

Ni 修饰碳纳米管促进合成气高效制甲醇 Cu 基催化剂研究

沈炳顺 武小满 张鸿斌* 林国栋 董鑫*

(厦门大学化学化工学院 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 利用化学还原沉积法,制备一类 Ni 高度分散/修饰的多壁碳纳米管基新型材料 $y\%$ Ni/MWCNT ($y\%$ 为质量百分数),并用其作为促进剂,制备共沉淀型 $y\%$ Ni/MWCNT 促进的合成气高效合成甲醇 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-x\%$ ($y\%$ Ni/MWCNT) ($x\%$ 为质量百分数). 实验发现, Ni 对 MWCNT 的预修饰能明显地提高单纯 MWCNT 促进的 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对合成气转化为甲醇的催化活性. 在 2.0 MPa, 493 K, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 62 : 30 : 5 : 3$, GHSV = 2700 mL (STP) $\cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-cat.})^{-1}$ 的反应条件下, 所观测 CO 转化率达 34%, 相应甲醇时空产率为 442 $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-cat.})^{-1}$, 分别是非促进的基质催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ [最佳操作温度 513 K 时为 320 $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-cat.})^{-1}$] 和单纯 MWCNT 促进的催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\%$ MWCNT [最佳操作温度 503 K 时为 378 $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-cat.})^{-1}$] 的 1.38 和 1.17 倍. 在反应温度 503 K 时产物中甲醇的选择性 98%; 当反应温度 > 503 K 时有可观量 CH_4 的生成, 其选择性随催化剂中 Ni 含量及反应温度上升而增加. 为兼获较高的 CO 转化率及相应甲醇选择性, 催化剂的组成以 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\%$ (8% Ni/MWCNT) 为佳, 反应温度以 ~ 493 K 为宜. 结合催化体系的表征 (XRD, TPR, TPD) 等结果, 讨论了 $y\%$ Ni/MWCNT 促进剂的作用本质.

关键词 多壁碳纳米管, Ni-修饰多壁碳纳米管, Ni 修饰碳纳米管促进的 Cu 基催化剂, 甲醇合成

Study of Highly Active Cu-based Catalyst Promoted by Nickel-modified Multi-walled Carbon Nanotubes for Methanol Synthesis

SHEN, Bing-Shun WU, Xiao-Man ZHANG, Hong-Bin* LIN, Guo-Dong DONG, Xin

(Institute of Chemistry & Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract By using chemical reduction-deposition method, a nickel-modified multi-walled carbon nanotube material, symbolized as $y\%$ Ni/MWCNT, was prepared. The H_2 -TPD measurement showed that the modification of metallic nickel to the MWCNT could significantly enhance its capability of dissociatively adsorbing hydrogen. With the $y\%$ Ni/MWCNT as promoter, highly active $y\%$ Ni/MWCNT-promoted $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, symbolized as $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-x\%$ ($y\%$ Ni/MWCNT), were prepared by co-precipitation method. It was experimentally found that appropriate incorporation of a minor amount of the $y\%$ Ni/MWCNT into the $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ could significantly enhance the catalyst activity for methanol synthesis. Under the reaction conditions of 2.0 MPa, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 62 : 30 : 5 : 3$, GHSV = 2700 mL (STP) $\cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-cat.})^{-1}$, the observed CO-conversion over the $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\%$ (8% Ni/MWCNT) catalyst reached 34%, with the corresponding methanol-STY at 442 $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g-cat.})^{-1}$, which was about 38% and 17% higher than those over the $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ and $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\%$ MWCNT catalysts as contrast, respectively, at the respective optimal operation temperature, 513 K and 503 K. Characterization of the catalyst revealed that the pre-reduced $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\%$ (8% Ni/MWCNT) system could reversibly adsorb a considerably greater amount of hydrogen under atmospheric pressure at temperatures ranging from room temperature to ~ 573 K. This unique feature would be beneficial to generating microenvironments with relatively high stationary-state concentration of active hydrogen-adspecies on surface of the functioning catalyst, thus being favorable to increasing the

* E-mail: hbzhang@xmu.edu.cn

Received April 7, 2004; revised and accepted June 26, 2004.

教育部科技基金(No. 20010384002), 国家自然科学基金(No. 50072021)和福建省自然科学基金(No. 2001H017)资助项目.

rate of the CO hydrogenation reactions.

Key words MWCNT, Ni-modified MWCNT, $\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Al}_k-x\%$ ($y\%$ Ni/MWCNT) catalyst, methanol synthesis

煤基燃料甲醇/二甲醚是基于能源化工原料多样化及煤炭洁净利用具有战略意义的两大燃料化学品。现有甲醇合成工艺中,原料合成气只有一小部分(10%~15%)转化为甲醇,大部分未反应合成气需经分离后,反复、多次进行循环反应以提高其利用率。新近能源化工界提出煤集成气化联合循环(CIGCC)发电联产甲醇的新建议,其优点之一在于原料合成气“一次性通过”进行单程反应,未反应的合成气直接送入燃气/蒸汽联合循环电厂供作动力燃料,既利于简化甲醇生产流程,又可省去用于分离、循环的额外能耗。为使“一次性通过”工艺具有实用意义,现有甲醇合成单程转化率必须大大提高,关键在于高转化率甲醇合成技术的开发;而寻找高效新型催化剂体系(包括新型载体及助剂),以降低反应温度,提高合成气一步合成甲醇的效率,则是值得注意的研究方向之一。

