

# Cu-Zn-Al-Zr 甲醇合成催化剂的 UVDR、TPD 和 TPR 表征

杨意泉, 方雪明, 李 晨, 程大典, 袁友珠, 林仁存, 张鸿斌

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

**摘要:** 在 Cu-Zn-Al 甲醇合成催化剂中添加适量的氧化锆助剂, 制得 Cu-Zn-Al-Zr 催化剂及表征其特性. 实验结果表明, Cu-Zn-Al-Zr 催化剂最佳反应温度为 230 °C, 比 Cu-Zn-Al 低约 10 °C; 热处理前后甲醇得率分别比 Cu-Zn-Al 高 16% 和 38%. UVDR 表征显示, 反应后催化剂在 598 nm 处观测到在 ZnO 晶格介面上的 Cu<sup>+</sup>; CO-TPD 表征显示, 经 450 °C 热处理后的催化剂只在 182 ~ 197 °C 处出现一个由 Cu<sup>0</sup> 位贡献的吸附峰, 热处理前在 261 ~ 274 °C 处由 Cu<sup>+</sup> 位贡献的吸附峰消失. Cu-Zn-Al-Zr 催化剂对 CO 的吸附量和 Cu<sup>+</sup> 含量均大于 Cu-Zn-Al 催化剂, 这与该催化剂具有较好的低温活性和较高的热稳定性密切相关.

**关键词:** 甲醇合成; Cu-Zn-Al 催化剂; Cu-Zn-Al-Zr 催化剂; 热稳定性

**中图分类号:** O 643.36

**文献标识码:** A

铜基甲醇合成催化剂已有 30 多年的工业化历史, 目前世界上 75% 的工厂均采用 ICI 低压法, 并使用 Cu-Zn-Al 低压甲醇合成催化剂<sup>[1]</sup>. 三组份铜基甲醇合成催化剂虽然活性好、选择性强, 但由于合成甲醇反应的放热量大, 容易造成铜基催化剂失活而缩短催化剂使用寿命. 当用含低 CO<sub>2</sub> 的合成气合成甲醇时, 如仍采用 Cu-Zn-Al 三元催化剂, 由于反应原料气具有强的还原性, 往往带来 Cu<sup>+</sup> 催化活性物种易被还原为 Cu<sup>0</sup> 而导致催化剂失活等问题. 如何提高铜基催化剂的热稳定性、延长其使用寿命是人们关注的问题. 本文应用离子掺杂价态补偿法以稳定催化剂表面 Cu<sup>+</sup> 物种价态的原理<sup>[2]</sup>, 在 Cu-Zn-Al 三组份低压甲醇合成催化剂中添加少量价态较高的金属离子 Zr<sup>4+</sup>, 制得 Cu-Zn-Al-Zr 甲醇合成催化剂; 并利用 TPD、TPR 和 UVDR 等谱学方法对该催化剂进行表征, 探索氧化锆提高铜基甲醇合成催化剂低温活性和热稳定性的助催化特性, 为优化催化剂的设计提供理论依据.

收稿日期: 2000-12-26

基金项目: 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目(9907)

作者简介: 杨意泉(1944-) 男, 研究员.

# 1 实验部分

## 1.1 催化剂的制备与处理

Cu-Zn-Al(简称C<sub>A</sub>,下同)和Cu-Zn-Al-Zr(简称C<sub>Zr</sub>,下同)甲醇合成催化剂的制备采用反加共沉淀法<sup>[3]</sup>.二种催化剂的组份(原子比)为:Cu Zn Al=60 30 10;Cu Zn Al Zr=60 30 1 2.

还原后催化剂是在V(H<sub>2</sub>) V(N<sub>2</sub>)=3 97气氛中还原16 h,最高还原温度为235 ,然后在Ar气氛中降到室温密封备用;反应后催化剂是将经还原的催化剂在压力为1.0 MPa的合成气中反应5 h后,在Ar气氛中降至室温密封备用;热处理后催化剂是把催化剂在1.0 MPa、合成气和450 的条件下处理5 h后降到室温密封备用.本文氧化态、还原后、反应后和热处理后催化剂分别以O、R、W和H表示.

