

# 制备条件对 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂结构性能的影响

张荣<sup>1,2,3</sup>, 叶丽萍<sup>1,2,3\*</sup>, 黄金花<sup>1,2,3</sup>, 孙蕴婕<sup>1,2,3</sup>, 李帅<sup>1,2,3</sup>, 李建龙<sup>1,2,3</sup>

(1. 上海化工研究院, 上海 200062; 2. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062; 3. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

**摘要:**利用共沉淀法制备了 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 考察了加料方式、焙烧温度和沉淀剂种类对 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂结构性能的影响。通过 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、BET 等方法对所制备的催化剂进行了表征, 选择较佳制备条件下制得的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行了液相丙烯低温脱除 CO 活性评价。结果表明: 采用并流方式, 焙烧温度为 400℃, 以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂所制备的催化剂具有较大的 BET 比表面积, 更小的活性组晶体颗粒, 以及较好的氧化还原性能。在反应温度为 50℃, 压力为 3 MPa, 体积空速为 8.0 h<sup>-1</sup> 的条件下, 连续反应 1 500 min, 较佳制备条件制得的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂在液相丙烯杂质脱除中, 10 μL/L CO 转化率均在 99.7% 以上, 稳定性良好。

**关键词:** CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>; 催化剂; 制备条件; 液相丙烯

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0067-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.017

## Effect of preparation parameters on textural characteristics of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst

ZHANG Rong<sup>1,2,3</sup>, YE Li-ping<sup>1,2,3\*</sup>, HUANG Jin-hua<sup>1,2,3</sup>, SUN Yun-Jie<sup>1,2,3</sup>, LI Shuai<sup>1,2,3</sup>, LI Jian-long<sup>1,2,3</sup>

(1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China;

2. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysts, Shanghai 200062, China;

3. Shanghai Key Laboratory of Catalyst Technology for Polyolefin, Shanghai 200062, China)

**Abstract:** CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst is prepared by precipitation method and characterized by XRD, H<sub>2</sub>-TPR and BET. The effect of preparation conditions including feeding sequence, calcination temperature and precipitating agent on the catalyst textural characteristics are investigated. When CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst is prepared under the following conditions: 70:15:15 mass ratio of CuO, ZnO and ZrO<sub>2</sub>, co-current precipitation method, 400℃ of calcination temperature and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as precipitating agent, higher BET surface area, smaller CuO crystal particle and better redox features can be achieved. Moreover, CO conversion in liquid-phase propylene with 10 μL/L of CO can reach above 99.75% when it is catalyzed by CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> prepared under 50℃ and 3 MPa, with 8.0 h<sup>-1</sup> of volume space velocity and continuous reaction for 1500 minutes, indicating good stability.

**Key words:** CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>; catalyst; precipitation parameters; liquid-phase propylene

在 CO 低温氧化反应过程的应用研究中, CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂因活性组分的高度分散和优良的催化性能而成为该领域的研究热点<sup>[1-7]</sup>。尤其是应用于深度脱除烯烃中微量 CO, 能在低温下 (<50℃) 将液相丙烯中 10 × 10<sup>-6</sup> 的 CO 杂质脱除至 30 × 10<sup>-9</sup> 以下<sup>[8]</sup>。

黄金花等<sup>[9]</sup>报道了不同制备方法中共沉淀法制备的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂 CO 催化氧化性能最好。即使是使用同一种制备方法, 其具体制备步骤的不同也会对催化剂的结构和性质产生重要的影响<sup>[4,10]</sup>, 致使得到的催化剂效果有着明显差异。对于 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂, 科研人员并未对催化剂的制备参数进行详细的研究。Taylor、Oguchi

等<sup>[11-12]</sup>认为, 高度分散并与 ZnO 相互作用的 Cu 粒子具有较高的 CO 催化氧化活性。诸多文献中<sup>[6,9,13-15]</sup>也报道了催化剂的催化氧化性能与其还原性能具有一致性, 还原峰温度较低的催化剂具有较高的活性。因此, 笔者探讨了用共沉淀法制备 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的过程中沉淀剂种类、加料方式和焙烧温度对催化剂结构及催化性能的影响, 并采用 XRD、BET 和 H<sub>2</sub>-TPR 对所制备的催化剂进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂。

收稿日期: 2015-08-04

基金项目: 上海市自然科学基金项目(15ZR1421500)

