

聚乙二醇辅助溶胶-凝胶法制备 Cu-Zn-Al 双功能催化剂的结构和催化性能

樊金串¹, 黄伟², 吴世建¹

¹太原理工大学化学化工学院, 山西太原 030024

²太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西太原 030024

摘要: 在聚乙二醇 (PEG) 辅助下, 用溶胶-凝胶法制备了一系列 Cu-Zn-Al 双功能催化剂, 采用 X 射线粉末衍射、N₂ 吸附、X 射线光电子能谱、H₂ 程序升温还原和 NH₃ 程序升温脱附等方法对催化剂进行了表征, 并将催化剂用于浆态床合成气一步法制二甲醚反应中, 考察了 PEG 用量对催化剂性能的影响. 结果表明, PEG 的添加可改善催化剂的织构性质和表面性质, 进而提高催化剂活性. 随着 PEG 用量增加, 催化剂比表面积、孔体积和孔径逐渐增大, 还原温度先降低后升高, 活性组分分散度、表面 Cu 含量和表面强酸量先增加后减少. 然而, PEG 的添加仅能提高催化剂上制二甲醚反应的活性和选择性, 对催化剂稳定性没有影响.

关键词: 聚乙二醇; 铜; 锌; 铝; 溶胶-凝胶法; 合成气; 二甲醚

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Cu-Zn-Al Bifunctional Catalyst by Sol-Gel Method with the Assistance of PEG and Its Catalytic Performance

FAN Jinchuan¹, HUANG Wei^{2,*}, WU Shijian¹

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

²Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract: A series of Cu-Zn-Al catalyst samples were prepared by sol-gel method with the assistance of polyethylene glycol (PEG) additive. The effect of PEG dosage on their physical and chemical properties was characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy, H₂ temperature-programmed reduction, and NH₃ temperature-programmed desorption. The catalytic performance of the catalyst for direct dimethyl ether (DME) synthesis from syngas was evaluated in a slurry reactor. The results showed that PEG can improve the texture and surface physical and chemical properties of the catalyst and therefore enhance its catalytic activity. With the increase of PEG dosage, the specific surface area, pore volume, and pore diameter of the catalyst increased, whereas the reduction temperature decreased first and then increased, and the dispersion of active component, surface Cu content, and strong acid amount first increased and then decreased. However, adding PEG can only enhance catalytic activity and selectivity of the catalyst, but has no effect on the catalyst stability.

Key words: polyethylene glycol; copper; zinc; aluminium; sol-gel; syngas; dimethyl ether

相对于两步法, 合成气一步法制二甲醚 (DME) 在热力学上更为有利, 且工艺流程短、设备投资少、操作费用低, 因而被认为是未来 DME 生产的发展方向^[1,2]. 一步法 DME 合成催化剂兼具甲醇合成和甲醇脱水的双重功能. 目前, Cu 基催化剂广泛用作双

功能催化剂中的甲醇合成组分, 而甲醇脱水组分主要有 γ -Al₂O₃、硅铝分子筛、复合氧化物、杂多酸和磷酸铝等. 其中以 γ -Al₂O₃ 和 HZSM-5 最为常用. 双功能催化剂的制备方法主要有机械混合法、共沉淀浸渍法、共沉淀沉积法、胶体沉积法和溶胶-凝胶法

收稿日期: 2010-06-30. 接收日期: 2010-09-30.

联系人: 黄伟. Tel/Fax: (0351)6018073; E-mail: huangwei@tyut.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221204); 国家自然科学基金 (20706039, 20471040); 山西省自然科学基金 (2009011059-13).

等^[3~9].