催化剂的活性评价采用一路气体分流进入二管式反应器中平行进行.催化剂填装量1 mL,粒度20~40目.原料气组成为CO/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=24/60/3/13,压力为1.0 MPa,空速 $8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ,产物用102 GD气相色谱仪氢焰检测器分析,柱长2 m,柱担体GDX103.

## 1.2 催化剂表征

紫外漫反射光谱在UV-240型分光光度计上进行,供测试的R、W和H催化剂及参比样是在Ar气保护下取出密封的样品,打开后立即研磨,在样品池中进行测试,测试波长范围为240~800 nm, BaSO<sub>4</sub>作为标准试剂.

催化剂的程序升温实验按文献[4]进行,TPD实验催化剂的用量为100 mg,经还原后在235 用Ar吹扫0.5 h,降到160 吸附CO 0.5 h,然后用Ar气吹扫0.5 h后降到室温,从25~500 进行升温脱附;TPR实验中催化剂用量为20 mg,把氧化态催化剂置于反应管中,用H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=5/95混合还原气作载气进行程序升温还原.催化剂的粒度为20~40目,升温速率为15 /min,载气流量30 mL/min,吹扫气流量为50 mL/min.

# 2 结果与讨论

表1示出二种催化剂在热处理前后合成甲醇的活性评价结果.C<sub>Zr</sub>最佳催化反应温度为230 ,比C<sub>A</sub>低约10 ;C<sub>Zr</sub>的甲醇时空得率热处理前比C<sub>A</sub>高约16%,热处理后比C<sub>A</sub>高38%.由此可见,在220~260

温度范围内,改进型甲醇催化剂C<sub>Zr</sub>具有较好的低温活性和较高的热稳定性.

图1显示二种催化剂及参比样的紫外漫反射光谱.图1-A显示,纯ZnO和ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在332 nm有一个电子吸收峰,即Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入对ZnO的吸收无影响;ZrO<sub>2</sub>在360 nm有一个吸收峰.图1-B示出,CuO(O)在500 nm处有宽吸

表1 二种催化剂热处理前后合成甲醇的活性

Tab.1 The activities of the two catalysts before and after heat treatment

T/	甲醇活性/ $\text{mg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$			
	热处理前		热处理后	
	C <sub>A</sub>	C <sub>Zr</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>Zr</sub>
220	45	55	-	-
230	51	60	16	22
240	52	58	18	25
250	43	45	17	22
260	34	40	-	-

\* 反应条件:CO/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=24/60/3/13,1.0 MPa, $8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ;450 热处理5 h.