作者简介: 张荣(1985-), 女, 硕士生, 工程师, 研究方向为烯烃净化催化剂的研究与开发, zxy1156@gmail.com; 叶丽萍(1981-), 女, 博士生, 高级工程师, 主要从事精细有机合成及催化等, 通讯联系人, ylp\_by@126.com。

将 Cu、Zn、Zr 等金属的硝酸盐 (A. R.) 溶解于去离子水中, 得到浓度为 1.0 mol/L 的硝酸盐溶液并混合均匀。将所得混合溶液通过正向、反向或并流方式, 在强力搅拌下与碱性沉淀剂形成沉淀物。随后继续恒温搅拌一定时间, 所得沉淀物用去离子水充分洗涤, 过滤后在 110℃ 下空气干燥, 最后在马弗炉中焙烧 6 h, 即得 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂样品。所得样品经造粒, 压片成型, 破碎, 筛分, 即得到粒径为 60~80 目的样品。

## 1.2 催化剂的表征

利用日本理光 Rigaku 生产的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 测定催化剂的物相及晶粒粒度。起始扫描角度  $2\theta = 10^\circ$ , 终止扫描角度  $2\theta = 80^\circ$ , 扫描速度为  $4(^\circ)/\text{min}$ , 步长为  $0.02^\circ$ , Cu 靶, 管电流为 100 mA, 管电压为 40 kV。根据谢乐 (Debye-Scherrer) 公式计算样品的晶粒大小。

程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 测试使用泛泰仪器有限公司生产的 FineSorb-3010D 化学吸附仪。将 0.05 g 样品催化剂置于 U 形石英管 (6 mm, i. d.) 中, 在氩气气氛下升温至 250℃ 进行干燥预处理 15 min。待催化剂样品在氩气中冷却至室温后, 切换为 H<sub>2</sub> (10%) - Ar (90%) 混合气 (30 mL/min) 吹扫至基线平稳, 再以 10℃/min 的速率进行程序升温,

通过 TCD 检测耗氢量。

利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 物理吸附仪, 在液氮温度 -196℃ 下, 采用 N<sub>2</sub> 吸附法测定催化剂的比表面积 (BET)、孔体积和孔径分布。样品首先在 453 K、 $1.33 \times 10^{-4}$  Pa 的真空条件下处理, 以完全脱除样品中物理吸附的水分子。

## 1.3 催化剂的评价及分析方法

催化剂评价在固定床反应器中进行。将 3 mL 催化剂样品用同体积、同目数的石英砂稀释后, 置于  $\Phi 16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$  的不锈钢反应器中部恒温区。反应原料为体积分数为  $1.0 \times 10^{-5}$  CO 的液相丙烯, 反应温度为 50℃, 压力为 3.0 MPa, LHSV =  $8 \text{ h}^{-1}$ 。反应前催化剂用 100 mL/min 的 5% H<sub>2</sub>-95% N<sub>2</sub> 混合气于 160℃ 还原 4 h, 经 N<sub>2</sub> 吹扫后降温至 50℃。反应原料经液相泵计量后从固定床底部进料, 顶部出料, 待反应稳定后 (30 min), 开始计时并取样分析。反应产物气化后进入配置有美国 VACOL 公司生产的氦离子 (PDD) 检测器的 GC-9560-HG 色谱仪 (上海华爱公司生产) 进行在线分析。

## 2 结果与讨论

催化剂的制备条件及因素水平如表 1 所示。按照因素顺序依次实验, 以 XRD、BET、H<sub>2</sub>-TPR 进行表征, 优选出前一个因素的最佳水平值。

(上接第 66 页)

通过单因素实验对第 1 步醚化反应进行了条件优化, 得到较优的反应条件:  $n$  (腰果酚):  $n$  (1,4-二溴丁烷) = 2.10:1, 反应温度为 150℃, 反应时间为 8 h, 收率约为 85% 左右。对双醚中间体和目标产物进行了红外光谱检测和元素分析, 确定为目标产物。对合成的腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂进行了性能测试, 其中  $\gamma_{\text{cmc}}$  为 35.06 mN/m, CMC 为 0.05 mmol/L, CMC 比传统的单基表面活性剂低 2 个数量级, 也具有比传统表面活性剂更好的起泡性和乳化性能, 可作为性能良好的发泡剂和乳化剂, 其应用前景广阔。

## 参考文献

- [1] Patrick T Izzo, Charles R Dawson. Cashew nut shell liquid. VII. The higher olefinic components of cardanol [J]. J Org Chem, 1950, 15 (4): 707-714.
- [2] John H Tyman. Determination of the component phenols in nature and technical cashew nut-shell liquid by gas-liquid chromatography [J]. Anal Chem, 1976, 48(1): 30-34.

