

Pd、Pt、Ru、Rh 於甲醇 OSRM 反應之影響

張丞鈞^{a*}、廖炳傑^b、陳吟足^a

^a國立中央大學化學工程與材料工程學系

^b桃園創新技術學院化學工程與材料工程學系

*Email: ynzuchen@cc.ncu.edu.tw

摘要

本研究分別以臨濕含浸法及共沉澱法將Pd、Pt、Ru或Rh引入CuO/ZnO/Al₂O₃ (30/60/10)觸媒中，探討其對甲醇OSRM反應的影響。以傳統臨濕含浸法引入貴金屬，發現影響不顯著，甚至有些呈負面影響。若將貴金屬與CuO、ZnO、Al₂O₃共沉澱，貴金屬可均勻分散於觸媒中，並與CuO及ZnO有良好的交互作用。引入貴金屬可有效提升觸媒還原能力，並促進甲醇分子解離脫氫形成methoxy吸附於觸媒表面，也加速methoxy脫氫轉化成formate，並進一步轉化成二氧化碳及氫氣，明顯提升甲醇轉化率。適量引入1%Pd、Pt、Ru或Rh皆可大幅提升CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒於OSRM反應活性，其中Pt對觸媒活性促進效果最佳，且不影響CO選擇率，Pd、Ru、Rh則明顯增加CO選擇率。

關鍵字：甲醇 OSRM 反應、銅觸媒、貴金屬、製備方法

1 前言

氫氣為質子交換膜燃料電池(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)主要能量來源，多來自碳氫化合物的重組轉化，其中以甲醇產氫系統最為簡單，甲醇分子中不含C-C鍵，且甲醇中不含硫化物，可防止觸媒積碳和被硫毒化，甲醇也易於儲存及運送，適用於移動式供氫。複合式甲醇蒸汽重組反應一般以OSRM(oxidative steam reforming of methanol)稱之，為甲醇產氫方法之一，可視為甲醇部分氧化(partial oxidation of methanol, POM)及甲醇蒸汽重組(steam reforming of methanol, SRM)二種反應的結合，產氫效率略低於甲醇蒸汽重組反應，其主要特點為POM反應產生的熱量，可供給SRM進行反應，降低進行反應所需提供的能量，且反應溫度適中，副產物一氧化碳少，為一甲醇產

氫良好途徑。近年來有研究者將貴金屬觸媒應用於甲醇產氫，貴金屬觸媒行為表現與銅觸媒相異，其在甲醇分解反應有不錯的活性[1,2]，且在SRM或OSRM反應條件下仍傾向於進行甲醇分解反應，因此雖有不錯的甲醇轉化率，但會產生大量的CO，選擇率不佳。Iwasa等[3]將Pd擔載在ZnO上進行SRM反應，發現Pd/ZnO觸媒與Pd擔載在其它氧化物擔體上於SRM反應的表現不同，前者除具有較佳的活性，CO選擇率也大幅降低[3,4]。

本實驗室於先前SRM與OSRM產氫觸媒設計研究中，發現CuO/ZnO/Al₂O₃有最佳組成比例，Al₂O₃對觸媒活性有負面影響，但適量添加可促進觸媒穩定[5,6]。觸媒中CuO及ZnO之間的協同效果受到CuO/ZnO比例的影響，是觸媒好活性的重要因素[6,7]，CuO、ZnO及Al₂O₃皆為觸媒不可或缺之成分。本研究於CuO/ZnO/Al₂O₃ (30/60/10)觸媒中分別以臨濕含浸法及共沉澱法引入Pd、Pt、Ru或Rh，進行甲醇複合式蒸汽重組反應(OSRM)，探討貴金屬對CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒於OSRM反應活性的影響，發現貴金屬對觸媒活性有明顯促進效果，以BET、N₂O化學吸附分析、EDX-mapping、XRD、H₂-TPR、In-situ DRFTIR分析，探討貴金屬扮演的角色。

