

# 改进型铜基甲醇合成催化剂 XH401的DTA研究<sup>①</sup>

杨意泉 张鸿斌 章乃辛 王少沧 潘章文 张强  
(厦门大学化学系) (南京催化剂厂)

**摘要** 5.0 MPa 压力下活性评价结果表明,改进型四组份铜基甲醇合成催化剂 XH401(Cu-Zn-Al-M)初始活性比工业三组份铜基甲醇合成催化剂 C207(Cu-Zn-Al)提高约 27%,耐热试验后 XH401 合成甲醇活性比 C207 高约 85%。两种催化剂的 DTA 对比试验显示,工作态 XH401 催化剂的热稳定性明显优于 C207 催化剂。

**关键词** 甲醇合成, Cu-Zn-Al 催化剂, Cu-Zn-Al-M 催化剂, DTA

**中国图书分类号** O 643.3

三组份工业甲醇合成催化剂 C207 (Cu-Zn-Al)是我国甲醇生产普遍使用的催化剂,但该催化剂热稳定性较差,使用周期较短。本文在 C207 的组成中添加少量第四组份金属氧化物助剂 MO<sub>x</sub>,研制出改进型四组份铜基甲醇合成催化剂 XH401 (Cu-Zn-Al-M),并用 DTA 法表征两种催化剂的热稳定性。

## 1 实验

XH401 甲醇合成催化剂参照文献[1]由共沉淀法制备,其组成为 Cu/Zn/Al/M=45/45/x/y(原子比)。

C207 为南化公司催化剂厂的产品,其组成为 CuO 38%~42%, ZnO 38%~43%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5%~6%,由混合沉淀法制备。

催化剂的评价方法与文献[2]同。合成气组成为 CO/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=12/72.5/15/0.5(V/V),反应压力 5.0 MPa,空速 2×10<sup>4</sup> h<sup>-1</sup>,催化剂还原后在 250 ℃测定其初始活性,随后升温到 400 ℃耐热处理 3 h,后降至 250 ℃测定耐热试验后活性。

DTA 测试使用北京光学仪器厂产的 LCT 精密示差热天平。DTA 量程±100 μV, TG 量程 50 mg,测温热电偶为镍铬/镍硅,升温速率 10 ℃/min。样品用量 2.5 mg(<100 目),以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参比。供 DTA 测试的工作态催化剂,经低 H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=5/95, V/V)还原 16 h,后通合成气在 230 ℃反应 3 h,然后在 N<sub>2</sub> 气氛中降到室温过筛备用。

XRD 测试在 Rigaku Ru-200A 衍射仪上进行,以 CuKα 为辐射源。

## 2 结果与讨论

表 1 示出 XH401 和 C207 两种催化剂在 5.0 MPa、250 ℃的活性评价结果。从表中可见,

<sup>①</sup> 本文 1994-03-27 收到

XH401 催化剂的初始活性(甲醇单程收率)比 C207 催化剂提高 27%左右,经 400 °C 耐热处理 3 h 后两种催化剂活性都有所下降,但 XH401 仍比 C207 高约 85%。同种催化剂耐热处理前后甲醇单程收率比较显示,XH401 下降幅度为 22%,C207 下降幅度达 50%,表明 XH401 热稳定性明显优于 C207。

表 1 XH401 和 C207 甲醇合成催化剂活性对比

Tab. 1 Comparison in activity between XH401 and C207 catalysts for methanol synthesis

催化剂名称	甲醇单程收率( $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}\text{cat}$ )	
	初始活性	耐热处理后活性
XH401	1.08	0.9
C207	0.85	0.46

1) 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: $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2 = 12/72.5/15/0.5 (\text{V}/\text{V})$