//www

收带和 270 nm 处有强吸收带, 还原后 CuO(R) 在 570 nm 处出现吸收带; ZnO + CuO(O) 除了保留 CuO(O) 和 ZnO 的特征峰外, 还在 610 nm 处出现弱的吸收峰. 文献[5]把 570 nm 和 610 nm 分别归属于  $\text{Cu}^0$  和  $\text{Cu}^+$ . 氧化态的 ZnO + CuO(O) 能观测到  $\text{Cu}^+$  物种, 说明试样在煅烧过程中有部份  $\text{Cu}^{2+}$  被碳还原; 还原态 ZnO + CuO(R) 在 596 nm 处出现吸收峰, 峰位介于  $\text{Cu}^0$  (570 nm) 和  $\text{Cu}^+$  (610 nm) 之间, 可归属于在 ZnO 晶格介面上的  $\text{Cu}^{+[5]}$ . 图 1-C、D 看到, 氧化态催化剂  $\text{C}_A(\text{O})$  和  $\text{C}_{Zr}(\text{O})$  与 ZnO + CuO(O)、CuO(O) 的吸收峰不同,  $\text{C}_A(\text{O})$  只在 270 nm 和 320 nm 处出现特征峰,  $\text{C}_{Zr}(\text{O})$  只在约 330 nm 处出现 ZnO 的特征峰带, 而 270 nm 和 500 nm 包含在峰带中, 说明添加  $\text{ZrO}_2$  后, 大大提高了催化剂中 Cu 的分散度; 工作后  $\text{C}_A(\text{W})$  在 593 ~ 610 nm 出现吸收峰带,  $\text{C}_{Zr}(\text{W})$  在 598 nm 处出现强的吸收峰, 这些峰带可归属于  $\text{Cu}^+$  或在 ZnO 晶格介面上的  $\text{Cu}^{+[5]}$ , 比较两种工作后催化剂, 可见  $\text{C}_{Zr}(\text{W})$  有较多的  $\text{Cu}^+$  吸附在 ZnO 晶格介面上; 催化剂经 450 °C 耐热处理后的  $\text{C}_A(\text{H})$  在 568 nm 处出现可归属于  $\text{Cu}^0$  强的吸收峰, 而  $\text{C}_{Zr}(\text{H})$  除了在 560 nm 处出现强的吸收峰外, 并在 598 nm 处出现弱的吸收峰, 说明除了含  $\text{Cu}^0$  峰外, 还观测到少量  $\text{Cu}^+$ . 对二种催化剂的 UVDR 表征显示, 催化剂中的各组份之间具有强的相互作用, 在催化剂中添加  $\text{ZrO}_2$  助剂后提高 Cu 在催化剂中的分散度, 使工作态的催化剂保持 ZnO 晶格介面上有更多的  $\text{Cu}^+$ , 这和  $\text{C}_{Zr}$  具有较好的低温活性和较高的热稳定性相对应.

图 2 表示二种催化剂热处理前后在 160 °C 吸附 CO 的 TPD 谱. 热处理前 2 种催化剂(见图 2-A) 吸附 CO 均呈现两个脱附峰, 相应峰最高温度  $T_{\text{max}}$  位置:  $\text{C}_A(\text{W})$  为 198 和 274 °C,  $\text{C}_{Zr}(\text{W})$  为 182 和 261 °C;  $\text{C}_{Zr}(\text{W})$  的脱附峰面积大于  $\text{C}_A(\text{W})$ , 由此说明,  $\text{C}_{Zr}(\text{W})$  具有较好的低温活性与其对 CO 脱附量较大密切相关. 经 450 °C 热处理 5 h 后的 2 种催化剂(见图 2-B) 只有一个脱附峰,  $T_{\text{max}}$  皆比热处理前的低温峰  $T_{\text{max}I}$  高 3 ~ 5 °C,  $\text{C}_{Zr}(\text{H})$  的脱附峰面积大于  $\text{C}_A(\text{H})$ . 从而可推断, 催化剂经热处理后活性较低与对 CO 吸附的  $T_{\text{max}II}$  峰消失有关; 热处理后