2 實驗步驟

2.1 觸媒製備

2.1.1 共沉澱法

以0.1M金屬鹽水溶液(Pd(NO₃)₂·2H₂O、H₂PtCl₆·xH₂O、Rh(NO₃)₃·xH₂O、RuCl₃·Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O和Al(NO₃)₃·9H₂O)及0.2 M碳酸鈉水溶液進行共沉澱，以微量蠕動泵(micro tube pump)將金屬鹽與碳酸鈉水溶液緩緩滴入120 ml，溫度為75~80°C去離子水中，控制pH值為8.0~8.5，溶液熟化兩小時後降溫以蒸餾水水洗之，110°C下乾燥12小時後，350°C煅燒4小時，製得x%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃(30/60/10)觸媒(Me=Pd、Pt、Ru或Rh)。

2.1.2 臨濕含浸法

將0.1M金屬鹽水溶液($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)含浸於以上述共沉澱法製備之 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(30/60/10)$ 觸媒上，110°C下乾燥12小時後，350°C煅燒4小時，製得1%Me- $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(30/60/10)$ 觸媒 (Me=Pd、Pt)。

2.2 OSRM反應

OSRM反應以三段式溫控固定床反應器，反應溫度為200-300°C，220毫克觸媒於一大氣壓下進行反應。觸媒以10% H_2/Ar 混合氣，60 ml/min，300°C下停留2小時作前處理，再改通He氣並降溫。He為平衡氣體，採液體進料，OSRM進料比Methanol/Water/Oxygen = 1: 1.1 :0.1 (molar ratio)，液相進料流速為 3.5 ml h^{-1} ，質流比W/F = $13.2 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s mol}_{\text{methanol}}^{-1}$ ，氧氣進料則與He混合後進入反應器中，反應管之前兩段為預熱段，填滿濾沙(主要成分 SiO_2 ，粒徑0.3~3 mm)以達預熱及氣化進料的效果，最下段為觸媒床以35-60 mesh的 SiO_2 混合稀釋，以降低觸媒床的壓降。反應後之氣體(CO 、 CO_2 、 H_2 、 O_2)以GC-TCD偵檢器進行線上分析，液體(CH_3OH 、 H_2O)以GC-FID偵檢。甲醇轉化率定義為甲醇的消耗量，氣相產物選擇率定義為該氣體於總體氣相產物所佔的莫爾百分比。

3 結果與討論

本研究先以臨濕含浸法將Pd及Pt引入 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(30/60/10)$ 觸媒中，並進行OSRM反應(表一)。引入Pd對觸媒甲醇轉化率沒有影響，CO選擇率略增，添加Pd幾無效果顯現，引入Pt使觸媒甲醇轉化率大幅下降，且產物中CO濃度大量增加，顯示以臨濕含浸法引入貴金屬，覆蓋觸媒表面，抑制銅基觸媒本身特性，無法有效促進觸媒活性，甚至抑制觸媒於OSRM反應活性，且增加產物中CO濃度。共沉澱法引入Pd則使甲醇轉化率提升約10%，CO選擇率略增。引入Pt使甲醇轉化率大幅提升15%，且對CO選擇率沒有影響(表一)。圖1(a)-(e)及圖2(a)-(e)分別為以共沉澱法引入Pd及Pt之觸媒EDX-mapping圖譜，顯示Pd及Pt皆可均勻分散於觸媒中並與CuO及ZnO有良好的接觸，大幅促進觸媒活性，本

研究後續將以共沉澱法引入Pd、Pt、Ru或Rh於 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(30/60/10)$ 觸媒中，探討其對觸媒於OSRM反應之影響。

表1：不同製備法1%Me- $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒 (Me = Pd、Pt)於OSRM反應結果

Catalyst	Conversion (%)		CO selectivity (%)	
	250 °C	270 °C	250 °C	270 °C
CZA ^a	72.1	80.2	0.30	0.61
1%Pd-CZA ^b	71.4	82.6	0.60	0.88
1%Pt-CZA ^b	18.7	34.7	6.19	6.80
1%Pd-CZA ^c	81.7	90.2	1.10	1.45
1%Pt-CZA ^c	87.2	94.6	0.32	0.61