- [3] Bernard Love, Charles R Dawson. Cashew nut shell liquid. X. An investigation of the geometrical configurations of the olefinic components of cardanol and some observations concerning ginkgol [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(3): 643-645.
- [4] 周雅文, 张磊, 苏鹏权, 等. 生物质腰果酚基表面活性剂研究进展 [J]. 化工新型材料, 2013, (41)11: 10-12.
- [5] Tyman J H P, Bruce I E. Synthesis and characterization of polyethoxylate surfactants derived from phenolic lipids [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2003, 6(4): 291-297.
- [6] Tyman J H P, Bruce I E. Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2004, 7(2): 169-173.
- [7] Peungjitton P, Sangvanich P, Pornpakakul S, et al. Sodium cardanol sulfonate surfactant from cashew nut shell liquid [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2009, 12(2): 85-89.
- [8] 王俊, 马晓刚, 王玉伟, 等. 新型腰果酚双子表面活性剂的合成及表面活性 [J]. 化学研究, 2012, 04: 22-25.
- [9] 马晓刚. 一种新型腰果酚 Gemini 磺酸盐表面活性剂的合成与性能研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2012.
- [10] 孙凤霞. 仪器分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 70-71.
- [11] 孙雪丽. 磺酸系双子表面活性剂的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [12] 王军. 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006. ■

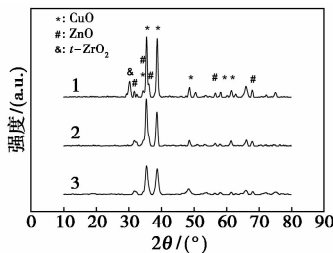
表1 制备条件的单因素筛选实验以及筛选结果

因素顺序	水平值		
1 组分组成	$m(\text{CuO}):m(\text{ZnO}):m(\text{ZrO}_2) = 70:15:15$		
2 加料方式	顺加法	反加法	并流法
3 焙烧温度/°C	350	400	450 500 550
4 沉淀剂种类	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

## 2.1 加料方式对 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂结构性能的影响

由于加料方式的不同,使得共沉淀反应的 pH、反应速率发生变化,进而使最终的催化剂性质出现差异<sup>[16]</sup>。固定  $m(\text{CuO}):m(\text{ZnO}):m(\text{ZrO}_2) = 70:15:15$ ,分别采用顺加法、反加法、并流法 3 种加料方式,以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂制备 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂,于 400°C 焙烧,考察 3 种不同加料方式对催化剂的织构、结构性质以及氧化还原性能的影响。

3 种不同加料方式制备的催化剂的 XRD 谱如图 1 所示。其中  $\theta$  为 32.51、35.54、38.71、48.72° 的峰为 CuO 特征衍射峰,  $2\theta$  为 31.77、34.42、36.25、67.96° 的峰为 ZnO 特征衍射峰,  $2\theta$  为 30.27° 的峰为 ZrO<sub>2</sub> 特征衍射峰。由图 1 可知,反加法和并流法制备的催化剂未出现 ZrO<sub>2</sub> 晶体的特征衍射峰,证明 ZrO<sub>2</sub> 以无定形态存在或者颗粒微小难以检测。顺加法制备的催化剂样品出现了四方相 ZrO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,并且活性组分 CuO 晶体衍射峰最为尖锐,而并流法制备的催化剂样品中 CuO 衍射峰强度显著降低,ZnO 衍射峰宽化弥散。不同加料顺序催化剂的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )、孔容( $V_{\text{pore}}$ )、孔径( $D_{\text{pore}}$ )和晶粒大小( $D_{\text{CuO}}$ )如表 2 所示。从表 2 可以看出,并流法制备的催化剂 BET 比表面积最大,为 44.66 m<sup>2</sup>/g,



1—顺加法;2—反加法;3—并流法

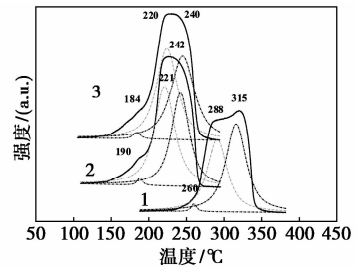
图1 不同加料方式催化剂的 XRD

表2 不同加料顺序制备催化剂的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )、孔容( $V_{\text{pore}}$ )、孔径( $D_{\text{pore}}$ )和晶粒大小( $D_{\text{CuO}}$ )