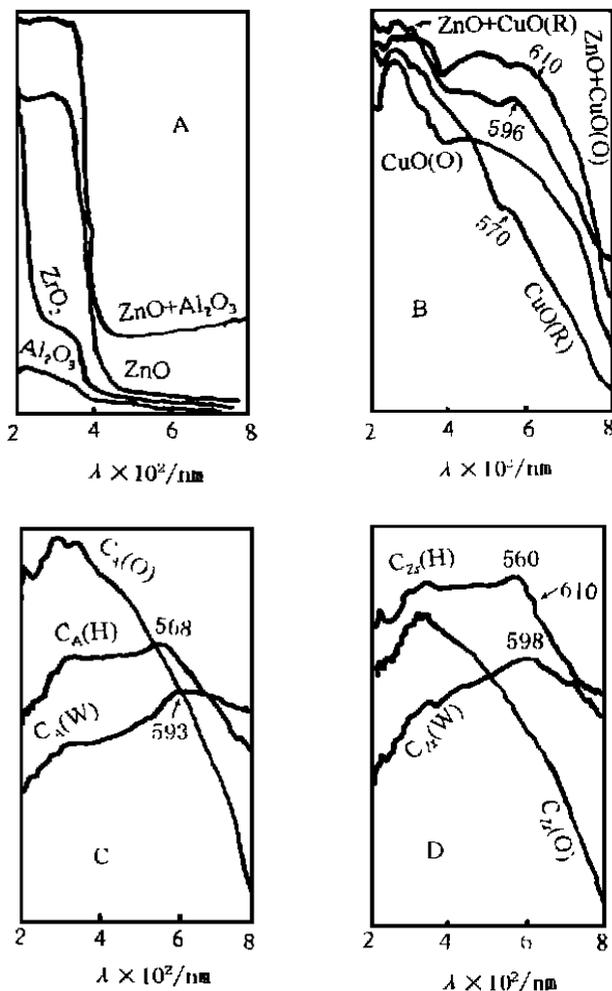


图 1 催化剂的紫外漫反射谱

Fig. 1 UV-Visible diffused reflection spectra of the catalysts

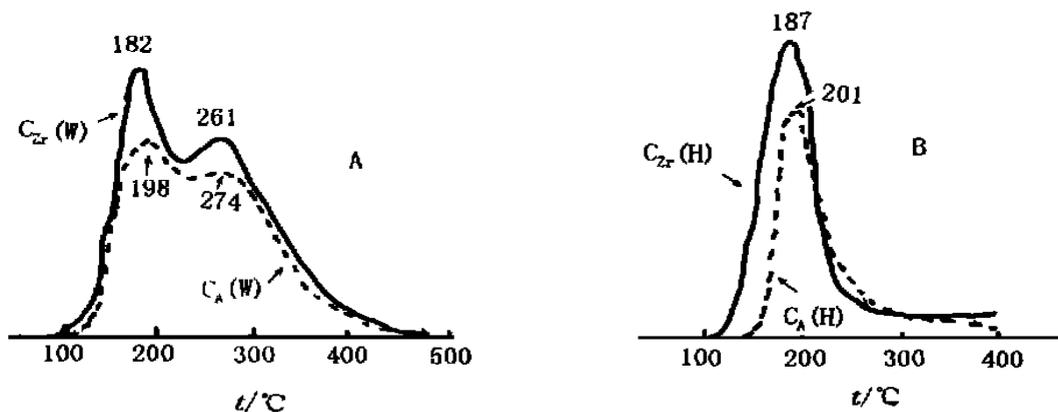


图2 二种催化剂在 160 °C 的 CO-TPD 谱

Fig.2 TPD spectra of CO adsorbed on the two catalysts at 160 °C

A. Before heat-treatment, B. After heat-treatment

催化剂 Cu 较多处于  $Cu^0$  价态, 其对 CO 的吸附可能是  $Cu^0$  位所作的贡献; 而热处理前催化剂对 CO 的  $T_{max II}$  吸附峰可能是 ZnO 的表面  $Cu^+$ , 即  $Cu^+-O-Zn^{2+}$  位所作的贡献, 其对 CO 的吸附力比  $Cu^0$  位强, 相应的吸附温度较高. 可见, 铜基催化剂对 CO 的吸附活化与  $Cu^0$ 、 $Cu^+$  和  $ZrO_2$  密切相关, 其活性位可用通式 " $Cu^0-Cu^+-O-Zn^{2+}/Al_2O_3-ZrO_2$ " 表示. 这与文献[2~4]报道是一致的.

图 3 示出二种氧化态催化剂的  $H_2$ -TPR 谱.  $C_A$  和  $C_Z$  均出现二个还原峰: 肩峰分别在 259 和 283 °C, 系对应于  $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$  的还原过程; 主峰分别在 332 和 352 °C, 系对应于  $Cu^+ \rightarrow Cu^0$  的还原过程. 催化剂 TPR 的还原过程与文献[4, 7]报道相一致. 从图中看到,  $C_Z$  催化剂的还原峰面积较  $C_A$  宽且小, 由此说明添加  $ZrO_2$  助剂具有较强的抑制  $Cu^+$  被深度还原的性能. 这就从另一角度说明了  $C_Z$  具有较好的低温活性和较高的热稳定性的原因.

