

催化剂组成对酸-碱交替沉淀法制备 铜基甲醇合成催化剂的影响

岑亚青, 郑遗凡, 李小年, 刘化章

(浙江工业大学催化研究所, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310032)

摘要:采用酸-碱交替沉淀法制备了一种新型的低压甲醇合成催化剂。研究了催化剂组成的影响。当 Al 和 Zr 含量固定, 随着 Cu/Zn 摩尔比的增加, 催化剂活性先升高后下降, 当 Cu/Zn 摩尔比为 1 时, 活性最高。XRD 结果表明, Cu/Zn 摩尔比为 1 时制备的催化剂 CuO 与 ZnO 组分间相互均匀分散程度最大。Zr 较明显地提高催化剂的活性和耐热性, Mn 对催化剂的耐热性提高有一定的作用, La 和 Ce 对提高催化剂活性的作用不大。

关键词:甲醇合成; 铜基催化剂; 酸-碱交替沉淀法; Cu/Zn 摩尔比; 助催化剂

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)03-0046-04

Effect of catalyst composition on catalytic activity of copper-based catalysts for methanol synthesis prepared by alternant precipitation between acid and alkali

CEN Ya-qing, ZHENG Yi-fan, LI Xiao-nian, LIU Hua-zhang

(Institute of Industrial Catalysis, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: A new catalyst for methanol synthesis was prepared by alternant precipitation between acid and alkali. It showed that the activity of catalysts increased first and then decreased with increasing Cu/Zn ratio, among which the maximum appeared at Cu/Zn = 1. From XRD pattern it showed that the characteristic peaks of CuO and ZnO of the catalyst that Cu/Zn ratio was 1 were the most dispersed. Addition of Zr could increase the activity and thermal stability of catalyst obviously. Addition of Mn could increase the thermal stability of the catalyst. And addition of La and Ce could not influence the activity much.

Key words: methanol synthesis; copper-based catalysts; precipitation method of alteration between acid and alkali; Cu/Zn ratio; promoter

甲醇是重要的化工原料和代用清洁燃料, 需求量及生产能力持续增长, 2010 年需求量将达 4 266 万 t。20 世纪 60 年代英国 ICI 公司率先成功推出了低压甲醇合成铜基催化剂, 从而推动了甲醇工业的迅速发展^[1-2]。目前世界上使用的甲醇合成铜基催化剂普遍采用共沉淀法制备, 具有低温、低压、高活性的特点, 但仍存在抗毒性能、热稳定性以及机械强度差、使用寿命短等方面的问题^[3]。对于铜基甲醇合成催化剂, 催化剂的性能好坏在很大程度上取决于催化剂的组成及制备方法和工艺^[1], 铜被认为是主要的活性组分, 然而单独的铜活性又很差, 添加其他组分可以大大提高催化剂活性。笔者提出了一种新的制备方法——酸-碱交替沉淀法研究铜基催化剂, 并与不同方法制备的催化剂及国内和国外工业催化剂进行了比较, 取得了较好的结果^[4-5]。笔者在此基础上考察催化剂组成对酸-碱交替沉淀法制

备的催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

实验所用试剂为市售的分析纯: Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(Ac)₃·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Zr(NO₃)₄·5H₂O、50% (质量分数) Mn(NO₃)₂ 溶液、La(NO₃)₃·nH₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O、无水 Na₂CO₃。将铜、锌、铝、锆的硝酸盐及醋酸盐按比例配制成一定浓度的混合盐溶液, 以碳酸钠的水溶液为碱溶液。在搅拌条件下, 将混合盐溶液和碱溶液交替加入到沉淀槽中, 改变沉淀母液的 pH, 碱侧 pH 通过碱溶液调节, 酸侧 pH 通过混合盐溶液调节, 交替次数按母液由中性、碱性、酸性、中性的顺序为一次。反应时沉淀温度为 70℃。然后在搅拌状态下 80℃ 老化 2 h, 经洗涤、过

收稿日期: 2005-12-07

作者简介: 岑亚青(1974-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事甲醇合成催化剂研究; 刘化章(1940-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事化肥和 C₁ 化学催化剂研究, 通讯联系人, 0571-88320063, cuihua@zjut.edu.cn。

