

超声处理对 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化合成二甲醚的影响

杨海贤¹, 贾立山²

(1. 湄洲湾职业技术学院 化学工程系, 福建 莆田 351254; 2. 厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

[摘要]采用共沉淀法、超声共沉淀法制备 Cu-Mn-Si/HZSM-5 复合催化剂,并用 BET、SEM、H₂-TPR 和 XPS 等手段进行了表征,考察超声处理方法对催化剂催化加氢性能的影响。结果表明,超声处理使催化剂颗粒的分散更为均匀,催化剂的比表面积增大,颗粒度更加细小。H₂-TPR 和 XPS 分析表明,经过超声处理后促进了 Cu⁺的生成,增强了铜锰复合氧化物相互作用,有利于催化剂表面活性中心物种 Cu⁺和 Mn³⁺形成。Cu⁺和 Mn³⁺可能共同构成了 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂的活性中心。

[关键词]超声处理; 铜锰基催化剂; 二氧化碳; 催化加氢

[中图分类号]T

[文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2009)09-0042-03

Effect of Ultrasonic Treatment on Cu-Mn-Si/HZSM-5 Catalysts for Dimethyl Ether Synthesis

Yang Haixian¹, Jia Lishan²

(1. Department of Chemical Engineering, Mei Zhouwan Vocational Technology College, Putian 351254; 2. Department of Chemical and Biochemical Engineering, Chemistry and Chemical Engineering College, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Cu-Mn-Si/HZSM-5 catalysts were prepared by co-precipitation method and co-precipitation method combining with supersonic vibration, and characterized by BET, SEM, H₂-TPR and XPS to analyze the physical structure and catalytic performance of the catalysts. The results showed that ultrasonic treatment can make partical uniform and tiny, and increase the special surface area. H₂-TPR and XPS results suggested that it can promote the creation of Cu⁺ on surface of catalyst and enhance the interaction of copper-manganese compound oxide, so that active specie Cu are difficult to be reduced by ultrasonic treatment. And ultrasonic treatment could make more Cu⁺ and Mn³⁺ formed, promote the interaction of Cu⁺ and Mn³⁺. Our study indicated that active centers in Cu-Mn-Si/HZSM-5 catalyst may be Cu⁺ and/or Mn³⁺ species.

Keywords: ultrasonic treatment; copper-manganese based catalyst; carbon dioxide; catalytic hydrogenation

近年来,声控化的物理和化学效应在制备过程中对催化剂微观结构的影响引起人们的广泛关注。在催化剂制备过程中使用超声波可以促进催化剂上活性金属的分散,明显改善催化剂的催化性能^[1-6]。最近, Li等^[7]在Cu/Zn/Al催化剂制备过程中对共沉淀及老化时的悬浮液进行超声处理,可以提高催化剂在CO加氢的催化活性。于凤文等^[8]研究了复频超声共沉淀技术制备Cu/Zn/Al/Zr甲醇合成催化剂及其对CO加氢催化活性的影响。考察复频超声处理与单频超声处理制备的催化剂的催化活性差异。在前期研究的基础^[9]上,采用超声波处理与共沉淀法相结合制备Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂,应用于CO₂加氢合成二甲醚反应过程中,来考察超声处理对催化活性、表面形态和表面结构的影响,并利用BET、SEM、H₂-TPR和XPS等手段进行表征分析,为进一步研发新型CO₂加氢合成二甲醚的催化剂提供依据。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

向四口烧瓶中加入 150 mL 去离子水,将此烧杯置于 70 °C 恒温水浴中,接着按一定比例的铜、锰的硝酸盐溶液与不同比例的碳酸钠和硅酸钠的混合溶液并流共沉淀于盛有一定量蒸馏水的烧瓶中,在沉淀过程中保持烧瓶内溶液的 pH=7~8 和沉淀温度为 70 °C。待沉淀完毕后,继续搅拌老化 1.5 h,然后过滤、洗涤,然后加入盛有一定量 HZSM-5 与蒸馏水混合悬浮液的烧瓶中,继续搅拌老化 0.5 h,过滤、洗涤,120 °C

