

# 改进型甲醇合成催化剂 NC208 的催化特性

杨意泉\* 车长针 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 厦门 361005)

**摘要** 采用 TPD、XRD、BET 和  $H_2S$  中毒试验等方法, 对比研究三组份(Cu-Zn-Al) 甲醇合成催化剂 C207 和添加少量金属氧化物的改进型催化剂 NC208. 结果表明, 工作态 NC208 催化剂表面  $Cu^+/Cu^0$  的比值和价态稳定性大于 C207.

**关键词** Cu-Zn-Al 催化剂, 催化性能, 甲醇, 合成.

厦门大学研制的 NC208 甲醇合成催化剂<sup>1,2</sup>, 已扩试生产 100 多吨在全国 20 多个联醇厂家推广试用, 结果表明, 改进型甲醇合成催化剂 NC208 具有较好的低温活性、较高的甲醇选择性, 其热稳定性和耐硫性明显优于工业甲醇合成催化剂 C207. 本文采用 TPD、XRD、BET 和甲醇分解硫中毒试验等方法, 对比研究两种甲醇合成催化剂, 探索了催化性能不同的内在原因.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂

工业甲醇合成催化剂 C207 和改进型甲醇合成催化剂 NC208 的扩试生产样品由南京催化剂厂提供, NC208(L) 为实验室研制的甲醇合成催化剂. 3 种催化剂含  $CuO$ 、 $ZnO$  和  $Al_2O_3$  量相同, 改进催化剂比工业催化剂多添加作为助剂组分的适量金属氧化物.

### 1.2 催化剂的活性评价

催化剂活化采用低  $H_2$  ( $H_2/N_2 = 3/97, V/V$ ) 还原 16 h, 最高还原温度为 235 .

一路气体分流进入 2 个固定床反应器平行地进行反应评价. 催化剂装量 1 mL, 粒度 20~40 目, 原料气组成  $CO/H_2/CO_2/N_2 = 10/72/3/15$ , 压力 5.0 MPa, 空速  $2 \times 10^4 h^{-1}$ , 产物用 102GD 气相色谱仪检测.

南化质检科技企业标准对催化剂进行检测. 反应器为 4 槽器塔,  $CO$  转化率用红外线  $CO$  分析仪分析. 醇气含  $CO_2$  2.5%~4.5%, 10.0 MPa,  $2 \times 10^4 h^{-1}$ .

### 1.3 催化剂表征

程序升温脱附(TPD) 实验装置由一套气体净化系统、气相色谱仪、台式双笔记录仪、开合式反应器和程序式温度控制仪组成. TPD 实验的催化剂用量为 0.2 g, 粒度为 20~40 目. 从 25~350 进行程序升温脱附, 升温速率为 10 /min, 载气流量 30 mL/min, 吹扫气流量 50 mL/min.

X 光粉末衍射(XRD) 实验在 Rigaku Ru-200A 衍射仪上进行, 以  $Cu-K\alpha$  为辐射源,  $2\theta$  为  $20 \sim 80^\circ$ ; 扫描速率  $6^\circ/min$ . 比表面(BET) 和孔容测定所用仪器为 Sorptmatic 1900. 抗硫中毒性能试验方法按文献[3]进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应温度

表 1 示出 NC208、NC208(L) 和 C207, 在 5.0 MPa 的不同反应温度下合成甲醇的活性对比结果, 从表中看到, NC208 的最佳反应温度为 240 , 比 C207 低约 10 , 甲醇得率比 C207 高约 21%; 在 210 ~ 230 温度范围内, NC208 较 C207 高约 30% ~ 40%.

