表面助剂改性对 Cu/ZnO/Al₂O₃ 甲醇合成催化剂性能的影响

郝爱香* 于 杨 陈海波 毛春鹏 魏士新 殷玉圣

(南化集团研究院, 南京 210048)

摘要: 采用共沉淀-后浸渍方法制备了表面助剂改性的 Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA) 甲醇合成催化剂, 在固定床反应器上以合成气为原料分别考察了三种助剂(Zr、Ba 和 Mn)对 CZA 催化剂性能的影响; 以 Zr 为助剂时反应温度的影响; 并进行了催化稳定性试验. 利用粉末 X 射线衍射(XRD)、低温氮气吸脱附(N₂-sorption)、氧化亚氮(N₂O)反应吸附技术、X 射线光电子能谱(XPS)、氢气程序升温吸脱附(H₂-TPD)、扫描电子显微镜(SEM)和高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)技术对催化剂进行了表征. 结果显示: 以 Zr 或 Ba 作为助剂能够明显提高 CZA 催化剂耐热前后的甲醇时空收率(STY); Mn 的引入降低了 CZA 催化剂的耐热前活性; Zr 的引入降低了 CZA 催化剂最高活性温度点, 增强了 CZA 催化剂的催化稳定性; 还原态 CZA 催化剂表面 Cu⁰ 和 ZnO 都能吸附活化氢气, Cu⁰ 与 ZnO 的强相互作用有利于提高催化剂的性能, 耐热后催化剂性能的降低归因于 Cu 晶粒的长大. 在实验和表征结果基础上, 提出了 CZA 催化剂上合成气制甲醇的“双向同步催化反应历程”.

关键词: 助剂; Zr; Ba; Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂; 甲醇合成; 反应历程

中图分类号: O643

Effect of Surface Promoters-Modifying on Catalytic Performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst

HAO Ai-Xiang* YU Yang CHEN Hai-Bo MAO Chun-Peng WEI Shi-Xin YIN Yu-Sheng

(Research Institute of Nanjing Chemical Industry Group, Nanjing 210048, P. R. China)

Abstract: Surface promoters-modified Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA) catalysts were prepared by a coprecipitation-post impregnation method and evaluated in methanol synthesis from syngas. The effects of Zr, Ba, and Mn as promoters, the reaction temperature and run time over CZA and Zr-promoted CZA catalysts on catalytic performance were investigated, respectively. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂-sorption, reactive N₂O sorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), temperature-programmed desorption of H₂ (H₂-TPD), scanning electron microscopy (SEM), and high-resolution transmittance electron microscopy (HR-TEM). The results showed that the space-time yield (STY) of methanol can be increased noticeably over the Zr- or Ba-promoted CZA catalyst before and after the heating treatment of the catalysts. The introduction of Mn as a promoter onto the CZA catalyst led to a decrease in the STY of methanol before heating treatment. The introduction of Zr as a promoter onto the CZA catalyst can decrease the temperature at which the STY of methanol reached the highest value and also improve the catalytic stability. A hydrogen molecule can be adsorbed and then activated over Cu⁰ and ZnO. The strong interaction between Cu⁰ and ZnO is favorable for improving the catalytic performance of the CZA catalyst. The decrease in catalytic performance after heating treatment of the CZA catalysts is attributed to a growth of Cu⁰ crystallites. Based on the results of catalytic performance and characterization, a possible “bidirectional but synchronous catalytic reaction course” in methanol synthesis from syngas over a CZA

Received: April 8, 2013; Revised: June 18, 2013; Published on Web: June 21, 2013.

*Corresponding author. Email: haoax.nhgs@sinopec.com; Tel/Fax: +86-25-57011042.

The project was supported by the China Petroleum & Chemical Corporation on the Manufacture of Catalyst for Methanol Synthesis from Coal-derived Syngas (HX-KA12F001202).

中国石油化工股份有限公司-煤基合成气专用合成甲醇催化剂放大研究项目(HX-KA12F001202)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

catalyst is proposed.

Key Words: Promoter; Zirconium; Barium; Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst; Methanol synthesis; Reaction course

1 引言

随着现代工业的快速发展以及汽车保有量的不断升高,能源和环境问题逐渐引起了人们普遍的关注.在这样的背景下,甲醇作为清洁燃料以及能源的载体逐渐受到重视.¹此外,由于合成气资源较为丰富,目前,甲醇的工业生产主要采用合成气制甲醇路线.

