

[研究简报]

铜基甲醇合成催化剂 TPR 导数谱*

胡云行 万惠霖 蔡启瑞

(厦门大学化学系、固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005)

关键词 TPR, 导数谱, 铜基催化剂

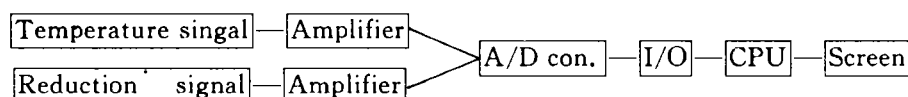
TPR 是非稳态条件下研究催化剂的有效方法. 该法具有设备简单、快速和信息量大等特点, 已成为常用的催化剂表征技术^[1~3]. TPR 虽然可给出相当丰富的信息, 但由于其谱图复杂、解析困难, 使数据利用率不高. 因此, 利用微机实现 TPR 数据的实时采集和定量处理可大大提高对 TPR 谱图的解析能力.

由于实际研究中常遇到 TPR 重叠峰, 因此, 提高 TPR 谱的分辨率已成为人们非常关心的问题. 本文提出了 TPR 导数谱(DTPR), 并在微机辅助下实现了 TPR 数据的实时采集, 成功地获得了铜基甲醇合成催化剂的 TPR 导数谱.

1 实验

1.1 TPR 导数谱的定义 通常将催化剂的还原速率与温度的关系曲线称为 TPR 谱线, 因此, 本文将催化剂还原速率的导数与还原温度的关系曲线称为 TPR 导数谱(DTPR).

1.2 TPR 实验系统及实验条件 微机化的系统装置包括气体部分、反应部分、信号检测和数据采集. 气体部分主要由还原气(惰性气体中配有 5% H₂)、气体净化系统(脱氧和脱水)和管路组成. 反应部分由反应器、加热器、控温仪及测温热电偶组成. 催化剂还原信号检测由热导池检测器完成. 数据采集如下:



本系统的应用软件使用 6502 汇编语言和 APPLE SOFT BASIC 语言混合编写. 6502 汇编语言用于 I/O 接口的控制转换、数据的采集和高分辨图形处理等的编程, APPLE SOFT BASIC 语言用于实验程序的流程控制、实验数据的处理等编程, 具有谱图的平滑、图形的放大、导数谱的求算等功能.

催化剂用量 0.0020 g, 还原气为 5% H₂/N₂(流速 32 mL/min), 升温速率 10 K/min.

2 结果与讨论

Cu/Zn/Al 催化剂氧化态前体的性质对其催化性能影响极大^[4]. 我们采用 TPR 和 DTPR 方法分别对 MK-101 型 Cu/Zn/Al 催化剂(C-1, Topose)和国产 Cu/Zn/Al 催化剂(C-2, 三明化工厂)进行了研究, 结果见图 1 和图 2.

收稿日期: 1993-11-04. 修改稿收到日期: 1994-04-15. 联系人及第一作者: 胡云行, 男, 32 岁, 博士, 副教授.

* 国家自然科学基金资助课题.

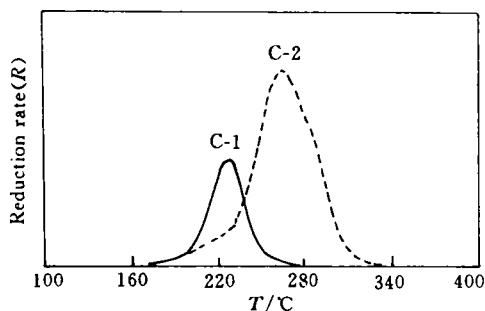


Fig. 1 TPR spectra of Cu/Zn/Al catalysts

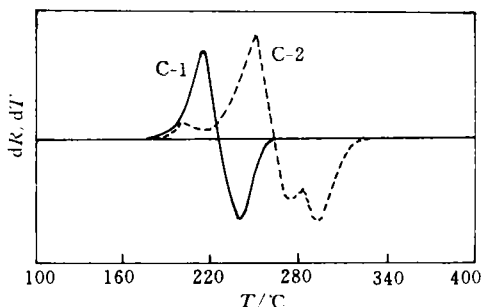


Fig. 2 DTTPR spectra of Cu/Zn/Al catalysts

由图 1 可见, 尽管两种催化剂的起始还原温度相同(185°C), 但还原结束温度却相差很大, C-1 催化剂为 270°C, 而 C-2 则为 328°C, 而且二者的峰温(峰巅温度)相差较大(C-1 为 227°C, C-2 为 264°C), 说明 C-2 催化剂较 C-1 难还原. 在相应的 DTTPR 谱中(图 2), C-1 催化剂只出现一对峰, 峰温分别为 215°C 和 241°C; 而 C-2 出现了 3 对峰, 峰温分别为 202、217、252、278、282、295°C. 与 DTPD 相似, TPR 谱经求导后得到的 DTTPR 谱会使原来的单峰变成一对正反峰^[5], 即一种氧化态在 DTTPR 谱中出现一对正反峰. 因此, DTTPR 谱表明 C-1 催化剂只有一种氧化铜物种, 这与 XRD 结果一致^[6,7], 而在 C-2 催化剂中则有 3 种氧化铜物种, 由此说明 C-1 催化剂的均匀性优于 C-2 催化剂.