^a CZA： $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3(30/60/10)$

^b 臨濕含浸法

^c 共沉澱法

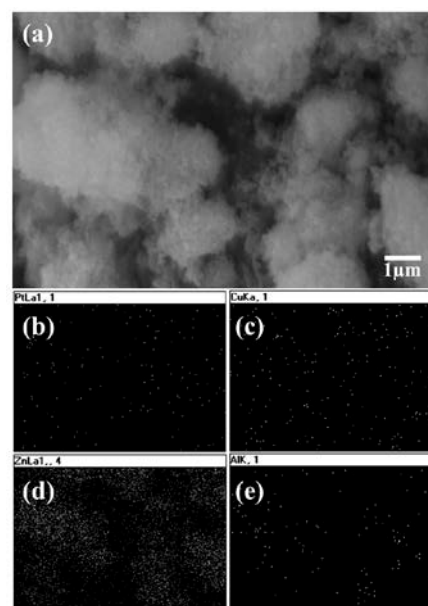


圖1：1%Pt- $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 觸媒之(a)SEM圖譜，(b)–(e) Pt、Cu、Zn及Al之EDX-mapping

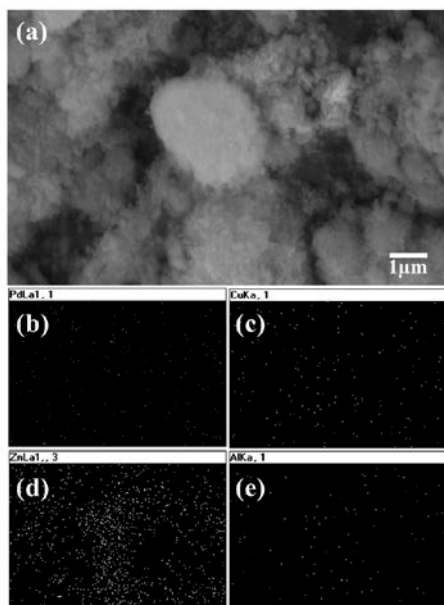


圖2：1%Pd-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒之(a)SEM圖譜，(b)–(e) Pd、Cu、Zn及Al之EDX-mapping

3.1 觸媒鑑定

$x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒之BET比表面積 ($95\text{--}98\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) 及Cu⁰表面積 ($52\text{--}54\text{ m}^2$) 皆與未添加貴金屬之CuO/ZnO/Al₂O₃(30/60/10)觸媒相當。圖3為1%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒之XRD圖譜，圖譜中僅觀察到屬CuO及ZnO之特徵峰，且其強度不隨Pd、Pt、Ru或Rh貴金屬引入改變，顯示以共沉澱法添加少量Pd、Pt、

Ru或Rh貴金屬於觸媒中不影響觸媒整體結構及分散性，且貴金屬可良好分散於觸媒中。

$x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒之TPR圖譜如圖4所示，CuO/ZnO/Al₂O₃(30/60/10)觸媒之還原波峰位於195°C屬CuO之還原，觸媒還原溫度皆隨貴金屬引入量增加向低溫偏移，其中Pd、Pt、Ru可觀察到二個還原峰，經分峰分析後，較高溫的還原峰約為173°C-180°C，較低溫的波峰約為160°C-165°C且其峰下面積隨貴金屬添加量增加，較低溫的還原峰是與貴金屬有較良好接觸CuO的還原波峰，顯示添加Pd、Pt、Ru、Rh貴金屬皆可有效促進觸媒還原能力。

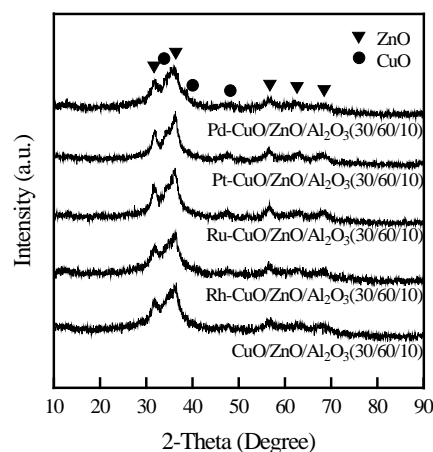


圖3：1%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒之XRD圖譜，(Me = Pd、Pt、Ru或Rh)

3.2 貴金屬對觸媒於OSRM的影響

本研究將不同比例Pd、Pt、Ru、Rh引入CuO/ZnO/Al₂O₃(30/60/10)觸媒中，進行OSRM反應，探討貴金屬對觸媒活性的影響，貴金屬擔載量範圍為0-2%。 $x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒 (Me=Pd、Pt、Ru、Rh)於OSRM反應測試結果如圖5，觸媒甲醇轉化率隨Pd、Pt、Ru、Rh引入量提升，四種貴金屬添加量皆以1%為最佳，觸媒CO選擇率隨Pd、Ru、Rh添加量增加，但添加Pt對CO選擇率沒有影響， $x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒之