滤后,110℃干燥 12 h,350℃焙烧 9 h,降至室温后,压片、破碎。

1.2 活性评价

催化剂活性和耐热性测试在 WFSM-3060 催化剂评价装置(天津先权仪器有限公司)中进行。反应器为内径 8 mm 的固定床,催化剂粒度 0.25 ~ 0.42 mm,堆体积 1.0 mL,与同粒度的石英砂按 1:1 均匀混合。催化剂用含 5% 体积分数 H₂ 的氢氮混合气常压原位程序升温还原,还原时间为 18 h,最高还原温度为 240℃。还原结束后,切换成反应气。催化剂的评价条件为压力 5.0 MPa,温度 250℃,空速 10 000 h⁻¹,380℃耐热 5 h 后测耐热后活性。尾气用岛津 GC-14B 气相色谱仪在线分析,根据外标法计算 CO 的转化率。液相产物经制冷系统冷却后收集、称重,按每克催化剂每小时生成的液体质量计算时空收率(STY)(g·g⁻¹·h⁻¹);由气相色谱仪离线分析,根据面积归一法计算甲醇选择性。

1.3 催化剂表征

催化剂的 XRD 表征在 Thermo X'TRA X 射线衍射仪上进行。铜靶 K_{α1} 线,管压 45 kV,管流 40 mA。采用步进扫描方式搜集衍射峰,接收狭缝 0.2 mm,步进为 0.02°,步扫时间 1 s,2θ 范围为 15.0° ~ 80.0°。

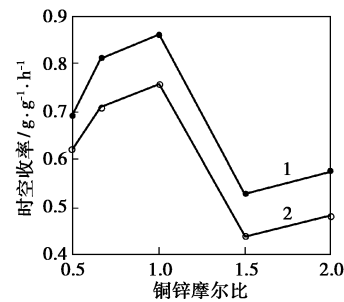
2 结果与讨论

2.1 Cu/Zn 摩尔比的影响

在铜基甲醇合成催化剂中,铜和锌组分是催化剂的主组分,催化剂对甲醇合成所显示出的活性是铜锌组分协同作用的结果^[2,5-6],两者共同构成了甲醇合成的活性中心^[7],因此催化剂中 Cu/Zn 摩尔比对活性有着很大的影响。而关于 Cu/Zn 摩尔比的最佳值却有不同的研究结果,如 2:1、1:1、1:1.25 和 3:7 等,且与催化剂的制备方法有关。因此笔者采用酸-碱交替沉淀法制备了一系列不同 Cu/Zn 摩尔比的催化剂,其组成为 $n(\text{Cu} + \text{Zn}) : n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 9:1:0.4$,其中 Cu/Zn 摩尔比为 0.5 ~ 2.0,考察了 Cu/Zn 摩尔比对催化剂活性和耐热性能的影响。结果如图 1 所示。

由图 1 可知,随着催化剂的铜含量增加,甲醇收率升高,当 Cu/Zn 摩尔比为 1 时,甲醇收率最高,表明铜锌之间具有较强的协同作用^[8];当铜含量继续增加时,铜锌相互作用减弱,甲醇收率下降,而在 Cu/Zn 摩尔比为 2 时,甲醇收率又有所增加,可能是由于催化剂前驱体中另一活性基团的形成而使得活

性升高。X 射线光电子能谱(XPS)研究认为,不同组成的催化剂,其表面 Cu 的含量基本上保持一个定值,而 Al 却发生了表面富集,这种富集虽与 Cu 的含量无关,但与 Zn 的含量有很大关系,Zn 含量越少,Al 富集现象越明显^[9]。这可能是随着铜锌比进一步增大,甲醇收率下降的一个原因。

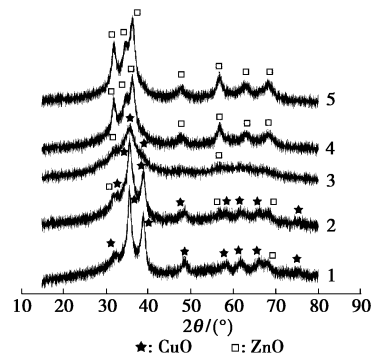


1—耐耐热前活性;2—耐耐热后活性

评价条件:250℃,5.0 MPa,10 000 h⁻¹, $p(\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{O}_2)$:
 $p(\text{H}_2) = 3:7$,CO/CO₂/O₂ 体积比 99.4:0.4:0.2,H₂ 纯度 99.999%

