

改进型铜基甲醇合成催化剂 NC208 的 DTA 研究

车长针 杨意泉 方钦和 袁友珠 林国栋 张鸿斌
(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 361005)

摘要: 对改进型铜基催化剂进行了研究, 活性评价结果表明, 改进型铜基甲醇合成催化剂 NC208 (Cu-Zn-Al-M₁₂) 初始活性比工业催化剂 C207(Cu-Zn-Al) 提高约 18%; 耐热试验后比 C207 提高约 46%。两种催化剂的 DTA 对比试验显示, 工作态 NC208 催化剂热稳定性明显优于 C207; NC208 催化剂前驱体含 Cu(NO₃)₂ · 3Cu(OH)₂、Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ 和 (CuZn)(OH)₂CO₃ 等成分比 C207 多, 其分解温度小于 350 °C; NC208 催化剂还原最高温度为 235 °C。

关键词: 甲醇合成 Cu-Zn-Al 催化剂 Cu-Zn-Al-M₁₂ 催化剂 DTA

1 前言

3 组份甲醇合成工业催化剂 C207(Cu-Zn-Al) 是我国独创的合成氨联醇生产普遍使用的催化剂。C207 催化剂活性高、选择性好, 但热稳定性较差, 使用周期较短。本研究应用离子掺杂电价补偿原理, 在 C207 组份中添加若干组份金属氧化物助剂 M₁₂(M₂O_x), 研制出改进型联醇催化剂 NC208, 并在南京催化剂厂试产五批共 100 吨, 先后在十多个联醇厂家试用, 普遍反映催化剂的热稳定性好, 低温活性高(热点温度比 C207 低 10 °C), 甲醇得率比 C207 提高 20% ~ 30%。本文用 DTA 法表征两种催化剂, 研究催化剂前驱体的组成和分解温度, 研究催化剂的还原深度、氧化程度、催化活性和热稳定性。

2 实验部分

NC208(L) 代表实验室按文献 [1] 制备的甲醇合成催化剂, NC208 和 C207 催化剂由南京催化剂厂提供的扩试产品和原工业甲醇合成催化剂。3 种催化剂含 CuO、ZnO 和 Al₂O₃ 的量相同; NC208(L) 和 NC208 中添加若干组份的金属氧化物助剂。

催化剂的活化采用 H₂/N₂= 3/97 (V/V) 低氢还原 16h, 最高还原温度 235 °C。

催化剂的评价, 采用一路气体分流进入两个结构相同并列的固定床 LM 微型反应器平行地进行升温还原和反应评价。反应管为 ∅ 8mm × 1mm 不锈钢管, 催化剂装填量为 0.5ml, 反应器压力由 YT-2 压力调节阀调节, 反应温度由 YCC 程序式精密温度控制仪控制, 原料气组成为 CO H₂ CO₂ N₂= 10 72 3 15。产物分析用 102GD 气相色谱仪氢焰检测器, 柱长 2m, 柱担体 GDX101; CO 和 CO₂ 用 102GD 气相色谱仪热导检测器分析, 柱长 2m, 柱担体 TDX101。

DTA 表征使用北京光学仪器厂生产的 LCT 精密示差天平仪, DTA 量程 ±100μV, TG 量程 50mg, 测量热电偶为镍铬/镍硅, 升温速率 10 °C/min, 样品用量 10mg (< 100 目), 以 Al₂O₃ 为参比。供 DTA 测试的工作态催化剂, 以低 H₂ 还原 16h 后, 通合成气在 250 °C 工作 3h, 然后在 Ar 气氛中降到室温过筛备用。

3 结果与讨论

3.1 催化剂活性评价

表 1 示出 NC208(L)、NC208 和 C207 3 种甲醇合成催化剂在 5.0MPa、250 °C 的活性评价结果。从表中看到, NC208(L) 催化剂的初活性(甲醇单程收率)比 C207 催化剂提高约 27%,

NC208 的初活性比 C207 提高约 18%; 经 400 °C 耐热处理 3h 后, 3 种催化剂的活性都有所下降, 耐热后活性和初始活性的比值 B/A: NC208(L) 为 80.2%, NC208 为 78.8%, C207 为 64.0%。在经受相同的耐热处理后的甲醇收率 NC208(L) 比 C207 高约 60%; NC208 比 C207 高约 46%, 上述结果表明, 改进型催化剂 NC208 合成甲醇的活性和热稳定性明显优于 C207。