表 1 3 种催化剂在不同反应温度合成甲醇的活性对比

温度/ °C	甲醇得率/ $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$			温度/ °C	甲醇得率/ $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$		
	C207	NC208	NC208(L)		C207	NC208	NC208(L)
210	0.42	0.61	0.76	260	1.32	1.61	1.53
220	0.70	1.01	1.28	270	1.13	1.41	1.13
230	1.11	1.49	1.76	280	0.97	1.14	1.40
240	1.35	1.64	1.78	290	0.77	0.89	0.90
250	1.40	1.62	1.78				

图 1 和图 2 分别示出 3 种催化剂吸附  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的 TPD 谱, 从图 1 看到, 3 种催化剂对  $\text{H}_2$  吸附的 TPD 谱皆出现一个主峰和 2 个弱肩峰, 改进型铜基催化剂 NC208 对  $\text{H}_2$  的吸附量明显大于 C207. 一般认为, 在催化剂中  $\text{ZnO}$  表面上吸附  $\text{H}_2$ , 产生双氢异裂为  $\text{H}^{\delta-}$  和  $\text{H}^{\delta+}$  物种为定域质, 其脱附温度较高(约为 280 ); 在  $\text{Cu}^+$  上吸附  $\text{H}_2$  产生双氢均裂为两个原子态吸附氢, 其脱附温度较低(均为 220 ~ 240 ); 原子态 H 离域“溢流”到相邻的  $\text{Cu}^0$  位上, 进入可扩散  $\text{Cu}_x^0$  金属微晶相原子间隙中, 其脱附温度最低(低于 220 ). 由此看来, 图 1 的 TPD 谱主峰主要来自  $\text{Cu}^+$  上吸附氢脱附的贡献. 这意味着 NC208 上  $\text{Cu}^+$  的表面浓度比 C207 来得高. 从图 2 可见, 3 种催化剂对  $\text{CO}$  的吸附均出现两个脱附峰, 相应  $T_{\text{max}}$  均分别位于 150 和 236 ~ 282 , 总  $\text{CO}$  的脱附量 NC208 催化剂为最大. 值得注意的是在还原态的  $\text{Cu-Zn-Al}$  催化剂表面上, 对  $\text{CO}$  具有强吸附能力的吸附位是  $\text{Cu}^+$ , 从而又说明 NC208 比 C207 具有较高的表面  $\text{Cu}^+$  浓度. 由于助剂金属离子的添加使 NC208 对  $\text{CO}$  吸附的主脱附峰  $T_{\text{max}}$  为 236 , 比 C207 低 44 (C207 的  $T_{\text{max}}$  为 280 ), NC208 对  $\text{H}_2$  的主脱附峰为 240 , 比 C207 ( $T_{\text{max}}$  222 ) 高 18 , 即对  $\text{H}_2$  的吸附能力增强, 对  $\text{CO}$  的吸附能力减弱. 由于 NC208 对  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  的脱附温度均调整在 240

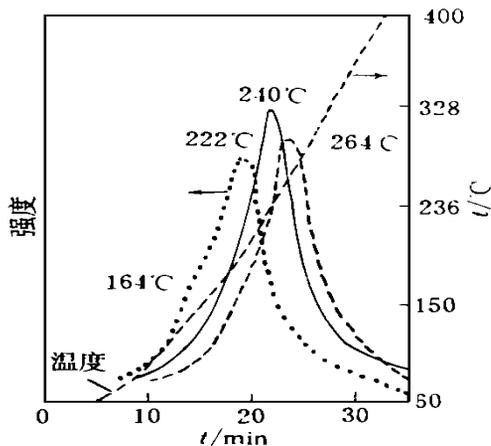


图 1 在 160  $\text{H}_2$  在催化剂上吸附的 TPD 谱

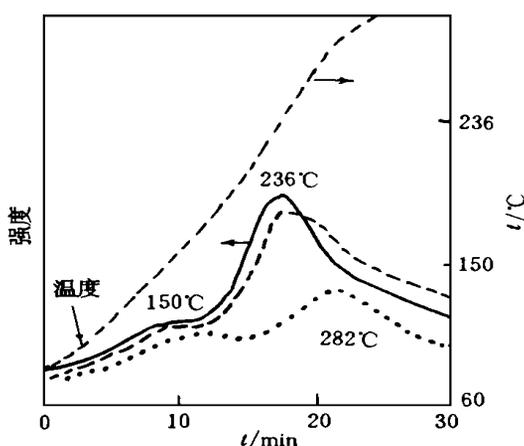


图 2 在 160  $\text{CO}$  在催化剂上吸附的 TPD 谱

左右,从而表现出改进型 NC208 更具有合成甲醇的低温活性.