催化剂编号	加料方式	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$	$D_{\text{CuO}}/\text{nm}$
a	顺加	20.11	0.167	33.54	16.5
b	反加	37.07	0.232	25.01	15.0
c	并流	44.66	0.386	34.54	12.0

CuO 晶粒最小。这说明此种方法 pH 范围能够保持均衡,可确保 Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> 同时均匀地沉淀下来,从而形成相互均匀分散的共沉淀物料,此时,铜、锌组分间的协同作用能得到充分的发挥,相应的分散度也较高。

为探讨不同加料方式所制备的催化剂上各组分之间的相互作用以及催化剂的氧化还原性能,对催化剂进行了 H<sub>2</sub>-TPR(程序升温还原)表征,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,顺加法制备的样品明显比并流法和反加法制备的样品的还原性能差,还原温度最高。对于并流法,催化剂的还原峰温度分别在 180、220°C 和 240°C 左右,还原峰温度最低。催化剂中铜、锌组分间相互均匀分散度越高,粒子越细小,则还原温度越低,还原速度也越快。H<sub>2</sub>-TPR 结果进一步说明,并流法所制备的催化剂具有与 ZnO 强相互作用的 CuO, Cu 粒子更容易被还原,具有较好的氧化还原性能。因此,对于 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂来说,制备时选用并流沉淀法为佳。



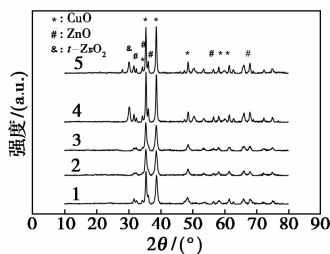
1—顺加法;2—反加法;3—并流法

图2 不同加料方式催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR

## 2.2 焙烧温度的影响

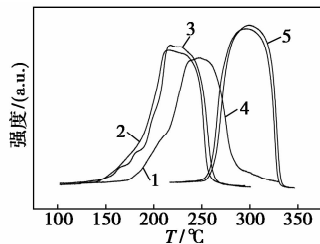
焙烧温度是影响催化剂活性的主要因素<sup>[17]</sup>,对催化剂活性物种的分散、比表面积以及不同物相间的相互作用等有显著的影响。不同焙烧温度处理的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可知,当焙烧温度在 350 ~ 450°C 范围内变化时,样品中只含 CuO 和 ZnO 的特征衍射峰,而 ZrO<sub>2</sub> 保持无定形态;在焙烧温度为 400°C 时所得样品的 CuO 的平均晶粒最小;当焙烧温度继续增大至 500°C 时,ZrO<sub>2</sub> 发生晶化,相当一部分 ZrO<sub>2</sub> 转变为四方晶型,同时 CuO、ZnO 衍射峰强度明显增强,说明 CuO、ZnO 的晶粒显著聚集增大。不同焙烧温度下催化剂的比表面积( $S_{\text{BET}}$ )、孔容( $V_{\text{pore}}$ )、孔径( $D_{\text{pore}}$ )和晶粒大小( $D_{\text{CuO}}$ )如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着焙烧温度的升高,催化剂的比表面积、孔容和孔径呈现先增加后减小的趋势,焙烧温度为 400°C 时比表面积、孔容和孔径最大,分别达到 44.66 m<sup>2</sup>/g、

0.386 cm<sup>3</sup>/g 和 34.54 nm。原因是随着焙烧温度的升高,催化剂的前驱体完全分解<sup>[18]</sup>,催化剂的比表面积变大,催化剂各组分的相互作用增强;当焙烧温度大于 450℃ 后,催化剂表面的活性 CuO 物种开始受热集聚,颗粒逐渐长大<sup>[19]</sup>,这与 XRD 结果是相符的。不同焙烧温度下催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 如图 4 所示,H<sub>2</sub>-TPR 曲线也表明,400℃ 焙烧温度下,催化剂的还原峰温度较低(215℃),具有较优的还原性能。因此 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂较佳的焙烧温度为 400℃。



1—350℃;2—400℃;3—450℃;4—500℃;5—550℃

图 3 不同焙烧温度下催化剂的 XRD



1—350℃;2—400℃;3—450℃;4—500℃;5—550℃

图 4 不同焙烧温度下催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR

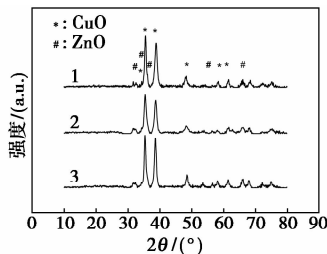
表 3 不同焙烧温度下催化剂的比表面积( $S_{BET}$ )、孔容( $V_{pore}$ )、孔径( $D_{pore}$ )和晶粒大小( $D_{CuO}$ )

