



# 乙醇一步合成乙酸乙酯时混合氧化物 催化剂的 TPD 和 TPR 测试

郑荣辉 曾金龙<sup>1</sup> 杨意泉<sup>2</sup>

(厦门大学化工系<sup>1</sup>, 化学系<sup>2</sup> 厦门 361005)

**摘要** 用  $\text{NH}_3$ -TPD、 $\text{CO}_2$ -TPD 和 TPR 方法表征了乙醇一步合成乙酸乙酯时混合氧化物催化剂物种和还原特性。结果表明, 催化剂表面同时存在酸中心和碱中心, 在  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂体系中添加  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  或以  $\text{NiO}$  代替  $\text{CoO}$ , 导致  $\text{NH}_3$ -TPD 和  $\text{CO}_2$ -TPD 谱的变化, TPR 谱的还原峰温度大大降低并由一个还原峰分裂为二个还原峰, 这些变化已被反应动力学数据证实是有益于催化性能的提高。

**关键词:** 乙醇一步合成乙酸乙酯, 混合氧化物催化剂, TPD, TPR。

程序升温脱附 (TPD) 和程序升温还原 (TPR) 等程序调温技术越来越多被应用于催化剂的表征, 对于多孔性或高比表面的固体催化剂的研究更具价值<sup>[1]</sup>, 前者是一种表面技术, 后者则是一种体相技术, 二者结合起来使用时, 给出了表面和体相二方面的信息。作者研制的乙醇一步合成乙酸乙酯的混合氧化物催化剂, 是将  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  或某些变价金属的氧化物担载于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上, 是一类多孔性高比表面积的催化剂, 初步认为乙醇在催化剂的酸中心和碱中心上, 经历了脱氢、歧化和酯化等反应而合成乙酸乙酯<sup>[2]</sup>。本文应用了  $\text{NH}_3$ -TPD、 $\text{CO}_2$ -TPD 和 TPR 方法, 表征了几种组成不同催化剂的酸性物种、碱性物种和还原特性, 以期制备优良性能的催化剂和阐明反应机理提供有益的信息。

## 1. 实验部分

### 1.1 试样的制备

(a)  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 采用浸渍方法, 将活性组分  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$  和  $\text{Co}$  的硝酸盐混合溶液担载于 50~60 目  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上, 烘干后经 580℃ 灼烧而成。

(b)  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : 以  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  代替  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , 按 (a) 方法制备。

(c)  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , (d)  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  和 (e)  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ : (a) 的混合溶液中分别加入  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ , 并按 (a) 方法制备。

### 1.2 测定装置

测定装置包括石英或玻璃反应管、开合式电炉、102G 型气相色谱仪, 台式双笔自动平衡记录仪和 Ycc 程序式精密温度控制仪,  $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2/\text{H}_2$  (95/5) 低氢还原气、 $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  经相应的气体净化系统后使用。

### 1.3 测定方法

1.3.1 TPD 的测定分别以  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  作为吸附气体, 试样 100mg 置于反应管中, 用  $\text{N}_2/\text{H}_2$  混合气在  $400^\circ\text{C}$  还原 0.5h 后迅速降至  $150^\circ\text{C}$ , 通  $\text{NH}_3$  或  $\text{CO}_2$  至吸附饱和, Ar 吹扫并降至室温, 然后在 35mL/min 的 Ar 气流下, 以  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  速度升温, 由平衡记录仪记录脱附峰和温度变化。

1.3.2 TPR 测定的试样 100mg 置于反应管中, 先在  $150^\circ\text{C}$  下用 Ar 吹扫 1h, 降至室温后再吹扫至记录仪基线稳定, 在 50mL/min  $\text{N}_2/\text{H}_2$  混合气吹扫下, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度升温, 由平衡记录仪记录还原峰和温度变化。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 $\text{NH}_3$ -TPD 的测定

催化剂的酸中心在一步法合成过程的酯化和歧化反应中起催化作用, 它对碱性气体  $\text{NH}_3$  有较强的吸附作用。图 1 为四种催化剂样品的 TPD 谱, 都在  $400^\circ\text{C}$  和  $230^\circ\text{C}$  附近出现  $\text{NH}_3$  的脱附峰, 高温峰相应于强酸中心 (如 B 酸) 的吸附, 而低温峰则相应于弱酸中心 (如 L 酸) 的吸附, 而且高温峰面积大于低温峰面积, 表明本系列催化剂表面以强酸中心为主。