表 1 NC208 和 C207 甲醇合成催化剂活性对比*

催化剂名称 (来源)	甲醇单程收率($\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{cat}^{-1}$)		
	初活性(A)	耐热后活性 (B)	B/A (%)
NC208(L) (实验室样)	1.77	1.42	80.2
NC208 (扩试产品)	1.65	1.30	78.8
C207 (工业产品)	1.39	0.89	64.0

* 耐热后活性系指催化剂经 400 °C 耐热试验 3h 后降到 250 °C 测得的活性; 反应条件: 压力 5.0 MPa, 温度 250 °C, 空速 $2 \times 10^4 \text{h}^{-1}$, 原料气组成 $\text{CO} : \text{H}_2 : \text{N}_2 : \text{CO}_2 = 10 : 72 : 15 : 3$

3.2 铜基甲醇合成催化剂前驱体的 TG-DTA 研究

图 1 示出 NC208(L)、NC208 和 C207 3 种催化剂前驱体的 TG-DTA 图。从 DTA 曲线可见, C207 催化剂在 110 和 260 °C 处出现明显的吸热峰; 在 353 °C 出现最大的吸热峰; NC208 催化剂在 80 °C、240 °C 和 337 °C 出现明显吸热峰; 据文献 [2] 报道, 铜基催化剂前驱体除了含一般的碳酸盐和硝酸盐外, 还存在 3 种形式的沉淀物: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ (1)、 $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ (2) 和 $(\text{CuZn})(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (3)。(1) 式可能有少量 Zn^{2+} 取代 Cu^{2+} 铜, (2) 式可能有少量 Cu^{2+} 取代 Zn^{2+} 。(1) 式分解最大速率温度为 260 °C, (2) 式和 (3) 式分解最大速率温度为 240 °C, (1)、(2) 和 (3) 式, 甲醇合成催化剂前驱体于 350 °C 完全分解成氧化物, 因此, 上述 DTA 曲线, 80 °C 和 110 °C 处的吸热峰很可能是物理吸附水蒸发的吸热峰; 240 °C 的吸热峰可认为是 (1)、(2) 式化合物的分解峰, 260 °C 的吸热峰可归属于 (1) 式化合物的分解

峰, 337 °C 和 353 °C 可能归属于普通硝酸盐和普通碳酸盐的分解峰。从 TG 曲线看到, 在 200 ~ 350 °C 之间, NC208 的 TG 失重曲线斜率大于 C207; 在 350 ~ 400 °C 之间, C207 的失重曲线斜率大于 NC208, 两种催化剂的 TG 曲线在高于 400 °C 之后趋于缓慢下降, 这很可能暗示, NC208 催化剂前驱体中属 (1)、(2)、(3) 式物相成分相应地比 C207 多, 若使两种催化剂前驱体完全分解为氧化物, 其分解温度必须控制在 350 ~ 400 °C 之间。

图 1 铜基甲醇合成催化剂前驱体 TG-DTA 图

1—NC208(L); 2—NC208; 3—C207

3.3 铜基甲醇合成催化剂在 H_2 气氛中的 DTA 研究

图 2 表示 NC208(L)、NC208 和 C207 在高氢还原的 DTA 谱图。图中结果示出, 3 种催化剂从室温到 130 °C 的 DTA 曲线为吸热过程, 130 °C 开始显示放热趋势, 达到 162 °C 出现急剧的放热峰, C207 的 DTA 曲线在 193 °C 出现放热肩峰后急速上升。到 207 °C 达最高峰, 随后急剧下降, 到 247 °C 转趋为平坦; NC208 催化剂的 DTA 曲线在 209 °C 出现放热肩峰后过渡到 214.5 °C 为略高一些的放热峰, 而后急速下降, 到 240 °C 转趋为平坦; NC208(L) 的 DTA 曲线与 NC208 大体相同。C207 在 193 °C 的肩峰和 NC208 在 209 °C 的肩峰可能系相应于 Cu^{2+} 的

