化性能有明显提升, 但进一步提高 Pt 负载量至 1.5% 时, 效果则不明显。

(3) Co、Ce、Fe、Cr 等金属添加剂均有助于进一步提升催化剂性能, 其中添加 Ce 对 Pt/HZSM-5 的性能提升有着显著作用。

(4) 过量空气系数在 1.1 时可达到最佳供热效率, Pt-Ce/HZSM-5 在 100 h 内催化活性无明显降低。

参考文献:

- [1] Deluga G A, Salge J R, Schmidt L D, et al. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming[J]. *Science*, 2004, 303(5660): 993-997.
- [2] Japar S M, Wallington T J, Richert J F O, et al. The atmospheric chemistry of oxygenated fuel additives: t-butyl alcohol, dimethyl ether and methyl t-butyl ether[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1990, 22(12): 1257-1269.
- [3] Ishikawa A, Iglesia E. Dimethyl ether combustion catalyzed by supported Pd, Rh, and Pt clusters: Site requirements and reaction pathways[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 252(1): 49-56.
- [4] Ishikawa A, Iglesia E. Bifunctional pathways mediated by Pt clusters and Al_2O_3 in the catalytic combustion of dimethyl ether[J]. *Chemical Communications*, 2007(28): 2992-2993.
- [5] Ishikawa A, Neurock M, Iglesia E. Structural requirements and reaction pathways in dimethyl ether combustion catalyzed by supported Pt clusters[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(43): 13201-13212.
- [6] Tang Xiaolan, Zhang Baocai, Li Yong, et al. Structural features and catalytic properties of Pt/CeO₂ catalysts prepared by modified reduction-deposition techniques[J]. *Catalysis Letters*, 2004, 97(3/4): 163-169.
- [7] 王圆媛, 徐航, 冯冬梅, 等. 低负载贵金属催化剂对二甲醚催化燃烧的催化活性[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(1): 148-152.
- Wang Yuanyuan, Xu Hang, Feng Dongmei, et al. Catalytic activity of low-loading Pd and Pt supported catalysts for combustions of dimethyl ether[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(1): 148-152(in Chinese).
- [8] Na X H, Yu L, Sun M, et al. Preparation of OMS-2/cordierite monolithic catalysts and their catalytic performance for dimethyl ether combustion[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(8): 1019-1024.
- [9] Yu L, Diao G Q, Ye F, et al. Dimethyl ether catalytic combustion over manganese oxides with different structures[J]. *Advanced Materials Research*, 2011(146/147): 1482-1485.
- [10] Yu L, Diao G Q, Ye F, et al. Promoting effect of Ce in Ce/OMS-2 catalyst for catalytic combustion of dimethyl ether[J]. *Catalysis Letters*, 2011, 141(1): 111-119.
- [11] 陈欣, 毕胜山, 吴江涛. 二甲醚、甲烷及二甲醚/甲烷混合物的爆炸极限实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2009, 30(8): 1267-1270.
- Chen Xin, Bi Shengshan, Wu Jiangtao. The explosion limit of dimethyl ether, methane and their mixture[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009, 30(8): 1267-1270(in Chinese).
- [12] Oh S H, Eickel C C. Effects of cerium addition on CO oxidation-kinetics over alumina-supported rhodium catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 112(2): 543-555.
- [13] 赫崇衡, 朱明, 金国林, 等. 氧化铈对 Pd 催化剂氧化活性和热稳定性的影响[J]. *应用化学*, 2004, 21(2): 154-158.
- He Chongheng, Zhu Ming, Jin Guolin, et al. Effects of cerium oxide on the oxidation activity and thermal stability of Pd/ Al_2O_3 catalysts[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2004, 21(2): 154-158(in Chinese).
- [14] Zhu H Q, Qin Z F, Shan W J, et al. Low-temperature oxidation of CO over Pd/CeO₂-TiO₂ catalysts with different pretreatments[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 233(1): 41-50.
- [15] 王帆. Ce 对 Pd-Pt/ Al_2O_3 催化剂甲烷催化燃烧性能的影响[J]. *科技传播*, 2013(18): 117-118.
- Wang Fan. The influence of Ce addition of Pd-Pt/ Al_2O_3 catalyst on the performance of catalytic methane combustion[J]. *Public Communication of Science & Technology*, 2013(18): 117-118(in Chinese).