焙烧温度/ ℃	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{pore}/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_{pore}/$ nm	$D_{CuO}/$ nm
350	36.59	0.2600	28.44	16.0
400	44.66	0.3860	34.54	12.0
450	33.71	0.2690	27.82	13.5
500	14.48	0.0879	24.28	21.0
550	10.48	0.0618	23.56	24.0

### 2.3 沉淀剂种类的影响

不同种类沉淀剂制备的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图谱如图 5 所示。从图 5 可知,3 种沉淀剂制备的催化剂均只有 CuO 和 ZnO 特征衍射峰,各峰位置没有发生明显的偏移,且没有出现 ZrO<sub>2</sub> 晶体的特征衍射峰。但各衍射峰的强度差异明显,以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂制备的催化剂峰强度最弱,

CuO 的晶粒尺寸最小,为 9.5 nm(如表 4 所示),表明该体系中催化剂晶粒较小,有利于催化剂各组分的分散。



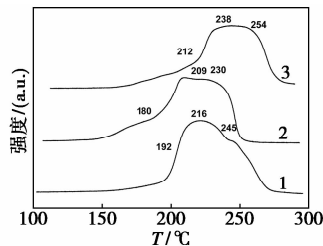
1—NaOH;2—(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;3—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

图 5 不同沉淀剂制备的催化剂的 XRD 图谱

表 4 不同沉淀剂制备的催化剂的比表面积( $S_{BET}$ )、孔容( $V_{pore}$ )、孔径( $D_{pore}$ )和晶粒大小( $D_{CuO}$ )

沉淀剂 种类	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{pore}/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_{pore}/$ nm	$D_{CuO}/$ nm
NaOH	51.63	0.286	22.16	11.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	66.83	0.484	28.95	9.5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44.66	0.386	34.54	12.0

不同种类沉淀剂制备的催化剂的比表面积( $S_{BET}$ )、孔容( $V_{pore}$ )、孔径( $D_{pore}$ )和晶粒大小( $D_{CuO}$ )如表 4 所示。由表 4 可以看出,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 沉淀制备的催化剂具有较大的 BET 比表面积,为 66.83 m<sup>2</sup>/g,对应最小的晶体晶粒。不同沉淀剂制备的催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱如图 6 所示。由图 6 可以看出,3 种不同沉淀剂所制备的催化剂出峰温度依次为:(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < NaOH < Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,其中 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 沉淀催化剂的 3 个还原峰  $\alpha$  峰、 $\beta$  峰、 $\gamma$  峰温度分别为 180、209、230℃。这主要是因为以 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂制备的催化剂经洗涤后所残留的铵根离子在后续的焙烧中容易分解逸出,起到造孔剂的作用,可以增加催化剂的孔道,在一定程度上大大提高了催化剂的比表面积,促进了活性组分的分散,降低了催化剂的还原温度。这些结果与 XRD、BET 表征结果一致。因此,制备 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂较理想的沉淀剂为 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。



1—NaOH;2—(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;3—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

图 6 不同沉淀剂种类催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱

### 3 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的催化反应性能

以含痕量 CO 杂质的液相丙烯为原料,在高压微反固定床装置上,对  $m(\text{CuO}):m(\text{ZnO}):m(\text{ZrO}_2) = 70:15:15$ ,并流沉淀法,沉淀剂为  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,焙烧温度为 400℃ 条件下制备的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行活性评价。催化剂样品经处理后应用到液相丙烯 CO 的脱除中,在接近工况的条件下,CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 CO 氧化脱除活性如图 7 所示。由图 7 可以看出,在反应开始的 400 min 内,该催化剂对液相丙烯中体积分数为 10 μL/L 的 CO 脱除率可达 100%,400 min 后逐渐稳定,CO 转化率均在 99.7% 以上,连续反应 1 500 min,稳定性良好。

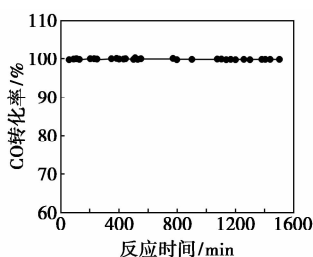


图 7 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂在液相丙烯杂质脱除中 CO 的转化率

### 4 结论

(1) 不同加料方式制备的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂中,以并流法制备的催化剂具有较大的 BET 比表面积,更小的活性组分晶体颗粒以及较好的氧化还原性能。