Cu^{+1} 还原过程的放热峰,而C207在207的放热峰和NC208在214.5的放热峰则可系相应于 $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^0$ 还原过程的放热峰。比较这些还原放热峰,不难看出,C207放热峰面积比NC208大;C207的肩峰提前7.5;C207的主峰比肩峰高很多,而NC208的主峰则仅略高于肩峰。这些结果可为作者曾提出的下述观点提供又一实验证据,即改进型NC208催化剂所添加的金属氧化物促进剂具有提高催化剂抗深度还原能力的作用,表现为:在相同的还原条件下,NC208的还原速度较缓慢,且较多的Cu物种仅被还原稳定在 Cu^{+1} 态,被进一步还原为 Cu^0 的量比C207少;NC208催化剂的还原主峰比C207高7,还原最终温度比C207低5。上述催化剂的DTA还原曲线可为这些催化剂的升温还原程序设计提供参考(见表2)。

图2 铜基甲醇合成催化剂在 H_2 气氛中的DTA图
1—NC208(L); 2—NC208; 3—C207

表2 NC208和C207催化剂的
升温还原程序表

项目	升温期	还原初期	还原主期	还原末期
C207	室温 130	130 160	160 207	207 240
NC208	室温 130	130 160	160 214	214 235

研究

图3为NC208(L)、NC208和C2073种还原态催化剂在合成气中反应的DTA图。图中显示,C207在154出现 T 值为 $18\mu\text{V}$ 的放热峰,NC208在165出现 T 值为 $29\mu\text{V}$ 的放热峰,NC208(L)在157处出现 T 值为 $31\mu\text{V}$ 的放热峰。NC208和C207催化剂放热峰的终点温度皆为194,122~194温度范围的放热峰可能是合成气在还原态催化剂上吸附、活化和起始反应的总热效应,NC208催化剂总热效应 T 值是C207的1.6倍,NC208(L)的 T 值是C207的1.7倍,这为NC208催化剂活性高于C207提供了佐证。

图3 还原态铜基催化剂在合成气中的DTA图
a—NC208(L); b—NC208; c—C207

3.5 还原态铜基催化剂在空气中氧化的TG-DTA研究

图4表示NC208(L)、NC208和C2073种还原态催化剂在空气中氧化的TG-DTA图。3种还原态催化剂从室温到300的氧化过程均出现3个放热峰,且 t_{max} 相近: $(t_{\text{max}}) \sim 55$, $(t_{\text{max}}) \sim 160$, $(t_{\text{max}}) \sim 270$ 。55处的放热峰可能对应于高度分散的极活泼的 Cu^0 位的氧化过程;160处系对应于 $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{+1}$ 的氧化过程;270的放热峰系对应于 $\text{Cu}^{+1} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 的氧化过程,这些结果与文献[1,3]的报道相一致。NC208在55处的放热较大且其增重较明显,说明NC208含高分散度的 Cu^0 较多;C207在159处出现急剧陡增的放热峰,其 T 值为 $27.5\mu\text{V}$;而NC208在163放热峰的 T 值为 $17\mu\text{V}$,其峰形较宽;类似的情形是,C207

高活性甲醇合成铜基催化剂的 制备及其结构和性能表征

郭宪吉 王文祥

(郑州大学化学系 郑州 450052)

摘要: 用一步并流共沉淀法制备了一种高活性合成甲醇铜基催化剂。采用 X 射线衍射和热重分析等手段分别对这种催化剂的物相结构和还原性能进行了表征。

关键词: 合成甲醇铜基催化剂 催化活性 物相结构 还原性质

1 前言

甲醇是基本的化工原料和理想的代用燃料。与乙烯、合成氨一样, 甲醇产量也是衡量一个国家化工水平的重要标志。30 年代前, 甲醇的生产基本上靠木材及木质干馏方法进行。1923 年, 德国 BASF 公司首次以 CO 和 H₂ 为原料, 用 ZnO-Cr₂O₃ 作催化剂在高温高压下实现了合成甲醇的工业化^[1,2]。由于技术上和经济

上的优越性, 这一方法得到了很快发展。到 50 年代, 工业合成甲醇技术已相当成熟。但高温高压工艺具有能耗高、操作不便等缺点。这使得各科研机构又致力于寻找能在低温低压下由 CO + H₂ 合成甲醇的催化剂。60 年代, 英国帝国化学公司首先研制成功具有工业应用价值的铜基催化剂 (CuO-ZnO-M₂O₃, M = Al 或 Cr), 使合成甲醇反应可在低温低压下进行, 合成工艺从而发生了重大变革^[2,3]。国外工业化的铜基催化