## 2.2 热稳定性

表 2 列出 3 种催化剂经热处理前后活性对比结果. 从表 2 看到, NC208 催化剂经 450 °C 耐热处理 5 h 后, CO 转化率为 74.7%, 比 C207 高约 5%; 在实验室的反应条件下, NC208 经 400 °C 耐热处理 3 h 后甲醇收率为  $1.35 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$ , 比 C207 提高约 64%. 由此说明, NC208 的热稳定性明显优于 C207.

表 2 3 种甲醇合成催化剂热处理前后活性对比结果

催化剂	甲醇收率/ $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$		CO 转化率/%	
	初活性	耐热后	初活性	耐热后
NC208(L) (实验室)	1.80	1.50	86.5	76.7
NC208(扩试产品)	1.65	1.35	86.6	74.7
C207(工业产品)	1.39	0.81	86.1	69.7

前文<sup>[4]</sup>报道了 NC208 和 C207 两种催化剂的氧化态、工作态及在合成气中于 250 °C、300 °C 和 350 °C 3 种温度耐热 3 h 的 XRD 表征结果. 工作态催化剂新增被指认为  $\text{Cu}_2\text{O}$  的  $2\theta = 36.2^\circ$  峰和被指认为  $\text{Cu}^0$  的  $2\theta = 43.2^\circ$  峰. 比较工作态 XRD 峰强度  $I_{36.2}/I_{43.2}$ : C207 为 1.13; NC208 为 1.43. 后者为前者的 1.26 倍, 说明 NC208 单位  $\text{Cu}^0$  中所含  $\text{Cu}^+$  大于 C207. 从不同温度耐热 3 h 的 XRD 参数也可看到, 催化剂随着温度的升高还原深度加剧,  $\text{Cu}^0$  的增长速率及晶化速率大于  $\text{Cu}^+$  的增长速率. 但在各耐热温度点, NC208 的  $I_{36}/I_{43}$  比值皆大于 C207, 并且  $I_{36}$  值保持平稳. 从而又说明随着温度的升高, NC208 催化剂保持单位  $\text{Cu}^0$  中  $\text{Cu}^+$  含量大于 C207. 这是由于添加若干组份金属助剂的 NC208, 使氧化锌晶格表面具有 +1 的缺位, 还原后的  $\text{Cu}^+$  稳定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, 从而得到 NC208 催化剂耐热后活性高于 C207 的明显效果.

## 2.3 甲醇选择性

从表 2 的结果看到, 两种催化剂对 CO 转化率的初始活性相当, 但甲醇收率 NC208 比 C207 高约 18%, NC208 催化剂合成甲醇的选择性比 C207 高. 表 3 示出 NC208 和 C207 两种催化剂 3 种状态的比表面和孔容分布. 两种工作态催化剂比孔容相当; 平均孔半径 NC208 比 C207 大 23%; NC208 孔分布在 2~10 nm 占 58.9%, 而 C207 只占 36.7%. C207 的大孔和小孔分布占主要, 大孔易产生高级烃和高级醇, 小孔易产生甲烷等低级烃, 催化剂结构变化的几何因素可能是 C207 催化剂的甲醇选择性低于 NC208 的缘由.

表 3 两种催化剂的 BET 和孔分布

催化剂	比表面/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	比孔容/ $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔半径/ $10^{-10}\text{m}$	孔分布/%		
				100~10 nm	10~2 nm	< 2 nm
C207(O)	68.6	0.25	72.8	48.2	40.2	11.5
C207(R)	123.2	0.34	55.0	47.6	36.6	15.8
C207(W)	107.2	0.29	53.3	47.7	36.7	15.6
NC208(O)	86.2	0.26	37.0	22.6	57.8	19.6
C208(R)	94.9	0.32	67.0	35.9	52.6	11.4
C208(W)	96.7	0.32	65.6	32.3	58.9	8.7

注: O、R、W 分别代表氧化态、还原态和工作态催化剂.