H₂選擇率皆與OSRM反應理論值的73%相當。圖6為1%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒於OSRM反應測試結果之比較。觸媒甲醇轉化率由高至低順序為Pt > Pd > Ru > Rh，CO選擇率高至低則為Pd > Rh > Ru > Pt。添加貴金屬皆可大幅促進觸媒於OSRM反應活性，其中以1%Pt-CuO/ZnO/Al₂O₃具有最佳活性，且CO選擇率最低。為更深入探討貴金屬對觸媒於OSRM反應的影響，以DRFTIR鑑定觀察 $x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒 (Me=Pd、Pt、Ru、Rh)於150°C下吸附甲醇的變化。

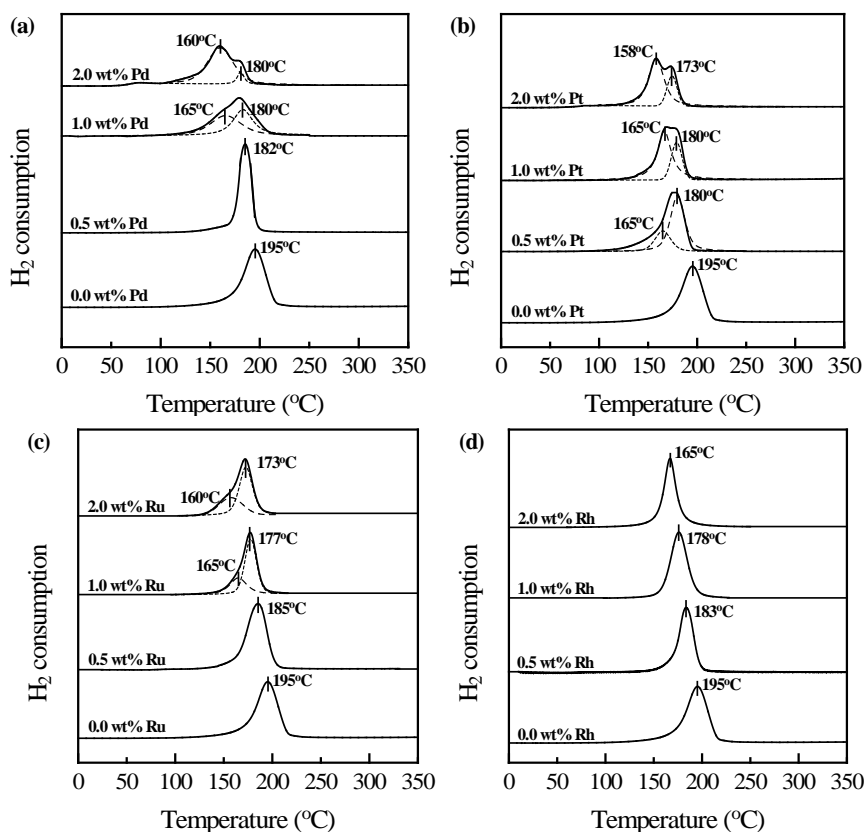


圖4： $x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒之H₂-TPR圖譜

(a) $x\%$ Pd-CuO/ZnO/Al₂O₃, (b) $x\%$ Pt-CuO/ZnO/Al₂O₃, (c) $x\%$ Ru-CuO/ZnO/Al₂O₃, (d) $x\%$ Rh-CuO/ZnO/Al₂O₃.