烘干,在一定温度下焙烧 3.5 h。用压片机将催化剂压片成型,破碎、筛取 40~60 目的催化剂备用。样品相应编号为 Cat 1。[其中甲醇合成组分与分子筛按 2:1(重量比)的比例配制]。

1.1.1 超声共沉淀法制备 Cu-Mn-Si/HZSM-5 催化剂

在上述共沉淀法法的两个步骤是分别在超声波仪器中(江苏昆山超声仪器有限公司 KQ5200DE 型数控超声波清洗器,频率 40 kHz,功率 200 W)进行辅助超声辐射处理。两个步骤的超声时间皆分别为 20 min 和 10 min。后续步骤与上述相同。样品相应编号为 Cat 2。

1.2 催化剂的活性评价与表征

1.2.1 催化剂的活性评价(见文献[10])

1.2.2 催化剂的表征

催化剂的表面元素价态和组成(XPS)测试在美国 PHI Quantum 2000 X 射线光电子能谱仪上进行,用 Al K α 射线($h\nu=1486.6$ eV)为激发源,催化剂以污染碳 C1s 的结合能(284.7 eV),催化剂以 Si 2p 的结合能(103.4 eV)为内标校正荷电效应,分析室真空度优于 1.0×10^{-6} Pa。催化剂的 BET 测试在美国 ASAP-2010 型吸附仪上进行。催化剂样品用量 150mg,液氮温度下(-196 °C)的 N₂ 吸附法测得 BET 比表面积,样品均于 250 °C 真空脱气处理 2 h。催化剂的形貌(SEM)测试在 PH/LIPS-XL30ESEM 上进行,采用电压 20.0 kV、放大倍数 10^4 倍。H₂-TPR 的测试是在 AMI-200(TPD-MS)催化剂表征系统上进行的。H₂-TPR 实验所用的催化剂量为 100 mg,装入 U 型石英管反应器中。将催化剂样品在 300 °C 下用氩气吹扫 1 h。将催

[收稿日期] 2009-05-23

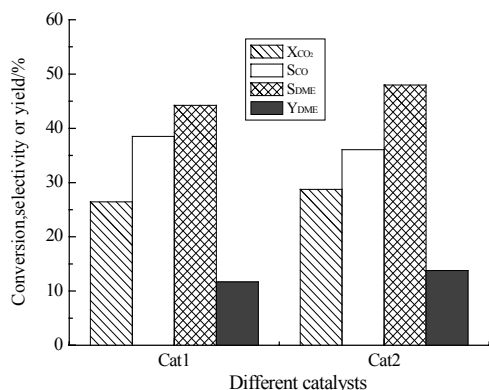
[作者简介] 杨海贤(1973-),男,福建仙游人,硕士,讲师,主要从事化工教学和工业催化领域方向研究。

化剂样品冷却 100 °C, 恒温 30 min, 再通入 10 %H₂-Ar 程序升温还原, 还原温度范围 100~500 °C, 升温速率 20 °C/min. 并用 TCD 检测, 记录 TPR 谱图。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性的对比分析