## 2.4 耐硫性

图 3 示出 NC208 和 C207 对甲醇分解的  $\text{H}_2\text{S}$  中毒试验结果. 由图可见, 0.15 mg/L  $\text{H}_2\text{S}$

的气氛中, 两种催化剂都有不同程度的中毒, 但 NC208 中毒曲线的斜率较小, 而 C207 的中毒曲线斜率较大. NC208 对甲醇分解得率第 1、2、3、4、5 h 分别比 C207 高出 5%、8.6%、24.4%、41.1% 和 55.4%. 由此说明, NC208 的抗硫性明显优于 C207. 金属催化剂被硫中毒, 是硫原子强吸附在金属上的结果<sup>[3]</sup>, 这时电子由金属向硫原子转移:  $\text{Me} \rightarrow \text{S}$ . 当金属原子本身是处于缺电子状态时,  $\text{Me}^+ \rightarrow \text{S}$  吸附键变弱, 改进型催化剂通过离子掺杂电价补偿, 更多的 Cu 处于  $\text{Cu}^+$  缺电子状态而稳定在 ZnO 晶格缺陷上, 对硫的吸附变弱, 因而从电子效应提高催化剂的抗硫性; 另外, ZnO 比 Cu 更容易和 S 形成 ZnS, 铜以  $\text{Cu}^+$  或  $\text{Cu}^{2+}$  的形式更多地溶于 ZnO 晶格中, 减少了 Cu 和 S 的作用几率, 这也可能从几何因素提高催化剂的抗硫性.

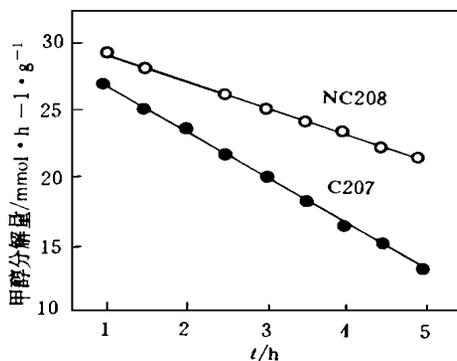


图 3 C207 和 NC208 催化剂的抗硫性

### 参 考 文 献

- 1 杨意泉, 林国栋, 张鸿斌等. 厦门大学学报(自然科学版), 1994; 33(3): 425
- 2 杨意泉, 林国栋, 张鸿斌等. 厦门大学学报(自然科学版), 1995; 34(3): 310
- 3 刘佳, 杨锡尧, 庞礼等. 分子催化, 1993; 7(2): 127
- 4 杨意泉, 林种玉, 车长针等. 高等学校化学学报, 1997; 18(1): 103

## Catalytic Property of Modified Copper-based Catalyst NC208 for Methanol Synthesis

Yang Yiquan<sup>\*</sup>, Che Changzhen, Zhang Hongbin

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

**Abstract** By means of TPD, XRD, BET and H<sub>2</sub>S-resistance test a comparative study of the copper-based catalyst C207 and its modified one (with addition of some metal oxide) NC208 for methanol synthesis from syngas has been carried out. The results showed that NC208 had an obviously better thermostability and H<sub>2</sub>S-resistance, its optimum working temperature was 240 °C, about 10 °C lower than C207s. NC208 had higher Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> ratio and valency stability. Under the reaction conditions of 5.0 MPa and 210 ~ 230 °C the catalytic activity of NC208 was 30% higher than that of C207. Under 10.0 MPa and 2.5% ~ 4.5% CO content in syngas, after heat treatment at 450 °C for 5 h, the conversion of CO was about 7% higher than that on using NC208.

**Keywords** Cu-Zn-Al catalyst, catalytic property, methanol, synthesis