

# 改进型 XC502 低压甲醇合成催化剂的研究 · 催化剂的活性位

杨意泉 林仁存 戴深峻 方钦和 张藩贤 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 361005)

**摘要:** 采用 XPS-Auger、XRD 和 FTIR 等方法, 对 5 组分 Cu-Zn-Al-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub> 改进 XC502 铜基低压甲醇合成催化剂进行了表征。XPS-Auger 结果表明, XC502 催化剂出现主峰为 336.4 eV (Cu<sup>+</sup>), 而 Cu-Zn-Al 催化剂主峰为 334.9 eV (Cu<sup>0</sup>); XRD 结果表明, 两种工作态催化剂比氧化态新增峰的 2θ 分别为 36.5° (Cu<sup>+</sup>) 和 43.3° (Cu<sup>0</sup>), XC502 催化剂这两峰的强度比 I<sub>36.5</sub>/I<sub>43.3</sub> 是 Cu-Zn-Al 催化剂的 2.1 倍, 说明工作态 XC502 催化剂单位 Cu<sup>0</sup> 中的 Cu<sup>+</sup> 含量比 Cu-Zn-Al 催化剂多; FTIR 谱显示, XC502 和 Cu-Zn-Al 两种工作态催化剂新增波数分别为 622 cm<sup>-1</sup> 和 627 cm<sup>-1</sup> 的振动峰, 此新增峰可能是 Cu<sup>+</sup>-O 或 Cu<sup>+</sup>-O-Zn<sup>2+</sup> 的振动峰。改进型铜基甲醇合成催化剂的活性位可能是 Cu<sup>0</sup>-Cu<sup>+</sup>-O-Zn<sup>2+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO<sub>x</sub>。

**关键词:** 甲醇合成 低压铜基催化剂 XPS-Auger XRD FTIR 活性位

## 0 引言

铜基甲醇合成催化剂自工业化以来已有 30 多年的历史, 目前世界上 75% 的工厂均采用 ICI 低压法, 并使用 Cu-Zn-Al 低压甲醇催化剂。这是因为用天然气制合成气的原料允许其超大规模的缘故<sup>[1]</sup>。天然气所制合成气含 CO<sub>2</sub> 多, 由于碳氢比不足, 这部分 CO<sub>2</sub> 保留于合成气之中。如果采用煤焦造气, 碳氢比高, 必须采用变换反应将 CO 变为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>, 然后脱除 CO<sub>2</sub>。因此合成甲醇所用的原料气由于来源的不同, 有富 CO<sub>2</sub> 含量的, 有低 CO<sub>2</sub> 含量的, 因此国际上几家大公司已将甲醇催化剂按适应不同合成气组成而系列化。用含 CO<sub>2</sub> 的合成气合成甲醇, CO<sub>2</sub> 可以经由甲酸根 (HCOO<sup>-</sup>) 中间态而合成甲醇, 其催化活性与

铜表面成正比, 生成甲醇的同时生成同摩尔的水。CO 直接加氢经甲酰基 (HCO) 中间态, 其催化剂活性位为 Cu<sup>+</sup>-O-Zn<sup>2+</sup><sup>[2-4]</sup>。当用低 CO<sub>2</sub> 的合成气合成甲醇时, 如果仍采用 Cu-Zn-Al 三元甲醇催化剂, 由于反应原料气强的还原性, 往往带来 Cu<sup>+</sup> 催化活性物种易被还原为 Cu<sup>0</sup> 导致催化剂失活等问题。如何保持铜基催化剂铜催化活性物种处于适当的氧化态 Cu<sup>+</sup>, 是高效长寿命催化剂设计研制的关键。本研究组已应用离子掺杂价态补偿以稳定催化剂表面 Cu<sup>+</sup> 物种价态的原理, 在 Cu-Zn-Al 3 组分低压甲醇合成催化剂中添加少量价态较高的金属阳离子 (IVB 族和 VB 族), 研制成一种 5 组份 Cu-Zn-Al-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub> 改进型铜基甲醇合成催化剂 XC502, 并正组织扩大

