

铜基甲醇合成催化剂的 TPD 研究

杨意泉 袁友珠 戴深峻 林仁存 张鸿斌

(厦门大学化学系、物理化学研究所, 物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要: 采用 TPD 方法比较研究了 H_2 和 CO 分别在 ZnO 、 ZnO/Al_2O_3 、 $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 和 $CuO/ZnO/Al_2O_3/CeO_2$ 等催化剂上的吸附行为, 讨论了铜基甲醇合成催化剂可能的吸附位, 结果表明改进型的 $CuO/ZnO/Al_2O_3/CeO_2$ 催化剂中 Cu^+/Cu^0 比 $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂多, 这有利于提高合成甲醇的速率。

关键词: 甲醇合成 铜基催化剂 CO 和 H_2 和 TPD

0 前言

铜基合成甲醇催化剂自工业化以来已有 30 年历史, 然而学者们对该催化剂的活性位还没有一致看法^[1-5]。深入研究铜基合成甲醇催化剂的作用机理、失活机理和控制步骤等都

与活性位密切相关。本文系统研究了 H_2 和 CO 在常规和深度还原铜基合成甲醇催化剂上的吸附行为, 结合动力学测试手段, 提出了铜基催化剂的吸附位, 为进一步改进合成甲醇催化剂提供理论依据。

参考文献

- 1 Keller G E, and Bhasin M M, *J. Catal.*, 1982, 73: 9
- 2 Hutchings G M, In *Methane Conversion by Oxidative Process. Fundamental and Engineering Aspects*. Wolf E E (Eds.) Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. 200 ~ 258p
- 3 Lee J S, and Oyama S T, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1988, 30(2): 249
- 4 方学平, 李树本, 林景治等. *分子催化*, 1992, 6(4): 255
- 5 方学平, 李树本, 林景治等. *分子催化*, 1992, 6(6): 427
- 6 Lunsford J H, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34: 970
- 7 Wang D, Rosynek M P, and Lunsford J H, *J. Catal.*, 1995, 155: 390
- 8 Liu Y, Liu X-X, and Li S-B, *J. Molecular Catalysis (China)*, 1996, 10(6): 401
- 9 Cavani F, and Trifiro F, *Catalysis Today*, 1995, 24: 307
- 10 Morales E, and Lunsford J H, *J. Catal.*, 1989, 118: 255
- 11 Couway S J, Wang D J, and Lunsford J H, *Applied Catalysis A: General*, 1991, 79: L1
- 12 Couway S J, and Lunsford J H, *J. Catal.*, 1991, 131: 513
- 13 Jones C A, Leonard J J, and Sofranko J A, *Energy and Fuels*, 1987, 1: 12
- 14 Lunsford J H, In *Methane Conversion by Oxidative Process. Fundamental and Engineering As-*

pects. Wolf E E (Eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992. 1 ~ 29p

Direct co-conversion of methane and ethane in natural gas to ethylene

Zhang Yudong Li Shuben
Lin Jingzhi Liu Yu

(State Key Laboratory of Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Lu Guigen Yang Xuezhuan
Zhang Jing

(Jinzhou Petrochemical Company, Sino-Petrochemical Cooperation, Jinzhou 121001)

Methane and ethane in natural gas can be co-activated over Na_2WO_4-Mn/SiO_2 catalyst to produce ethylene. When methane conversion is kept at 20%, the C_2^+ selectivity of the OCM reaction can reach about 80%, and around 85% of the feed ethane can be converted with a selectivity of about 70%.

Key Words: natural gas, oxidative coupling of methane, oxidative dehydrogenation of ethane, methane/ethane cofeeding

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

合成甲醇催化剂的制备采用反加共沉淀混合合法。共沉淀方法参照文献[6],即除 Al^{3+} 外, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ce^{3+} 按配方配成混合液,反加到 Na_2CO_3 溶液中进行中和沉淀,待反应沉淀物清洗至无 Cl^- ,把计量的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末加入沉淀物中,然后过滤、烘干、煅烧、压片、过筛成20~40目备用。催化剂的配比(原子比): $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al}) = 60/30/8$, $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al})/m(\text{Ce}) = 60/30/8/2$, $m(\text{Zn})/m(\text{Al}) = 30/8$ 。