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNT)是一类新奇碳素纳米材料。典型的CNT具有由 $\text{sp}^2\text{-C}$ 组成的类石墨平面、按一定方式组合而成纳米级管状结构。迄今发现CNT有单壁的(SWCNT)和多壁的(MWCNT)两大类。鉴于这类新奇管状纳米碳素材料具有独特的结构和物化性质,作为一种新型碳素催化剂载体或促进剂,近年来已引起国际催化学界的注意^[1,2]。从化学催化角度考虑,多壁碳纳米管诱人的特性,除其高的机械强度、类石墨结构的管壁、纳米级的管腔,以及由 $\text{sp}^2\text{-C}$ 构成的表面外,其优良电子传递性能、对 H_2 强的吸附活化能力以及对吸附氢在催化剂上溢流可能产生的促进作用也很值得注意。在这方面,我们曾报道一类单纯MWCNT促进的 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,其催化 CO/CO_2 加氢生成甲醇兼具较高的单程转化率和甲醇时空产率^[3-5]。

本文制备一种金属Ni修饰的MWCNT材料 $y\%$ Ni/MWCNT($y\%$ 为质量百分数),以其作为促进剂以研制促进的甲醇合成 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,记为 $\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Al}_k-x\%$ ($y\%$ Ni/MWCNT)(式中 $i/j/k$ 为Cu, Zn, Al三种金属元素组分的摩尔比, $x\%$ 为催化剂中促进剂 $y\%$ Ni/MWCNT的质量百分数),并与非促进的基质催化剂和单纯MWCNT促进的同类催化剂进行对比研究。实验结果表明,在 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 基质催化剂中引入适量 $y\%$ Ni/MWCNT能显著提高其对合成气制甲醇的催化活性;即使在各自最佳反应操作温度下, $y\%$ Ni/MWCNT促进的催化剂对甲醇合成的催化活性也明显高于非促进的基质催化剂和单纯MWCNT促进的同类催化剂;利用XRD, TPR, TPD等方法对催化剂进行表征,进而讨论 $y\%$ Ni/MWCNT促进剂的促进效应。

1 实验

1.1 催化剂的制备

多壁碳纳米管按前文描述的方法^[6]制备。所得MWCNT

粗产物在363 K温度下用浓硝酸浸渍回流处理8 h,以溶去粘附在其上的催化剂,更新浓硝酸液,浸渍回流反复处理3次,后经洗涤,383 K温度下烘干,备用。Ni-修饰MWCNT材料的制备按常规化学还原沉积法^[7-9]进行,具体操作大致如下:称取一定量MWCNT,依次经 20 mg L^{-1} 的 SnCl_2 盐酸溶液和 30 mg L^{-1} 的 PdCl_2 盐酸溶液浸渍片刻($<1\text{ min}$)作表面预处理,后将其转移到盛有含计量 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和适量 NaBH_4 ($\sim 0.7\text{ g L}^{-1}$)、乙二胺($\sim 45\text{ g L}^{-1}$)溶液的容器中,用NaOH调节溶液的酸碱度至 $\text{pH}\sim 14$,在353 K恒温搅拌下进行化学还原沉积反应,直至溶液中无明显气泡产生,弃去清液,固形物经洗涤,过滤,383 K烘干备用。改变沉积液中Ni含量可制备一系列不同Ni修饰量的 $y\%$ Ni/MWCNT($y\%$ 为质量百分数);Ni的实际含量由所得沉积物用化学分析法测定。Ni-修饰MWCNT促进的或单纯MWCNT促进的甲醇合成 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂由共沉淀法制备,具体操作大致为:在353 K恒定温度下,将计量 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的混合水溶液与等离子浓度的 Na_2CO_3 溶液(均为A. R.级)并流滴加入装有一定量 $y\%$ Ni/MWCNT或MWCNT的玻璃容器中,强烈搅拌并调节 $\text{pH}=\sim 7.0$,5 h后停止加热,让其自然降温,再3 h后停止搅拌、静置过夜;沉淀物经反复抽滤、去离子水洗涤,洗至滤液中 Na^+ 含量在原子吸收光谱检测极限以下,后在空气气氛中383 K烘干, N_2 气氛保护下程序升温至 $\sim 573\text{ K}$ 焙烧4 h,冷至室温,即得促进型氧化前驱态催化剂。非促进的基质催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ 的制备程序与上述相仿。

1.2 催化剂的评价

催化剂对合成气制甲醇的活性评价在加压固定床连续流动反应器($\phi 5\text{ mm}$)-GC组合系统上进行。每次试验催化剂量为0.50 g,反应条件为:413~523 K, 2.0 MPa,原料合成气组成为 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=62:30:5:3$ 。反应前,氧化前驱态催化剂经低氢还原气 $5\%\text{ H}_2+95\%\text{ N}_2$ [流速为 $1200\text{ mL}(\text{STP})\text{ h}^{-1}\cdot(\text{g cat.})^{-1}$]按一定升温还原程序进行原位预还原,历时12 h,后降至反应起始温度,切换为反应原料合成气进行甲醇合成反应。反应物和产物由一台在线气相色谱仪(GC-950型)的热导检测器(TCD)作现场分析;该色谱仪为双柱双气路,色谱柱填料分别为5A分子筛和Porapak-Qs,柱长均为2 m,用 H_2 作为载气,前者用于分离 N_2 , CO 和 CH_4 ,后者用于分离 N_2 (包括 CH_4 , CO), CH_3OH , CO_2 , MF, DMC等。 CO 转化率由 N_2 -内标法计算,甲醇时空产率由外标法(即工作曲线法)测量。

1.3 催化剂的表征

碳纳米管材料的TEM和SEM图像分别由美国FEI-F30型场发射透射电镜和德国LEO-1530型扫描电镜进行观测。催化剂物相分析在Rigaku Rotaflex D/Max-C型转靶X射线粉

末衍射仪上进行,仪器工作条件为:以 Cu K 为辐射源,工作电流 30 mA,工作电压 40 kV,石墨单色器,测角仪采用连续扫描方式,扫描速度为 $6 (^{\circ} \text{min}^{-1})$. 催化剂的 BET 比表面积用 N_2 吸附法由 Sorptomatic 1900 吸附仪测定.

