

制备方法对 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化加氢性能的影响

杨海贤^{1,3} 贾立山¹ 方维平² 李清彪¹

(1. 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005 2. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005 3. 湄洲湾职业技术学院化学工程系, 福建 莆田 351100)

摘要 分别采用物理混和、共沉淀法和超声共沉淀法制备了 Cu-Mn-Si/HZSM-5 复合催化剂, 并用 XRD、BET、H₂-TPR、H₂-TPD 和 NH₃-TPD 等手段进行了表征, 考察 3 种制备方法对催化剂催化加氢性能的影响。结果表明: 超声共沉淀法制备的 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂颗粒均匀、粒径小、催化性能最好。H₂-TPR、H₂-TPD 和 NH₃-TPD 分析表明, 采用超声共沉淀法制备催化剂, 更能促进 Cu(IV)、Cu(II) 之间的相互转换, 增强了铜锰复合氧化物相互作用, 有利于催化剂表面活性物种 Cu⁺ 形成。同时, 增强了对 H₂ 的吸附强度, 使表面的酸度增强, 促进了催化剂活性的提高。

关键词 制备方法 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂 催化加氢 二甲醚

Effect of Various Prepared Method on Catalytic Performace of Cu-Mn-Si/HZSM-5 Catalyst for CO₂ Hydrogenation

Yang Haixian^{1,3} Jia Lishan^{1*} Fang Weiping² Li Qingbiao¹

(1. Department of Chemical and Biochemical Engineering Chemistry and Chemical Engineering College Xiamen University Fujian Xiamen 361005 2. Department of Chemistry Chemistry and Chemical Engineering College Xiamen University, Fujian Xiamen 361005 3. Department of Chemical Engineering Mei Zhouan Vocational Technology College, Fujian Putian 351100)

Abstract Cu-Mn-Si/HZSM-5 catalysts were prepared via the physical hybrid method, co-precipitation method and Ultrasonic co-precipitation method, and these catalysts were characterized by XRD, BET, H₂-TPR, H₂-TPD and NH₃-TPD to analyse catalytic performance of the catalysts. The results showed that although sonication can not obviously change the physical structure of catalysts, it can make partical uniform and tiny, and The results indicated that Cu-Mn-Si/HZSM-5 catalysts prepared by the Ultrasonic co-precipitation method had uniform grain, small grain size and the best catalytic capacity. H₂-TPR, H₂-TPD and NH₃-TPD results suggested that it promote the creation of Cu⁺ on surface of catalyst and enhance the interaction of copper-manganese compound oxide so that active specie Cu are difficult to be reduced by ultrasonic co-precipitation method. At the same time, adsorption sites for H₂ were increased, acidity of surface of catalyst was increased and acid sites were stronger, promoting enhancement of activity of catalyst.

Keywords prepared method Cu-Mn-Si/HZSM-5 Catalyst catalytic hydrogenation Dimethyl ether

CO₂ 的污染问题已经引起世界各国政府和科学家的高度重视。为此, 固定、催化活化循环利用 CO₂

收稿日期: 2008-03-14

作者简介: 杨海贤 (1973~), 男, 在读硕士生, 主要从事工业催化方向研究 E-mail: yhx507@163.com.cn

的研究已成为热门的课题。其中 CO₂ 的催化加氢合成甲醇、二甲醚近来被认为是循环利用 CO₂ 最有前景的过程。

目前,在催化剂的研究中,制备方法对催化剂的性能有着极其重要影响。采用不同制备方法时,会直接影响催化剂的微观性质,从而导致催化剂的活性和选择性存在较大的差异^[1]。近年来,声控化的物理和化学效应在制备过程中对催化剂微观结构的影响引起人们的广泛关注。在催化剂制备过程中使用超声波可以促进催化剂上活性金属的分散,明显改善催化剂的催化性能^[2~6]。最近, Li 等^[7]在 Cu/Zn/Al 催化剂制备过程中对共沉淀及老化时的悬浮液进行超声波处理,可以提高催化剂在 CO 加氢的催化活性。于凤文等^[8]研究了复频超声共沉淀技术制备 Cu/Zn/Al/Zr 甲醇合成催化剂及其对 CO 加氢催化活性的影响。考察复频超声处理与单频超声处理制备的催化剂的催化活性差异。