在  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) 中添加过渡金属氧化物  $\text{TiO}_2$  (c) 和  $\text{ZrO}_2$  (d), 高温峰峰尖温度分别提高了  $4.8^\circ\text{C}$  和  $9.5^\circ\text{C}$ , 且 (d) 的脱附量提高而 (c) 的脱附量降低, 而低温峰峰尖温度则分别下降  $9.8^\circ\text{C}$  和  $14.7^\circ\text{C}$ 。而以  $\text{NiO}$  代替  $\text{CoO}$  的 (b), 总吸附量虽然比 (a) 少, 但高温峰峰尖温度提高了  $21^\circ\text{C}$ , 而低温峰峰尖温度却下降了  $13.5^\circ\text{C}$ , 由于本反应在  $220^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$  之间进行, 低温峰温度的降低有利于弱酸中心催化作用的发挥。

### 2.2 $\text{CO}_2$ -TPD 的测定

催化剂的碱中心在合成过程的脱氢和歧化反应中起催化作用, 它对酸性气体有吸附作用, 图 2 为四种催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 谱, 它们都在  $300^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$  附近出现二个  $\text{CO}_2$  脱附峰, 高温峰相应于较强碱中心, 而低温峰则相应于较弱碱中心。与 (a) 相比较, 由于  $\text{ZrO}_2$  的添加和  $\text{NiO}$  代替  $\text{CoO}$  的结果, (b) 和 (c) 表面吸附的总量有所降低, 高温峰峰尖温度由 (a) 的  $406.4^\circ\text{C}$  分别降低到  $389.0^\circ\text{C}$  和  $405.7^\circ\text{C}$ , 低温脱附峰峰尖温度则由 (a) 的  $288.2^\circ\text{C}$  提高到  $324.0^\circ\text{C}$  和  $324.5^\circ\text{C}$ , 而且低温峰强度比高温峰强度大, 碱中心的特征脱附峰向中间温度区靠近, 更加接近合成过程的反应温度区, 也有利于反应物的吸附和产物的脱附。而碱性稀土氧化物  $\text{CeO}_2$  的添加 (d), 表面碱量明显增加的同时, 高温峰尖温度比 (a) 提高了  $22.8^\circ\text{C}$ , 其峰强度也较低温峰大, 碱量及其强度的过大提高已被证实对催化剂性能不利。

### 2.3 TPR 的测定

乙醇脱氢为乙醛反应的活性物种为 Cu 或  $\text{Cu}/\text{Co}$  与  $\text{Cu}/\text{Ni}$ , 已有报道推断脱氢活性中心

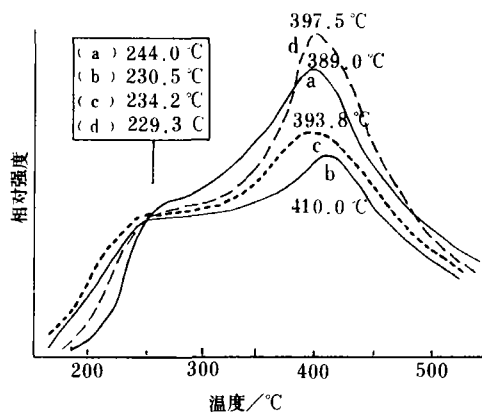


图 1. 催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱

- a.  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- b.  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- c.  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
- d.  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{IrO}_2$

为碱点<sup>[3]</sup>,作为脱氢活性物种的Cu,是经还原后以Cu<sup>0</sup>状态起作用,因此它被还原的难易关系到脱氢反应的进行。图3为四种催化剂的TPR谱。(a)样品只出现峰尖温度为294.3℃,被认为是体相Cu<sup>2+</sup>→Cu<sup>0</sup>过程的结果,而添加了TiO<sub>2</sub>(c)和ZrO<sub>2</sub>(d)后,还原温度大幅度降低,并在主还原峰207.2℃(c)和230.8℃(d)附近,出现了224.3℃(c)和212.2℃(d)的肩峰,这表明了TiO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>的添加有利于Cu在体相和表面的分散,因此出现了对应于晶相Cu和高分散Cu的还原峰,并使Cu的还原更易于进行,ZrO<sub>2</sub>促进还原作用已有文献报导<sup>[4]</sup>。以NiO代替CoO的催化剂(b)明显出现二个还原峰(236.8℃和261.5℃),介于(a)和(c)(d)之间,Ni的还原电势较Co小,因此CuO/NiO较CuO/CoO易被还原。