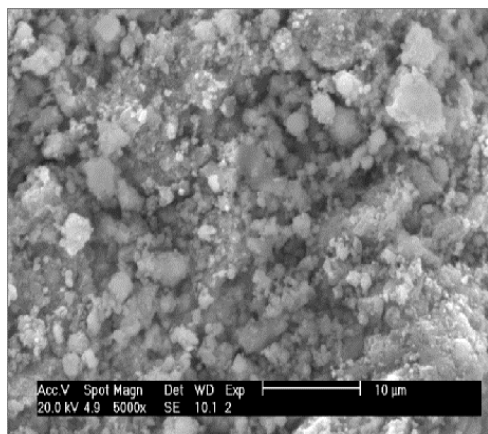
催化剂活性的对比分析, 见图 1。



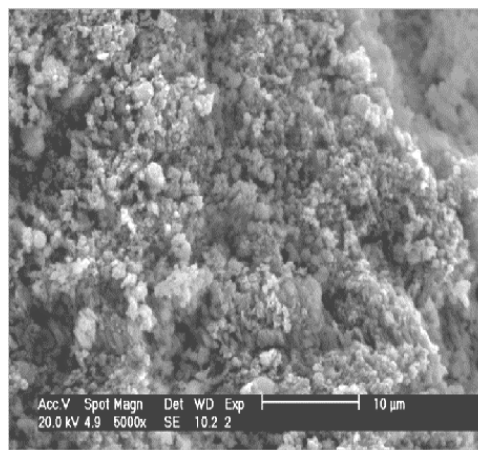
注: (Reaction conditions: 2.0 MPa, 260 °C, 2100 h⁻¹, V(H₂)/V(CO₂)=3.2; calcination temperature 400 °C; reaction time: 8 h)

图1 Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂催化活性对比

Fig.1 Catalytic performance of Cu-Mn-Si/HZSM-5 catalysts



Cat1



Cat2

图2 催化剂的 SEM 谱图

Fig.2 SEM photograph of the catalysts

2.3 H₂-TPR 分析

H₂-TPR 谱图见图 3。

从图 3 可知, 经过 Gaussian 拟合后, Cat1 与 Cat2 催化剂均有三个还原峰, 分别为 α、β 和 γ 峰, 低温耗氢峰是表面高分散态氧化铜的还原峰, 两个高温耗氢峰分别对应于与 Mn 有弱相互作用的晶相氧化铜上 Cu²⁺→Cu⁺和 Cu⁺→Cu⁰的还原过程^[11]。与 Cat1 对比, Cat2 的 α 还原峰面积明显增大, 峰温向高温转移; β 峰面积略有增大, 峰温升高, δ 还原峰温下降。这说明超声处理有利于增加了表面高分散的氧化铜的量, 使其还原温度升高, 使铜不易还原为 Cu⁰, 而以 Cu⁺为主。同时, 超声处理增强了催化剂上铜锰组分间的相互作用, 使表面高分散的锰的氧化物还原温度降低, 有利于 Cu⁺生成和稳定。

2.4 XPS 分析

Cat.1 和 Cat.2 的 Cu2p 的 XPS 谱图见表 2。可以看出, 还原前 Cat.1 的 u_{2p3/2} 的结合能为 932.8 eV, 并有 Shake-up 伴峰的出现, 这充分说明在 Cat.1 表面活性组分 Cu 明显有 Cu⁺和 Cu²⁺存在。Cat.2 与 Cat.1 相比, 其主峰的 Cu_{2p3/2} 的结合能下降了 0.2 eV, 说明催化剂中 Cu 组分所处的化学环境和能量发

如图 1 所示, 采用超声波处理对催化剂的催化活性有明显的影响。二种催化剂的活性次序分别为: Cat2(超声共沉积法)>Cat1(共沉积法)。Cat2 的 CO₂ 的转化率、二甲醚(DME)的选择性和收率比 Cat1 分别提高了 8.62 %、8.50 % 和 17.79 %, 说明通过超声处理后, 进一步增强了甲醇合成组分与甲醇脱水组分之间协同作用, 从而提高了催化剂的催化活性。

2.2 BET 和 SEM 分析

Cat1 和 Cat2 的 BET 测试结果如表 1。由表可以看出, Cat2 的比表面积比 Cat1 分别增大了 13.2 %。与其催化活性对比, 说明催化剂的活性与其比表面呈一定关系。结合图 2, 可以认为超声处理有助于进一步提高催化剂的分散度, 使催化剂颗粒更加细小, 增大催化剂的比表面积, 从而在一定程度上提高催化剂的催化活性。