(2) 焙烧温度是关键制备参数,当焙烧温度为 400℃ 时,CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂具有较大的 BET 比表面积,更小的活性组分晶体颗粒以及较好的氧化还原性能。当焙烧温度高于 450℃ 时,催化剂表面的活性 CuO 开始受热聚集,晶体颗粒开始长大。

(3) 对比 NaOH、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 种不同沉淀剂制备的 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的织构、结构性质以及氧化还原性能发现,以  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  为沉淀剂时可取得较佳的结果。

(4) CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂用于液相丙烯中痕量 CO 杂质脱除中,10 μL/L CO 的转化率达 99.7% 以上,满足当今聚合级液相丙烯的要求,且连续反应 1 500 min,稳定性良好。

### 参考文献

[1] 詹俊荣,罗勇,叶丽萍,等. 催化氧化脱除烯烃中微量一氧化碳的催化剂进展及机理探讨[J]. 化工进展,2011,30(11):

2424-2432.

- [2] Matsumura Y, Ishibe H. Effect of zirconium oxide added to Cu/ZnO catalyst for steam reforming of methanol to hydrogen[J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2011,345(1/2):44-53.
- [3] Jones S D, Neal L M, Everett M L, et al. Characterization of ZrO<sub>2</sub>-promoted Cu/ZnO/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol steam reforming catalysts[J]. Applied Surface Science,2010,256(24):7345-7353.
- [4] Guo X, Mao D, Lu G, et al. Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. Journal of Catalysis,2010,271(2):178-185.
- [5] Sloczyński J, Grabowski R, Olszewski P, et al. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>[J]. Applied Catalysis A:General,2006,310:127-137.
- [6] 郭晓明,毛东森,卢冠忠,等. CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 的柠檬酸燃烧法制备及其催化 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的性能[J]. 物理化学学报,2012,28(1):170-176.
- [7] 李忠,刘岩,范辉,等. Zr 对 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 前驱体物相、催化剂结构及其合成甲醇性能的影响[J]. 无机化学学报,2010,26(7):1245-1257.
- [8] 叶丽萍,詹俊荣,张荣,等. CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 催化剂的还原性能及其低温 CO 催化氧化性能的研究和应用[J]. 精细化工,2012,29(11):1066-1071.
- [9] 黄金花,叶丽萍,李帅,等. 制备方法对 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 低温催化 CO 氧化性能的影响[J]. 现代化工,2014,34(11):95-100.
- [10] Sloczynski J, Grabowski R, Kozłowska A, et al. Reduction kinetics of CuO in CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub> systems[J]. Physical Chemistry Chemical Physics,2003,5(20):4631-4640.
- [11] Taylor S H, Hutchings G J, Mirzaei A A. The preparation and activity of copper zinc oxide catalysts for ambient temperature carbon monoxide oxidation[J]. Catalysis Today,2003,84(3/4):113-119.
- [12] Oguchi H, Kanai H, Utani K, et al. Cu<sub>2</sub>O as active species in the steam reforming of methanol by CuO/ZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis A:General,2005,293:64-70.
- [13] Luo M F, Song Y P, Lu J Q, et al. Identification of CuO species in high surface area CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts and their catalytic activities for CO oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C,2007,111(34):12686-12692.
- [14] Martínez-Arias A, Gamarra D, Fernández-García M, et al. Redox-catalytic correlations in oxidised copper-ceria CO-PROX catalysts[J]. Catalysis Today,2009,143(3/4):211-217.
- [15] Avgouropoulos G, Ioannides T, Matralis H. Influence of the preparation method on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of CO[J]. Applied Catalysis B:Environmental,2005,56(1/2):87-93.
- [16] 张云良,李玉龙. 工业催化剂制造与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008:34-43.
- [17] 王恩过,陈诵英,王建平. CuO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的催化性能研究[J]. 煤炭转化,2001,24(2):93-98.
- [18] 刘晓钰,郭平均,周功兵,等. 焙烧温度对 Cu/ZnO 水煤气变换催化剂开停循环性能的影响[J]. 化学学报,2010,68(24):2523-2528.
- [19] 尹安远,郭秀英,戴维林,等. 新型高性能 Cu/HMS 催化剂的合成及其在草酸二甲酯催化加氢合成乙二醇反应中的应用[J]. 化学学报,2009,67(15):1731-1736. ■