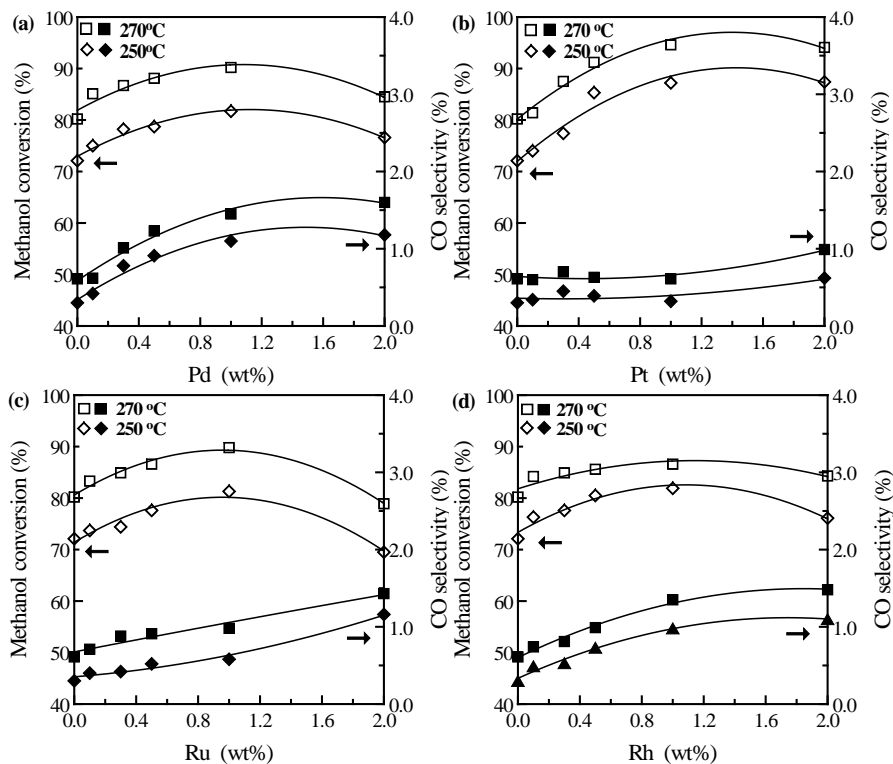


圖5：(a) Pd, (b) Pt, (c) Ru 或 (d) Rh 負載量對 $x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒於OSRM反應之影響. (◇◆: 250 °C, □■: 270 °C; x = Pd、Pt、Ru 或 Rh之負載量)

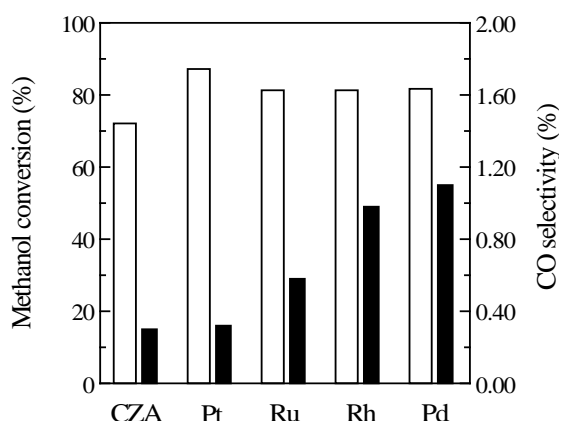


圖 6：CuO/ZnO/Al₂O₃(30/60/10) (CZA) 及 1%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒甲醇轉化率(□)及CO選擇率(■) (Me = Pd、Pt、Ru或Rh，反應溫度：250 °C)

3.3 甲醇吸附之in-situ DRFTIR

已有許多研究者針對SRM及OSRM反應機制作探討，一般認為methoxy、formate及carbonate皆為重要的反應中間物，在SRM及OSRM反應機制中扮演重要角色。圖7為0.5%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒於150°C下吸附甲醇後，He沖流時間變化之in-situ DRFTIR圖譜，2926、2818及1061cm⁻¹屬於methoxy之吸收帶，2888、1600及1365cm⁻¹屬於formate之吸收帶，1390-1550cm⁻¹屬於

carbonate之吸收帶。由He沖流15 min與1 min之圖譜相減(15 min-1 min)，觀察到屬於methoxy吸收帶位置呈現負波峰，吸附於觸媒表面之methoxy隨時間減少，屬於formate吸收帶位置呈現正波峰，觸媒表面formate之吸附量隨時間增加，也可觀察到屬於carbonate的正波峰，顯示SRM及OSRM反應可能的簡單反應機制應為，甲醇脫去一個氫原子形成methoxy吸附於觸媒表面，formate為methoxy脫氫所形成，formate則會進一步形成carbonate並分解成H₂及CO₂。methoxy脫氫轉化為formate之現象以0.5%Pt-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒最明顯。