2) 耐热处理后活性系催化剂经 400 °C 耐热试验 3 h 后降到 250 °C 测得的活性

图 1 示出 XH401 和 C207 两种催化剂前驱态 TG-DTA 图。从 C207 的 DTA 曲线可见,348 °C 出现  $\Delta T$  值为  $-12.4 \mu\text{V}$  的吸热峰,而 XH401 的 DTA 曲线在 290 °C 最大吸热为  $-7.8 \mu\text{V}$ ;C207 在 130 °C 出现的  $\Delta T$  值为  $-4 \mu\text{V}$ ,而 XH401 则为  $-6 \mu\text{V}$ ;由此说明,XH401 前驱态在低温的分解速度比 C207 大,到 290 °C 基本分解完全;而 C207 前驱态到 348 °C 才分解完全。由 TG 曲线也可看出,XH401 至 370 °C 已趋于稳定,而 C207 到 420 °C 才趋于稳定,温差约为 50 °C。造成两种催化剂前驱态分解温度不同的缘由,可能包括添加第四组份金属氧化物  $\text{MO}_x$ ,对相应碱式碳酸盐分解活化能的降低起有利的影响。图 2 示出 XH401 和 C207 两种催化剂前驱态的 XRD 谱图。XH401 催化剂的 XRD 谱主要地显示出单一系列  $2\theta = 24.02^\circ, 31.62^\circ, 32.64^\circ, 35.42^\circ$  和  $36.46^\circ$  可归属于孔雀石(Malachite)的标识峰(ASM10-399)<sup>[3]</sup>。而 C207 催化剂除了可看到  $2\theta = 23.98^\circ, 32.46^\circ$  和  $36.58^\circ$  归属于孔雀石的标识峰外,也显示出强度较高  $2\theta = 27.58^\circ$  和  $34.0^\circ$  属绿铜锌矿(Aurichalcite)的特征峰(ASM17-743)<sup>[3]</sup>。两种催化剂前驱态相组成的差异,导致其热分解温度有所不同。

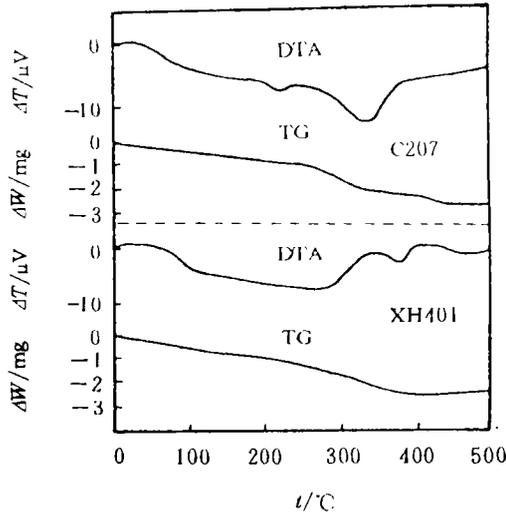


图 1 XH401 和 C207 催化剂前驱态 TG-DTA 图

Fig. 1 TG-DTA Patterns of the precursors of XH401 and C207 catalysts for methanol synthesis

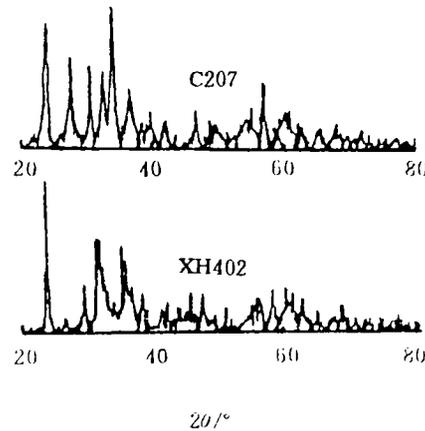


图 2 甲醇合成催化剂 XH401 和 C207 前驱态的 XRD 谱

Fig. 2 XRD Patterns of the precursors of XH401 and C207 catalysts for methanol synthesis

图3示出XH401和C207两种工作态催化剂在N<sub>2</sub>气氛中的DTA图.从图3可见,C207在100℃出现吸热峰,175℃又产生放热峰,尔后DTA曲线略呈弧形;而XH401 DTA曲线在130℃出现吸热峰,随后则趋于平坦.C207在175℃处出现的放热峰,可能是催化剂表面部分Cu<sup>+</sup>被氧化所致.这和下文图4显示的结果是一致的.由此表明,在N<sub>2</sub>气氛中XH401工作态催化剂热稳定性比C207工作态催化剂好.