催化剂的性能是衡量甲醇工业生产技术高低的关键性指标.甲醇合成催化剂主要存在两大体系,即铜基催化剂²⁻⁵和贵金属催化剂.⁶⁻⁸基于较低的成本和较高的活性等优点,铜基催化剂被广泛地研究和工业使用.工业上普遍使用的铜基甲醇合成催化剂为Cu/ZnO/Al₂O₃(CZA)催化剂,⁹据报道,Cu和ZnO之间的协同作用有利于提高催化剂的甲醇合成活性,^{10,11}而Al₂O₃作为载体不仅能够阻止活性相的烧结,而且表面的无规则性质以及缺陷的存在更有利于CO的吸附和活化.¹²对于CZA甲醇合成催化剂的研究目前主要集中在两个方面,一是采用不同的制备方法,二是对CZA催化剂进行改性.Jensen等¹³采用燃烧法制备CZA催化剂,确定了催化剂的最佳组成,并讨论了催化剂各组分在催化性能上的作用.Hu等^{14,15}采用金属表面活性剂相转移技术制备CZA催化剂,考察了表面活性剂的引入量、链长以及制备条件的影响.另一种提高CZA催化剂性能的重要方法是改性法,包括物理改性^{16,17}和助剂改性.¹⁸⁻²⁰储伟等¹⁶利用辉光放电等离子体对CZA甲醇合成催化剂进行了物理改性,较常规焙烧法制备的催化剂具有更加合理的宏观结构和对反应物更高的吸附、活化性能.仇冬等¹⁷采用微波干燥法处理CZA催化剂,得到的CZA催化剂堆密度和片剂收缩率较低,片剂强度更高,催化剂活性和热稳定性均有所提高.助剂改性是催化剂制备技术中常采用的方法,Bahmani等^{18,19}考察了金属氧化物助剂对CZA催化剂在合成气制甲醇反应中催化性能的影响,结果表明,MnO和ZrO₂作为助剂能够提高CZA催化剂的催化性能.

众所周知,多相催化反应主要发生在催化剂的表面.因此,对催化剂的表面改性直接影响其表

面性质,进而改变催化剂的催化性能.²⁰本文采用沉淀-后浸渍方法制备了助剂改性的CZA催化剂,首先考察了三种助剂(Zr、Ba和Mn)对CZA催化剂性能的影响;其次考察了以Zr为助剂时,反应温度对催化剂性能的影响,同时,进行了催化剂的稳定性试验.并对催化剂的催化性能和物理化学性质进行了构效关系分析,提出了合理的催化反应历程.

2 实验部分

2.1 试剂和主要仪器

2.1.1 试剂

Cu(NO₃)₂·3H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Zr(NO₃)₄·5H₂O, Ba(NO₃)₂, 50% Mn(NO₃)₂水溶液, NaHCO₃, (25%–28%) NH₃·H₂O, 均为分析纯.

2.1.2 主要仪器

pH计(METTLER TOLEDO SG2型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司),机械搅拌器(RW20 digital,上海和杰科技有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),箱式电炉(上海意丰SX2-6-13普通型,南京晓晓仪器设备有限公司),单冲压片机DP(60(单头),上海天凡药机制造厂),水浴摇床(ZHWY-110X30型,上海鹏展科技有限公司),膜法纯水系统(KTW-RO01型,南京康淳水处理科技有限公司).

2.2 催化剂制备

首先,配制1 mol·L⁻¹的NaHCO₃溶液并预热至70 °C,根据CZA催化剂中Cu:Zn:Al的摩尔比为6:3:1配制前驱体混合硝酸盐溶液,并预热至70 °C;剧烈搅拌条件下,将混合硝酸盐溶液滴加到碱液中至pH≈7.然后,原位低速搅拌老化,用去离子水洗涤至滤液电导率<10 μS·cm⁻¹,滤饼在90 °C烘箱中干燥,350 °C空气气氛下焙烧3 h,得到的CZA催化剂粉末与一定质量的石墨充分混合后经压片、破碎至20–40目颗粒.取12 g CZA催化剂颗粒平均分成三份;配制0.023 mol·L⁻¹的Zr、Ba和Mn的硝酸盐溶液各50 mL,将三份CZA催化剂颗粒分别浸渍在三种硝酸盐溶液中,浸渍过程在40 °C水浴摇床中进行,

浸渍时间为3 h. 然后, 滤出催化剂颗粒并用滤纸吸去表面物理吸附水, 后置于90 °C干燥箱中干燥3 h, 空气气氛下于300 °C下焙烧1 h, 得到的催化剂分别标记为Zr-CZA、Ba-CZA和Mn-CZA.

2.3 催化剂性能评价

催化剂性能评价在不锈钢固定床反应器($L=540$ mm, i.d.=11 mm)上进行. 称取2.8 g (2 mL)催化剂置于反应器的恒温段, 催化剂的两端填充20–40目的石英砂. 催化剂使用前先进行原位程序升温还原, 还原气为5%(体积分数) H₂/N₂混合气, 最高还原温度为230 °C. 甲醇合成反应温度为230 °C, 压力为5 MPa, 原料气组成为 $V_{\text{CO}}:V_{\text{CO}_2}:V_{\text{H}_2}:V_{\text{N}_2}=20:5:60:15$, 空速(GHSV)为 $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$. 反应稳定2 h后, 放空液体收集器中液体并开始计时, 收集器采用循环水冷却, 2.5 h后对收集器液体进行收集、称重、色谱定量分析, 计算得到的甲醇时空收率(STY)为耐热前数据. 然后, 升温至350 °C并维持20 h, 后恢复至230 °C, 并稳定2 h后, 放空液体收集器并开始计时, 2.5 h后再进行收集、称重、色谱定量分析, 计算得到的为耐热后甲醇STY. 收集液体采用离线色谱分析(Agilent7890A, HP-1INNOYX色谱柱, 氢火焰离子化检测器(FID)检测).