圖8為x%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒於150°C下吸附甲醇之in-situ DRFTIR圖譜，添加0.5%Pd、Pt、Ru或Rh於觸媒中，methoxy及formate吸收帶強度皆較未添加之觸媒明顯增強，當Pd、Ru、Rh添加量增至1%時，僅於1061cm⁻¹觀察到屬於methoxy之吸收帶，1600 cm⁻¹及1365cm⁻¹觀察到屬於formate之吸收帶，且強度皆大幅減弱，屬於CO₂之吸收帶略為增強；當Pt添加量增至1%，則觀察不到methoxy及formate之吸收帶，添加Pd、Ru、Rh之觸媒皆仍可觀察到微弱的methoxy及formate吸收峰。顯示添加Pd、Pt、Ru或Rh皆可有效幫助甲醇解離吸附及反應中間物脫氫，促進反應進行，扮演加速反應進行的角色(圖9)，其中以Pt促進效果最佳。

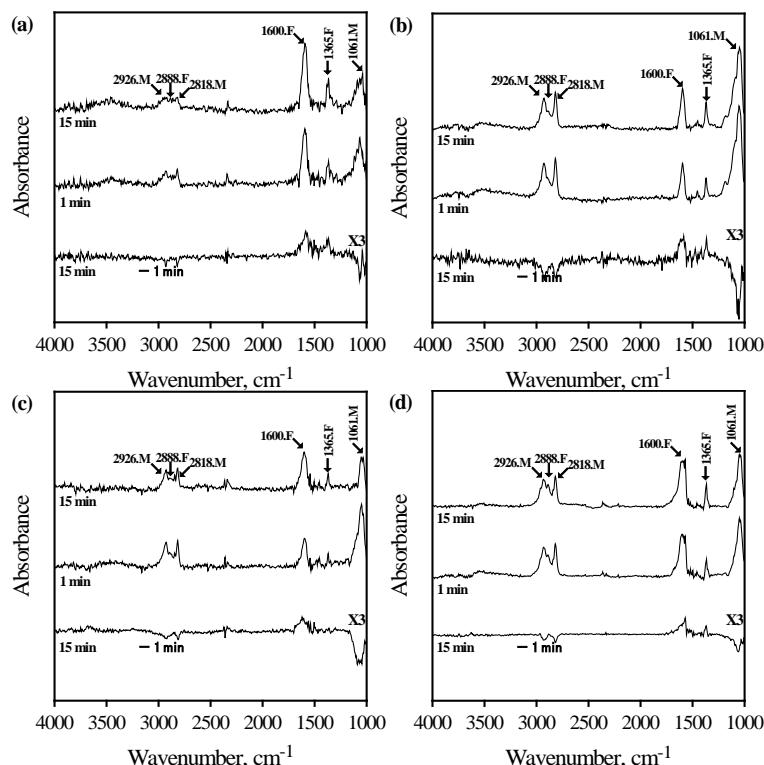


圖 7：0.5%Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒吸附甲醇隨時間變化之DRFTIR圖譜

(a) 0.5%Pd-CuO/ZnO/Al₂O₃, (b) 0.5%Pt-CuO/ZnO/Al₂O₃, (c) 0.5%Ru-CuO/ZnO/Al₂O₃, (d) 0.5%Rh-CuO/ZnO/Al₂O₃. (甲醇於150 °C 吸附15 min後，以He沖流1-15 min，15 min - 1 min：He沖流15 min及1 min圖譜相減)