本文研究的是采用机械法、共沉淀法、超声共沉淀法制备 Cu-Mn-Si/HZSM-5 复合催化剂,应用于 CO₂ 加氢合成二甲醚反应过程中,来考察不同制备方法对催化活性的影响,特别是考察超声处理对催化剂的催化性能的影响,并利用 XRD, BET, H₂-TPR, H₂-TPD 和 NH₃-TPD 等手段进行表征分析,为研发新型 CO₂ 加氢合成二甲醚的催化剂制备提供借鉴。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 机械法制备 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂

将商品用 HZSM-5 分子筛在 120℃ 温度下烘 12 h,然后在 550℃ 温度下焙烧 5 h,备用。向四口烧瓶中加入 150 mL 去离子水,将此烧瓶置于 70℃ 恒温水浴中,在中速搅拌下将一定比例的铜、锰的硝酸盐混和溶液和碳酸钠和硅酸钠的混和溶液并流滴入烧瓶中,在滴加过程中注意调节两溶液的滴加速度以控制 pH 值,滴完后,继续搅拌 1.5 h 老化。抽滤,洗涤沉淀,在 120℃ 下干燥过夜,400℃ 焙烧 3.5 h。将甲醇合成催化剂与上述备用的 HZSM-5 以 2:1 (质量比)在研钵中研磨混和。在 6.0 MPa 压力下压片成型,然后破碎、筛分,取 40~60 目筛份备用。样品相应编号为 Cat 1 (催化剂)。

1.1.2 共沉淀法制备 CuO-MnO_x-SiO₂/HZSM-5 催化剂

前半段制备与上述相同,过滤、洗涤后得到的甲醇合成组分前驱体,烘干后继续加入盛有一定量 HZSM-5 与蒸馏水混和悬浮液的烧瓶中,继续搅拌 0.5 h,过滤、洗涤,烘干,焙烧。用压片机将催化剂压片成型,破碎、筛取 40~60 目的催化剂备用。样品相应编号为 Cat 2。[其中甲醇合成组分与分子筛按 2:1 (质量比)的比例配制。]

1.1.3 超声共沉淀法制备 CuO-MnO_x-SiO₂/HZSM-5 催化剂

在上述共沉淀沉积法的两个步骤是分别在超声波仪器中(江苏昆山超声仪器有限公司 KQ5200DE 型数控超声波清洗器,频率 40 kHz,功率 200W)进行辅助超声辐射处理。2 个步骤的超声时间皆分别为 20 min 和 10 min,后续步骤与上述相同。所制备的样品相应编号顺序分别为 Cat 3。

1.2 催化剂的活性评价

1.2.1 X-射线衍射(XRD)和比表面积测定(BET)

催化剂的 XRD 测试是在 Panalytical X'pert PRO 粉末 X 射线衍射仪上进行的,采用 CuK α 射线,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$,扫描步长: 0.016 $^\circ$ 。催化剂的 BET 测试在 Tristar-3000 比表面仪上进行。催化剂样品用量 150 mg,液氮温度下(-196℃)的 N₂ 吸附法测得 BET 比表面积,样品均于 300℃ 下抽空处理 3 h。

1.2.2 程序升温还原(H₂-TPR)、程序升温脱附(H₂-TPD 和 NH₃-TPD)

H₂-TPR, H₂-TPD 和 NH₃-TPD 的测试是在 Micromeritics Autochem II 2920 全自动化学吸附仪上进行的。H₂-TPR 实验所用的催化剂量为 100 mg 装入 U 型石英管反应器中。将催化剂样品在 300℃ 下用氩气吹扫 1 h,将催化剂样品冷却 100℃,恒温 30 min,再通入 10% H₂-Ar 程序升温还原,还原温度范围 100~500℃,升温速率 20℃/min 并用热传导检测(TCD)。