1.2 催化剂活性评价

采用一路气体分流进入2个固定床LM型反应器,平行地进行升温还原和反应评价,用YCC程序精密控温仪控制反应温度,用YT-2压力调节阀调节反应压力,催化剂填装量0.5ml,原料气组成 $V(\text{CO})/V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 24/60/3/13$,反应压力5.0MPa,反应温度240,空速 $1.5 \times 10^4 \text{h}^{-1}$,用102GD气相色谱仪进行产品分析。

催化剂的还原采用低 $\text{H}_2(V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 3/97)$ 还原16h,最高还原温度为235。

1.3 TPD表征

实验室装置采用一路气体净化系统(可提供 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 5/95$ 的氢还原气,载气、吹扫气 Ar 或 He ,吸附气 CO 和 H_2)、102GD气相色谱仪、台式双笔自动平衡记录仪、开合式反应器和程序式精密温度控制仪。为了排除催化剂还原过程生成的 H_2O 和 CO 在高温下可能发生歧化反应生成 CO_2 干扰,在反应管出口串联安装 KOH 和3A分子筛两根吸附柱($\approx 5\text{mm} \times 100\text{mm}$)。反应管中的催化剂用量0.2g,粒度20~40目,用低 H_2 还原16h,最高还原温度235,然后将温度迅速升至260,立即用 Ar (或 He)吹扫0.5h,随后降至240吸附 H_2 (或 CO)10min,再用载气 Ar (或 He)在吸附温度下吹扫0.5h,然后降至室温,用 Ar (或 He)作载气,从25~350进行程序升温脱附,升温速率

为10/min,载气流量30ml/min,吹扫气流量50ml/min。

2 结果与讨论

2.1 H_2 -TPD

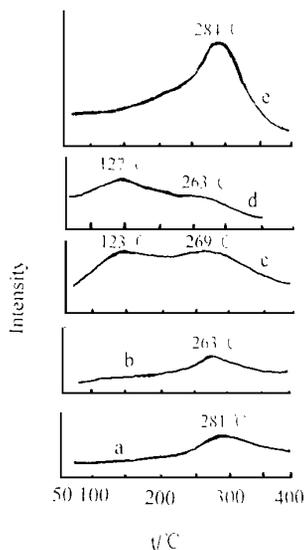


图1 在240下 H_2 在催化剂上吸附的TPD谱

a- ZnO ; b- $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; c- $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (还原态), d- $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (深度还原), e- $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ (还原态)

图1表示 H_2 在催化剂上240吸附的TPD谱。从图1a曲线看出, H_2 在 ZnO 上发生的是异裂解离吸附的TPD谱^[7,8],在281出现一个脱附峰,该峰可归属于分别带部分正、负电荷的氢吸附物种 $\text{H}^{\delta+}$ (a)和 $\text{H}^{\delta-}$ (a),它们具有明显的定域性质,可分别束缚在表面正、负离子对吸附位上,其脱附温度较高;因此, Al^{3+} 掺杂在 ZnO 中导致 $\text{H}^{\delta-}$ (a)和 $\text{H}^{\delta+}$ (a)脱附峰温度下移,从281移至263,见图1b。

还原态 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上吸附位的TPD谱(图1c)出现两个峰,其脱附峰温度分别在123和269, H_2 在铜基催化剂上的吸附可能有两种形式^[8,9]:(1)在 $\text{Cu}^+ - \text{O}^{2-}$ 和 $\text{Zn}^+ - \text{O}^-$ 离子对位上双氢均裂,产生定域性氢吸附物种 $\text{H}^{\delta-}$ (a)和 $\text{H}^{\delta+}$ (a),其脱附温度较高,相应的TPD峰在269;(2)在 Cu^+ 上双氢均裂为两个等同的原子态氢吸附物种 $\text{H}^{\delta+}$ (a),它们具有

较大的可离域性,在 Cu^+ 上产生后可离域溢流到相邻的 Cu^0 位上,进而可扩散入 Cu^0 金属微晶相的原子间隙中。 Cu^0 位虽不能直接吸附解离双氢分子,但却可以接受 Cu^+ 位上吸附均裂生成原子态氢吸附物种 $\text{H}(a)$,起着储氢的作用。 $\text{H}(a)$ 的脱附温度较低,其 TPD 峰温为 123。