H_2 -TPR 测试每次催化剂用量为 20 mg,粒度 40 ~ 80 mesh;测试前先令催化剂在 Ar 气氛中按一定程序升温至 573 K,经 Ar 气流吹扫 30 min 以净化其表面,后降至室温用 N_2 载低 H_2 还原气 [$V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 5 : 95$] 在 293 ~ 613 K 温度范围进行程序升温还原,升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$,以在线气相色谱仪 (Shimadzu GC-8A) 的 TCD 跟踪记录 H_2 组分的信号变化. H_2 -TPD 实验每次催化剂用量为 50 mg,粒度 40 ~ 80 mesh;测试前将催化剂试样置于反应管中,经低氢还原气 [$V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 5 : 95$] 进行程序升温还原 14 h,最高还原温度为 483 K,后将温度调至 433 K,切换、导入高纯 H_2 (99.999% 纯度) 进行 H_2 的吸附,历时 30 min,接着在该 H_2 气流中降至室温,让其在室温下继续吸附 1 h,再切换为载气 Ar 进行吹扫,直至气相色谱仪工作基线“走平”,开始以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率进行程序升温脱附测试,脱附尾气由气相色谱仪 (Shimadzu GC-8A) TCD 作在线检测.

2 结果与讨论

2.1 Ni 修饰 MWCNT 促进的 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ - 12.5% 基催化剂上 CO/CO_2 加氢生成甲醇的反应活性

我们前已报道^[3-5],在 MWCNT 促进的共沉淀型 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ - 12.5% MWCNT 基催化剂中,以组成为 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ - 12.5% MWCNT 的催化剂对甲醇合成的催化活性为佳. 本文以此为基础,维持碳纳米管基促进剂的最佳添加量 (12.5%, 质量百分数) 不变,考察促进剂 $y\%$ Ni/MWCNT 中 Ni 修饰量对所制备催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ - 12.5% ($y\%$ Ni/MWCNT) 对甲醇合成催化活性的影响,结果示于图 1. 为兼获高的 CO 转化率及相应甲醇选择性以获高的甲醇时空产率,就三种不同 Ni 修饰量的 $y\%$ Ni/MWCNT 比较而言,以 8% Ni/MWCNT 为佳;即就催化剂的总组成而言, Ni 的较佳含量为 1%.

图 2 给出共沉淀型非促进和 MWCNT-基材料促进的 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ - 12.5% 基催化剂上甲醇合成反应活性的对比评价结果. Ni 修饰 MWCNT 促进的催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ - 12.5% (8% Ni/MWCNT) 在 ~ 413 K 就显示出可观活性:在 2.0 MPa, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 62 : 30 : 5 : 3$, GHSV = 2700 mL (STP) $\cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat.})^{-1}$ 的反应条件下, CO 转化率 (x_{CO}) 达 4.8%, 相应甲醇时空产率 ($\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$) 为 $61.8 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat.})^{-1}$;其最佳操作温度在 493 K 附近, x_{CO} 达 34%, 相应 $\text{STY}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 为 $442 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat.})^{-1}$, 分别是非促进的基质催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ [最佳操作温度 513 K 时为 $320 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat.})^{-1}$] 和单纯 MWCNT 促进催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ - 12.5% MWCNT [最佳操作温度 503 K 时为 $378 \text{ mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat.})^{-1}$] 的 1.38 倍和 1.17 倍.

若干催化剂上 CO/CO_2 加氢生成甲醇的反应活性评价结果列于表 1.

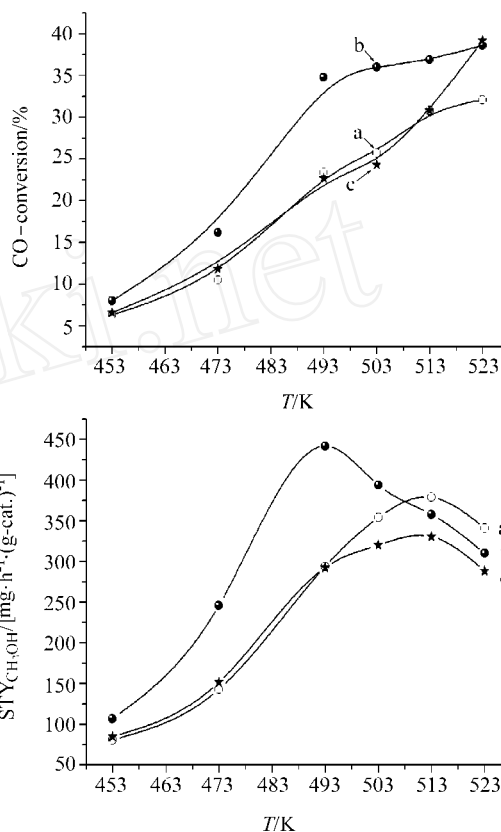


图 1 不同 Ni 修饰量的催化剂上甲醇合成的反应活性

Figure 1 Reactivity of the methanol synthesis over the catalysts (a) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (5% Ni/MWCNT); (b) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (8% Ni/MWCNT); (c) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (16% Ni/MWCNT). Reaction conditions: 2.0 MPa, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 62 : 30 : 5 : 3$, GHSV = 2700 mL (STP) $\cdot \text{h}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{cat.})^{-1}$