图 1 不同铜锌比对催化剂活性和耐热性的影响

图 2 是不同 Cu/Zn 摩尔比制备的催化剂的 XRD 图谱。可知催化剂的氧化态都是 CuO 和 ZnO 相,没有检测到 Al₂O₃ 相和 ZrO₂ 相存在,说明在样品中 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 很可能以高度分散的形式存在。CuO 的 2 个主要特征峰为 $2\theta = 35.44^\circ$ 和 38.66° ,ZnO 的 2 个主要特征峰为 $2\theta = 31.77^\circ$ 和 36.33° 。



Cu/Zn/Al 摩尔比:1—6:3:1;2—5.4:3.6:1;

3—4.5:4.5:1;4—3.6:5.4:1;5—3:6:1

图 2 不同铜锌比制备的催化剂的 XRD 图谱

比较图中谱线 1~5 发现,随着催化剂中 ZnO 含量的增加,各样品的衍射峰从以 CuO 为主逐渐过渡到以 ZnO 为主,但不同样品衍射峰的强度有显著变化。其中 Cu/Zn 摩尔比为 1 的催化剂谱线 3 的 CuO 和 ZnO 的特征峰最为宽化,峰形也最弥散,CuO、ZnO 峰交织在一起,比如在 $2\theta = 36.25^\circ$ 位置处的 ZnO 衍射峰受到 $2\theta = 35.44^\circ$ 位置处的 CuO 衍射峰的严重遮

盖,某些位置处的 ZnO 衍射峰甚至被相近位置处的 CuO 的衍射峰完全掩盖,而且峰的强度最弱,说明该催化剂中铜锌间的相互作用较强,相互分散程度较好,在催化剂制备过程中 CuO 和 ZnO 之间可能发生了同晶取代,破坏了各自的结晶完整性,铜锌组分基本上以无定形状态的铜锌固溶体形式存在,少部分组分呈微晶态。催化剂制备过程中发生同晶取代,有利于活性中心的形成或协同作用的发挥,所以该催化剂的活性较高。而其他 Cu/Zn 摩尔比催化剂的谱线的 CuO、ZnO 峰较为尖锐,而且峰的强度也较强,说明催化剂中的铜锌组分晶粒较大,铜锌组分间的协同作用受到了抑制,从而导致了催化剂活性的下降。根据文献[10],铜锌组分间的相互作用是决定催化活性的重要因素,此结论与实验结果相一致,催化剂中铜锌组分相互作用越强,铜锌组分越容易形成无定形状态的铜锌固溶体,则催化剂活性越好。

2.2 助剂的影响

在铜基甲醇合成催化剂中添加助剂的研究一直是国内外研究者努力的方向。笔者在 Cu/Zn/Al 摩尔比 4.5:4.5:1 的基础上,采用酸-碱交替沉淀法制备了添加不同助剂的催化剂,考察了 Zr、Mn、Ce 和 La 等助剂对催化剂性能的影响。实验结果如表 1 所示。

表 1 不同助剂对催化剂的活性和耐热性的影响

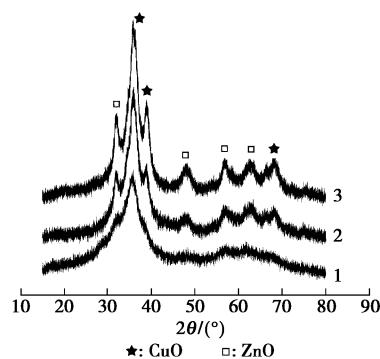
催化剂组成 (摩尔比)	CO 转 化率/ %	时空产 率/ g· g ⁻¹ ·h ⁻¹	水含 量/ %	各碳数醇的分布/%				
				C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	
Cu-Zn-Al (4.5:4.5:1)	a	24.9	0.530	0.92	99.69	0.21	0.05	0.05
	b	21.1	0.313	2.28	99.51	0.31	0.08	0.10
Cu-Zn-Al-Zr (4.5:4.5:1:0.4)	a	25.8	0.594	1.16	99.61	0.26	0.07	0.06
	b	22.7	0.497	2.83	99.66	0.22	0.06	0.06
Cu-Zn-Al-Mn (4.5:4.5:1:0.3)	a	20.7	0.457	1.13	99.75	0.17	0.05	0.03
	b	18.5	0.425	1.59	99.55	0.29	0.08	0.08
Cu-Zn-Al-La (4.5:4.5:1:0.2)	a	18.8	0.379	0.37	99.67	0.23	0.06	0.04
	b	16.0	0.324	1.18	99.58	0.27	0.08	0.07
Cu-Zn-Al-Ce (4.5:4.5:1:0.2)	a	16.3	0.247	1.43	99.59	0.28	0.07	0.06
	b	14.0	0.335	2.33	99.59	0.28	0.08	0.05