tion. It is found that, with an increase in K<sup>+</sup> exchange degree, the total surface basicity is significantly increased and the performance of side-chain alkylation is gradually enhanced. There is a maximum in total yield of styrene and ethylbenzene, showing that the total yield will not increase unlimitedly with

the increase of exchange degree. At an optimal value of K<sup>+</sup> exchange degree, both the total basicity and total yield reach their maximum, indicating a positive effect of the total basicity on the total yield.

**Key words:** zeolite, exchange degree, toluene, side-chain alkylation

试验生产。本文利用 XPS-Auger、FTIR 和 XRD 等谱学方法,对该催化剂进行表征,其结果为了了解促进剂作用机理提供了实验依据,并为优化催化剂的设计提供导向。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的处理

3组份 Cu-Zn-Al 低压甲醇合成催化剂(本文用 A 表示)和改进型铜基甲醇合成催化剂 XC502,采用反加共沉淀法制备。两种催化剂的 CuO、ZnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量相同( $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al}) = 63/10/10$ ,原子比),其中改进型催化剂比 A 多添加两种金属氧化物助剂(IVB 族和 VB 族)。

还原态催化剂是在低氢( $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 3/97$ )气氛中还原 16h(最高还原温度为 235℃),然后在 Ar 气氛中降到室温备用。工作态催化剂是将氧化态催化剂在 5.0MPa 合成气中反应 3h 后,在 Ar 气氛中降至室温备用(本文氧化态、还原态和工作态催化剂分别以 O、R 和 W 表示)。

### 1.2 催化剂的表征

在 VG Escalab Mark II 能谱仪上对催化剂进行表征, MgK $\alpha$ ( $h\nu = 12\text{kV}$ )为辐射源;在 Rigaku Ru-200 X 衍射仪上进行 XRD 物相分析,以 CuK $\alpha$ 为辐射源,扫描速度  $6^\circ/\text{min}$ ;FTIR 在 Nicolet 740 型 FTIR 光谱仪上完成,扫描范围  $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4\text{cm}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XPS-Auger 表征

图1示出 A 和 XC502 两种催化剂的 XPS-Auger 谱。图中的 334.9eV 峰可归属为 Cu<sup>0</sup> (2p) 的 XPS-Auger 峰;336.4eV 峰可归属为 Cu<sup>+</sup> (2p) 的 XPS-Auger 峰。从图1看到, A 催化剂在 334.9eV 处的峰为主峰,并在 336.4eV 处出现伴峰;相反, XC502 催化剂在 336.4eV 处出现的峰为主峰,而在 334.9eV 处出现伴峰。这一结果与文献[5]的报导是一致的。由此

说明, Cu-Zn-Al 催化剂的还原程度较深,更多的 Cu<sup>2+</sup> 被还原为 Cu<sup>+</sup>,随后大部分被还原为 Cu<sup>0</sup>;XC502 型催化剂一部分被还原为 Cu<sup>+</sup>,较少量被还原为 Cu<sup>0</sup>,添加少量金属氧化物的改进型 XC502 催化剂具有抗深度还原能力,较多的 Cu 被稳定在 +1 价态,单位 Cu<sup>0</sup> 中 Cu<sup>+</sup> 含量增加。