实验结果显示,反应温度 493 K 时,在 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (8% Ni/MWCNT) 催化剂上, CO/CO_2 加氢成甲醇的选择性 99.5%, 反应尾气中作为 CO/CO_2 加氢主要副产物的 CH_4 其浓度在 GC 检测极限以下. 当反应温度达到 503 K 时,始观测到可观量 CH_4 的生成 (见图 3b); 此后, 尽管 CO 转化率继续随反应温度升高而增加, 但生成 CH_4 的选择性快速上升, 并检测到少量其他副产物 (如乙醇、丁醇等) 的生成, 甲醇选择性则相应下降, 并导致其时空产率明显下降. 比较图 3 结果, 可见在这些催化剂上 CO/CO_2 加氢生成 CH_4 的选择性与催化剂中 Ni 的含量存在相关性, 其高低顺序为: $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (5% Ni/MWCNT) < $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (8% Ni/MWCNT) < $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (16% Ni/MWCNT). 为兼获高的 CO 转化率及相应甲醇选择性, 催化剂的组成以 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (8% Ni/MWCNT) 为佳, 反应温度以 ~ 493 K 为宜.

表 1 若干催化剂上 CO/CO₂ 加氢生成甲醇的反应活性^aTable 1 Reactivity of hydrogenation of CO/CO₂ to methanol over several catalysts

Catalyst sample	SSA/ [m ² · (g·cat.) ⁻¹]	Reaction temperature/ K	CO-conversion/ %	STY _{CH₃OH} /
				[mg · h ⁻¹ · (g·cat.) ⁻¹]
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -0 %CNT	50.1	503	26.4	311.0
		513	29.7	320.0
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5 %CNT	63.1	503	30.5	378.6
		513	35.6	364.5
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5 % (5 %Ni/ CNT)	70.3	503	25.7	354.0
		513	30.8	379.0
		453	8.03	107.4
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5 % (8 %Ni/ CNT)	77.2	493	34.8	442.3
		503	36.0	394.0
		513	36.9	357.7
Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5 % (16 %Ni/ CNT)	59.2	503	24.3	320.3
		513	30.8	330.7

^a Reaction conditions: 2.0 MPa, feed-gas composition V(H₂) : V(CO) : V(CO₂) : V(N₂) = 62 : 30 : 5 : 3, GHSV = 2700 mL(STP) · h⁻¹ · (g·cat.)⁻¹.

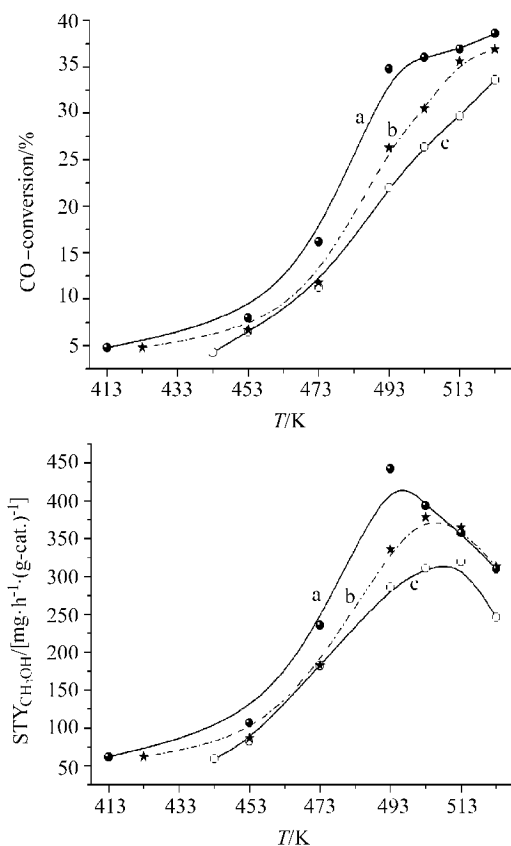


图 2 Ni/MWCNT 促进的 Cu₆Zn₃Al₁ 催化剂及其参比体系上甲醇合成的反应活性

Figure 2 Reactivity of the methanol synthesis over the catalysts (a) Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (8 %Ni/ MWCNT); (b) Cu₆Zn₃Al₁-12.5 %MWCNT; (c) Cu₆Zn₃Al₁. Reaction conditions: 2.0 MPa, V(H₂) : V(CO) : V(CO₂) : V(N₂) = 62 : 30 : 5 : 3, GHSV = 2700 mL(STP) · h⁻¹ · (g·cat.)⁻¹

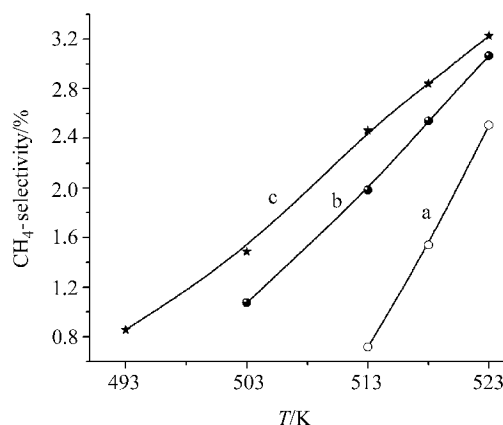


图 3 若干催化剂上 CO/CO₂ 加氢成甲醇反应中副产 CH₄ 的选择性

Figure 3 CH₄ selectivity in hydrogenation of CO/CO₂ to CH₃OH over the catalysts

(a) Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (5 %Ni/ MWCNT); (b) Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (8 %Ni/ MWCNT); (c) Cu₆Zn₃Al₁-12.5 % (16 % Ni/ MWCNT). Reaction conditions: 2.0 MPa, V(H₂) : V(CO) : V(CO₂) : V(N₂) = 62 : 30 : 5 : 3, GHSV = 2700 mL(STP) · h⁻¹ · (g·cat.)⁻¹

