

合成甲醇的催化剂 Rh-ZnO/MWNTs 的研究*

王进¹ 陈鸿博^{1,3} 云虹¹ 林敬东^{1,3}
易军⁴ 张鸿斌^{1,2,3} 廖代伟^{1,2,3}¹厦门大学化学系, ²固体表面物理化学国家重点实验室, ³物理化学研究所, ⁴海洋系 厦门 361005

摘要 研究新型的由多壁碳纳米管 (MWNTs) 负载的, ZnO 助催的铑基甲醇合成催化剂. 当铑含量达到 4% (*w*) 时, 催化剂具有较高的比表面积 ($99.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 催化剂的反应活化能为 $68.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 在 563 K, 1 MPa 下, 催化剂的最高催化活性和甲醇选择性分别为 $411.4 \text{ mg/gcat} \cdot \text{h}$ 和 96.7%. TEM、TPR 和 TPD 等表征结果显示, 碳纳米管能增加 Rh 在催化剂表面的分散度, 提高催化剂的还原温度并能增加氢物种的吸附量, 这些结果将有助于更好地了解催化剂中各组分的协同作用和催化活性中心本质.

关键词: 甲醇合成, 铑基催化剂, 多壁碳纳米管 (MWNTs), 反应机理

中图分类号: O643.3

甲醇是一种重要的化工原料, 也是尾气污染小, 辛烷值高的优质代用燃料, 其用途十分广阔. 因此, 甲醇合成催化剂的组成、制备和催化作用机理的研究以及新催化剂的开发在国际上一直受到重视^[1]. 其中, 催化剂的制备方法对催化剂催化性能的影响, 引起了许多研究者的兴趣^[2-3]. 目前世界上广泛采用的生产甲醇的方法大致可分为高压法 (20 ~ 30 MPa)、中压法 (10 ~ 20 MPa) 和低压法 (5 ~ 10 MPa). 1923 年德国 BASF 公司采用了 ZnO/Cr₂O₃ 催化剂, 首先实现了在 30 MPa、350 °C 条件下, 气相合成甲醇工业化. 这种催化剂存在许多不足: 反应活性低, 合成压力高, 能耗大, 设备复杂, 产品质量较差. 随着人们对甲醇合成催化剂研究的不断深入, 五、六十年代英国 ICI 公司开发出 Cu-ZnO-Al₂O₃ 中、低压催化剂, 我国南化集团和西南化工研究院也开展了大量研究工作. 尽管中、低压催化剂的性能有了明显改善, 但是这些催化剂仍有许多不足. (1) 催化剂对原料气纯度要求高; (2) 铜基催化剂的生产及回收造成严重环境污染. 为了克服以上缺点, 我们研制了新型铑基甲醇合成催化剂, 利用碳纳米管良好的电子传递性能^[4] 和高的储氢容量^[5], 将铑负载在多壁碳纳米管上, 并以氧化锌为助催化剂. 该催化剂与工业上使用的 NC207 型甲醇合成催化剂相比活化能降低 30%, 催化活性提高 90%. 本文对该催化剂进行

了 BET、TEM、TPR 和 TPD 等表征, 探讨该催化剂在甲醇合成催化反应中催化剂各组分的协同作用和活性中心本质.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂 Rh-ZnO/MWNTs 采用等体积浸渍法制备, 即将一定量的 RhCl₃·3H₂O 和 Zn(NO₃)₂ 溶于一定量的去离子水中, 然后将一定量碳纳米管浸渍到该溶液中, 浸渍 5 h 后, 在旋转真空干燥器中除去水分, 然后转移至恒温烘箱中, 110 °C 烘干过夜, 然后在 350 °C 焙烧 3.5 h, 得到的催化剂粉未经压片、打碎、过筛, 取 60 ~ 80 目催化剂颗粒用于催化活性的测试.

1.2 催化剂表征

(1) 催化剂形貌表征 透射电镜观察是在 JEM-100CX 型透射电镜 (日本电子) 上完成的, 操作电压为 100 kV.

(2) 催化剂比表面测定 催化剂比表面积由 SORPTOMATIC-1900 吸附仪, 以 N₂ 为吸附质, 在液氮温度下进行测试.