以上推论可从图 1 中 d 和 e 的 H_2 -TPD 谱得到进一步证实。经 310 高 H_2 深度还原的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 d 曲线,在 127 处出现一个大小与 c 曲线 123 相当的脱附峰,而在 263 处出现一个小的脱附峰(约 c 曲线 269 的 1/5),这可能是由于经深度还原引起 ZnO 表面 Cu^+ 减少,从而减少了 Cu^+ 对 H_2 的异裂吸附。还原态 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 的 H_2 -TPD 谱,在 284 出现一个左边略带峰肩(160 处)的脱附峰,它的吸附量约是还原态 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 269 峰的 2 倍。在 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加少量的 CeO_2 助剂,因离子掺杂而增加了 ZnO 晶格表面的阳离子缺位^[10,11],使更多还原后的 Cu^+ 稳定在 ZnO 晶格表面,从而提高铜基催化剂表面 Cu^+ 浓度和 Cu^+/Cu^0 比,增加了 Cu^+ 的异裂氢吸附,而削弱了 Cu^0 金属微晶相的储氢作用。

2.2 CO-TPD

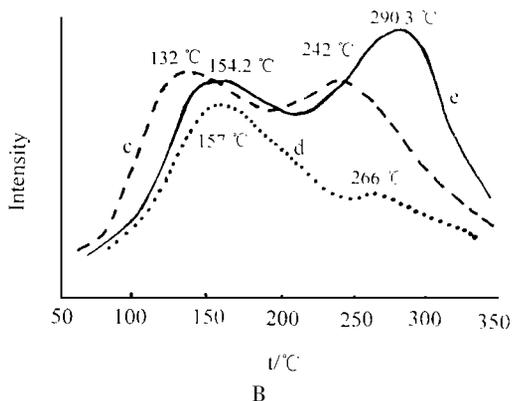
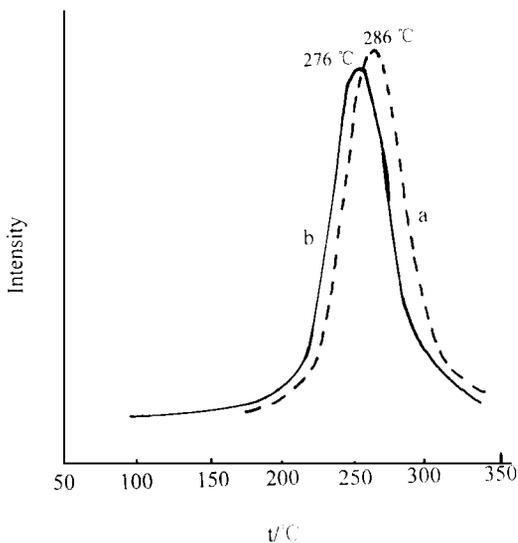


图 2 在 240 下 CO 在催化剂上吸附的 TPD 谱 a- ZnO ; b- $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$; c- $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (还原态), d- $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (深度还原), e- $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ (还原态)

图 2 是 CO 在催化剂上 240 吸附的 TPD 谱,由图 2A 可见, CO 吸附在还原态的 ZnO 上在 276 出现一个较强的脱附峰,未经还原的 ZnO 不吸附 CO ^[11],还原态 ZnO 对 CO 的吸附可能是 C 端吸附在具有氧缺位的单晶 ZnO 表面, Al^{3+} 掺杂在 ZnO 中产生更多缺位使这类非解离吸附的物种脱附温度下移,从 286 下移到 276,见图 2A-b。

从图 2B-c 也可看出,还原态的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CO 吸附出现 2 个部分重叠的脱附峰,其 $T_{\text{max}1}$ 为 132, $T_{\text{max}2}$ 为 242。在预还原催化剂上, Cu^0 对 CO 的吸附是可逆的, Cu^+ 对 CO 的吸附是不可逆的^[9], $T_{\text{max}1}$ 峰可能是 Cu^0-Cu^+ 位对 CO 的弱吸附,其脱附温度较低; $T_{\text{max}2}$ 可能是 $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Zn}^{2+}$ 位对 CO 强吸附,其脱附温度较高。从图 2B-d 和图 2B-e 曲线的 CO -TPD 谱可得到进一步证明,从 d 曲线看到,经 310 深度还原的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对 CO 吸附的脱附峰也是 2 个,但 $T_{\text{max}1}$ 为 157 的峰既宽又大, $T_{\text{max}2}$ 为 266 的峰则十分微弱,这说明催化剂经深度还原 $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Zn}^{2+}$ 吸附位减少, Cu^0-Cu^+ 吸附位增加。然而,从图 2B-e 曲线可见到相反现象,还原态 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 催化剂与还原态 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相类似,也出现 2 个部分重叠的脱附峰, $T_{\text{max}1}$ 为 154.2, $T_{\text{max}2}$ 为 290.3,但

