

改进型铜基甲醇合成催化剂 XC209 的热稳定性

戴深峻, 杨意泉, 魏 光, 林种玉, 林仁存

(厦门大学化工系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 物理化学研究所, 福建 厦门 361005)

摘要: 在 Cu-Zn-Al 三组份的 C207 型联醇催化剂中, 添加 2 种适量的过渡金属氧化物研制的 XC209 型联醇催化剂, 经 450 °C 热处理 5 h 后, CO 转化率比 C207 型提高 8.6 个百分点。XRD 和 FTIR 表征显示, 工作态的改进型催化剂表面 Cu⁺ 活性浓度比 C207 型高, 热处理后能维持工作表面具有较大的 Cu⁺/Cu 比, 金属间相互作用加强了, 这与改进型催化剂具有较高的热稳定性密切相关。

关键词: 甲醇合成; 铜基催化剂; 热稳定性

中图分类号: O 643.3

文献标识码: A

合成氨厂联产甲醇(简称联醇)是我国 60 年代发展甲醇工业生产的创举。三十多年来, 甲醇生产几乎都一直使用三组份 Cu-Zn-Al 催化剂, 国产工业催化剂为 C207^[1,2]。虽然 C207 型催化剂合成甲醇活性高、选择性好, 但由于联醇生产的原料气中含氢碳比(H₂/CO)大于 15, CO₂ 含量小于 0.5%。这种高还原性原料气比单醇生产原料气, 更容易造成高放热反应甲醇合成催化剂的热失活, 使得 C207 型催化剂使用周期较短^[3,4]。因此提高铜基联醇催化剂的热稳定性, 延长其使用寿命, 是人们极其关注的课题。多年来, 我课题组应用“离子掺杂, 电价补偿”原理, 在 C207 型催化剂组份中添加过渡金属氧化物助剂, 研制成功了 NC208 型联醇催化剂并已扩试生产^[5]。最近研制成功的 XC209 型催化剂进一步改善联醇催化剂的耐热性能。本文采用 XRD 和 FTIR 等谱学表征, 研究 XC209 型催化剂经热处理后表面结构的变化, 探索过渡金属氧化物助剂对 Cu-Zn-Al 联醇催化剂的促进作用, 为进一步开发高耐热性的甲醇合成催化剂提供科学依据。

1 实验部份

1.1 催化剂的处理

C207 型为工业联醇合成催化剂; NC208 为扩试生产的改进型联醇合成催化剂; NC208 (L) 为实验室样品; XC209 为改进型联醇合成催化剂实验室样品; 3 种催化剂含 CuO、ZnO 和

收稿日期: 1999-12-13

作者简介: 戴深峻(1941-), 男, 副教授。

Al_2O_3 量相同,改进型催化剂比 C207 型多添加两种作为助剂组分的过渡金属氧化物: NC208 型添加 IIIB 族和 IVB 族; C209 型添加 IVB 族和 VB 族.

还原态催化剂是将催化剂破碎过筛至 20~40 目,用低 H_2 ($\text{H}_2/\text{N}_2=3/97$, V/V) 还原 16 h, 最高还原温度为 235 ,然后在氩气中降到室温备用. 工作态催化剂是将还原态催化剂经合成气反应条件下工作 3 h 后,在氩气中降到室温备用(本文中 O, R, W 分别表示催化剂的氧化态、还原态和工作态).

1.2 催化剂的活性评价

南化质检科按企业标准对催化剂进行检测. 反应器为四槽器塔; CO 检测用红外线 CO 分析仪; 原料气为联醇合成气, CO 含量 2.5%~4.5%, 反应压力 10.0 MPa, 空速 $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, 活性评价温度 250 ; 耐热后活性指催化剂在合成气氛中经 450 下热处理 5 h, 然后在 250 测定其活性; 试样粒度 16~40 目, 试样装量 2 mL.

1.3 催化剂表征

在 Rigaku Ru-200X 射线衍射仪上进行物相分析, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源, 扫描范围 2θ 为 $20^\circ \sim 80^\circ$; 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$. ; 比表面测试用意大利产的 Sorptmatic1900 仪, 方法为氮吸附; FTIR 在 Nicoler 740 型红外光谱仪上完成, 扫描范围 $4000 \sim 380 \text{ cm}^{-1}$.