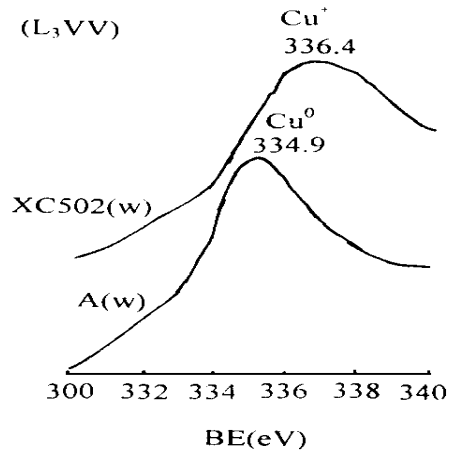


图1 XC502和 A 催化剂的 XPS-Auger 谱

### 2.2 XRD 表征

图2示出 CuO、ZnO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3种氧化物的 XRD 谱。图中显示, ZnO 的  $2\theta$  值为  $34.3^\circ, 35.6^\circ, 36.1^\circ, 47.4^\circ, 56.5^\circ, 67.8^\circ$  和  $69.4^\circ$ ; CuO 的  $2\theta$  值为  $32.4^\circ, 35.4^\circ, 38.6^\circ, 48.6^\circ, 53.4^\circ, 58.2^\circ, 61.5^\circ, 65.8^\circ, 66.2^\circ, 68.0^\circ$  和  $74.9^\circ$ ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $2\theta$  为  $45.6^\circ$  和  $66.6^\circ$ 。图3示出 A 和 XC502 两

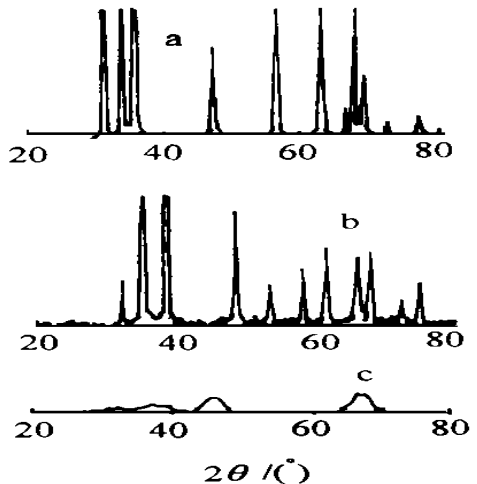


图2 ZnO、CuO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱

a - ZnO; b - CuO; c - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

种催化剂的 XRD 谱。从图3看到, 两种氧化态催化剂经低  $H_2$  还原后进入工作状态新增  $2\theta$  为  $43.3^\circ$ 、 $50.6^\circ$  和  $74.1^\circ$  的峰可被认为是  $Cu^0$ ; 代表  $CuO$  的两个特征峰  $2\theta = 38.6^\circ$  基本消失,  $2\theta = 35.4^\circ$  减少, 而新增  $2\theta$  为  $36.5^\circ$  的峰可被认为是  $Cu_2O$ <sup>[6]</sup>。比较 A(W) 和 XC502(W) 的  $I_{36.5}/I_{43.3}$  值: A(W) 为 0.32, XC502(W) 为 0.68, 后者为前者的 2.1 倍, 说明改进型催化剂 XC502(W) 单位  $Cu^0$  中  $Cu^+$  含量比工作状态 Cu-Zn-Al 催化剂高。