2.4 催化剂表征

催化剂的物相组成和晶粒尺寸在Bruker AXS D8 Focus diffraction型X射线衍射仪(XRD)上确定, Cu K α 射线($\lambda=0.15418$ nm), 管电压和电流分别为40 kV和40 mA.

低温N₂吸脱附表征在NOVA 4200e型比表面积和孔径分析仪上进行, 比表面积采用BET法计算, 平均孔径采用BJH法计算.

Cu的比表面积采用N₂O吸附分解法测定. 取催化剂200 mg, 测定前, 催化剂首先要在5% H₂/N₂气中于230 °C下进行还原, 然后降温至60 °C进行测定. 假设反应中符合Cu/N₂O计量比为2, 且Cu原子密度为 $1.46 \times 10^{19} \text{ atoms} \cdot \text{m}^{-2}$.²¹

催化剂的表面元素电子态采用X射线光电子能谱(XPS, Perkin-Elmer PH I 5000C/ECSA)测定. 结合能由污染碳C 1s (284.6 eV)进行校正.

H₂程序升温吸脱附(H₂-TPD)表征在Micromeritics AutoChem 2910吸附仪上进行. 取200 mg催化剂颗粒填充在U型管中, 首先在5% H₂/N₂混合气中于230 °C下还原, 然后降温至30 °C, 在高纯N₂中吹扫1 h之后, 切换为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯H₂吸附1 h, 再

切换至高纯N₂吹扫1 h, 最后, 在 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的高纯N₂中以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至500 °C. 脱附气体信号采用Pfeiffer Vacuum Quadstar型质谱仪进行分析.

催化剂表面形貌观察在JEOLSM-6360LV扫描电子显微镜(SEM)上进行.

耐热前、后, 催化剂表面Cu颗粒的分布状态采用高分辨电子显微镜(JEM-2100, 加速电压200 kV)进行观察.

3 结果与讨论

3.1 催化剂催化性能

3.1.1 助剂的影响

三种表面助剂改性的CZA催化剂在合成气制甲醇反应中的催化性能显示在图1中. 如图1所示, 催化剂耐热前, 甲醇STY大小顺序为: Zr-CZA>Ba-CZA≈CZA>Mn-CZA; 耐热后, 其大小顺序变为: Ba-CZA>Zr-CZA>Mn-CZA>CZA. 数据表明, 与未改性的CZA催化剂相比较, 经过Zr表面改性后, 耐热前、后甲醇STY均有明显提高, 这与Bahmani等^{18,19}的实验结果相吻合; 虽然经过Ba改性后, 耐热前甲醇STY增加不明显, 但耐热后的甲醇STY最高; Mn在CZA催化剂表面的引入降低了催化剂耐热前甲醇STY, 耐热后甲醇STY有所提高, 但不明显, 该结果与Bahmani等观察到的结果不一致, 这可能与不同的Mn引入方法和引入阶段有关.

3.1.2 反应温度的影响

通过上面对助剂的考察发现, Zr-CZA催化剂

图1 表面助剂改性对CZA催化剂上甲醇时空收率的影响
Fig.1 Effect of surface promoters-modifying on the STY of methanol over CZA catalysts

reaction conditions: $T=230$ °C, $p=5$ MPa, $V_{\text{CO}}:V_{\text{CO}_2}:V_{\text{H}_2}:V_{\text{N}_2}=20:5:60:15$, GHSV (gas hourly space velocity)= $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; CZA: Cu/ZnO/Al₂O₃; STY: space-time yield

在耐热前后都显示了较高的甲醇 STY, 因此, 以 Zr-CZA 和 CZA 催化剂为比较对象, 考察了反应温度对甲醇 STY 的影响, 结果如图 2 所示. 从图中可以看出, 两种催化剂上, 甲醇 STY 随反应温度的变化都呈现先增加后降低的“火山曲线关系”, 存在一个最高甲醇 STY 温度点, 这与 Wang 等¹¹观察到的实验现象相吻合. 这是合成气制甲醇反应动力学与热力学相互制约的结果, 一方面随着反应温度的升高, 反应速率加快; 另一方面, 由于 CO 加氢合成甲醇为放热反应, 温度升高又不利于化学平衡右移, 这一对矛盾导致了一个最佳反应温度的出现. 图中显示, 在整个考察温度范围内, Zr-CZA 上的甲醇 STY 都较 CZA 上的高, 并且 Zr-CZA 催化剂最高甲醇 STY 温度点也较 CZA 相应的温度点低.

3.1.3 催化稳定性试验

Zr-CZA 和 CZA 在合成气制甲醇反应中催化稳定性试验结果如图 3 所示. 反应前 50 h 内, 两种催化剂上的甲醇 STY 均呈现较为剧烈地下降,¹⁸这是由于在微型反应器中反应热得不到及时的扩散, 导致反应右移受到一定阻碍. 并且催化剂活性组分 Cu 的 Hütting 温度和 Tamman 温度较低,²²容易烧结, 也导致催化剂有一个初始活性衰减期. 随着反应的进行, 甲醇 STY 变化虽有波动, 但基本趋于平缓. 在整个稳定性考察时间段, 与 CZA 催化剂比较, Zr-CZA 催化剂初始活性衰减速率较低, 稳定期的甲醇 STY 较高.