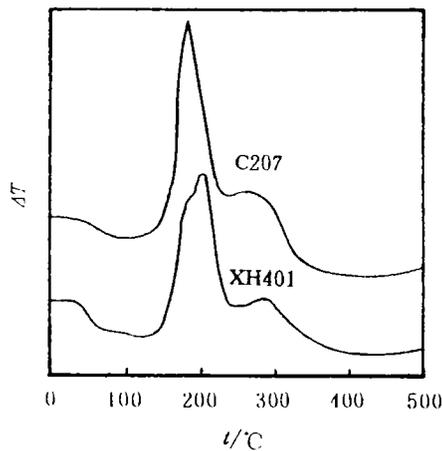
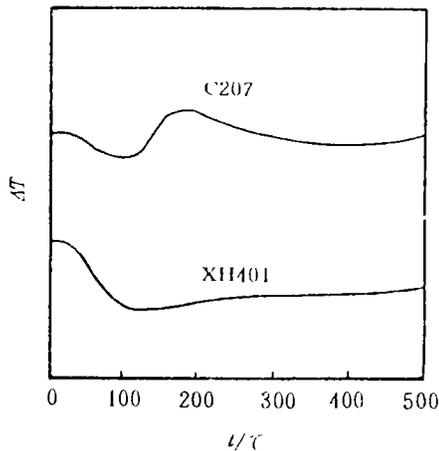


图3 XH401和C207工作态催化剂在N<sub>2</sub>气氛中的DTA图

图4 XH401和C207工作态催化剂在空气中的DTA图

Fig. 3 DTA Patterns of the functioning XH401 and C207 catalysts in N<sub>2</sub> atmosphere

Fig. 4 DTA Patterns of the functioning XH401 and C207 catalysts in air

图4示出XH401和C207两种工作态催化剂在空气中的DTA曲线.由图4可见,C207在175℃出现急剧上升的放热峰,271℃出现较小的放热峰;XH401在209℃出现伴有184℃肩峰的放热峰,295℃出现较小放热峰.XH401催化剂在209℃处的放热峰和C207催化剂在175℃处放热峰可能是催化剂表面活性位Cu<sub>2</sub><sup>+</sup>-Cu<sup>+</sup>被氧化的放热峰;C207催化剂270℃和XH401 295℃处两个放热小峰可能是工作态催化剂进一步被氧化的放热峰.XH401 DTA曲线两个放热峰比C207相应的两个放热峰滞后20~30℃,表明XH401抗氧化能力优于C207.

图5为XH401和C207两种H<sub>2</sub>-预还原催化剂在CO/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>为12/72.5/15/0.5合成气气氛中的DTA图.图中展现,C207催化剂在187℃出现ΔT值为34μV的放热峰,随后保持ΔT值约1~2μV平稳上升,270℃之后DTA曲线ΔT值急速下降,400℃为-9μV,450℃为-13μV.XH401催化剂的DTA曲线上,197℃出现ΔT值为26μV的放热峰,随后DTA曲线ΔT保持在-1~-2μV之间,400℃为-1μV,450℃为-2μV.C207 DTA曲线187℃处放热峰和XH401 197℃处放热峰,可能系产生自于催化剂表面由予还原态过渡到稳定工作态的热效应.前者ΔT值较后者高8μV,说明C207催化剂由予还原态过渡到稳定工作态所放出热量较大,暗示C207低价铜位较不稳定,易于被氧化或聚集,这可能是导致C207初始活性低于XH401的重要原因.当温度高于270℃之后,C207催化剂DTA曲线急剧下降,表明随着温度上升催化剂快速失活;而XH401的DTA曲线直到450℃仍保持平稳.随着温度的上升,在合