表1 Cat1和Cat2的BET 比表面积

Tab.1 Specific surface area of Cat1 and Cat2

Catalyst	Cat1	Cat2
Specific surface area A/(m ² ·g ⁻¹)	134.1	151.8

生了变化, Cu 的外层电子密度增大, 从而使 Cu 内层电子的屏蔽作用增强, 电子结合能降低。经分峰拟合后见图 4, Cat.2 表面所含 Cu⁺与 Cu²⁺的峰面积相对比值为 8.074, 比 Cat.1 的 Cu⁺与 Cu²⁺的峰面积相对比值 6.443 要大, 这说明经过超声处理后, Cat.2 表面的 Cu⁺的相对量比 Cat.1 明显增多。结合活性数据, 可以认为催化剂表面的 Cu⁺的相对量与催化剂的活性有一定的关系。还原后 Cat.1 和 Cat.2 的 Cu_{2p3/2} 的结合能分别在 932.5 eV 和 932.3 eV, 说明在催化剂表面铜物种存在形式可能是 Cu⁺或 Cu⁰。由于 Cu⁺与 Cu⁰的 Cu_{2p3/2} 结合能很接近, 故须根据 Cu_{2p3/2} 俄歇峰(LMM)来区分(见图 5)。可以看出, Cat.2 表面上 Cu 也是以 Cu⁺和 Cu⁰两种形式存在, 催化剂表面分布的 Cu⁺的相对量明显比 Cu⁰多。与 Cat.1 对比, 其 CuLMM 动能值向低能端位移了 0.3 eV, 峰形由宽化变得尖锐。这说明经过超声处理更有利于 Cu²⁺→Cu⁺还原过程进行, 而 Cu⁺→Cu⁰的还原过程更不容易发生。反应后 Cu_{2p3/2} 的结合能皆在 933.0 eV 左右, 峰形较宽化, 并出现了 Shake-up 伴峰, 因此反应后 Cu 以多种价态存在, 但仍以 Cu⁺形式为主。两者相比, Cat.2 比 Cat.1 的 Cu⁺/Cu²⁺的比例要大。结合上述分析, 可以认

为超声处理有利于反应过程中 Cu⁺的增加。

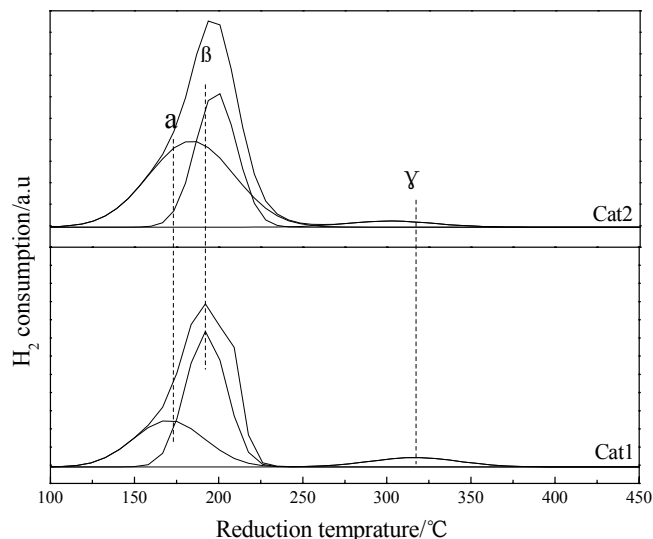


图3 Cu-Mn-Si/HZSM-5 的H₂-TPR谱图

Fig.3 H₂-TPR patens of Cu-Mn-Si/HZSM-5 catalysts

表2 Cat1 and Cat2 的 Cu2p 和 Mn2p XPS 结果
Tab.2 Cu2p and Mn2p XPS of Cat1 and Cat2

催化剂		电子结合能/eV	
		Cu 2P _{3/2}	Mn 2P _{3/2}
Cat1	反应前	932.8	641.7
	还原后	932.5	641.4
Cat2	反应前	933.0	641.8
	还原后	932.6	641.7
Cat2	反应前	932.3	641.4
	反应后	933.0	642.1