2 结果与讨论

表 1 示出 3 种催化剂的活性评价结果. 表中显示, 在 250 、10.0 MPa 的联醇合成气的反应条件下, NC208 型催化剂经耐热处理后 CO 转化率为 74.7%, 比 C207 型高约 5 个百分点; XC209 型为 78.3%, 比 C207 型提高 8.6 个百分点, 添加过渡金属氧化物助剂的改进型甲醇合成催化剂, 其热稳定性明显优于 C207 型催化剂; 比表面增大; 侧压强度增强.

表 1 催化剂的活性

Tab. 1 The activities of the catalysts

催化剂名称 (来源)	比表面 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	侧压强度 $/\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	CO 转化率 / (%) [*]	
			耐热前	耐热后
C207(工业产品)	183	69.7		
NC208(扩试产品)	86.2	220	86.6	74.7
NC208(实验室)	85.2	-	86.5	
XC209(实验室)	106.3	-	87.4	78.3

* CO 转化率由南化质检科根据企业标准 Q/320000NH007-93 测定. 耐热后活性指催化剂经 450 热处理 5 h 后在 250 测定的结果

图 1 表示 XC209 型氧化态(O)和工作态(W)催化剂的 XRD 谱. 图 1 中显示, 氧化态催化剂经低 H_2 还原并进入工作态后, 新增了可归属于 Cu 的 $2\theta=43.2$ 峰和可归属于 Cu_2O 的 $2\theta=36.2$ 峰. 表 2 列出 XC209 型催化剂在合成气中经不同温度下热处理 3 h 的 XRD 参数表. 从表中可见, 工作态催化剂的 I_{36}/I_{43} 的比值随着处理温度的升高而变小, 这是随着温度的提高, 其还原深度加剧, Cu 的增长速率及晶化速率大于 Cu^+ 的增长速率所致; 在各热处理温度下的

I_{36}/I_{43} 比值, 与前文^[5]报道的 C207 型和 XC208 型催化剂相比较, 其大小顺序为 XC209 > NC208 > C207, 即耐热后的 XC209 型催化剂表面单位 Cu 中含 Cu^+ 的量最大, NC208 次之, C207 最小. 在铜基甲醇合成催化剂中添加少量离子半径与 Zn^{2+} 离子相近的过渡金属氧化物助剂的催化剂, 使氧化锌晶格表面形成缺位, 部份还原后的 Cu^+ 在其缺位上形成电中性而保持稳定, 具有阻碍深度还原能力, 大大提高催化剂的热稳定性, 取得耐热后活性高于 C207 的明显效果.

表 2 XC209 催化剂经不同温度煅烧的 XRD 参数

Tab. 2 XRD data of the catalyst XC209 calcined at different temperatures

催化剂	$t/$	$2\theta/^\circ$	I	WID	$d/$ mm	I_{36}/I_{43}
XC209	250	36.30	388	0.54	0.2473	3.96
	250	43.24	98	0.48	0.2091	3.96
	300	36.12	399	0.57	0.2472	3.76
	300	43.26	106	0.39	0.2090	3.76
	350	36.22	446	0.33	0.2478	3.51
	350	43.28	127	0.45	0.2089	3.51

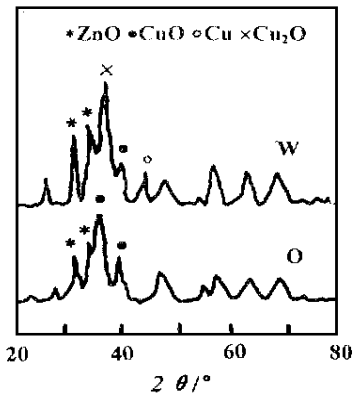


图 1 XC209 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalyst XC209

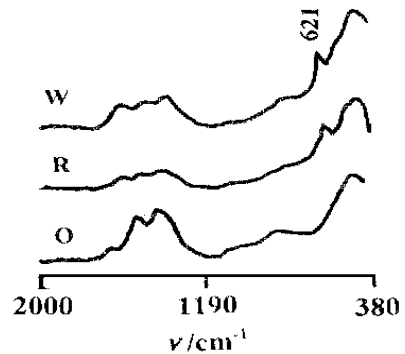


图 2 XC209 催化剂的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectra of the catalyst XC209