2.2 MWCNT 基促进剂作用本质的研究

2.2.1 氧化前驱态催化剂可还原性的 TPR 表征

图 4 给出三种氧化前驱态催化剂的 H₂-TPR 谱. 不含 MWCNT 促进剂的 Cu₆Zn₃Al₁ 出现 2 个还原峰 (见图 4c), 在 521 K 处的最强峰系对应于 Cu²⁺ → Cu⁺ 的还原过程, 在 584 K 的次强峰系对应于 Cu⁺ → Cu⁰ 的还原过程^[10~12]; 峰 584 K 的面积强度只为峰 521 K 的 ~1/3, 表明相当大的一部分 Cu²⁺ (尤其是位于 Cu-ZnO 界面区的 Cuⁿ⁺ 物种) 只还原到 Cu⁺ 价

态;另外在 ~493 K 处强度甚弱的肩峰则很可能对应于小部分配位不饱和度较高、较易被还原的表面 Cu^{2+} 位的还原过程。

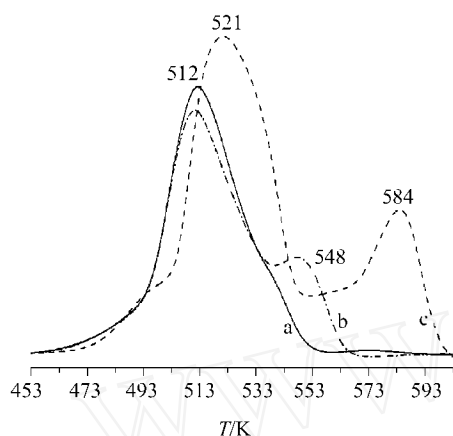


图 4 氧化前驱态催化剂的 H_2 -TPR 谱

Figure 4 H_2 -TPR spectra of the oxidative precursor of catalyst

(a) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (8% Ni/MWCNT); (b) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% MWCNT; (c) $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$

单纯 MWCNT 促进的催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% MWCNT 的 H_2 -TPR 峰出现在 512 和 548 K (见图 4b), 它们同样分别源于 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 前后两个单电子还原过程; 显然由于 MWCNT 对 H_2 的吸附活化并由此产生对这些表面氢还原过程的促进作用^[3~5], 促使这 2 个还原峰的峰温比不含 MWCNT 的 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ 分别下降 9 和 36 K; 由于后一个还原峰下移幅度较大, 导致两峰部分重叠, 意味着在全部可还原 Cu^{2+} 物种经受第一步单电子还原的过程结束之前, 已有部分 Cu^+ 物种被还原至 Cu^0 价态。

对于 Ni 修饰 MWCNT 促进催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (8% Ni/CNT), 可能由于促进剂 8% Ni/MWCNT 对 H_2 的吸附活化并由此产生对 Cu^{n+} 物种的氢还原过程的促进作用更强, 从宏观上看, 上述 Cu^{n+} 物种第二步单电子还原过程已难截然分开, 对应于第二步单电子还原过程的高温峰进一步下移, 几乎与第一步单电子还原过程的低温峰合并, 实验观测到一个峰温位置在 ~512 K、高温侧 (~538 K 附近) 略微“上鼓”的不严格对称的强还原峰 (见图 4a)。通过图 4 所示 3 个催化剂的 H_2 -TPR 谱的比较不难看出, 与非促进或单纯 MWCNT 促进的相应体系相比, Ni 修饰 MWCNT 促进的 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ 催化剂具有较高的低温还原活性。

2.2.2 MWCNT 基促进剂的结构和性能表征

Ni-修饰 MWCNT 促进的催化剂 $\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1$ -12.5% (y% Ni/MWCNT) 对 CO/CO_2 加氢成甲醇所表现出的优异催化性能 (及其相应氧化前驱态催化剂高的低温可还原性), 显然同这种碳基纳米材料特殊的结构和性质密切相关。图 5 示出该类碳纳米管的 TEM 和 SEM 图像。经与 HRTEM 和 N_2 -BET 联合观测证实, 该类碳纳米管为一类多壁碳纳米管 (MWCNT),

外管径在 15 ~ 45 nm 范围, 内管径为 ~3 nm, 比表面积为 ~135 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。它们的 XRD 图与石墨的相近 (见图 6a₁ 和 b₁), 但相应特征衍射峰强度明显减弱, 峰形较为宽化。HRTEM 观测进一步揭示, 它们系由一片片具有类石墨片状结构的锥形面沿中空的管轴叠合而成, 管壁纵截面呈所谓“鱼骨形”, 类石墨结构锥形层面与管空心轴倾斜^[6]。元素分析结果表明, 经纯化的碳纳米管产物中, 碳素含量 99%; O_2 -TPO (程序升温氧化) 测试结果显示, 总碳中石墨状碳含量 90%, 无定形碳含量在 10% 以下。

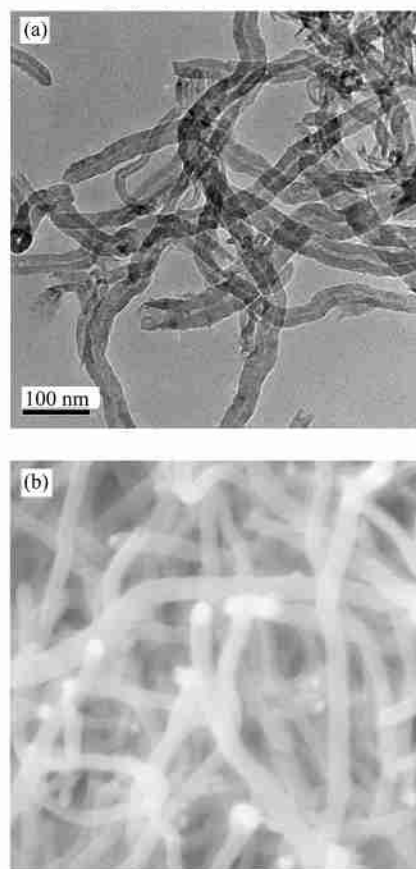


图 5 甲烷催化裂解生长成多壁碳纳米管的电镜图

Figure 5 TEM (a) and SEM (b) images of the MWCNT grown catalytically from pyrolysis of CH_4