注:评价条件为 250℃,5.0 MPa,10 000 h⁻¹, $p(\text{CO}):p(\text{H}_2)=3:7$,CO 纯度 99.95%,H₂ 纯度 99.999%。耐热条件:380℃,5 h。a 为耐热前活性,b 为耐热后活性。

由表 1 可知,加入 Zr 助剂能较明显地提高催化剂的活性和耐热性。ZrO₂ 具有机械强度高,热稳定性好,比表面高及固有的催化活性等特点,可以提高

催化剂的活性和稳定性。溶于 ZnO 晶格中的 Zr⁴⁺ 离子引起 Cu-ZnO 表面 Cu⁺ 的正离子缺位,使得 Cu⁺/Cu⁰ 的比例升高,提高了催化剂活性^[11]。而且 Zr 助剂可以增加催化剂表面羟基的数量,改变了甲醇合成的步骤,Zr 与 Cu 间存在氢溢流现象^[12]。Mn 的加入对提高催化剂的耐热性有一定作用,但催化剂的初活性却有所下降。这与郭亮吉等^[13]的研究结果一致。Mn 的加入可使工作态催化剂中的 Cu⁺/Cu⁰ 比例发生改变,这可能是催化剂耐热性提高的一个原因^[14]。而 La 和 Ce 对提高催化剂的活性作用不大。助剂的加入对液相产物中水含量、甲醇选择性和醇分布的影响也不大。

图 3 是不同助剂制备的催化剂的 XRD 图谱。比较图中谱线 1 和谱线 3 可知,加入助剂 Zr,催化剂中 CuO 和 ZnO 的衍射峰没有发生位移,也没有发现有任何新相生成,而 CuO 和 ZnO 的特征峰出现宽化,峰形弥散,而且谱线 1 的峰强度比谱线 3 弱很多,说明 Zr 的加入,提高了 CuO 和 ZnO 的相互分散程度,从而提高了催化剂的活性和耐热性。没有检测到任何形态的 Zr 物相存在,说明样品中 Zr 物相很可能以高度分散的形式存在。



1—Cu/Zn/Al/Zr 摩尔比 4.5:4.5:1:0.4;2—Cu/Zn/Al/Mn 摩尔比 4.5:4.5:1:0.3;3—Cu/Zn/Al 摩尔比 4.5:4.5:1

图 3 不同助剂制备的催化剂的 XRD 图谱

比较谱线 2 和谱线 3,可发现加入助剂 Mn,催化剂中 CuO 和 ZnO 的衍射峰没有发生位移,也没有发现有任何新相生成,CuO 和 ZnO 的特征峰出现宽化,峰形弥散,而且谱线 2 的峰的强度比谱线 3 有所下降,说明 Mn 的加入,能提高 CuO 和 ZnO 的相互分散程度,这可能是催化剂耐热性提高的原因之一。没有检测到任何形态的 Mn 物相存在,说明在样品中 Mn 物相很可能以高度分散的形式存在。

另外,比较谱线 1 和谱线 2,发现谱线 1 的 CuO 和 ZnO 的特征峰更加宽化,峰形更为弥散,而且谱

线1的峰的强度与谱线2的峰强度相比要弱很多。因此与Mn对催化剂的影响相比,Zr的加入更有利于催化剂中CuO和ZnO的分散,使铜锌组分间的协同作用能得到发挥。此结论与实验结果相吻合。

3 结语

采用酸-碱交替沉淀法制备铜基甲醇合成催化剂,当Al和Zr含量固定,随着Cu/Zn摩尔比的增加,催化剂活性升高,当Cu/Zn摩尔比为1时,活性最高;当铜含量继续增加时,活性下降,而在Cu/Zn摩尔比为2时,活性又有所升高。Cu/Zn摩尔比为1的催化剂中的CuO和ZnO的相互分散程度最好,铜锌组分基本上以无定形状态的铜锌固溶体形式存在,少部分组分呈微晶态。在所研究范围内,助剂Zr的加入能较明显地提高催化剂的活性和耐热性。Mn的加入对催化剂耐热性的提高有一定作用,但催化剂的活初性却有所下降。La和Ce对提高催化剂的活性作用不大。

参考文献

- [1] Chinen G C, Denny P J, Jennings J R, *et al.* Synthesis of methanol: part I. Catalysts and kinetics[J]. *Applied Catalysis*, 1988, 36: 1 - 65.
- [2] Kiler K. Methanol synthesis[J]. *Advances in Catalysis*, 1982, 31: 243 - 313.
- [3] 国海光, 韩文锋, 沈菊李, 等. 铜基甲醇合成催化剂失活研究进展[J]. *工业催化*, 2003, 11(3): 39 - 42.
- [4] 岑亚青, 刘化章. 酸-碱交替沉淀法制备铜基甲醇合成催化剂的研究[C]//*化工/生物化工科学技术与可持续发展: 第二届全国*

化学工程与生物化工年会论文集. 北京: 北京化工大学学报, 2005: 195.