成气氛中 C207 催化剂活性中心  $\text{Cu}^+$  容易被深度还原为  $\text{Cu}^0$ , 达 270 °C 之后, 合成甲醇的活性中心  $\text{Cu}^+$  有较大部分被还原为  $\text{Cu}^0$  而失活, 表现在 C207 DTA 曲线急剧吸热而下降. XH401 催化剂, 因添加金属  $\text{M}^{n+}$  ( $n > 2$ ) 离子溶入 ZnO 晶格之中, 部分占据了原为  $\text{Zn}^{2+}$  占据的格点位置, 相应地在 ZnO 晶格表面形成相当数量正一价阳离子缺位, 以达到电价补偿, 使催化剂保持电中性. 落位于这些表面正一价阳离子缺位上的  $\text{Cu}^+$  于是得到稳定化, 较难被深度还原, 使 XH401 催化剂的 DTA 曲线直到 450 °C 仍保持平稳. 由此, 可解释 XH401 催化剂经 400 °C 耐热 3 h 后合成甲醇活性何以能保持 1.85 倍于 C207 的高水平.

### 参 考 文 献

- 1 Gus S et al. Catalysts for low-temperature methanol synthesis. *J. Catal.*, 1985, 95: 120~127
- 2 杨意泉等. 改进型铜基甲醇合成催化剂的制备研究. 厦门大学学报(自然科学版), 1994, 33(4): 477~480
- 3 蔡俊修等. 共沉淀制备法及铜基催化剂组成对合成甲醇活性的影响. 分子催化, 1990, 4(2): 139~144

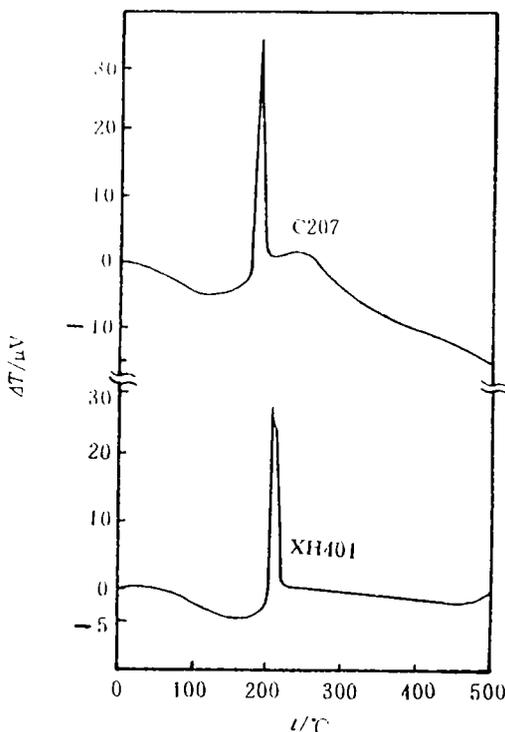


图 5 XH401 和 C207  $\text{H}_2$ -予还原态催化剂在合成气氛中的 DTA 图

Fig. 5 DTA Patterns of  $\text{H}_2$ -pre-reduced XH401 and C207 catalysts in syngas

## DTA Study of XH401 and C207 Copper-based Catalysts for Methanol Synthesis

Yang Yiquan Zhang Hongbin

(Dept. of Chem. Xiamen Univ.)

Zhang Naixin Wang Shiaocang Pan Zhangwen Zhang Qiang

(Nanjing Catal. Plant)

**Abstract** The experimental results showed that under the reaction condition of 5.0 MPa and 250 °C, the catalytic activity for methanol synthesis over XH401 catalyst, prepared by adding small amount of the metal oxide  $\text{MO}_x$  to the industrial catalyst C207, was about 20% higher initially and about 87% higher after undergoing a heat-treatment at 400 °C for 3 h than that over C207. DTA-comparative test of both catalysts XH401 and C207 showed that the heat-stability of XH401 was obviously better than that of C207.

**Key words** Methanol synthesis, Cu-Zn-Al catalyst, Cu-Zn-Al-M Catalysts, DTA