图 6b₂ 示出的是 Ni-修饰的碳纳米管试样 8% Ni/MWCNT 的 XRD 谱, 在 38.9°, 44.5°, 52.5° 和 77.0° 处出现非源于纯化 MWCNT 的弱峰 (参照图 6a₂)。经查阅相关手册, 可知它们主要来自金属 Ni 微晶的贡献。值得指出的是, 该试样 8% 的 Ni 载量对于 $\text{SSA} = \sim 135 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的 MWCNT 底物来说已相当高, 但所观察到的相应金属 Ni^0 衍射峰强度很弱并有所宽化, 表明沉积于 MWCNT 表面的 Ni^0 微晶粒度较小; 应用 Scherrer 公式, 由 $2\theta = 38.9^\circ$ 衍射峰的峰高及其半峰宽可估算出相应金属 Ni 微晶的粒径为 ~12 nm。这与一般认为未经高温处理的化学镀镍层主要由极小的晶体或完全非晶体组成的共识^[7,13]相一致。

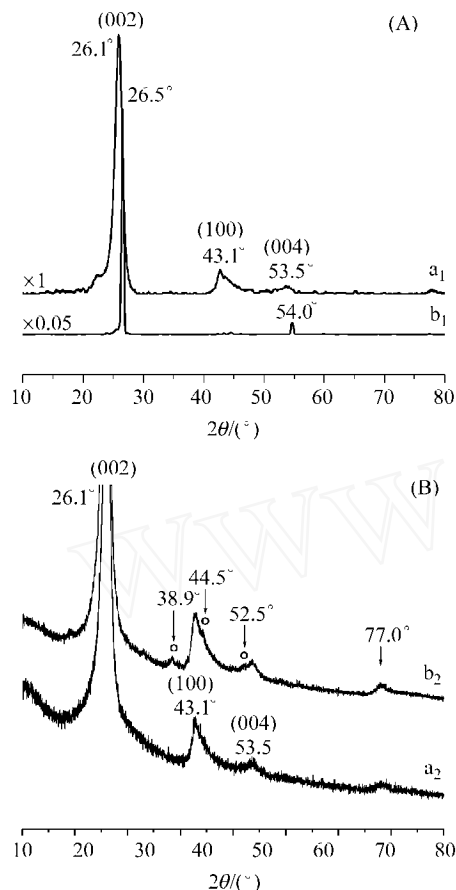


图 6 Ni-修饰 MWCNT 及其相关材料的 XRD 谱

Figure 6 XRD patterns of: (a₁) MWCNT; (b₁) graphite; (a₂) MWCNT; (b₂) 8%Ni/MWCNT

Symbol "o" represents the diffraction peaks of metallic Ni_x

我们先前关于 H₂ 在 MWCNT 上吸附的表征研究^[14,15] 已表明,常温下绝大部分 (~99%) H₂ 在 MWCNT 上的吸附是可逆的,并兼具非解离和解离两种吸附形式.本文有关 H₂ 分别在 8%Ni/MWCNT 和纯 MWCNT 两种材料上先在 433 K 吸附、而后降至室温继续吸附、接着在 293~803 K 温度范围进行程序升温脱附 (TPD) 的测试结果见图 7. 对于 H₂-MWCNT 吸附体系 (图 7b), 随着温度以 10 K·min⁻¹ 的速率上升, 强的 H₂-TPD 峰凸现在 362 K 处, 该峰主要源于弱化学吸附氢物种 [多为非解离化学吸附 H₂(a) 物种] 的脱附; 随着温度持续上升, TPD 谱线转为下降, 走势由急转缓, 并缓慢地延至 623 K, 此段谱线最可能对应于解离化学吸附 H(a) 的脱附; 当温度升至 ~793 K 附近, TPD 谱线转而上升, 脱附产物中不仅含 H₂, 还含有 CH₄, C₂H₄ 和 C₂H₂ 等 C₁/C₂ 烃, 后者系某些强化学吸附 H(a) 物种与 MWCNT 表面某些价键不饱和度较高的 C 原子发生加氢反应的产物, 这从我们报道该类 H₂/MWCNT 吸附体系的 TPD-MS 检测结果已得到证实^[15].

图 7a 示出 H₂ 在 8%Ni/MWCNT 上吸附的 TPD 谱. 与 H₂-MWCNT 吸附体系的 (图 7b) 相比, H₂-8%Ni/MWCNT 吸附体系的 TPD 峰形较宽, 低温脱附峰的峰温位置延至 372 K (推迟 10 K), 此后谱线下降走势缓慢, 当温度升至 ~623 K 时, TPD

谱线即提前转为上升, 比 H₂-MWCNT 吸附体系的第 2 个上升点提前 170 K. 这些差异多半暗示, 由于金属 Ni 组分对 MWCNT 表面的修饰以及对 H₂ 吸附的参与, 导致如下两个结果: 一是在总吸附氢量中, 解离吸附氢所占份额增加, 非解离吸附氢所占份额相对下降; 另一是 MWCNT 基质某些表面 C 的加氢反应的起动温度由于 Ni 组分的促进而有所下降. 通过对谱峰面积强度的拟合计算, 可算得图 7 中 2 个试样 TPD 谱线的总面积强度比为: $S_{Ni/MWCNT}/S_{MWCNT} \sim 1.8$, 表明适量 Ni 对 MWCNT 的修饰促使其对 H₂ 的总吸附量提高 ~80%.