$T_{\max 2}$ 峰大于 $T_{\max 1}$ 峰, 也比 Cu/ZnO/Al₂O₃ $T_{\max 2}$ 峰大 1.5 倍左右, 两峰的 T_{\max} 也高于 Cu/ZnO/Al₂O₃ 相应峰温, 由此说明在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中添加适量的高价金属氧化物助剂 CeO₂ 后, 大大提高了 ZnO 晶格表面 Cu⁺ 的稳定性和 Cu⁺/Cu⁰ 比, 即提高了 Cu⁺-O-Zn²⁺ 位对 CO 的吸附能力, 使 $T_{\max 2}$ 脱附峰面积增加。

2.3 催化活性

表 1 是上述 5 种催化剂在 $m(\text{CO})/m(\text{H}_2)/m(\text{CO}_2)/m(\text{N}_2) = 24/60/3/13$, 5.0 MPa, 240 °C, $1.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 反应条件下活性评价的结果。

表 1 催化剂活性评价结果

代号	催化剂	甲醇时空产率 (g/(g·h))	备注
a	ZnO	0.01	
b	ZnO/Al ₂ O ₃	0.04	最高还原温度为 235
c	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1.37	
d	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (深度还原)	1.03	最高还原温度为 310
e	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /CeO ₂	1.55	最高还原温度为 235

由表 1 可见, 催化剂活性顺序为 e > c > d > b > a, ZnO 和 ZnO/Al₂O₃ 对 CO 有较强的吸附能力, 对 H₂ 也有一定的异裂吸附, 但其活化能力较差, 故表现出对合成甲醇没有活性; 还原态 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂甲醇时空产率为 1.37 g/(g·h), 比深度还原态 Cu/ZnO/Al₂O₃ 的甲醇时空产率高约 33%, 结合图 1 和图 2, 比较 c 催化剂和 d 催化剂对 CO、H₂ 吸附的 TPD 谱, 两种催化剂 $T_{\max 1}$ 大小相当, 但 c 催化剂的 $T_{\max 2}$ 峰面积大于 d 催化剂的, 这说明催化剂活性的提高与第二个吸附位 Cu⁺-O-Zn²⁺ 紧密相关。还原态 Cu/ZnO/Al₂O₃/CeO₂ 催化剂合成甲醇时空产率为 1.55 g/(g·h), 比 c 催化剂提高约 14%, 对还原态催化剂 Cu/ZnO/Al₂O₃/CeO₂ 进行 XPS 表征, 结果显示催化剂中 Ce 存在着 Ce⁴⁺ (3d_{5/2}, 882.3 eV) 和 Ce³⁺ (3d_{5/2}, 885.2 eV) 两种价态, 表面 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 相对含量为 1, Ce⁴⁺ ($r_{\text{Ce}^{4+}} = 0.92 \times 10^{-10} \text{ m}$) 可能少量溶入 ZnO 晶格而增加其表面阳离子缺位, 促使还原后的 Cu⁺ 稳定在 ZnO 表面缺位上, 提高催化剂 Cu⁺

-O-Zn²⁺ 位对 CO 和 H₂ 的吸附量, 表现出对 H₂ 和 CO 吸附的第二个脱附峰最大, Ce³⁺ 的离子半径 ($r_{\text{Ce}^{3+}} = 1.03 \times 10^{-10} \text{ m}$) 与 Cu⁺ ($r_{\text{Cu}^+} = 0.96 \times 10^{-10} \text{ m}$) 很接近, Ce³⁺ 更可能掺入 CuO_x 中, 从电价上可有利于抑制 CuO_x 的深度还原, 从几何上可阻隔 Cu⁰ 微晶的长大, 从而使催化剂具有较好的催化活性。

3 结论

综上所述, Cu⁰ 通过 Cu⁺ 起储氢作用, 并通过 Cu⁺ 络合 CO, Cu⁰-Cu⁺ 位对 CO 和 H₂ 的较低温吸附位起作用, 而 Cu⁺-O-Zn²⁺ 位对 CO 和 H₂ 的较高温吸附起作用, 作者认为改进型 Cu/ZnO/Al₂O₃/CeO₂ 催化剂的活性位可用通式 "Cu⁰-Cu⁺-O-Zn²⁺/Al₂O₃-CeO₂" 表示, 这与前文^[12] 的报道一致。