3.2 催化剂表征

3.2.1 催化剂织构和结构表征

图2 反应温度对 CZA 和 Zr-CZA 催化剂上甲醇时空收率的影响

Fig.2 Effect of reaction temperatures on the STY of methanol over CZA and Zr-CZA catalysts

reaction conditions: $p=5$ MPa, $V_{\text{CO}}:V_{\text{CO}_2}:V_{\text{H}_2}:V_{\text{N}_2}=20:5:60:15$, $\text{GHSV}=1\times 10^4 \text{ h}^{-1}$

图3 Zr-CZA 和 CZA 催化剂稳定性对比试验

Fig.3 Contrast test of catalytic stability between Zr-CZA and CZA catalysts

reaction conditions: $T=230$ °C; $p=5$ MPa;
 $V_{\text{CO}}:V_{\text{CO}_2}:V_{\text{H}_2}:V_{\text{N}_2}=20:5:60:15$; $\text{GHSV}=1\times 10^4 \text{ h}^{-1}$

表面助剂改性 CZA 催化剂的 XRD 图显示在图 4 中. 在所有的 XRD 图中, 能够清晰地分辨出 CuO 和 ZnO 的特征衍射峰.²³ 并且, 根据 Scherrer 公式中半峰宽与晶粒尺寸的关系可知, 表面助剂改性前后, CuO 和 ZnO 的晶粒尺寸几乎没有改变. 图中 2θ 在 26.4° – 26.5° 范围内的衍射峰归属为成型剂石墨.²² 在表面助剂改性过的 CZA 催化剂的 XRD 图中没有检测到明显的助剂特征衍射峰, 表明在制备过程中, 助剂能够很好地分散在 CZA 催化剂的表面. 还原后催化剂的 XRD 图显示在图 5 中. 从图中可以看出, 经过 5% H_2/N_2 还原后, ZnO 的主要特征衍射峰仍然存在, 而 CuO 的衍射峰消失, 同时, 单质 Cu 的三个特征衍射峰出现. 表明, CuO 被还原为单质 Cu. 用 $2\theta=43.3^\circ$ 处 Cu(111)晶面的衍射峰的半峰宽和 Scherrer 公式计算得到的 Cu 晶粒尺寸数据显示在表 1 中, 数据显示, 经过表面助剂改性后, Cu 晶粒尺寸略有增大. 这应该解释为, 在助剂前驱体盐溶液浸渍后, 要经历

图4 表面助剂改性前后 CZA 催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of the CZA catalysts before and after surface promoters-modifying

图5 表面助剂改性前后还原态CZA催化剂的XRD图
Fig.5 XRD patterns of the reduced CZA catalysts before and after surface promoters-modifying

表1 表面助剂改性CZA催化剂的物理化学性质
Table 1 Physicochemical properties of surface promoters-modified CZA catalysts

Catalyst	S_{BET}^a ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	S_{Cu}^b ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Cu dispersion ^c /%	Cu crystal size ^d /nm	Average pore diameter/nm
CZA	81.9	22.6	31.4	18.9	9.2
Zr-CZA	79.3	20.8	29.6	19.2	10.7
Ba-CZA	78.7	19.9	28.0	19.3	10.2
Mn-CZA	77.8	16.9	22.9	19.6	9.9

^a S_{BET} : BET specific surface area; ^b S_{Cu} : Cu active specific surface area;
^c obtained from the formula of the atoms of surface Cu/the atoms of total Cu in catalysts; ^d calculated according to the XRD patterns of the reduced CZA catalysts using Sherrer formula

低温焙烧, 从而引起CuO颗粒一定程度的长大, 还原后的Cu晶粒尺寸也随之长大。

图6是CZA催化剂表面助剂改性前后的SEM图, 从图中能够直观地观察到CZA催化剂表面形貌的变化。改性前的CZA催化剂表面呈现小颗粒堆积形貌, 而经Zr或Ba表面改性后, 表面出现层状结构并伴有裂痕, 经过Mn改性后, 表面几乎看不到CZA催化剂的本来面目。

表1中给出了几种催化剂的部分物化性质数据。从表中数据可以看出, 经过表面助剂改性并进一步

步在较低温度下(与催化剂初始焙烧温度比较)焙烧后, 催化剂的比表面积有所下降, 而平均孔径变大。这可以解释为, 在经过表面浸渍后, 催化剂表面以及孔道内部存在一定量的溶剂水, 用滤纸能够去除部分表面物理吸附的水, 但孔道内部的水无法除去。由于水的表面张力较大, 孔道内部水的饱和蒸汽压较高, 因而形成了毛细管作用, 导致在随后的热处理(干燥和焙烧)过程中细小的孔道坍塌,²⁴ 从而导致催化剂的比表面积下降、平均孔径变大。从还原后催化剂的N₂O化学吸附分解表征结果看, 表面改性导致CZA催化剂活性Cu比表面积(S_{Cu})均有所下降, 而Cu的晶粒尺寸变化不大。Robinson等²⁵认为, 在合成气制甲醇反应中, CZA催化剂的活性随着 S_{Cu} 的增加而升高。而最近Behrens等²⁶将他们的最新研究成果发表在Science杂志上, 明确指出, 在工业CZA甲醇合成催化剂上, 表面的Cu不都是反应的活性位, 而是少部分存在于缺陷处(台阶、拐折、结点等)的Cu原子才具有催化活性, 这些Cu原子不够稳定, 需要靠临近的ZnO的保护才能存在。因此, S_{Cu} 的大小不能直接反映CZA催化剂的甲醇合成性能。