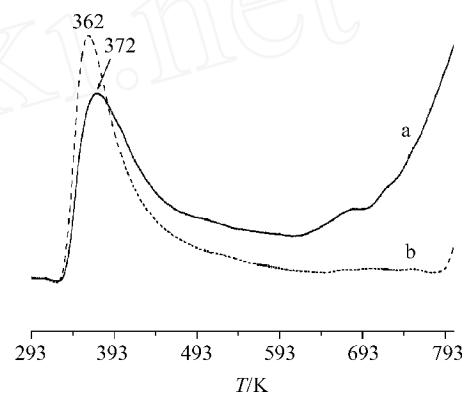


图 7 Ni-修饰 MWCNT 及相应基质材料 MWCNT 的 H₂-TPD 谱

Figure 7 TPD spectra of H₂ adsorbed on: (a) 8%Ni/MWCNT; (b) MWCNT

2.2.3 氢在 Cu₆Zn₃Al_{1-x%} (y%Ni/MWCNT) 上吸附的 TPD 研究及 Ni/MWCNT 促进剂的作用本质

我们的研究^[3-5] 发现, 添加适量 MWCNT 于 Cu-ZnO-Al₂O₃ 中能有效地提高该催化剂上甲醇合成反应的本征活性 (即单位面积活性 Cu 表面上原料合成气的转化率及甲醇的时空产率), 但对比实验研究也同时表明, 适量 MWCNT 促进剂的加入并没导致甲醇合成反应表观活化能发生明显变化, 这暗示 CO/CO₂ 加氢成甲醇的反应途径并不随 MWCNT 促进剂的加入而有所改变; 在另一方面, 催化剂的表征研究则揭示, MWCNT 是 H₂ 优良的吸附、活化、存储剂, 它有利于在工作态催化剂上营造较高稳态吸附氢浓度的表面氛围, 于是有助于提高 CO/CO₂ 加氢生成甲醇的反应速率.

在我们看来, Ni-修饰 MWCNT 促进的 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂对甲醇合成所表现出的优异催化性能, 很可能与纯 MWCNT 的促进作用机制相仿, 即与这种 Ni-修饰碳纳米材料对氢的吸附特性密切相关. 图 8 示出 H₂ 于 433 K 在预还原的 Cu₆Zn₃Al_{1-12.5%} (8%Ni/CNT) 催化剂及两个参比体系上吸附、接着冷却至室温的 TPD 谱. 从总体上说, 每 1 条谱线都包含 1 个低温峰 (峰 I) 和 1 个高温峰 (峰 II). 低温峰源于弱吸附氢物种 [很可能为分子态吸附氢, H₂(a)] 的脱附, 高温峰可归属于强吸附氢物种 [可能为解离化学吸附氢, H(a)] 的脱附. 这些 TPD 谱的峰 I 和峰 II 的相对面积强度被估算并列于表 2 中. 在所观测三个体系中, 其与峰 II 相关的解离吸附氢量以

8 %Ni/ MWCNT 促进的体系为最高,这与上文 Ni-修饰 MWCNT 与其相应基质 MWCNT 的 H₂-TPD 比较研究的结果(见图 7)相一致,并为金属 Ni 组分对 MWCNT 促进剂的预沉积修饰有助于提高其所促进的催化剂对 H₂ 的吸附、活化能力提供实验证据.可以想象,在本文的甲醇合成反应温度范围(413 ~ 523 K),与峰 I 相关的那些氢吸附物种的表面浓度可期非常低,工作态催化剂表面绝大多数氢吸附物种是同峰 II 相关的那些氢吸附物种.正是那些强吸附氢物种同甲醇合成反应活性密切相关.图 8 所示三种催化剂的峰 II 的相对面积强度比为: $S_{\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\% (8\% \text{Ni}/ \text{MWCNT})} / S_{\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1-12.5\% \text{MWCNT}} / S_{\text{Cu}_6\text{Zn}_3\text{Al}_1} = 100/90/42$ (见表 2). 这个顺序正好与这些催化剂对甲醇合成催化活性的实验观测顺序相一致.

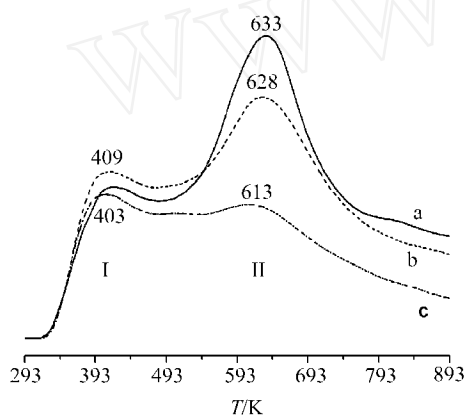


图 8 Ni-修饰 MWCNT 促进 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂及其参比体系的 H₂-TPD 谱

Figure 8 TPD spectra of hydrogen adsorbed on the pre-reduced catalysts

(a) Cu₆Zn₃Al₁-12.5% (8%Ni/ MWCNT); (b) Cu₆Zn₃Al₁-12.5%MWCNT; (c) Cu₆Zn₃Al₁

表 2 催化剂 H₂-TPD 谱峰 I 和峰 II 的相对面积强度

Table 2 Relative area-intensity of H₂-TPD peaks I and II for the catalysts

No.	Catalyst sample	Relative area-intensity ^a	
		Peak I	Peak II
a	Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5% (8%Ni/ MWCNT)	30	100
b	Cu ₆ Zn ₃ Al ₁ -12.5%MWCNT	34	90
c	Cu ₆ Zn ₃ Al ₁	29	42

^a With area-intensity of the strongest Peak as 100.