溶胶-凝胶法工艺简单、材料组成可控,合成温度低,所制样品具有颗粒小、化学组成精确和均匀性好等优点;但在凝胶干燥环节中,如何消除毛细压力,避免凝胶孔道塌陷是制备催化材料的关键. 聚乙烯二醇(PEG)是水溶性高分子化合物,它具有分散、造孔、增塑和润湿等功能,广泛用于新材料及催化剂的制备中^[10~17]. 石建稳等^[10]以 PEG 为造孔剂,采用溶胶-凝胶法制备了多孔纳米 TiO₂ 粉末,并将其用于光催化反应. 结果表明,PEG 的加入起到了造孔的作用,同时抑制了 TiO₂ 晶粒的长大,适量 PEG 的加入可提高 TiO₂ 的光催化性能. Liu 等^[13,14]以 PEG 作为模板剂,采用溶胶-凝胶法制备了多孔 ZnO 薄膜,并研究了其制备机理和性质,认为 PEG 起到一种结构导向剂的作用. 本课题组曾将 PEG 用于完全液相法制备 Cu-Zn-Al 浆状催化剂中,发现添加 PEG 可明显提高催化剂比表面积和催化剂中 Cu 组分的分散度,乃至催化剂性能;不同分子量的 PEG 对催化剂性能的提高程度不同,其中以 PEG600 制得的催化剂较好,且随着 PEG600 用量的增加,所得催化剂活性显著提高^[18,19]. 由于完全液相法是借用溶胶-凝胶过程制备催化剂前驱体,因此本文考察了 PEG 对传统溶胶-凝胶法制备催化剂性能的影响,以加深理解 PEG 在催化剂制备过程的作用机理.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量已磨细的异丙醇铝(AR,天津市光复精细化工研究所)溶于 300 ml 蒸馏水中,在 353 K 水解 1.5 h,然后升温至 368 K,加入一定量的浓硝酸作为胶溶剂,回流搅拌 1 h 得到铝溶胶;接着在 368 K 强烈搅拌下,将含有一定量(0~3.5%) PEG600 的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O(AR,天津市科密欧化学试剂开发中心)的乙醇溶液滴加到铝溶胶中,继续回流搅拌 10 h 得到凝胶,并在室温下老化 10 d. 然后将凝胶在 383 K 干燥 12 h,573 K 焙烧 8 h,即制得 Cu-Zn-Al 催化剂,研磨过筛后备用. 催化剂组成为 $n(\text{Cu}):n(\text{Zn}):n(\text{Al})=2:1:4$.

1.2 催化剂的表征

样品的 X 射线衍射(XRD)分析在日本 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪上进行, Cu K_α 辐射源,

电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速率 4°/min. H₂ 程序升温还原(H₂-PR)及 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)实验在 TP-5000 型装置(天津先权仪器厂)上进行,催化剂用量为 100 mg, 首先以 5% H₂-95% N₂ 为还原气(流量 30 ml/min), 以 10 K/min 由 323 K 升到 1 073 K, TCD 检测耗氢量, 然后在 N₂ 气氛下降温至 423 K, 切换成 NH₃ 气进行恒温吸附达到饱和, 再切换为 N₂ 吹扫降温到 323 K, 待基线稳定后, 程序升温至 1 173 K, 记录 NH₃ 脱附信号. N₂ 吸附等温线采用 Sorp-tomatic 1990 型吸附仪(意大利 Carlo Erba 公司)测定, 利用 BET 方程计算催化剂的比表面积和孔体积. X 射线光电子能谱(XPS)分析采用 VG 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪, 单色化的 Al K_α 辐射源(1 486.6 eV), 基础真空度 7.0 × 10⁻⁸ Pa.