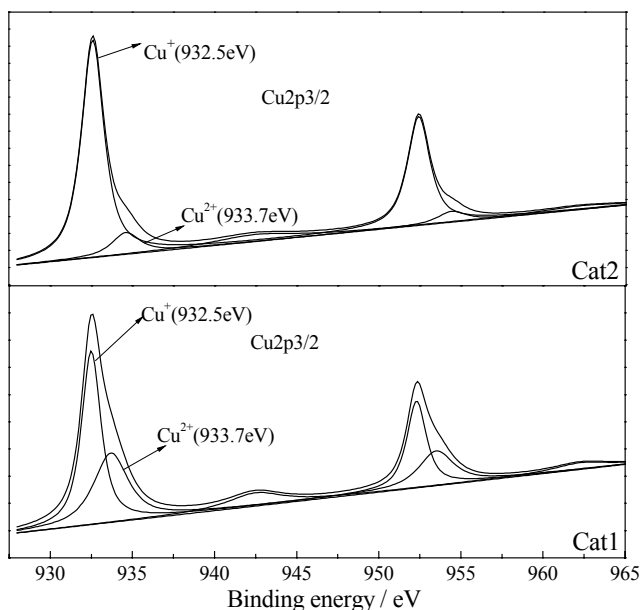


图4 还原前 Cu2p 的 XPS谱图

Fig.4 Cu2p XPS spectra before reduction

Mn的价态是否发生变化, 我们可借助Mn2p_{3/2}的XPS谱图来研究Mn的表面化学态。从表2还可以看出, Cat1和Cat2还原前Mn2p的主峰B.E.值均为641.7 eV, 以Mn³⁺的形式存在。还原

后的Mn2p的XPS峰形较宽化(图略), Mn2p的主峰的B.E.值均为641.4 eV, 这是Mn₂O₃的特征峰^[1], 并且皆在640.8 eV左右处出现肩峰, 这说明还原后Mn的价态降低, 以Mn³⁺和Mn²⁺共存。反应后Cat1和Cat2的Mn主峰B.E.值分别为641.8 eV和642.1 eV, 主要以Mn³⁺形式存在。但Cat2比Cat1的Mn2p_{3/2}的结合能增大了0.3 eV, 这说明Cu、Mn之间的确发生了强烈的相互作用, 催化剂表面氧化物物种更难还原, 反应过程中Cu⁺与Mn³⁺之间存在某种协同作用, Mn的价态由低向高转化。

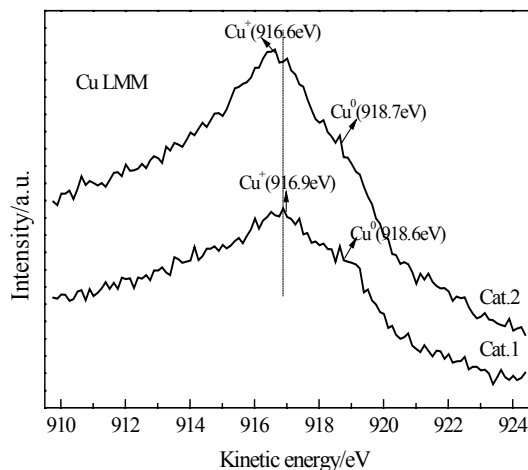


图5 还原后Cu-Auger谱图

Fig.5 Cu-Auger spectra after reduction

以上分析表明, 经过超声处理后, 可认为 Mn³⁺在反应过程中参与了反应, 更有利于在还原过程中催化剂表面 Cu⁺与Mn³⁺的生成, 反应后仍以 Cu⁺与 Mn³⁺为主, 但Mn的价态有所升高。结合活性评价数据, 可以认为 Cu⁺与 Mn³⁺之间存在较强的相互作用, 两者间这种相互直接影响了催化剂的催化活性, 这说明 Cu⁺与 Mn³⁺可能共同构成了铜锰基催化剂的活性中心。