在 270 的放热峰面积强度也大于 NC208, 在另一方面, TG 曲线也显示, C207 在 159 以后 TG 曲线上升斜率大得多, 其增重明显大于 NC208, 这些结果表明, NC208 催化剂具有较强的抗深度氧化的能力, 其还原态催化剂在空气中氧化程度小于 C207。

4 结论

(1) 改进型铜基甲醇合成催化剂 NC208 初始活性比工业催化剂 C207 提高约 18%; 耐热后试验比 C207 提高约 46%。

(2) DTA 对比试验显示, 工作态 NC208 催化剂的热稳定性明显优于 C207, 其分解温度小于 350 , 还原最高温度为 235 。

(本文收到时间: 1995—11—28)

本文第一作者: 男, 1938 年生, 工程师

参考文献

- 1 车长针等. 厦门大学学报(自然科学版), 1995, 34 (4): 566 ~ 571
- 2 Herman R G, *et al.*, J. Catal., 1979, 56: 407 ~ 429
- 3 李晋鲁等. 第七届全国催化学术会议论文摘要集. 大连, (19): 282 ~ 283

图 4 还原态铜基催化剂在空气中氧化的 TG-DTA 图

tively, at 270 °C, LHSV = 2.5 h⁻¹ and 0.1 MPa. The percents of methyl acetate and ethyl acetate in the liquid product were 32.6% (mass) and 11.6% (mass), respectively.

Keywords: methyl acetate, ethanol, methanol, Cu/Zn/Al/Zr catalyst, synthesis

Study of CNY-101 type catalyst for dehydrogenation of ethanol to ethyl acetate

Zhou Ganggu Wang Xiaodong Luo Hongju Yu Genfu Li Weidong

(The Southwest Research Institute of Chemical Industry, Chengdu 610041)

The study results of ethyl acetate production by dehydrogenation of ethanol over CNY-101 catalyst are presented. When anhydrous ethanol is used as a feed, the single-pass conversion is > 60%, and the yield of ethyl acetate > 50% (mass), with purer hydrogen as byproduct. The process of ethanol dehydrogenation is advantageous over conventional esterification and in excellent prospects of commercialization.

Keywords: ethyl acetate, ethanol dehydrogenation, catalyst

DTA study on NC208 modified Cu-based catalyst for methanol synthesis

Che Changzhen Yang Yiquan Fang Qinhe Yuan Youzhu Lin Guodong Zhang Hongbin

(Department of Chemistry of Xiamen University and State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surface, Xiamen 361005)

A study is carried out on NC208 modified Cu-based catalyst, prepared by adding small amount of MO_x to the commercial C207 catalyst, for methanol synthesis. The experimental results show that the activities of NC208 (Cu-Zn-Al-M₁₂) are about 18% higher initially in methanol synthesis at 5.0 MPa and 250 °C and about 46% higher after a heat treatment at 400 °C for 3h than those of C207 (Cu-Zn-Al), respectively. In DTA comparative tests on both, the two catalysts show that the heat-stability of NC208 is obviously better than that of C207. The precipitates in the NC208 system contain more Cu(NO₃)₂ · 3Cu(OH)₂, Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ and (CuZn)(OH)₂CO₃ than those in the C207 system. All those three compounds decompose at a temperature lower than 350 °C. The highest reduction temperature of NC208 is 235 °C.

Keywords: methanol synthesis, Cu-Zn-Al catalyst, Cu-Zn-Al-M₁₂ catalyst, DTA

Preparation of high-activity Cu-base catalyst for methanol synthesis and its structure and property characterization

Guo Xianji Wang Wenxiang

(Department of Chemistry, Zhengzhou University, 450052)

A high-activity Cu-base catalyst has been prepared for methanol synthesis by one-step parallel-flow coprecipitating method. Using XRD and TG-DTG technologies, the phase structure and reduction property of the catalyst are investigated and characterized.

Keywords: methanol synthesis, copper-base catalyst, catalytic activity, phase structure, reduction property

Study of OCM for ThO₂-SrCO₃/BaSO₄

Xu Lijin Qiu Fali Lu Shaojie

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

© 1994-2012, China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net
The catalysis of ThO₂-SrCO₃/BaSO₄ catalyst for oxidative coupling of methane (OCM) was