1.3 催化剂的性能评价

将 16 g 催化剂在 300 ml 液体石蜡中分散后装入 0.5 L 反应釜中, 用 20% H₂-80% N₂ 混合气在 553 K 将催化剂还原 10 h, 降温后切换为合成气($n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1$), 在 4 MPa, 553 K 条件下进行反应. 反应尾气在上海海欣 GC-950 型气相色谱仪上在线分析, TCD 检测器(色谱柱 TDX-01)和 FID 检测器(色谱柱 GDX-502)并联, 采用外标法定量分析各组分的含量, 经过碳平衡后计算 CO 转化率和各产物选择性.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构性质

表 1 是 Cu-Zn-Al 双功能催化剂的织构性质. 可以看出, 随着 PEG 用量的增加, 制得催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径均逐渐增大, 表明 PEG 起着造孔和抑制催化剂粉体团聚的作用^[16]. PEG 的添加可降低界面张力, 削弱粒子间的团聚作用; 另一方面, 它的空间位阻作用可防止颗粒发生团聚, 显著提高颗粒的分散性. 催化剂前驱体在 573 K 焙烧时, PEG

表 1 Cu-Zn-Al 双功能催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of Cu-Zn-Al bifunctional catalyst samples prepared using different PEG600 dosage

PEG600 dosage (%)	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	$V_{\text{p}}/(\text{cm}^3/\text{g})$	d_{p}/nm
0	100	0.12	4.9
0.5	114	0.17	5.9
1.5	130	0.24	7.3
2.5	135	0.26	7.6
3.5	170	0.32	7.5

PEG—polyethylene glycol; $d_{\text{p}}=4V_{\text{p}}/A_{\text{BET}}$.

发生分解促使催化剂形成多孔结构. 但当 PEG 用量大于 1.5% 时, 平均孔径趋于恒定, 而孔体积继续增大, 因而比表面积也继续增大.

2.2 催化剂的物相和表面组成

图 1 是 Cu-Zn-Al 催化剂的 XRD 谱. 可以看出, 催化剂的主要物相是 CuO, 而 ZnO 衍射峰很弱, 也未出现 Al₂O₃ 的衍射峰. 这说明 Zn 组分高度分散于催化剂中, 而 Al 组分以无定形或高度分散的形式存在. PEG 的加入没有改变催化剂的物相, 但随着 PEG 用量的增加, CuO 和 ZnO 的衍射峰强度逐渐减弱, 即分散度逐渐增加. 这是由于 PEG 与催化剂中的 Cu, Zn 组分发生相互作用所致^[18].

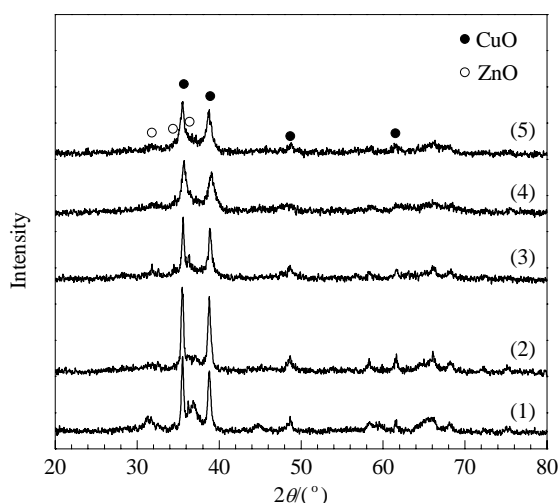


图 1 Cu-Zn-Al 催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 1. XRD patterns of Cu-Zn-Al catalyst samples prepared using different PEG600 dosage. (1) 0; (2) 0.5%; (3) 1.5%; (4) 2.5%; (5) 3.5%.

表 2 是 XPS 测得催化剂表面的元素组成. 可以看出, 随着 PEG 用量增加, 催化剂表面 Cu 含量、Zn/Al 比和 (Cu+Zn)/Al 比均先增大后减小, 而 Cu/Zn 比为 1 左右. 这是 Cu²⁺, Zn²⁺ 与 PEG 分子中的醚氧原子间发生较强配位作用竞争的结果.