3 结论

(1)采用超声波处理对催化剂的催化加氢活性有明显的影 响, CO₂的转化率、二甲醚(DME)的选择性和收率比未超声处理分别提高了8.62%、8.50%和17.79%。

(2)BET和H₂-TPR分析表明, 经过超声处理后, 更有利于催化剂表面高分散氧化铜的增加和催化剂的比表面增大, 增强了催化剂上铜锰组分间的相互作用, 使表面高分散的锰的氧化物还原温度降低, 有利于Cu⁺生成和稳定。XPS分析结果表明, 经过超声处理后, 使Cu⁺和Mn³⁺的含量的增加, 进一步促进Cu⁺与Mn³⁺之间的协同作用, 提高催化剂催化活性。因此, 可认为Cu⁺和Mn³⁺可能共同构成了Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂的活性中心。

参考文献

- [1]Yan G, Huo C, Liu H Z. App lication of ultrasonic technologies in catalytic chemistry[J]. Industrial Catalysis, 2007, 15(2): 1-5.
- [2]吴跃东, 万颖, 李和兴. 用超声波技术制备的Raney Ni催化剂及其催化加氢活性[J]. 催化学报, 2004, 25(7): 529-532.
- [3]Bianchi C L, Martini F, Ragaini V. New Ultrasonically Prepared Co - based Catalysts for Fischer - Trop sch Synthesis [J]. Ultrason Sonochem, 2001, 8 (2): 131.
- [4]Liang X Y, Zhang L M, Qin Y N, et al. Properties and Sonochemical Preparation of Nanostructured[J]. Acta Phys - Chim. Sin, 2003, 19(7): 666-669.

(下转第53页)

(上接第44页)

[5] Liang X Y, Ma Z, Bai Z C., et al. Properties and Sonochemical Preparation of Nanostructured LaNiO₃. [J]. Acta Phys - Chim. Sin, 2002, 18 (6) : 567.
[6] Li J L, Inui T. Enhancement in Methanol Synthesis Activity of a Copper/Zinc /Aluminium Oxide Catalyst by Ultrasonic Treatment During the Course of the Preparation Procedure[J]. Appl Catal, 1996, 139: 87-96.
[7] 于凤文, 计建炳, 郑遗凡, 等. 复频超声法制备合成甲醇铜基催化剂[J]. 石油化工, 2004, 33 (9) : 824-827.
[8] Gong X Q, Zheng X M, Fei T H, et al. A novel catalyst for DME synthesis from CO hydrogenation. Activity, structure and surface properties [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001, (176) : 195-203.

[9] 杨海贤, 贾立山, 方维平, 等. Cu-Mn/HZSM-5合成二甲醚催化活性的研究[J]. 天然气化工, 2008, 33(1): 1-5.
[10] 杨海贤, 贾立山, 方维平, 等. 制备方法对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化加氢性能的影响[J]. 化工时刊, 2008, 22(5): 32-36.
[11] 李基涛, 张伟德, 高利珍. 甲醇合成催化剂Cu-Mn/Al₂O₃中锰的助催化作用[J]. 分子催化, 1997, 11(5): 369-373.

(本文文献格式: 杨海贤, 贾立山. 超声处理对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化合成二甲醚的影响[J]. 广东化工, 2009, 36(9): 42-44)

期刊征订启事索引

刊名	页数	刊名	页数
化工新型材料	25	石油化工设备	138
塑料工业	33	广东化工	139
石化技术与应用	35	中国涂料	162
工业加热	46	无机盐工业	162
合成橡胶工业	48	粘接	162
化工技术与开发	76	聚氯乙烯	162
磷肥与复肥	81	工业水处理	163
化工进展	83	造纸化学品	163
现代化工	89	化工机械	166
广东建材	108	膜科学与技术	166
工业用水与废水	124	化学工程师	190
包装工程	138	化工装备技术	190