3.2.2 表面元素分析

多相催化反应主要发生在固体催化剂的表面, 因此, 对催化剂的表面分析尤为重要。还原态表面助剂改性CZA催化剂的表面元素组成见表2所示。从表中可以看出, 当Zr或Ba引入到CZA催化剂表面时, 表面Zn原子百分含量呈现明显地上升趋势, 而表面Cu的含量略有降低。而随着Mn在CZA表面的引入, 虽然表面Zn含量稍有增加, 但表面Cu的含量却大大降低。

几种表面助剂改性的CZA催化剂的Cu 2p能级的XPS谱显示在图7(a)中。从图中可以看出, 在所有的CZA催化剂的XPS谱中, 在电子结合能(BE)=945 eV附近的Cu²⁺卫星峰均没有出现, 这表明CZA

图6 表面助剂改性前后CZA催化剂的扫描电子显微镜(SEM)图
Fig.6 Scanning electron microscopy (SEM) images of CZA catalysts before and after surface promoters-modifying
(a) CZA; (b) Zr-CZA; (c) Ba-CZA; (d) Mn-CZA

表2 还原态表面助剂改性CZA催化剂表面元素组成
Table 2 Elements composition on the surface of the reduced surface-modified CZA catalysts

Catalyst	Elements composition on the surface ^a /%				BE (Cu 2p _{3/2})/eV	BE (Zn 2p _{3/2})/eV
	Cu	Zn	Al	SP		
CZA	7.75	6.26	27.33	—	931.3	1021.9
Zr-CZA	7.12	9.28	20.08	0.59	931.9	1021.7
Ba-CZA	6.98	8.37	21.47	0.28	931.6	1021.5
Mn-CZA	5.32	6.59	30.12	0.84	930.8	1022.1

^a acquired by XPS analysis; SP: surface promoter. BE: binding energy

催化剂经过5% H₂/N₂气还原后, Cu²⁺离子被完全还原为Cu⁰或/和Cu⁺.^{27,28} 由于Cu⁰和Cu⁺的BE值十分接近(Cu 2p_{3/2}处BE值分别为932.7和932.4 eV), 因此, 无法通过BE值进行区分. 但二者的Cu-KLL俄歇动能值(Auger KE)却存在明显差异, Cu⁰的Cu-KLL能级的KE=918.6 eV, 而Cu⁺的KE=916.8 eV.^{23,29} 我们选取了Zr-CZA催化剂作为参考, 其Cu-KLL Auger谱显示在图7(b)中. 根据图中虚线所示, 其对应的KE值为918.0 eV, 与Cu⁰的KE值非常接近. 因此, 可以得出结论, 经过还原活化, 在还原态Zr-CZA催化剂

图7 还原态表面助剂改性CZA催化剂的Cu 2p XPS谱 (a) 和Zr-CZA催化剂的Cu-KLL俄歇谱 (b)
Fig.7 Cu 2p XPS spectra of the reduced surface promoters-modified CZA catalysts (a) and Cu-KLL Auger spectrum of the reduced Zr-CZA catalyst (b)

表面, Cu元素主要以Cu⁰形式存在. 此外, 从表2中还可以看出, 表面经过Zr或Ba改性后, 还原的CZA催化剂表面的Cu 2p_{3/2}的BE值升高, 而Mn改性的反而降低. 根据异核双原子结构分子轨道理论可知,³⁰ CO分子可记为:C≡O:, 箭头代表由O原子提供一对电子形成的配位键, 两端的两对黑点表示孤对电子. O原子的电负性比C原子高, 但在CO分子中, 由于O原子单方面向C原子提供电子, 使得O原子端显部分正电性, C原子端显部分负电性, 因此, 以C原子端和金属原子结合或吸附. 我们知道, 多相催化反应发生的前提是反应物分子能够在催化剂表面活性位上吸附和活化, 因此, 金属原子的电子结合能越高, 其吸附呈部分电负性的C端的能力就越强, 就越容易形成化学吸附, 从而活化C—O键进行加氢反应, 反之亦然.

还原态表面助剂改性CZA催化剂的Zn 2p能级的XPS谱显示在图8中, 图中虚线位置代表还原态CZA催化剂表面Zn 2p_{3/2}处BE值. 从图中能够看出, 经过Ba或Zr改性后, 催化剂表面Zn的BE值降低, 而Mn改性后, 相应的BE值略有升高, 具体数值见表2, 这与Cu 2p_{3/2}处的BE值变化趋势正好相反. Li等^{31,32}认为, CZA催化剂表面Cu元素和Zn元素BE值的这种变化趋势, 即Cu 2p_{3/2}处BE值增加, 同时, Zn 2p_{3/2}处BE值降低, 应归因为Cu和ZnO间的相互作用, 这种相互作用越强, 相应的催化剂的甲醇合成活性越高.