(3) 催化剂 TPR 和 TPD 表征 程序升温还原和脱附实验装置由气体净化装置, 102G 气相色谱, 管式反应器和 AL-708 程序控温仪等组成, 热导检测

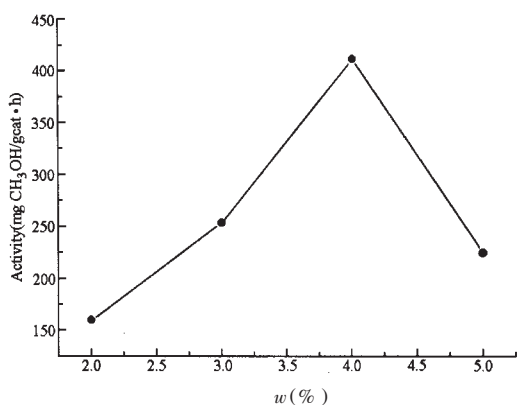


图1 Rh 负载量对甲醇合成催化活性的影响

Fig. 1 The effect of Rh content on catalytic activity for methanol synthesis

w: mass fraction

器,样品用量 20 mg,用 H₂/Ar (5/95)为还原气,流速为 30 mL·min⁻¹,升温速率 10 °C·min⁻¹.

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价在固定床流动反应器中进行,不锈钢反应器的内径为 8 mm,催化剂 0.5 g 置于反应器的恒温区,反应炉温度由 LU-906 型智能控温仪控制. 催化剂还原条件:还原气 H₂ 经脱氧、脱水后导入反应器,流速为 30 mL·min⁻¹,在 623 K 还原 4 h; 催化剂活性评价条件:合成气 (CO/H₂/CO₂ = 20/10/2, V/V),压力 1 MPa,流速 20 mL·min⁻¹,流量由气体质量流量计 TMF-G3 (北京化工研究院产品)测定. 反应产物用 102GD 型气相色谱仪分析,GDX103 分离柱,柱温 100 °C, H₂ 载气流速 30 mL·min⁻¹,热导池检测器进行在线分析,数据由 CDMC-1E 色谱微处理机记录.

2 结果与讨论

2.1 Rh 负载量及反应温度对甲醇合成催化活性的影响

图 1 示出以 MWNTs 为载体的 Rh-ZnO/MWNTs 催化剂,当 Rh/Zn = 1/5 (摩尔比)时,甲醇合成催化活性与 Rh 的负载量变化的关系曲线. 从图上可见,当 Rh/Zn 比值一定的情况下,Rh 的含量为 4% (*w*) 时,催化活性最高. 从 Rh 负载量为 4% (*w*) 的 TEM (图 2) 可见,Rh 在碳纳米管的管腔内外均有分布,而且分散性较好,这可能是该催化剂具有较高的催化活性的原因之一. 当 Rh 的含量增至 5% (*w*), 催化剂的催化活性反而下降. 从图 3 可以清楚地看到,Rh 在碳纳米管载体上的分布较图 2 不均匀,Rh 的聚集较严重,导致催化活性下降. 图 4 是含 Rh 4% (*w*) 的 MWNTs 负载型催化剂催化合成气制甲醇的催化活性随反应温度的变化情况. 从图 4 可以清楚地看出,该催化剂具有较高的甲醇合成催化活性,在 523 K 时,其催化活性最高 (411.4 mg CH₃OH/gcat·h),同时该催化剂在 463 K 已具有活性 (76.9 mg CH₃OH/gcat·h),说明该催化剂具有较好的低温催化性能. 而在高温 (663 K) 也具有比较高的活性 (177.6 mg/gcat·h),说明该催化剂具有比较宽的反应温度范围. 为了便于比较,在相同的条件下,将本文的催化剂与工业催化剂 (NC207 型) 进行比较研究,其结果如表 1 所示.