H₂-TPD 实验所用的催化剂量为 100 mg 装入 U 型石英管反应器中。将催化剂样品在 500℃ 下用 Ar 吹扫 1 h,将催化剂样品冷却 100℃,吸附 30 min,之后,用氩气吹扫 1 h 脱除物理吸附的 H₂。程序升温脱附 H₂, H₂ 流量 40 mL/min,脱附温度范围

为 100~ 600℃, 升温速率 20℃ /min 并用 TPD - MS 检测。

NH₃ - TPD 的测试, 催化剂用量 100 mg 在 Ar 吹扫下升温至 400℃, 恒温 1 h 在 He 气氛中降至 100℃后, 吸附 NH₃ 至饱和, 随后切换到 He 吹扫至色谱信号稳定后进行程序升温 NH₃ 脱附。Ar 流量 40 mL/min, 脱附温度范围 100 ~ 600℃, 升温速率 20℃ /min TCD - MS 检测 NH₃ 脱附量。

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在微型固定床反应装置中进行。称量 1.0 g 样品装入反应器中。催化剂表面覆盖少量石英砂。在常压下用 5% H₂ + 95% N₂ 程序升温还原 10 h 还原温度为 250℃。还原后降至室温, 切换成反应混和气。调至一定的反应条件下并达稳定状态后进行活性评价。反应产物通过在线 GC - 950 型气相色谱仪, 热导池和氢焰检测器检测。利用校正面积归一化法和碳氮比恒定计算 CO₂ 转化率和二甲醚选择性等。

2 结果与讨论

2.1 制备方法对 Cu - Mn - Si/HZSM - 5 催化剂的催化活性的影响

表 1 不同制备方法对 Cu - Mn - Si/HZSM - 5 催化剂催化活性影响

催化剂	转化率 CO ₂ / (%)	SCO / (%)	SDME / (%)	CH ₃ OH / (%)	YDME / (%)	CH ₃ OH / (%)	YCO / (%)
Cat 1	23.86	42.15	39.11	18.48	9.33	4.41	10.08
Cat 2	26.44	38.50	44.22	16.77	11.69	4.43	10.17
Cat 3	27.78	37.05	47.98	14.86	13.33	4.13	10.29

反应条件: 2.0 MPa, 260℃, 2100 h⁻¹, H₂ / CO₂ = 3.2 (体积比); 反应时间: 6 h

如表 1 可知, 制备方法对催化剂的催化活性有明显的影响。3 种催化剂的活性次序分别为: Cat 3 > Cat 2 > Cat 1。Cat 2 的 CO₂ 的转化率、二甲醚 (DME) 的选择性和收率比 Cat 1 分别提高了 9.35%、13.18% 和 23.70%, 说明采用共沉积法更能促进甲醇合成组分与甲醇脱水组分活性中心的结合。再通过超声处理后, 进一步增强了甲醇合成组分与甲醇脱水组分之间的协同作用, 从而提高了催化剂的催化活性。

2.2 制备方法对 Cu - Mn - Si/HZSM - 5 催化剂的物相结构的影响

从图 1 可知, 不同制备方法对 Cu - Mn - Si/

HZSM - 5 催化剂的物相结构有着明显的影响。Cat 2、Cat 3 与 Cat 1 对比, 2θ 在 33~ 39° 之间, 表面物种氧化铜和铜锰复合氧化物的衍射峰峰高明显要低, 说明其催化剂的颗粒细些, 分散度提高, 催化剂的比表面增大, 从而导致催化剂催化活性的提高。而 Cat 3 与 Cat 2 对比, 超声下制备得到的催化剂 (Cat 3) 上的活性组分 CuO 在催化剂上的分散状态略有变化, CuO 的特征衍射峰峰高较低, 半高宽较大, 铜锰复合氧化物 (Cu_{1+x}Mn_{2-x}O₄) (X = 0.04~0.5) 物种的衍射峰峰形更加弥散, 这表明 CuO 在催化剂表面由晶体逐步向高分散的非晶相型转变, 催化剂的颗粒分布更均匀, 分散性更好。