3.2.3 表面吸附H₂能力

合成气制甲醇实质上是CO/CO₂的加氢反应, 催化剂对H₂的化学吸附与活化能力直接影响反应的结果. 还原态表面助剂改性CZA催化剂的H₂-TPD

图8 还原态表面助剂改性CZA催化剂的Zn 2p XPS谱
Fig.8 Zn 2p XPS spectra of the reduced surface promoters-modified CZA catalysts

表征结果见图9所示. 所有 H₂-TPD 图均出现两个脱附峰, 且高温 β 峰较低温 α 峰大. 图中虚线 α 所对应的峰表示 Cu 物种物理吸附的 H₂的脱附; 虚线 β 所对应的峰代表化学吸附的 H₂的脱附. Zhang 等³³认为, 高温 H₂脱附峰应归属为 H₂在 Cu 上的解离吸附. 而 Arena³⁴和王嵩³⁵等认为, β 峰是由活性载体化学吸附 H₂后脱附产生的. 此外, Herman 等³⁶直接提出了 Cu 活化 CO, ZnO 活化 H₂的合成气制甲醇反应机理. 根据表2中表面元素分析结果可知, 经过表面助剂改性后, CZA 催化剂表面 Cu 元素含量降低, Zn 元素含量有所增加, 因此, 高温处 β 峰不应简单地归属为 Cu 上的解离吸附, 应该是 Cu 与活性载体 ZnO 共同对 H₂的化学吸附的总结果, 即表面富集的 ZnO 对 H₂的化学吸附很好地弥补了由于表面 Cu 元素降低而减少的 H₂吸附量. 经过积分计算 β 峰面积比为 $Y_{\text{Zr-CZA}}:Y_{\text{Ba-CZA}}:Y_{\text{Mn-CZA}}=1.00:1.22:1.12:1.03$. 由于表征过程中所取各催化剂的质量相同, 因此, 该面积比近似等于单位质量的各还原态催化剂表面化学吸附 H₂的总量比. 随着 Zr 和 Ba 在 CZA 催化剂表面的引入, β 峰面积增加, 对 H₂的化学吸附量增加; 而 Mn 的引入使 β 峰面积略有增加.

3.2.4 耐热分析

Cu 基甲醇合成催化剂的热稳定性是衡量其催化性能的一个重要指标. 实验室为了在短时间内得到催化剂的耐热性能, 常采用在反应中间阶段对催化剂进行耐热处理, 然后恢复至反应初始反应条件下考察耐热后的催化性能.²² 如图1所示, 几种催化剂的耐热后活性明显低于初活性. 此外, 图3的催化剂稳定性试验初始阶段的性能衰减也是 Cu 基催化剂在放热反应中的一个普遍现象. 图10给出了 Zr-CZA 催化剂耐热前后的 HR-TEM 图(图中黑点表示

图9 还原过的表面助剂改性CZA催化剂的H₂-TPD图
Fig.9 H₂-TPD profiles of the reduced surface promoters-modified CZA catalysts

Cu 颗粒). 从图中可以看出, 耐热前, Cu 颗粒以分散状态存在, 颗粒大小在 20 nm 左右, 与 XRD 分析结果相近. 耐热后, Cu 颗粒发生了一定程度地聚集, 表明在热处理过程中, Cu 发生了烧结, 进而导致其催化性能下降.

3.3 催化反应历程

通过对表面助剂改性和未改性的 CZA 催化剂在合成气制甲醇反应中催化性能的比较以及必要的表征分析, 在 Behrens 等²⁶提出的活性中心以及 Herman³⁶和 Pirim³⁷等给出的反应历程基础上, 我们提出了合成气制甲醇在 CZA 催化剂上的“双向同步催化反应历程”, 如图11所示. 该催化反应历程强调了 ZnO 对还原态 Cu⁰的稳定作用, 包含了两个同时进行的催化反应途径. 途径一的特征在于 H₂在 Cu⁰上的吸附、活化并均裂. 气相中的 CO 和 H₂通过扩散到 CZA 催化剂表面, CO 通过 C 端与 CZA 催化剂表面缺陷处的 Cu⁰进行化学吸附并活化, H₂在缺陷处的 Cu⁰上进行化学吸附并发生均裂产生 H 原子, 活化的 CO 与 H 原子发生连串的表面催化反应, 最终得到 CH₃OH. 途径二的特征在于 H₂在 ZnO 上进行吸附、活化并异裂. 气相中的 H₂扩散至催化剂表面后在 ZnO 上进行化学吸附并异裂为 H 和 H⁺, H⁺吸附在

图10 Zr-CZA 催化剂耐热前(a)后(b)的高分辨透射电子显微镜照片

Fig.10 HR-TEM images of Zr-CZA catalyst before (a) and after (b) heating treatment

图 11 CZA 催化剂上 CO 加氢合成甲醇可能的催化反应历程

Fig.11 Proposed catalytic reaction course scheme on hydrogenation of CO to methanol over CZA catalyst

Big red arrow (left) denotes the reaction way that occurred over the active sites of Cu^0 , and big blue arrow (right) denotes the other one that did over the active sites of ZnO .