- [5] Chen H Y, Lau S P, Chen L, *et al.* Synergism between Cu and Zn sites in Cu/Zn catalysts for methanol synthesis[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 152(3/4): 193 - 199.
- [6] Burch R, Chappell R J. Support and additive effects in the synthesis of methanol over copper catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1988, 45(1): 131 - 150.
- [7] Choi Y, Futagami K, Fujitani T, *et al.* The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site model? [J]. *Applied Catalysis*, 2001, 208(1/2): 163 - 167.
- [8] 宁文生, 郑遗凡, 郭为, 等. Cu: Zn 比对 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂结构的影响[J]. *宁夏大学学报: 自然科学版*, 2001, 22(2): 137 - 138.
- [9] 胡云行, 万惠霖, 蔡启瑞. AHTD 法铜基催化剂中氧化铝的作用[J]. *高等学校化学学报*, 1993, 14(1): 106 - 108.
- [10] Figueiredo R T, Martinez-Arias A, López G M, *et al.* Spectroscopic evidence of Cu-Al interactions in Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts used in CO hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 178(1): 146 - 152.
- [11] Lin R C, Yang Y Q, Yuan Z, *et al.* Promoting effect of ZrO₂ to catalytic performance of copper-based catalyst for methanol synthesis[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2001, 10(4): 308 - 309.
- [12] Jung K D, Bell A T. Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 207 - 223.
- [13] 郭宪吉, 张利秋, 鲍改玲, 等. 含锰铜基甲醇催化剂的性能及其结构研究[J]. *工业催化*, 1999, 6: 22 - 26.
- [14] Chen H Y, Lin J, Tan K L, *et al.* Comparative studies of manganese-doped copper-based catalysts: the promoter effect of Mn on methanol synthesis[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 126(3 - 4): 323 - 331. ■

(上接第45页)

污染少,而且所得产物具有良好的阻垢性能,这说明天冬氨酸与谷氨酸共聚是聚天冬氨酸改性的有效途径。

参考文献

- [1] Donlar Corp(Harvey, IL). Polyspartic acid as a calcium sulfate and a barium sulfate inhibitor: US, 5116513[P]. 1992 - 05 - 26.
- [2] Donlar Corp(Harvey, IL). Polyspartic acid as a calcium carbonate and a calcium phosphate inhibitor: US, 5152902[P]. 1992 - 10 - 06.
- [3] Donlar Corp(Bedford Park, IL). Inhibition of carbon dioxide corrosion of metals: US, 5607623[P]. 1997 - 03 - 04.
- [4] 雷武, 徐瑾, 夏明珠, 等. 聚天冬氨酸的合成[J]. *应用化学*, 2003, 20(4): 397 - 399.

- [5] 潘明, 王亚权, 刘腾飞, 等. 聚天冬氨酸与含磷阻垢剂复配产品的阻垢性能[J]. *工业水处理*, 2003, 23(6): 21 - 22.
- [6] Nakato T, Oda K, Yoshitake M, *et al.* Synthesis and characterization of poly(aspartic acid) and its derivatives as biodegradable material[J]. *JMS-Pure Appl Chem*, 1999, A36(7/8): 949 - 961.
- [7] Nalco Chemical Co (Naperville, IL). Biodegradable modified polyaspartic polymers for corrosion and scale control: US, 6022401[P]. 2000 - 02 - 08.
- [8] Donlar Corp (Bedford Park, IL). Production of succinimide copolymers in cyclic carbonate solvent: US, 6197897[P]. 2001 - 12 - 21.
- [9] Donlar Corp (Bedford Park, IL). Production of polysuccinimide and derivatives thereof in a sulfur-containing solvent: US, 6005069[P]. 1999 - 12 - 21.
- [10] Bayer AG (DE). Copolymers of polyaspartic acid and polycarboxylic acid and polyamines: US, 6001956[P]. 1999 - 12 - 14. ■