表 2 Cu-Zn-Al 催化剂样品的表面组成

Table 2 Surface composition of Cu-Zn-Al catalyst samples prepared using different PEG600 dosage

PEG600 dosage (%)	Composition (%)			Cu/Zn	Zn/Al	(Cu+Zn)/Al
	Cu	Zn	Al			
0	3.62	4.67	33.65	0.78	0.11	0.25
0.5	3.87	3.75	27.94	1.03	0.14	0.27
1.5	5.38	6.08	34.93	0.88	0.15	0.33
2.5	8.96	6.30	41.40	1.42	0.22	0.37
3.5	5.20	5.19	34.23	1.00	0.15	0.30

2.3 催化剂的还原性能和表面酸性

图 2 是 Cu-Zn-Al 催化剂样品的 H₂-TPR 谱. 可以看出, PEG 的加入使得催化剂的还原峰顶温度均下降, 即 CuO 更易被还原. 表明 PEG 的添加有利于 CuO 的分散. 这与 XRD 结果一致. 随着 PEG 用量的增加, 起始还原温度和还原峰顶温度都是先降低后略有升高. 在 PEG 用量为 2.5% 时, 样品的还原峰顶温度最低, 即该催化剂中 CuO 分散度最大, 与催化剂表面的 Cu 含量最高相对应.

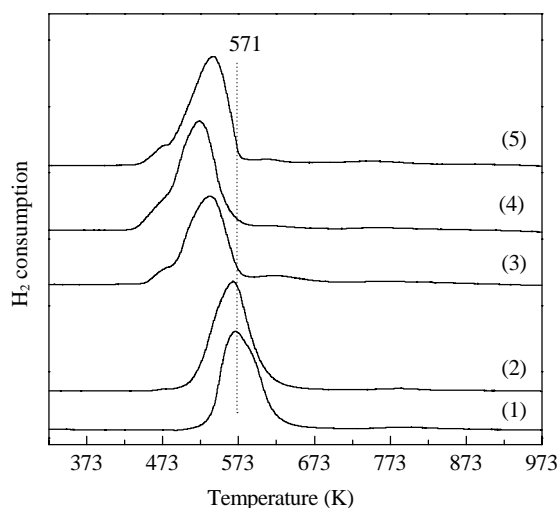


图 2 Cu-Zn-Al 催化剂样品的 H₂-TPR 谱

Fig. 2. H₂-TPR profiles of Cu-Zn-Al catalyst samples prepared using different PEG600 dosage. (1) 0; (2) 0.5%; (3) 1.5%; (4) 2.5%; (5) 3.5%.

图 3 是 Cu-Zn-Al 催化剂样品的 NH₃-TPD 谱. 可以看出, 催化剂中含有强酸和弱酸两种酸中心, 且以强酸为主. 随着 PEG 用量的增加, 所得催化剂上强酸脱附峰的温度略有降低, 强酸量呈先增加后减少的趋势. 这表明 PEG 的加入能调变催化剂表面的酸性, 其作用机理还有待进一步研究.

综上所述, 在 Cu-Zn-Al 催化剂制备中, PEG 通过与 Cu, Zn 组分间发生相互作用, 以调节催化剂的织构性质和表面性质. PEG 是非离子型的水溶性高分子表面活性剂, 其分子中的 C-O-C 和 -OH 为亲水基团, -CH₂CH₂- 为亲油基团; 在无水状态下, PEG 分子为锯齿型长链分子结构, 溶于水或乙醇中, 由于醚氧原子与水分子或醇羟基间的相互作用而变为曲折型的网状结构^[20]. PEG 溶解在铜、锌硝酸盐的醇溶液中, 其分子中的醚氧原子能够与 Cu²⁺, Zn²⁺ 间形成配位键, 从而使 PEG 链条部分集中在 Cu²⁺, Zn²⁺ 周围.