(本文收到时间: 1997-12-19)

本文第一作者: 男, 1945 年生, 副教授

参考文献

- Chinchen G C, Waugh K C, *et al.*, Appl. Catal., 1986, 25: 101~107
- Klier K, Adv. Catal., 1983, 31: 243
- Robinson W R, *et al.*, J. Appl. Catal., 1990, 60: 61
- Okamoto Y, *et al.*, J. Phys. Chem., 1983, 87: 3747
- Frost J C, Nature, 1988, 334(18): 577
- 杨意泉等. 厦门大学学报, 自然科学版, 1994, 33(4): 477
- Herman R G, *et al.*, J. Catal., 1979, 56: 339
- Metha S, *et al.*, J. Catal., 1979, 57: 339
- Beguin B, *et al.*, J. Organometal Chem., 1981, C18: 208
- Honpo Chen, *et al.*, Proc. 9th Int. Cong. Catal., Calgary, 1988, V2: 537
- Klier K, *et al.*, J. Catal., 1986, 97: 374
- 杨意泉等, 高等学校化学学报, 1977, 18(1): 103

TPD studies on copper-based catalysts for methanol synthesis

湿天然气中乙烷在碱土、稀土催化剂上氧化脱氢的研究

卢萍 邱发礼 吕绍洁

(中国科学院成都有机化学研究所天然气开放实验室 610041)

摘要: 在 550~700 温度范围研究了碱土、稀土单组份催化剂对湿天然气中乙烷氧化脱氢反应的影响, 结果表明, 700 时碱土金属碳酸盐催化剂有较好活性, 活性如下: $\text{BaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{CaCO}_3 > \text{MgCO}_3$ 。稀土氧化物催化剂中轻稀土有较好活性、选择性。添加不同阴离子催化剂表现出不同的活性, BaCO_3 有较好活性, 在 700 时对乙烷转化率为 47.21%, 乙烯收率为 18.84%。催化剂活性与其晶格氧活动性有对应关系。

关键词: 乙烷 乙烯 氧化脱氢 湿天然气

0 前言

据世界能源专家预测, 在未来的 21 世纪, 天然气作为一种能源将变得越来越重要。所以, 天然气有效转化和利用的研究也变得非常活跃。乙烷资源比较丰富, 一方面它是催化裂化尾气主要组份之一, 产量较大, 但目前尚不能利用^[1]; 另一方面它是甲烷氧化偶联反应的主要产物之一, 其潜在资源大, 因此对乙烷利用的研究具有重要的现实意义和战略意义^[2~5], 尤其是湿天然气等混合气中少量乙烷的有效转化和利用的研究则更为突出。对纯乙烷氧化脱氢及乙烷与惰性气体混合气氧化脱氢的研究已较多^[6~8], 而湿天然气中乙烷氧化脱氢的研究至今报道很少。本文研究了碱土金属碳酸盐、稀土金属氧化物等单组份催化剂对湿天然气中乙烷氧化脱氢的作

用, 考察了添加不同阴离子对催化剂活性的影响, 并讨论了催化剂晶格氧活动性与催化活性的关系。

1 实验部分

1.1 反应流程

反应流程示于图 1。

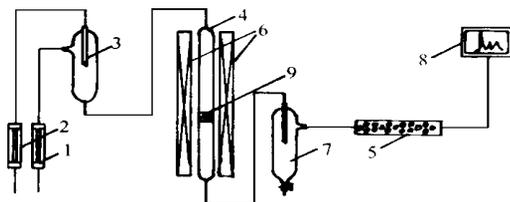


图 1 反应流程示意图

1- 氧气流量计; 2- 湿天然气流量计; 3- 混合器; 4- 反应器; 5- 干燥器; 6- 加热炉; 7- 汽水分离器; 8- 色谱仪; 9- 催化剂

Yang Yiquan Yuan Youzhu Dai Shenjun
Lin Rencun Zhang Hongbin
(Department of Chemistry, Research Institute of Physical Chemistry, and State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005)

The adsorption behaviors and sites possible for methanol synthesis from syngas on ZnO , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ were comparatively investi-

gated by using H_2 -TPD and CO -TPD, respectively. The results revealed that the ratio of Cu^+/Cu^0 in the modified four-component catalyst $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ was larger than that in the catalyst $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, suggesting that modified one might have more efficiently catalytic activity for methanol synthesis.

Key Words: methanol synthesis, copper-based catalyst, H_2 - and CO -TPD