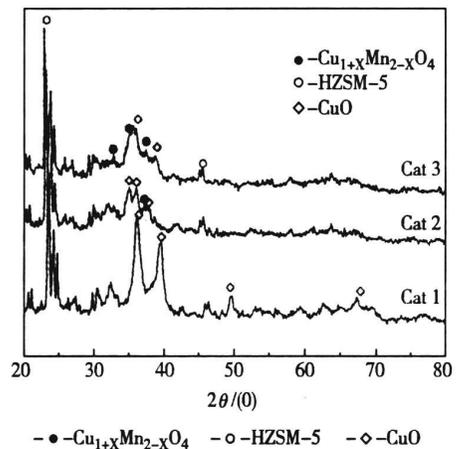


图 1 不同制备方法的催化剂的 XRD 谱图

2.3 制备方法对 Cu - Mn - Si/HZSM - 5 催化剂的比表面的影响

不同制备方法的复合催化剂的 BET 测试结果如表 2。由表可以看出, Cat 3 的比表面积比最大, 比 Cat 1、Cat 2 分别增大了 40.2%、13.2%。3 种催化剂的比表面积的大小与其催化活性次序相一致, 说明催化剂的活性与其比表面呈线性关系。结合 XRD 图分析, 超声处理有助于进一步提高催化剂的比表面的大小, 从而在一定程度上提高催化剂的催化活性。

表 2 不同催化剂的 BET 比表面积

催化剂	Cat 1	Cat 2	Cat 3
比表面积 / (A / m ² · g ⁻¹)	108.3	134.1	151.8

2.4 制备方法对 Cu - Mn - Si/HZSM - 5 催化剂的还原性能的影响

从图 2 可知, 经过 Gaussian 拟合 (借助一种化学软件, 利用高斯函数系对数据点进行拟合) 后, Cat 1、Cat 2 2 种催化剂都存在 4 个还原峰, 分别为 α、β、γ

和 δ 峰。依据文献, α 峰对应于高分散的 CuO 的还原; β 、 γ 峰对应于与 Mn 有弱相互作用的晶相的 CuO 上的 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 和 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原; δ 峰对应于 Mn 的氧化物的还原^[9-12]。Cat 2 与 Cat 1 对比, 4 个还原峰皆朝低温转移, 其中 α 、 β 和 γ 还原峰温明显降低并且靠拢, δ 还原峰温略有下降。Cat 2 的 α 峰面积明显增大, β 峰面积基本不变而 γ 峰面积减小。这说明采用共沉积法制备催化剂, 促进了表面氧化铜和铜锰复合氧化物的分散, 并使还原峰温降低, 更有利于 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的还原过程的进行, 这与 XRD 结果一致。

与前面 2 种催化剂对比, Cat 3 只有 3 个还原峰, α 还原峰面积和峰温继续增大, β 峰面积基本不变、峰温升高, 而且落在 Cat 1 和 Cat 2 的 β 和 γ 峰之间, δ 还原峰温明显下降。这说明超声处理有利于增加了表面高分散的氧化铜的量, 使其还原温度升高, 使铜不易还原为零价铜, 而以一价铜为主。同时, 超声处理增强了催化剂上铜锰组分间的相互作用, 使表面高分散的锰的氧化物还原温度降低, 有利于 Cu^+ 生成和稳定。与活性数据相结合, 表明 Cu^+ 可能是 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂的活性中心。