### 3. 结论

乙醇在具有酸碱双功能催化剂上一步合成乙酸乙酯,经历了由碱中心、酸碱中心和酸中心来实现脱氢、歧化和酯化三个反应,三个反应之间是相互联系又相互制约的,因此,二种活性中心的浓度和强度必须有一个适当的比例,才能协同完成反应全过程,太高的或太低的表面酸度和碱度并不有利于催化性能的发挥,反应动力学数据表明了,在Cu/ZnO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中添加TiO<sub>2</sub>或ZrO<sub>2</sub>,乙酸乙酯收率分别提高11%和2.4%,以NiO代替其中的CoO,乙酸乙酯收率提高16%,而添加CeO<sub>2</sub>虽然总碱量大有增加,乙酸乙酯收率却减少8%,因此,将反应动力学数据与TPD和TPR信息相对照,可为改进催化剂性能和阐明作用机理提供有益的启示。

### 参 考 文 献

1. 托马斯J. M., 芝伯特R. M., 著, 黄促涛等译. 催化剂的表征. 北京: 化学工业出版社, 1987年: 159
2. 潘伟雄. 石油化工, 1991; 20 (5): 330~337.
3. 田部浩三著, 赵君生等译. 固体酸碱及其催化性质. 北京: 化学工业出版社, 1979年: 114, 146
4. Geoffrey c., et al. J. Mol. Catal., 1991; (4): 305-315

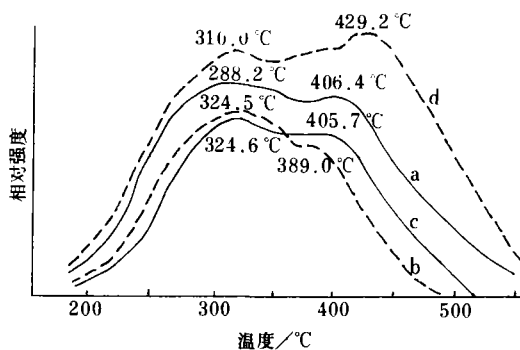


图2. 催化剂的CO<sub>2</sub>-TPD谱

- a. Cu/ZnO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>    b. Cu/ZnO/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 c. Cu/ZnO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>  
 d. Cu/ZnO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>

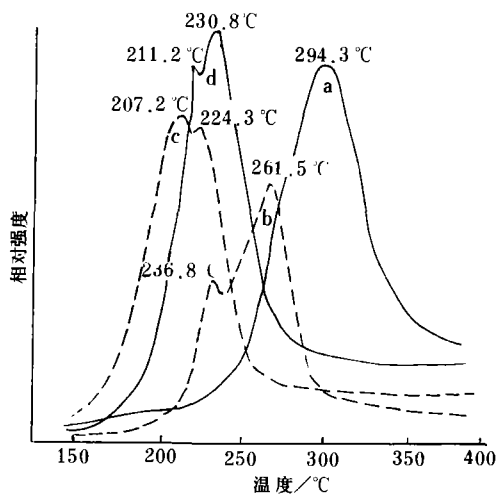


图3 催化剂的TPR谱

a, b, c, d 同图1

## Determination of TPD and TPR of Mixed Oxide Catalyst for One-step Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol

Zeng Ronghui<sup>1</sup>    Zeng Jinlong<sup>1</sup>    Yang Yiquan<sup>2</sup>

(Dept. Chem. Eng<sup>1</sup>. , Dept. Chem.<sup>2</sup>, Xiamen Univ. , Xiamen 361005)

**Abstract** By means of TPD and TPR methods, the species and the reduction property of mixed oxide catalyst for the one-step synthesis of ethyl acetate from ethanol were characterized. The results show that the acid centre and basic centre exist on catalyst surface simultaneously, and that changes of NH<sub>3</sub>-TPD and CO<sub>2</sub>-TPR or temperature decreasing and peak splitting of reduction peak were resulted from the addition of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> or NiO instead of CoO in Cu/ZnO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst system. These changes were advantageous to the catalyst reactivity and it was confirmed by reaction kinetic data.

**Key words:** one-step synthesis of ethyl acetate from ethanol, mixed oxide catalyst. TPD. TPR.

---

(上接第 688 页)

有心搏出量测量、心功能评价及心脏收缩舒张容积比、图象长度、面积、密度等测量。图象显示主要包括图象的搜索、放大、漫游、负像显示、动画显示及准实时减影显示等。此外还有图象及参数打印等。

#### 4. 结束语

本系统已在临床上应用近四年,不但可以满足消化道、支气管及泌尿生殖系统的造影检查,而且完全可以满足心血管造影、脑血管造影、肝脏、肾脏、盆腔及四肢等部位血管造影和介入治疗的需要,取得很好的诊断治疗效果。