从表 1 可见,铑基催化剂的比表面几乎是工业催化剂的一倍,而在催化活性方面,Rh-ZnO/

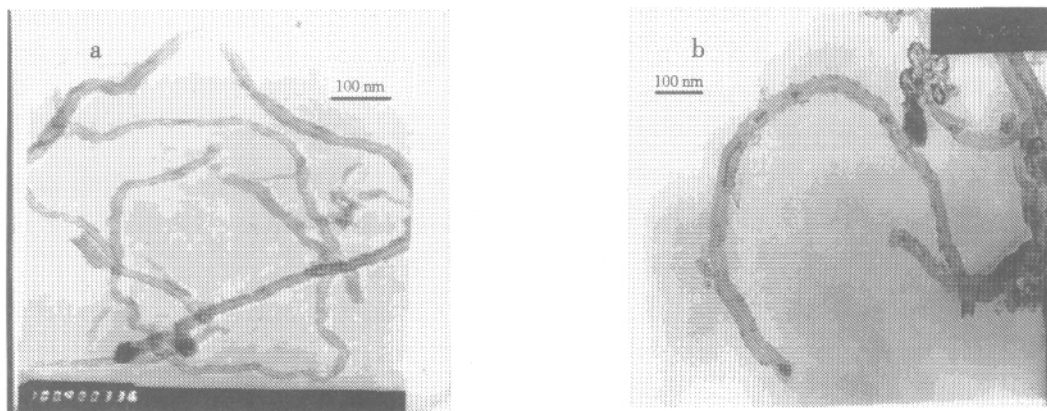


图 2 碳纳米管及其负载的铑基催化剂的透射电镜照片

Fig. 2 TEM images of multi-wall carbon nanotubes and Rh-based catalyst

a) TEM image of pure multi-wall carbon nanotubes

b) TEM image of Rh-ZnO/MWNTs (Rh, 4%, *w*)

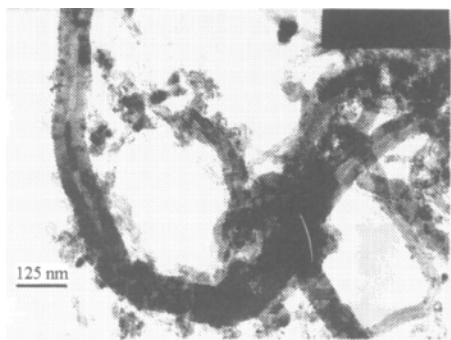


图3 Rh-ZnO/MWNTs (Rh, 5%, w) 催化剂的透射电镜照片

Fig. 3 TEM image of Rh-ZnO/MWNTs (Rh, 5%, w)

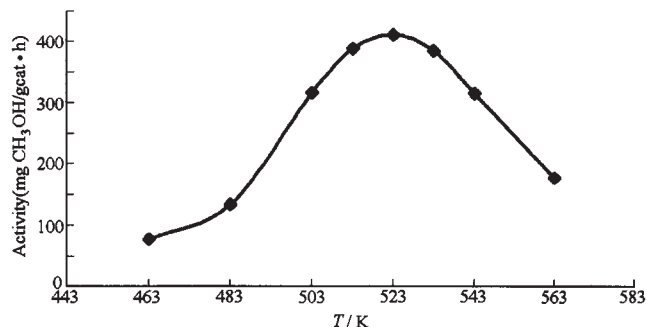


图4 反应温度对铑基甲醇合成催化剂催化活性的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the catalytic activity of Rh-based catalyst for methanol synthesis

MWNTs 以其在 523 K 时的最高催化活性与 NC207 在 503 K 活性最高时的催化活性相比较, Rh-ZnO/MWNTs 比工业催化剂 NC207 高 92%。即使在 503 K 下进行两种催化剂的活性对比, Rh 基催化剂的活性也比 NC207 高 48%, 而且 Rh 催化剂在比较宽的温度测试范围内都得到了较好的活性, 这一性能有利于工业操作条件的控制。应用表 1 中的催化活性数据, 根据 Arrhenius 公式 $k = A \exp(-E_a/RT)$, 分别计算出两种催化剂的平均活化能, NC207 为 $94.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 铑基催化剂为 $68.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从它们的活化能对比不难看出, 铑基催化剂的平均活化能比 NC207 低 30%, 由于活化能在公式的指数项, 所以它对反应速度及甲醇时空产率的影响是非常明显的。活化能垒的降低意味着催化剂活性中心本质及反应机理不同。