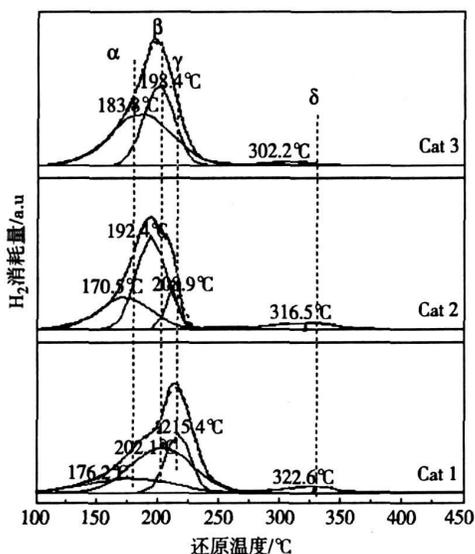


图 2 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂的 H₂-TPR 谱图

2.5 制备方法对 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂的吸附性能的影响

两种催化剂的 H₂-TPD 实验结果如图 3 所示。由图可见, H₂ 在 3 种催化剂上都存在两种吸附态,

即: 弱吸附 H₂ (< 200°C) 和强吸附 H₂ (> 350°C)。3 种催化剂的两种 H₂-TPD 的峰形基本上不变, Cat 2、Cat 3 与 Cat 1 相比, 弱吸附 H₂ 脱附峰面积基本不变, 但峰温明显降低; 而强吸附 H₂ 的峰面积有明显增加, 并且峰温皆略向高温偏移。刘志坚等^[13] 认为弱吸附 H₂ 主要吸附在 HZSM-5 上, 它对 CO₂ 加氢反应没有促进作用。H₂ 在 HZSM-5 上只存在低温脱附峰, H₂ 的高温脱附峰来自于在加氢催化剂上的吸附。因此, 催化剂的活性主要取决于强吸附 H₂。同时, Cat 2 与 Cat 3 对比, 两个脱附峰的峰温皆略向高温转移, 并且峰面积略有增大。结果表明, 超声处理对 H₂ 在催化剂吸附没有十分明显的影响, 但在一定程度上增强了对 H₂ 吸附, 对 CO₂ 加氢反应起促进作用, 从整体上提高了催化剂的催化活性。

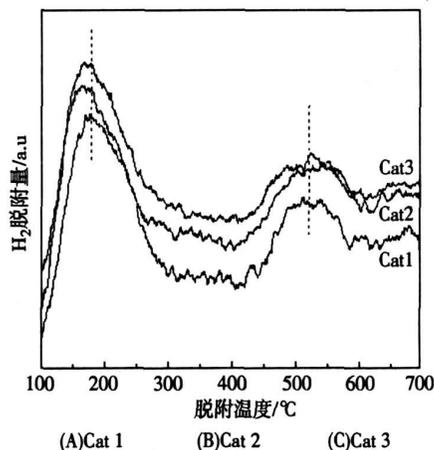


图 3 不同制备方法的催化剂的 H₂-TPD 谱图

2.6 制备方法对 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂的脱附性能的影响

CO₂ 加氢合成二甲醚的催化剂应具有甲醇合成和甲醇脱水的两种活性中心。通常认为, 分子筛 HZSM-5 存在有两种 NH₃ 脱附峰 (α , β), α 低温脱附峰约在 210°C, 对应着催化剂表面的弱酸中心; 而 β 高温脱附峰约为 397°C 左右, 则对应着较强酸中心^[13]。从图 4 可以看出, 两种催化剂样品也有 2 个 NH₃ 脱附峰。Cat 2、Cat 3 与 Cat 1 对比, 较强酸中心的 β 脱附峰消失, 峰温在 524°C 左右出现新的酸性更强的酸中心, 即 γ 脱附峰。从脱附峰的峰面积来看, α 脱附峰的峰面积逐渐减小, γ 脱附峰的峰面积逐渐增大, 这说明 Cat 2、Cat 3 催化剂表面上弱酸性中心的酸量减少, 而强酸中心的酸量增大。依据文

献^[13, 14]、 NH_3 -TPD 和催化剂的活性数据, 可以认为甲醇脱水的活性中心应是催化剂表面的强酸性位上 B 酸中心。同时, 可以看出超声处理可以使催化剂表面酸强度的增加, 有利于甲醇脱水生成二甲醚反应的进行, 从而促进了催化剂整体催化活性的提高。