图 2 表示 XC209 型催化剂 FTIR 透射谱. 图中显示, 氧化态催化剂经还原后新增 621 cm^{-1} 吸收峰, 催化剂进入工作态后这个新增的峰波数不变, 催化剂新增的峰可能是催化剂活性相位的振动峰. 前文^[5]设计 $\text{CuO} \cdot \text{CuO} + \text{ZnO}$ 的 FTIR 谱推断新增峰可能是 $\text{Cu}^+ - \text{O} - \text{Zn}^{2+} / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MO}_x$ 振动峰. 比较 3 种工作态催化剂的 IR 谱的位置, 改进型催化剂的 IR 谱的振动峰波数比 C207(W) 低 $3 \sim 7\text{ cm}^{-1}$ (工作态催化剂 IR 谱: C207 为 628 cm^{-1} ; NC208 为 625 cm^{-1}) 由此说明, 在 C207 催化剂中添加少量合适的过渡金属氧化物制备的催化剂, Cu-Zn-Al-M 组份之间强的相互作用加强了, 其给电子能力增强, 各振动基团极性增大而振动吸收峰向低波数移动, 这种强的相互作用可能与提高催化剂的热稳定性密切相关. H. B. Chen 等人^[6]在三元

Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂体系中加入少量三价金属离子 ($M^{3+} = Sc^{3+}, Cr^{3+}$ 或 V^{3+}), 还原后用 XPS-Auger 能谱进行表征, 结果发现属于 Cu^+ (2P) 的 Auger 峰和属于 Cu^+ (3P) 的光电子能谱峰的强度由于 Sc^{3+} 和 Cr^{3+} 的加入而明显增强. 催化剂的活性评价结果表明 Sc^{3+} 或 Cr^{3+} 离子的加入对提高催化剂的活性和热稳定性颇有裨益. 他们认为这是由于 M^{3+} (离子半径与 Zn^{2+} 相近) 溶入 ZnO 后在 ZnO 表面形成更多 Cu_2O 的缘故. Sc, V 和 Cr 分别属于 B, B 和 B 族. 本文的催化剂是在工业催化剂 C207, 即三组分的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的基础上添加 B, B 族过度金属元素而成的. Sc 的本征价态只有正三价, 而 B 族的 Ti, Zr, Hf, B 族的 V 和 B 族的 Cr 还具有多种价态, 在还原条件下以较低的三价价态存在是可能的. 这就是本文所观察到的由于价态补偿的原理, 导致催化剂表面 Cu^+ 浓度升高, 从而提高 CO 的吸附量和合成甲醇的活性. 其结果与文献[6, 7]的观点相一致.

参考文献:

- [1] Hermen R G, Klier K, Simons G W, et al. Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H₂, Phase composition, electronic properties and activities of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts[J]. J. Catal., 1979, 56: 407- 429.
- [2] Giovanna Ghiotti, Flora Boccuzzi. Chemical and physical properties of copper-based catalysts for CO shift and methanol synthesis[J]. Catal. Rev. Sci. Eng., 1987, 29(2 & 3): 151- 182.
- [3] 冯元琦. 联醇生产[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 1989: 75- 78.
- [4] 房鼎业, 姚佩芳. 甲醇生产技术与进展[M], 上海: 华东化工学院出版社, 1990: 3- 10.
- [5] 杨意泉, 林种玉, 车长针, 等. 改进型铜基甲醇合成催化剂 NC208 的活性相谱学表征[J]. 高等学校化学学报, 1997, 18(1): 103- 106.
- [6] Chen H B, Zhang H B, Tsai K R, et al. Mechanism of Synergistic Catalysis by Cu-ZnO-Al₂O₃ Catalysts in Methanol Synthesis[C]. Proc 9th ICC. Canada, 1988, II: 537- 544.
- [7] Hong-Bo Chen, Dai-Wei Liao, La-Jia Yu, et al. Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis[J]. Applied Surface Science 1999, 147: 85- 93.

The Thermostability of Modified Copper-based Catalyst XC209 for Methanol Synthesis

DAI Shen-jun, YING Yi-quan, WEI Guang, LIN Zhong-yu, LIN Ren-chun
(Dept. of Chem. Inst. of Phys. Chem. and State Key Lab. for Phys.
Chem. of Solid Surfaces, Xiamen Univ., Xiamen, 361005, China)

Abstract: The promoted catalyst XC209 was prepared by adding two kinds of transition metal oxides to traditional Cu-Zn-Al tricomponent catalyst C207 for jointed methanol production. after heating at 450 for 5h the conversion of CO over the promoted catalyst was found to increase by 8. 6%. The XRD and FTIR characterization show that the concentration of Cu^+ at the surface of the promoted catalyst is higher than that at the C207 catalyst. Moreover after heating the promoted catalyst, the Cu^+/Cu^0 ratio can keep at a higher level, implying that the interaction between Components in the catalyst is enhanced, which lead to the improvement of the thermostability of the promoted catalyst.

Key words: methanol synthesis; copper based catalysts; thermostability