2.2 MWNTs 对催化性能的影响

从发现碳纳米管^[6]后短短的十年间, 它已广泛地影响了化学、物理、材料等众多学科领域并显示出巨大的潜在应用前景。碳纳米管是由类似石墨的六边形网格所组成的管状物, 管子一般由单层或多层组成, 两端封闭, 直径在 0.33 nm 到几十纳米之间, 长度可达数微米。石墨平面的卷曲方式决定着管子的直径、螺旋性, 也决定碳纳米管的性质。碳纳

米管由于其特有的结构及量子尺寸效应等, 因而在气体吸附及化学传感方面有着广泛的应用^[7-8]。同时碳纳米管强烈的表面效应, 导致其表面积、表面能和表面结合能都随着纳米材料直径的减少而迅速增大, 致使它表现出很高的化学活性。在多相催化方面, 各种碳质材料已被用于分散和稳定纳米级的金属小颗粒^[9]。碳质材料独特的电子、结构、吸附等性质, 使其在加氢催化等方面得到广泛的应用。

选择碳纳米管作为催化剂载体是基于碳纳米管独特、优良电子传导性, 对反应物种和反应产物的特殊吸附及脱附性能, 特殊的孔隙结构和高的储氢性能。纯化过的碳纳米管的比表面积较大 ($160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 非常适合于贵金属负载的多相催化反应。从图 2 可以清楚地看到, 纯化过的 MWNTs 内表面非常干净, 管径均匀, 负载上 4% 铑后, 铑在碳纳米管上的分布较均匀, 同时由于表面张力的存在, 铑负载在碳纳米管的内外表面上。由于铑的分散性好, 有利于产生较多的催化活性位, 促进催化反应的进行。与此相对比, 当应用活性炭、 Al_2O_3 、 SiO_2 为载体负载铑时, 催化反应的主要产物为乙醇, 这个结果与汪海有^[10]的实验结果是一致的。因此, 可以认为, 多壁碳纳米管的特殊结构对于产物的形成是非常重要的。

表 1 Rh-ZnO/MWNTs (Rh, 4%, w) 和 NC207 催化剂的比表面及其甲醇合成催化活性的对比

Table 1 Comparison of catalytic activity and specific surface area between Rh-ZnO/MWNTs (Rh, 4%, w) and NC207 catalysts under same reaction conditions

| Catalyst | Catalytic activity (mg MeOH/gcat·h) | | | | | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | |
|--------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|---|------|
| | T/K | 483 | 503 | 523 | 543 | | 563 |
| NC207 | | 87.3 | 213.6 | 203.5 | 84.2 | 73.7 | 50.4 |
| Rh-ZnO/MWNTs | | 177.6 | 316.1 | 411.6 | 315.7 | 133.8 | 99.6 |

reaction conditions: GHSV 3000 h^{-1} , reaction pressure 1 MPa

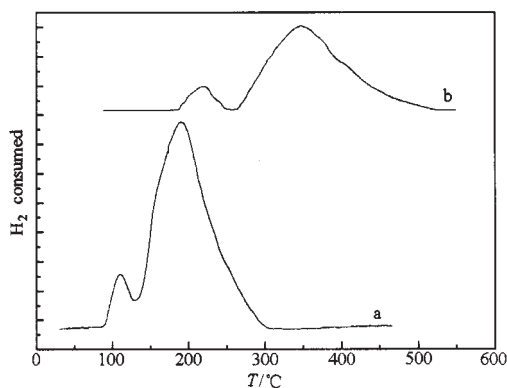


图5 Rh-ZnO 和 Rh-ZnO/MWNTs(Rh, 4%, w) 催化剂的 TPR 谱

Fig. 5 TPR profiles of Rh-ZnO and Rh-ZnO/MWNTs(Rh, 4%, w) catalysts
a) Rh-ZnO; b) Rh-ZnO/MWNTs (Rh, 4%, w)