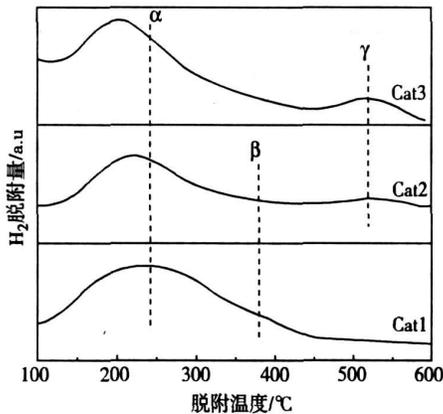


图 4 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

3 结论

(1) 采用不同的制备方法对催化剂的催化加氢活性有明显的影响。3 种催化剂的催化活性次序为: 超声共沉积法 > 共沉积法 > 机械法。BET 分析表明, 采用超声共沉积法制备的催化剂的比表面积最大, 分散效果较好。

(2) XRD 和 H_2 -TPR 表征结果表明: 超声共沉积法与前两者相比, 更有利于催化剂表面高分散氧化铜的增加和催化剂的比表面增大, 增强了催化剂上铜锰组分间的相互作用, 使表面高分散的锰的氧化物还原温度降低, 有利于 Cu^+ 生成和稳定。与活性数据相结合, 表明 Cu^+ 可能是 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂的活性中心。

(3) H_2 -TPD 和 NH_3 -TPD 分析表明, 催化剂的活性主要取决于强吸附 H_2 。超声处理有利于提高催化剂表面的加氢能力, 使催化剂表面酸强度的增加, 分子筛表面上的强酸中心可能是甲醇脱水的活性中心, 有利于甲醇脱水生成二甲醚反应的进行, 从而促进了催化剂整体催化活性的提高。

参考文献

- [1] Satterfield C N. Heterogeneous Catalysis in Practice [M]. Beijing: Peking Univ Press, 1990: 82
- [2] YAN Gang, HUO Chao, LIU Huazhang. Application of ultrasonic technologies in catalytic chemistry [J]. INDUSTRIAL CATALYSIS, 2007, 15(2): 1~5
- [3] 吴跃东, 万颖, 李和兴. 用超声波技术制备的 Raney Ni 催化剂及其催化加氢活性 [J]. 催化学报, 2004, 25 (7): 529~532
- [4] Bianchi C L, Martini E, Ragaini V. New Ultrasonically Prepared Co-based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis [J]. Ultrason Sonochem, 2001, 8 (2): 131
- [5] Liang X Y, Zhang L M, Qian Y N., et al. Properties and Sonochemical Preparation of Nanostructured [J]. Acta Phys-Chim. Sin, 2003, 19(7): 666~669
- [6] Liang X Y, Ma Z, Bai Z C., et al. Properties and Sonochemical Preparation of Nanostructured LaNd_3 . [J]. Acta Phys-Chim. Sin, 2002, 18(6): 567
- [7] Li Jinku, Inui T. Enhancement in Methanol Synthesis Activity of a Copper/Zinc/Aluminum Oxide Catalyst by Ultrasonic Treatment During the Course of the Preparation Procedure [J]. Appl Catal, 1996, 139: 87~96
- [8] 于凤文, 计建炳, 郑遗凡, 等. 复频超声法制备合成甲醇铜基催化剂 [J]. 石油化工, 2004, 33(9): 824~827
- [9] Gong-Xin Qi, Xiao-Ming Zheng, Jin-Hua Fei, et al. A novel catalyst for DME synthesis from CO hydrogenation: Activity, structure and surface properties [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, (176): 195~203
- [10] 李基涛, 张伟德, 高利珍. 甲醇合成催化剂 Cu-Mn/ Al_2O_3 中锰的助催化作用 [J]. 分子催化, 1997, 11(5): 369~373
- [11] 齐共新. CO_2 催化加氢合成醇醚等含氧化合物的 Cu 基催化剂及其机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学博士学位论文, 2001
- [12] 齐共新. CO_2 催化加氢合成醇醚等含氧化合物的 Cu 基催化剂及其机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学博士学位论文, 2001
- [13] 刘志坚. 二氧化碳加氢合成二甲醚催化剂的研究 [D]. 杭州: 石油化工科学研究院博士学位论文, 1999
- [14] 王继元, 曾崇余, 吴昌子. SD_2 改性的 Cu-ZnO/HZSM-5 催化剂及合成二甲醚性能 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 195~199