Zn^{2+} 上, 而 H^+ 吸附在 O^{2-} 上.³⁸ 通过扩散至表面的 CO 的 C 端与 Zn 原子上的 H^+ 结合形成表面过渡态物种 HC^+O , 其 C^+ 端再与 O 原子上的 H 结合得到表面物种 H_2CO , 此时, C 端的电负性得到中和, O 端再与 H^+ 结合并通过电子转移得到表面 C 正离子 $\text{H}_2\text{C}^+\text{OH}$ 中间体, 最后 C^+ 端再与 H^- 结合生成产物 CH_3OH . 该催化反应历程符合前面对催化剂活性的考察与必要的物理化学表征分析结果, 能够解释表面助剂改性后 CZA 催化剂在合成气制甲醇反应中催化性能的变化.

4 结 论

采用后浸渍方法将 Zr 或 Ba 引入到共沉淀法制备的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 甲醇合成催化剂表面能够提高 Cu 和 ZnO 间的相互作用, 提高催化剂表面化学吸附 H_2 的能力, 显著地提高催化剂耐热前、后的甲醇时空收率. Mn 的引入致使 Cu 和 ZnO 间的相互作用减弱, 进而导致催化剂的耐热前活性降低. $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲醇时空收率与反应温度呈现“火山曲线”关系, 存在甲醇时空收率最高温度点. Zr 作为助剂不仅能够降低 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的甲醇时空收率最高温度, 也能够提高其催化稳定性. 此外, 耐热后催化剂性能的下降是由于 Cu 的热烧结导致的. 还原态 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面 Cu^0 和 ZnO 都能够吸附活化氢气, 据此, 一个关于 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上合成气制甲醇的“双向同步催化反应历程”被提出, 该历程符合实验观察结果, 并很好地解释了 Zr

作为助剂时, 催化剂表面 Cu 含量降低与甲醇时空收率增加的“矛盾”.

References

- (1) Liu, L.; Zhao, T. S.; Ma, Q. X.; Shen, Y. F. *J. Natural Gas Chem.* **2009**, *18*, 375. doi: 10.1016/S1003-9953(08)60121-8
- (2) Koeppel, R. A.; Baiker, A.; Wokaun, A. *Appl. Catal. A-Gen.* **1992**, *84*, 77. doi: 10.1016/0926-860X(92)80340-I
- (3) Gotti, A.; Prins, R. *J. Catal.* **1998**, *178*, 511. doi: 10.1006/jcat.1998.2167
- (4) Ma, L.; Wainwright, M. S. *Appl. Catal. A-Gen.* **1999**, *187*, 89. doi: 10.1016/S0926-860X(99)00200-8
- (5) Ovesen, C. V.; Clausen, B. S.; Scholtz, J.; Stoltze, P.; Topsøe, H.; Norskov, J. K. *J. Catal.* **1997**, *168*, 133. doi: 10.1006/jcat.1997.1629
- (6) Lee, D.; Jung, G. S.; Lee, H. C.; Lee, J. S. *Catal. Today* **2006**, *111*, 373. doi: 10.1016/j.cattod.2005.10.062
- (7) Ma, Y. C.; Ge, Q. J.; Li, W. Z.; Xu, H. Y. *Appl. Catal. B-Environ.* **2009**, *90*, 99. doi: 10.1016/j.apcatb.2009.02.020
- (8) Shen, W. J.; Ichihashi, Y. C.; Ando, H.; Okumura, M.; Haruta, M.; Matsumura, Y. *Appl. Catal. A-Gen.* **2001**, *217*, 165. doi: 10.1016/S0926-860X(01)00606-8
- (9) Hong, C. Q.; Qiu, D.; Cao, J. P.; Zhang, Z. D.; Fu, Y. C. *J. Fuel Chem. Technol.* **2001**, *29*, 355. [洪传庆, 仇冬, 曹建平, 张祖硕, 傅玉川. 燃料化学学报, **2001**, *29*, 355.]
- (10) Spencer, M. S. *Catal. Lett.* **1998**, *50*, 37. doi: 10.1023/A:1019098414820
- (11) Wang, L. L.; Yang, L. M.; Zhang, Y. H.; Ding, W.; Chen, S. P.; Fang, W. P.; Yang, Y. Q. *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 723. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.02.003
- (12) Liu, X. M.; Lu, G. Q.; Yan, Z. F.; Beltramini, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 6518. doi: 10.1021/ie020979s
- (13) Jensen, J. R.; Johannessen, T.; Wedel, S.; Livbjerg, H. *J. Catal.* **2003**, *218*, 67. doi: 10.1016/S0021-9517(03)00047-2
- (14) Hu, Z. H.; Chen, S. Y.; Peng, S. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *182*, 461. doi: 10.1006/jcis.1996.0488
- (15) Hu, Z. H.; Chen, S. Y.; Peng, S. Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *182*, 457. doi: 10.1006/jcis.1996.0487
- (16) Xu, H. Y.; Chu, W.; Ci, Z. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 1042. [徐慧远, 储伟, 慈志敏. 物理化学学报, **2007**, *23*, 1042.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20070715
- (17) Qiu, D.; Chen, H. B.; Huang, J. Q.; Cao, J. P.; Yin, H. Q. A Microwave Treatment Method toward Cu-based Methanol Synthesis Catalysts. CN Patent 101450311A, 2009-06-10. [仇冬, 陈海波, 黄金钱, 曹建平, 殷惠琴. 一种提高铜基催化剂性能的微波处理方法: 中国, CN101450311A[P]. 2009-06-10.]
- (18) Meshkini, F.; Taghizadeh, M.; Bahmani, M. *Fuel* **2010**, *89*, 170. doi: 10.1016/j.fuel.2009.07.007
- (19) Samei, E.; Taghizadeh, M.; Bahmani, M. *Fuel Process. Technol.*