基于上述几种催化剂上甲醇合成反应活性和相关谱学表征的比较研究结果,本文认为,在 Cu₆Zn₃Al₁-x% (y%Ni/ MWCNT) 催化剂上合成气制甲醇反应中,y%Ni/ MWCNT 促进剂的作用本质与单纯 MWCNT 的促进作用相仿;对 H₂ 具有强吸附活化能力的金属 Ni 组分对 MWCNT 的预修饰进一步提高了 MWCNT 对 H₂ 的解离吸附容量,并提高其所促进催化剂对 H₂ 的吸附活化能力,有利于在工作态催化剂上营造具有

较高稳态浓度的活泼氢吸附物种的表面氛围,在 y%Ni/ MWCNT 上的这些活泼氢吸附物种通过“氢溢流”很容易传至 Cu⁰ 或 Cu⁺-ZnO 表面活性位,于是有助于提高 CO/ CO₂ 加氢生成甲醇反应过程中表面加氢反应的速率.

3 结论

1. 利用化学还原沉积法,可制得一种金属 Ni 组分高度分散/ 修饰的多壁碳纳米管基复合材料,y%Ni/ MWCNT;金属 Ni 对 MWCNT 的修饰促进 MWCNT 基质对 H₂ 的吸附容量明显提高,并促使在总吸附氢量中解离吸附氢所占份额明显上升,非解离吸附氢所占份额相对下降.

2. 在 Cu-ZnO-Al₂O₃ 基质催化剂中引入适量 y%Ni/ MWCNT 作为促进剂,能显著提高其对合成气制甲醇的催化活性;即使在各自最佳反应操作温度下,y%Ni/ MWCNT 促进的催化剂的催化活性也明显高于非促进的基质催化剂 Cu₆Zn₃Al₁ 和单纯 MWCNT 促进的同类催化剂;当反应温度 513 K 时,有相当数量副产物 CH₄ 的生成,其选择性随催化剂中 Ni 含量及反应温度上升而增加,为兼获较高的 CO 转化率及相应甲醇选择性,催化剂组成以 Cu₆Zn₃Al₁-12.5% (8%Ni/ MWCNT) 为佳,反应温度以 ~493 K 为宜.

3. y%Ni/ MWCNT 促进剂的作用本质与单纯 MWCNT 的促进作用相仿.对 H₂ 具有强吸附活化能力的金属 Ni 组分对 MWCNT 的预修饰进一步提高了 MWCNT 对 H₂ 的解离吸附容量,并进而提高其所促进催化剂对 H₂ 的吸附活化能力,这有助于在工作态催化剂上营造具有较高稳态浓度的活泼氢吸附物种的表面氛围,于是有助于提高 CO/ CO₂ 加氢成甲醇反应过程中表面加氢反应的速率.

本文为“庆贺蔡启瑞教授九十华诞暨执教五十八年”征文

References

- De Jong, K. P.; Geus, J. W. *Catal. Rev. -Sci. Eng.* **2000**, 42, 481.
- Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P. *Appl. Catal. A: General* **2003**, 253, 337.
- Zhang, H.-B.; Dong, X.; Lin, G.-D.; Yuan, Y.-Z.; Zhang, P.; Tsai, K.-R. In *American Chemistry Society Symp. Ser. No. 852: Utilization of Greenhouse Gases*, Eds.: Liu, C.-J.; Mallinson, R. G.; Aresta, M., American Chemistry Society, Washington DC, **2003**, p. 195.
- Dong, X.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Yuan, Y.-Z.; Tsai, K.-R. *Catal. Lett.* **2003**, 85, 237.
- Dong, X.; Shen, B.-S.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Yuan, Y.-Z. *J. Nat. Gas Chem.* **2003**, 12, 49.
- Chen, P.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Hong, Q.; Tsai, K.-R. *Carbon* **1997**, 35, 1495.
- Wolfgang, R. *Electroless Nickel Plating*, Translator: Luo, S.-F.,

- Shanghai Jiaotong University Press, Shanghai, **1966**, pp. 27; 65 (in Chinese).
(沃尔夫冈·里德尔著, 罗守福译, 化学镀镍, 上海交通大学出版社, 上海, **1996**, pp. 27; 65.)
- 8 Ang, L. M.; Hor, T. S. A.; Xu, G.-Q.; Tung, C. H.; Zhao, S.-P.; Wang, J. L. S. *Carbon* **2000**, 38, 363.
- 9 Ang, L. M.; Hor, T. S. A.; Xu, G.-Q.; Tung, C. H.; Zhao, S.-P.; Wang, J. L. S. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2115.
- 10 Che, C.-Z.; Yang, Y.-Q.; Xu, P.-P.; Zhang, H.-B. *J. Xiamen Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **1995**, 34, 566 (in Chinese).
(车长针, 杨意泉, 许翩翩, 张鸿斌, 厦门大学学报(自然科学版), **1995**, 34, 566.)
- 11 Kanai, Y.; Watanabe, T.; Fujitani, T.; Uijima, T.; Nakamura, J. *Catal. Lett.* **1996**, 38, 157.
- 12 Nakamura, J.; Uijima, T.; Kanai, Y.; Fujitani, T. *Catal. Today* **1996**, 28, 223.
- 13 Matsuoka, M.; Imanishi, S.; Hayashi, T. *Plating and Surface Finishing* **1989**, 76, 54.
- 14 Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Zhou, Z.-H.; Dong, X.; Chen, T. *Carbon* **2002**, 40, 2429.
- 15 Zhou, Z.-H.; Wu, X.-M.; Wang, Y.; Lin, G.-D.; Zhang, H.-B. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2002**, 18, 692 (in Chinese).
(周振华, 武小满, 王毅, 林国栋, 张鸿斌, 物理化学学报, **2002**, 18, 692.)

(A0404071 SHEN, H.; LING, J.)