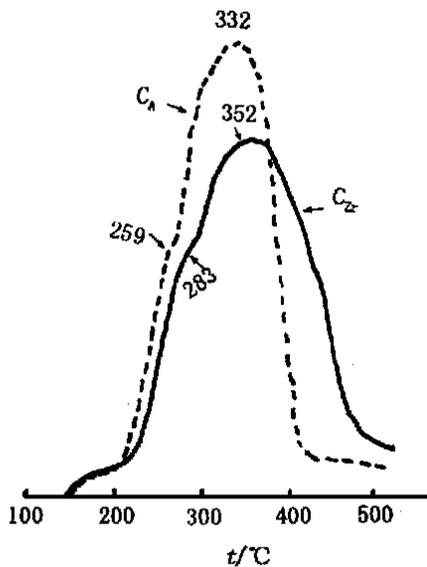


图3 二种催化剂的  $H_2$ -TPR 谱

Fig.3  $H_2$ -TPR Spectra of the catalysts

参考文献:

[1] 房鼎业. 甲醇生产技术及进展[M]. 上海: 华东化工学院出版社, 1990. 1.  
 [2] Chen H B, Wang S J, Liao Y Y, et al. Proc. 9th ICC[C]. 1988. : 537- 544.  
 [3] 杨意泉, 林仁存, 陈良坦, 等. 改进型 XC502 低压甲醇合成催化剂的制备[J]. 厦门大学学报(自然科学版)

版), 1999, 38(1): 80- 85.

- [4] 车长征, 杨意泉, 许翩翩, 等. 改进型铜基甲醇合成催化剂 XNC208 的 TPD、TPO 和 TPR 研究[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 1995, 34(4): 566- 571.
- [5] 张强, 徐征, 千载虎. 在 CuO-ZnO 及 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂上 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 低压合成甲醇的研究[J]. 催化学报, 1989, 10(1): 22- 28.
- [6] Herman R G, Klier K, Simmons G W, et al. Catalytic synthesis of methanol from CO/H<sub>2</sub>[J]. J. Catal., 1979, 56: 407- 429.
- [7] Friedrich J B, Wainwright M S, Yoang D J. Methanol synthesis over raney copper-zinc catalysts[J]. J. Catal, 1983, 80(1): 1- 13.

## UVDR, TPD and TPR Characterization of Cu-Zn-Al-Zr Catalyst for Methanol Synthesis

YANG Yi-quan, HAN Xe-ming, LI Qeng, TENG Da-dian,

YUAN You-zhu, LIN Ren-chun, ZHANG Hong-bin

(Dept. of Chem., Institute of Phys. Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surf., Xiamen 361005, China)

**Abstract:** The principle of ion doping and valence compensation was adopted to develop a new catalyst Cu-Zn-Al-Zr which was derived from traditional Cu-Zn-Al catalyst by adding a small amount of ZrO<sub>2</sub> for MeOH synthesis under low pressure. The catalytic properties of the catalyst for the reaction were measured. The results show that the optimum reaction temperature is found to be 230 °C, lower by 10 °C than that on the Cu-Zn-Al catalyst. On the catalysts without undergoing a heat-treatment, the yield of MeOH is higher by 16% than that on the Cu-Zn-Al catalyst. However, on the catalysts undergoing a heat-treatment, the yield is higher by 38%. It can be seen from the UV-Visible spectra that the Cu<sup>+</sup> species on the surface of ZnO as a band appeared at 598 nm in functioning state of the catalysts. The CO-TPD shows that there is only an absorbed peak which can be attributed to Cu<sup>0</sup>, at temperature of 182 ~ 197 °C after the catalysts were calcined at 450 °C, meanwhile the absorbed peak attributed to Cu<sup>+</sup> at 261 ~ 274 °C disappeared. The adsorbed volume of CO and the amount of Cu<sup>+</sup> for Cu-Zn-Al-Zr are all found to be higher than for Cu-Zn-Al catalyst. This probably is reasons for their higher activity at low temperature and the better thermostability for the catalyst Cu-Zn-Al-Zr.

**Key words:** methanol synthesis; Cu-Zn-Al catalyst; Cu-Zn-Al-Zr catalyst; thermostability