比较图 1、2 可见, DTTPR 谱的分辨率明显优于 TPR 谱, 这是因为 DTTPR 谱中原来(TPR)的单峰变成了一对峰, 谱峰明显变尖, 从而使分辨率得到提高.

在 TPR 谱中, 峰温的大小是判断氧化物物种还原难易程度的重要数据. 在 DTTPR 谱中, 尽管这一数据不能直观地看出, 但可将 DTTPR 谱中一对相邻正、反峰峰温的平均值作为 TPR 谱峰峰温的近似值(表 1). 由表 1 可见, 计算值非常接近实验值, 而且对于那些 TPR 很难确定峰温的重叠峰仍可由这种近似方法获得 TPR 重叠峰各峰峰温. 将 C-2 催化剂 TPR 3 个峰温的近似计算值与 C-1 催化剂峰温相比较可知, C-2 催化剂的低温峰

Table 1 Peak temperature of TPR spectra

Catalyst	Peak temperature of TPR	
	Calcd. ^a	Exp. ^b
C-1	228	227
C-2	210	— ^c
	265	264
	289	— ^c

a. Average value of temp. of positive and negative peaks of DTTPR spectra; b. Temperature from TPR experiment; c. Not to estimate peak temp. because of peak overlapping.

(210°C)比较接近 C-1 催化剂还原峰. 由此可推测 C-2 催化剂除主要含有两种较难还原的氧化铜物种外, 还可能含有少量与 C-1 催化剂相同的氧化铜物种.

以上结果和讨论表明, DTTPR 谱在实验上是可行的, 将 DTTPR 谱与 TPR 谱相给合, 可以提高对氧化物催化剂的表征能力.

参 考 文 献

- Hurst N. W., Gentry S. J., Jones A.; Catal. Rev.-Sci. Eng., 1982, 24(2): 233
- Haber J.; J. Less-Common. Met., 1977, 54: 243
- Ruchenstein E., Pulvermacher B.; J. Catal., 1973, 29: 224
- Okamoto Y., Fukino K., Imanaka T., Teranishi S.; J. Phy. Chem., 1983, 87: 3740
- HU Yun-Hang(胡云行), WAN Hui-Lin(万惠霖), TSAI Khirui(蔡启瑞); Chem. J. Chinese Univ. (高等学校化学学

Derivative Temperature-Programmed Reduction Spectra of Cu-Based Catalysts for Methanol Synthesis

HU Yun-Hang*, WAN Hui-Lin, CAI Qi-Rui(TSAI Khi-Rui)

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

Abstract Derivative temperature-programmed reduction spectra (DTPR) were first proposed. In order to obtain DTPR spectra from experiments, a series of computer programs was edited in ASSEMBLE and SOFT BASIC languages. With the aid of computer, the DTPR spectra of Cu-based catalysts for methanol synthesis were successfully obtained. Although it was very difficult to know how many kinds of Cu oxide species there are in the Cu/Zn/Al catalyst (Sanming Chemical Factory) from TPR spectrum. The DTPR spectra showed obviously that there were three kinds of Cu oxide species in the catalyst. Both TPR and DTPR showed there was one kind of Cu oxide species in MK-101 Cu/Zn/Al catalyst (Topose). The results indicated that MK-101 was easier to be reduced and more homogeneous than the catalyst of Sanming Chemical Factory. It has been found that the resolving power of DTPR is better than that of TPR.

Keywords TPR, Derivative spectrum, Copper-based catalyst

(Ed.: Y, X)

1995年《化工学报》征订启事

《化工学报》是由中国化工学会主办、化工出版社出版的学术刊物,反映了中国化工领域中具有创造性的科研成果,刊登化学工艺、化学工程、化工设备、过程开发以及与化工学科有关的化工冶金、环境工程、生化工程等边缘、交叉学科方面具有创造性的、代表中国水平的基础研究和应用研究的学术论文;设“化工数据”栏报道有应用价值的化工数据;设“研究简报”栏扼要报道阶段性科研成果;并设“读者来信”栏开展学术讨论以及指导学科发展方向的综述文章。

《化工学报》创刊于1923年,现在是中国中文核心期刊之一,是《中国科学技术期刊文摘数据库(英文版)》、《中国科学引文数据库》和《中国学术期刊文摘》的首批入选刊物;一直被《中国化工文摘》所摘录;95%以上的刊载文章被美国《C.A.》摘录,1992年在《C.A.》千名表中居第752位,在所进入的44种中国自然科学期刊中排名第28位;1994年起被美国ISI收录,进入Sci Search和Research Alert数据库;1991年起被前苏联《PЖ》收录。在国内外具有较高声誉。欢迎订阅。

《化工学报》为双月刊,逢双月25日出现,16开本,每期128页,每本订价10.00元,全年6期收费60.00元。订阅请直接与编辑部联系。

刊号:ISSN 0438-1157, CN11-1946/TQ

编辑部地址:北京朝阳区惠新里3号,化工出版社内,邮政编码:100029