图 5 是 Rh-ZnO 和 Rh-ZnO/MWNTs 的 TPR 谱,其结果显示,未负载的 Rh-ZnO 催化剂在 100 °C 开始还原,在 120 °C 出现第一个还原峰,而第二个还原峰的最高峰温是 188 °C. Wong^[11]、Underwood^[12]、Wang^[13]、张^[14]等报导了 Rh/SiO₂ 的 TPR 研究结果,除张^[14]外,他们的 TPR 谱均出现两个还原峰,反映 Rh 在还原过程中呈现不同的价态.所不同的是, Rh/SiO₂ 两个还原峰的最高峰温都低于 Rh-ZnO 催化剂,这应该归因于载体及制备方法的不同.以 MWNTs 负载的催化剂的 TPR 谱产生了明显地变化,低温还原峰和高温还原峰都向高温方向移动,分别从 120 °C 移至 221 °C 和从 188 °C 移至 347 °C,在此温度下,ZnO 难以被还原,两个催化剂的 TPR 谱的峰面积没有发生明显的变化.上述实验结果说明,以碳纳米管为载体的 Rh 基催化剂的还原温度提高了,这一现象可能对催化剂稳定性(催化剂寿命)的提高大有帮助.因为甲醇合成是强放热反应,在甲醇生产过程中由于产生的热量未能及时导出而使催化剂烧结的现象时有发生,碳纳米管为载体的 Rh 基催化剂的还原温度提高,有利于该催化剂在较高温度下,在还原气氛(CO + H₂)中稳定存在.在铜基甲醇合成催化剂中,大多研究者认为^[12] Cu⁺ 是催化活性中心,在催化反应的还原气氛中,Cu⁺ 容易被还原为 Cu⁰ 而导致催化剂失活,但在碳纳米管负载的 Rh 基催化剂,在 350 °C 下用 H₂ 还原 2 h 后,铑呈现最低的价态,而在 250 °C 的反应温度下,合成气的还原气氛使得铑的价态始终维持在零价,再加上它具有较宽的具有较高活性的反应温度范围.根据以上分析,可以预见这种催化

剂的稳定性会比铜基催化剂好.我们认为造成碳纳米管负载的 Rh 基催化剂所具有的高催化活性、好的甲醇选择性和稳定性的原因之一是碳纳米管载体,因为碳纳米管具有高的比表面,多层类石墨碳层的层间距(0.34 nm)及每一层具有共轭 π 键的六元环.一方面使 Rh 能在载体上均匀地分散,同时铑容易从碳纳米管中吸纳电子,而多余的电子能储存在碳纳米管的共轭 π 键中,从而提高催化剂对 CO 和 H₂ 的吸附活化能力,并使得 Rh⁰ 在催化反应中更加稳定.

2.3 催化活性中心本质

我们知道,在 CO 氢化为甲醇的过程中,一个分子 CO 需要加上四个氢离子(H⁺和 H⁻)才能生成一个甲醇分子.研究表明,CO 加氢是甲醇合成的速率控制步骤.CO 加氢的速率取决于催化剂表面 H⁺和 H⁻离子浓度.在 Cu-ZnO-Al₂O₃ 甲醇合成催化剂中,H⁺和 H⁻是由 ZnO 对 H₂ 异裂生成的.这些氢离子转移到 Cu⁰ 晶须上储存起来.陈鸿博等人^[12]研究表明,真正用于活化 CO 的活性中心 Cu⁺ 仅占铜含量的 3% 左右,大量的 Cu⁰ 用于储氢.本实验所使用的铑基催化剂是用铑代替传统的铜,铑不仅有很好的 CO 的吸附活化能力,而且它对氢的均裂能力较强.从图 6 Rh-ZnO/MWNTs 的 H₂-TPD 谱可见,H₂ 在该催化剂上有两个吸附物种,351 K 的脱附峰可归属于 MWNTs 对 H₂ 的物理吸附,该吸附较弱,脱附温度较低,而 518 K 下的较大脱附峰可以归属于 H₂ 在催化剂上的化学吸附.图 6 显示,在 518 K H₂ 的脱附峰的面积最大,而此温度下 CO 氢化为甲醇的活性最高. Rh-ZnO/MWNTs 催化剂的 H₂-TPD 符合图 1 所示的活性测定结果.因此,Rh 基甲醇合成催化剂所具有的高活