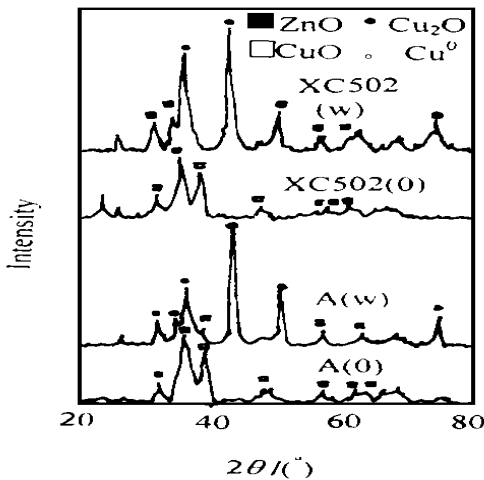


图3 XC502和甲醇合成催化剂 A 的 XRD  
-  $CuO$ ; -  $Cu^0$ ; -  $Cu_2O$ ; -  $ZnO$

### 2.3 FTIR 表征

图4为 A 和 XC502 两种催化剂的 IR 谱。图中显示, 氧化态催化剂经还原后新增一个吸收峰: A 为  $627cm^{-1}$ 、XC502 为  $622cm^{-1}$ ; 催化剂进入工作状态后这个新增峰波数不变; 两种催化剂经还原进入工作状态后新增的振动峰与催化剂的活性位相关。从图5  $CuO$  和  $CuO-ZnO$  ( $m(Cu)/m(Zn) = 63/17$ , 原子比) 的 IR 谱看到,  $CuO(O)$  的振动峰为  $441cm^{-1}$ 、 $513cm^{-1}$ , 而单纯  $Cu^0$  没有 IR 振动峰。因此  $CuO(R)$  IR 谱新增的  $622cm^{-1}$  振动峰是  $Cu_2O$  振动峰;  $CuO-ZnO(O)$  经还原后新增  $621cm^{-1}$  峰为受  $ZnO$  影响, 键的极性稍微增强而向低波数移动的  $Cu^+-O-Zn^{2+}$  的振动峰。因而, 图4中 A(W) 的  $627cm^{-1}$  峰可能是  $Cu^+-O-Zn^{2+}$  受  $Al_2O_3$  影响的  $Cu^+-O-Zn^{2+}/Al_2O_3$  振动峰, XC502(W) 的

$622cm^{-1}$  峰可能是  $Cu^+-O-Zn^{2+}/Al_2O_3-MO_x$  的振动峰。XC502(W) 的 IR 谱新增振动峰波数比 A(W) 低  $5cm^{-1}$ , 由此说明, 在 A 组分中添加少量合适的金属氧化物制备的改进型 XC502 催化剂, 其给电子能力增强, 振动基团极性增大, 键力常数减小而振动吸收峰向低波数移动, 这个振动峰波数正好与  $CuO(R)$  的新增峰波数一致。

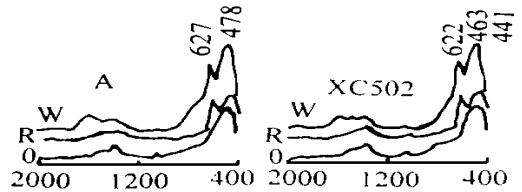


图4 A (I) 和 XC502 ( ) 甲醇合成催化剂的 FTIR 谱

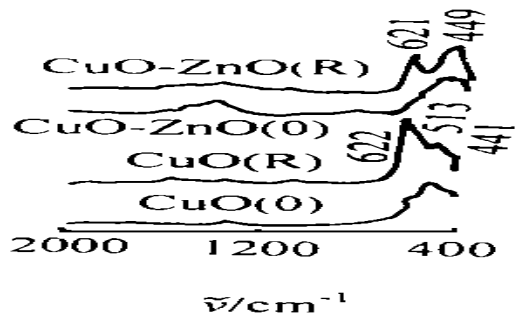


图5  $CuO$  和  $CuO-ZnO$  的 FTIR 谱

## 3 结论

利用离子掺杂价态补偿原理, 在 3 组分 Cu-Zn-Al 低压甲醇合成催化剂 A 中, 添加适量两种高价金属氧化物(IVB 族和 VB 族) 研制的 XC502 催化剂其 XPS-Auger 表征显示, XC502(W) 中  $Cu^+$  含量大于 A(W); XRD 显示, XC502(W) 的  $I_{36.5}/I_{43.3}$  值为 0.68, 而 A(W) 为 0.32, 表明 XC502(W) 催化剂中单位  $Cu^0$  中含  $Cu^+$  量比 A(W) 多。IR 结果显示, XC502(W) 催化剂被认为是  $Cu_2O$  的振动峰受到添加金属氧化和助剂  $MO_x$  的影响, 振动峰波数由 A(W) 的  $627cm^{-1}$  移到  $622cm^{-1}$ , 与  $CuO(R)$  新峰一致, 这是高价金属离子溶于  $ZnO$  晶格中, 形成 Cu-ZnO 界面阳离子缺陷吸附  $Cu^+$  趋于电中