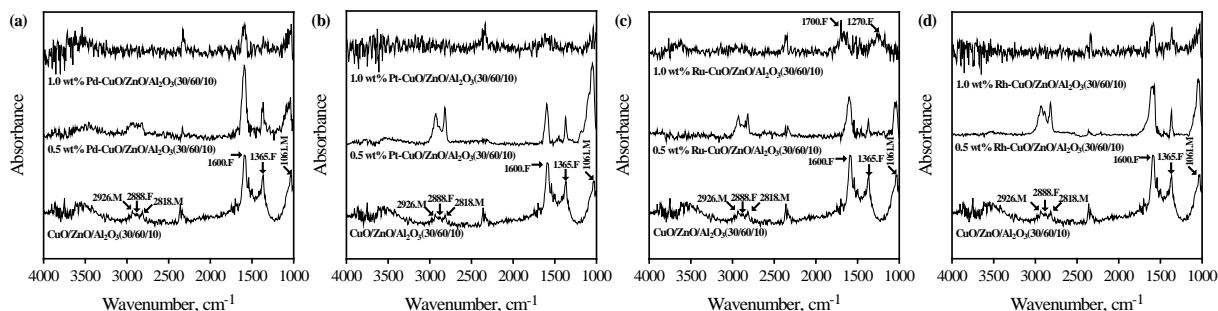


圖8： $x\%$ Me-CuO/ZnO/Al₂O₃觸媒吸附甲醇之DRFTIR圖譜

(a) $x\%$ Pd-CuO/ZnO/Al₂O₃, (b) $x\%$ Pt-CuO/ZnO/Al₂O₃, (c) $x\%$ Ru-CuO/ZnO/Al₂O₃, (d) $x\%$ Rh-CuO/ZnO/Al₂O₃
(甲醇於 150 °C 吸附 15 min 後，以 He 沖流 15 min)

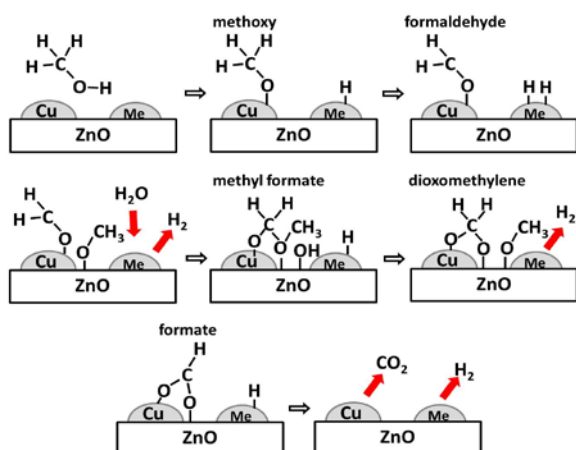


圖9：Pd、Pt、Ru、Rh 貴金屬促進效果示意圖

4 結論

以共沉澱法引入 Pd、Pt、Ru、Rh 可均勻分散於 CuO/ZnO/Al₂O₃(30/60/10) 觸媒中，與 CuO 及 ZnO 具有良好作用力，且不影响觸媒表面積及整體分散性，但會提升觸媒還原能力，也促進甲醇解離吸附及反應中間物脫氣，加速反應進行，有效促進觸媒於 OSRM 反應活性，最適添加量皆為 1%，促進效果以 Pt 最佳，且不影响 CO 選擇率。

Acknowledgments

The authors would like to thank the Ministry of Economic Affairs of the Republic of China, Taiwan, for financially supporting this research under Contract No. MOEA 99-EC-17-A-09-S1-022.

References

[1] N. Takezawa, N. Iwasa, "Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the

catalytic functions of copper and group VIII metals", *Catalysis Today*, **36**, pp. 45–56, 1997.

- [2] N. Iwasa, T. Mayanagi, N. Ogawa, K. Sakata, N. Takezawa, "New catalytic functions of Pd–Zn, Pd–Ga, Pd–In, Pt–Zn, Pt–Ga and Pt–In alloys in the conversions of methanol", *Catalysis Letters*, **54**, pp. 119–123, 1998.
- [3] N. Iwasa, S. Masuda, N. Ogawa, N. Takezawa, "Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: Effect of the formation of PdZn alloys upon the reaction", *Appl. Catal. A: Gen.*, **125**, pp. 145–157, 1995.
- [4] N. Iwasa, N. Takezawa, "New supported Pd and Pt alloy catalysts for steam reforming and dehydrogenation of methanol", *Top. Catal.*, **22**, pp. 3–4, 2003
- [5] G. Huang, B.J. Liaw, C.J. Jhang, Y.Z. Chen, "Steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", *Appl. Catal. A: Gen.*, **358**, pp. 7–12, 2009.
- [6] C.C. Chang, C.T. Chang, S.J. Chiang, B.J. Liaw, Y.Z. Chen, "Oxidative steam reforming of methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, pp. 7675–7683, 2010.
- [7] C.C. Chang, J.W. Wang, C.T. Chang, B.J. Liaw, Y.Z. Chen, "Effect of ZrO₂ on steam reforming of methanol over CuO/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts", *Chemical Engineering. J.*, **192**, pp. 350–356, 2012.