- 2012**, 96, 128. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.12.028
- (20) Xu, Y.; Xia, H. T.; Liu, Z. Q. *Design and Preparation Technology of Catalyst*; Chemical Industry Press: Beijing, 2003; pp 197–200. [许越, 夏海涛, 刘振琦. 催化剂设计与制备工艺. 北京: 化学工业出版社, 2003: 197–200.]
- (21) Yu, Y.; Guo, Y. L.; Zhan, W. C.; Guo, Y.; Wang, Y. Q.; Wang, Y. S.; Zhang, Z. G.; Lu, G. Z. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2011**, 337, 77. doi: 10.1016/j.molcata.2011.01.019
- (22) Chu, Z.; Chen, H. B.; Yu, Y.; Wang, Q.; Fang, D. Y. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2013**, 366, 48. doi: 10.1016/j.molcata.2012.09.007
- (23) Wang, D. J.; Tao, F. R.; Zhao, H. H.; Song, H. J.; Chou, L. J. *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 1452. [王丹君, 陶芙蓉, 赵华华, 宋焕玲, 丑凌军. 催化学报, **2011**, 32, 1452.] doi: 10.1016/S1872-2067(10)60256-2
- (24) Shan, H. B.; Zhang, Z. T. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, 17, 713. doi: 10.1016/S0955-2219(96)00087-8
- (25) Robinson, W. R. A. M.; Mol, J. C. *Appl. Catal.* **1990**, 63, 165. doi: 10.1016/S0166-9834(00)81713-3
- (26) Behrens, M.; Studt, F.; Kasatkin, L.; Kühl, S.; Hävecker, M.; Abild-Pedersen, F.; Zander, S.; Girgsdies, F.; Kurr, P.; Knief, B. L.; Tovar, M.; Fischer, R. W.; Nørskov, J. K.; Schlögl, R. *Science* **2012**, 336, 893. doi: 10.1126/science.1219831
- (27) Matsumura, Y.; Ishibe, H. *J. Catal.* **2009**, 268, 282. doi: 10.1016/j.jcat.2009.09.026
- (28) Karelavic, A.; Bargibant, A.; Fernández, C.; Ruiz, P. *Catal. Today* **2012**, 197, 109. doi: 10.1016/j.cattod.2012.07.029
- (29) Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Lachowska, M.; Skrzypek, J.; Stoch, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, 249, 129. doi: 10.1016/S0926-860X(03)00191-1
- (30) Zhou, G. D.; Duan, L. Y. *Basal Structural Chemistry*, 3rd ed.; Beijing University Press: Beijing, 2002; pp 87–90. [周公度, 段连运. 结构化学基础. 第三版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 87–90.]
- (31) Li, Z.; Yan, S. W.; Fan, H. *Fuel* **2013**, 106, 178. doi: 10.1016/j.fuel.2012.11.003
- (32) Li, Z.; Zheng, H.; Xie, K. C. *Chin. J. Catal.* **2008**, 29, 431. [李忠, 郑华艳, 谢克昌. 催化学报, **2008**, 29, 431.]
- (33) Zhang, L. X.; Zhang, Y. C.; Chen, S. Y. *Appl. Catal. A-Gen.* **2012**, 415–416, 118.
- (34) Arena, F.; Italiano, G.; Barbera, K.; Bordiga, S.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, 350, 16. doi: 10.1016/j.apcata.2008.07.028
- (35) Wang, S.; Mao, D. S.; Guo, X. M.; Lu, G. Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, 27, 2651. [王嵩, 毛东森, 郭晓明, 卢冠忠. 物理化学学报, **2011**, 27, 2651.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20111018
- (36) Herman, R. G.; Klier, K.; Simmons, G. W.; Finn, B. P.; Bulko, J. B. *J. Catal.* **1979**, 56, 407.
- (37) Pirim, C.; Krim, L. *Chem. Phys.* **2011**, 380, 67. doi: 10.1016/j.chemphys.2010.12.008
- (38) Zhen, K. J.; Wang, G. J.; Bi, Y. L.; Li, R. S.; Kan, Q. B. *Catalysis Foundation*, 3rd ed.; Science Press: Beijing, 2004; pp 20–22. [甄开吉, 王国甲, 毕颖丽, 李荣生, 阚秋斌. 催化作用基础. 第三版. 北京: 科学出版社, 2004: 20–22.]