# 醋酐氢解制乙醛过程研究

## · 催化剂和反应过程

王亦飞\* 刘新海 沈才大 于遵宏

(华东理工大学洁净煤技术研究所 上海 200237)

**摘要:** 研究了醋酐氢解合成乙醛反应所用催化剂的性质和影响反应过程的各种因素。实验结果表明, Pt/C 催化剂在210 °C以下使用, 钼晶不生长, 活性基本不变, 而采用5% (mass) 的钼/碳催化剂对该反应有良好的催化活性, 反应条件温和, 乙醛的选择性高(> 98%), 温度、空速、 $m(\text{H}_2)/m(\text{Ac}_2\text{O})$  比对反应的转化率和选择性均有影响。

**关键词:** 乙醛 醋酐 氢解反应 钼/碳催化剂

## 0 引言

乙醛是重要的有机中间体, 它的最大消

\* 通讯联系人

性而稳定化<sup>[4]</sup>, 铜基低压甲醇合成催化剂的活性位可能是  $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+\text{-O-Zn}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M O}_x$ 。

(收稿日期: 1998- 02- 07)

本文第一作者: 男, 1945年生, 副教授

### 参考文献

- 1 房鼎业等. 甲醇生产技术及进展. 上海: 华东化工学院出版社, 1990. 1
- 2 蔡俊修等. 分子催化, 1990, 4(2): 139
- 3 Chinchin G C, Waugh K C, and Whan D A, Appl. Catal., 1986, 25: 101
- 4 Chen H B, Wang S J, Liao Y Y, *et al.*, Proc. 9th ICC, 1988, : 537
- 5 陈鸿博等. 厦门大学学报(自然科学版), 1990, 29(4): 413
- 6 李玉敏. 工业催化原理. 天津大学出版社, 1992. 222

### Study of a modified low pressure copper-based catalyst XC502 for methanol synthesis

Yang Yiquan Lin Renchun

Dai Shenjun Fang Qinhe

Zhang Fanxian Zhang Hongbin

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

Spectroscopic characterization of the active site of a modified low pressure copper-

based catalyst XC502, prepared by adding a small amount of metal oxides of the VI B and VB groups to a Cu-Zn-Al catalyst for methanol synthesis, is carried out by XPS-Auger, XRD and FTIR. The main peaks are detected by XPS-Auger to be 336. 4eV ( $\text{Cu}^+$ ) and 334. 9eV ( $\text{Cu}^0$ ) on the surfaces of XC502 and the Cu-Zn-Al catalyst, respectively. The XRD result shows that two new peaks appear at  $2\theta = 36. 5^\circ$  ( $\text{Cu}^+$ ) and  $43. 3^\circ$  ( $\text{Cu}^0$ ) for those functioning catalysts, but  $I_{36. 5}/I_{43. 3}$  of XC502 is twice as large as that of the Cu-Zn-Al catalyst, showing that the surface of the functioning XC502 catalyst has higher  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  ratio and valence stability than those of the Cu-Zn-Al catalyst. By applying FTIR spectroscopy, bands at  $622\text{ cm}^{-1}$  and  $627\text{ cm}^{-1}$  are observed on the functioning XC502 and Cu-Zn-Al catalysts, respectively, and the band may be assigned to  $\text{Cu}^+\text{-O-Zn}^{2+}$  bond vibration. In light of the above results, it is suggested that the active site on the functioning XC502 copper-based catalyst for methanol synthesis at low pressure is probably  $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+\text{-O-Zn}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M O}_x$ .

**Key words:** methanol synthesis, copper-based catalyst, XPS-Auger, XRD, FTIR, active site