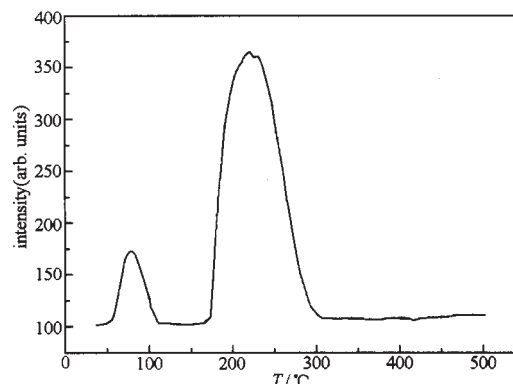


图6 Rh-ZnO/MWNTs 催化剂 H₂-TPD 结果
Fig. 6 H₂-TPD profile of Rh-ZnO/MWNTs catalyst

性和高甲醇选择性源于催化剂的主体 Rh，助催化剂 ZnO 和具有较好的电子传递及储氢性能的碳纳米管。

References

- 1 Klier, K. Methanol synthesis, Advance in catalysis. Vol 31. Academic Press, 1982: 243
- 2 Fujita, S.; Kanamor, Y.; Satriyo, M.; Takezawa, N. *Catal. Today*, **1998**, **45**: 241
- 3 Fujita, S.; Moribe, S.; Kanamori, Y.; Kakudate, M.; Takezawa, N. *Appl. Catal., A General*, **2001**, **207**: 131
- 4 Minitmire, J. W.; Dunlap, B. I.; White, C. T. *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, **68**: 631
- 5 Ajayan, P. M. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**: 1787
- 6 Iijima, S. *Nature*, **1991**, **354**: 56
- 7 Shi, Z. J.; Lian, Y. F.; Zhou, X. H.; Gu, Z. N. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**: 8698
- 8 Joseyacaman, M.; Mikiyoshida, M.; Rendon, L.; Santresteban, J. G. *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, **62**: 202
- 9 Liu, C.; Fan, Y. Y.; Liu, M.; Cong, H. T.; Cheng, H. M.; Dresselhaus, M. S. *Science*, **1999**, **286**: 1127
- 10 Wang, H. Y. Ph. D. Dissertation. Xiamen: Xiamen University, 1991 [汪海有. 博士学位论文. 厦门: 厦门大学, 1991]
- 11 Wong, C.; McCabe, R. W. *J. Catal.*, **1987**, **107**(2): 535
- 12 Chen, H. B.; Yu, L. J.; Yan, Y. Z.; Zhang, H. B. *Molecular Catal.*, **1994**, **8**(1): 58 [陈鸿博, 于腊佳, 袁友珠, 张鸿斌. 分子催化 (*Fenzi Cuihua*), **1994**, **8**(1): 58]

Study on Rh-ZnO/MWNTs Catalyst for Methanol Synthesis*

Wang Jin¹ Chen Hong-Bo^{1,3} Yun Hong¹ Lin Jing-Dong^{1,3}
Yi Jun⁴ Zhang Hong-Bin^{1,2,3} Liao Dai-Wei^{1,2,3}

(¹Department of Chemistry, ²State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, ³Institute of Physical Chemistry, ⁴Department of Ocean, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A novel catalyst for methanol synthesis, ZnO-promoted rhodium supported on multi-wall carbon nanotubes(MWNTs), was developed. As Rh content in catalyst is 4% (*w*), the catalyst has higher specific surfacic area of 99.6m²·g⁻¹ and activation energy of 68.8 kJ·mol⁻¹. The highest catalytic activity of CH₃OH, 411.4 mg / gcat·h, can be obtained at 563 K and under 1 MPa(Table 1). The results of TEM, TPR and TPD showed that MWNTs can enhance the dispersion degree of Rh on the catalyst surface, increase the reduction temperature of the catalyst and the adsorption capacity of hydrogen species. These results will contribute to a better understanding of the synergetic action of reaction components and the nature of catalytic activity center in the catalyst.

Keywords: Methanol synthesis, Rh catalyst, Multi-wall carbon nanotubes(MWNTs), Hydrogen storing