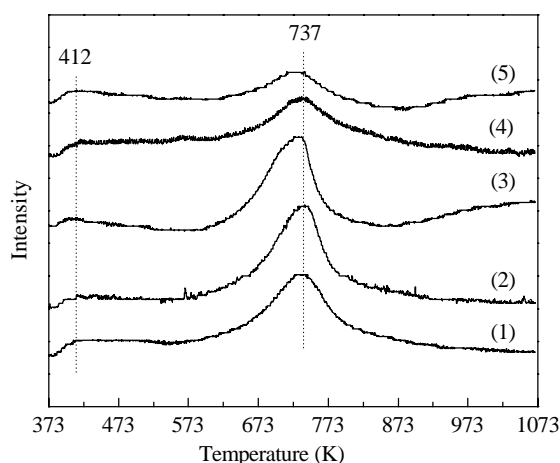


图3 Cu-Zn-Al催化剂样品的NH₃-TPD谱

Fig. 3. NH₃-TPD profiles of Cu-Zn-Al catalyst samples prepared using different PEG600 dosage. (1) 0; (2) 0.5%; (3) 1.5%; (4) 2.5%; (5) 3.5%.

当含有PEG的铜锌盐醇溶液加入到Al溶胶中时,由于电解质的静电中和作用,使Al溶胶向凝胶结构转变;转变过程中,PEG分子本身以及与其结合在一起的Cu²⁺, Zn²⁺进入Al溶胶网络结构内部,从而使Cu²⁺, Zn²⁺与Al溶胶粒子紧密结合,均匀分布.当PEG用量较少时,只有部分Cu²⁺, Zn²⁺与PEG结合,因而随PEG分子进入Al溶胶网络内部的Cu²⁺, Zn²⁺

就较少,造成分布不均匀,分散度较低;随着PEG用量增加,与PEG络合的Cu²⁺, Zn²⁺就较多,容易使Cu, Zn组分分布均匀,有利于提高活性组分的分散度及其在催化剂表面的含量.当PEG用量过多时,有较多的PEG分子未与Cu²⁺, Zn²⁺作用,其中的氧乙烯基与Al溶胶胶粒表面的羟基之间作用形成氢键,增加了溶胶粒子之间的交联作用,使溶胶粘度增加,从而影响Cu²⁺, Zn²⁺的分布^[11].

2.4 催化剂的催化性能

表3是Cu-Zn-Al催化剂上合成气制备DME反应的结果.可以看出,PEG的加入可显著提高催化剂上CO转化率和DME选择性,降低甲醇和烃类选择性.这与添加PEG提高了催化剂比表面积、活性组分的分散度及其表面含量有关.一般认为,较高的Cu组分分散度有利于提高催化剂活性^[5].尽管PEG用量为2.5%的催化剂中Cu组分分散度和表面Cu含量最高,但其活性还是低于PEG用量为3.5%的催化剂(比表面积最大).因此,催化剂活性是比表面积、活性组分的分散度及其表面含量等多种因素综合作用的结果.还可以看出,各催化剂都存在失活现象,且失活速率相差不大,表明PEG的加入虽可改善催化剂性能,但对其稳定性的改善作用不明显.

表3 Cu-Zn-Al催化剂的催化性能

Table 3 The reaction performance of DME synthesis from syngas over Cu-Zn-Al catalyst samples prepared using different PEG600 dosage

PEG600 dosage (%)	X(CO)/%			S(DME)/%			S(MeOH)/%			S(HC)/%			S(CO ₂)/%		
	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
0	19.4	19.1	17.9	49.4	48.8	46.5	4.5	4.5	4.8	8.8	9.8	10.5	37.3	36.9	38.2
2.5	34.9	32.2	31.6	52.8	52.1	51.8	3.7	5.9	6.5	3.7	4.0	4.1	39.7	38.0	37.6
3.5	40.3	39.3	36.9	56.1	55.5	55.3	2.8	3.1	6.0	3.2	3.1	3.3	37.9	38.3	35.3

Reaction conditions: $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1$, $p = 4.0$ MPa, 553 K. DME—dimethyl ether; HC—hydrocarbon.

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备Cu-Zn-Al双功能催化剂时,PEG的添加可改善催化剂的组织性质和表面性质.这是PEG分子与催化剂中各组分间发生相互作用的结果.随着PEG用量增加,催化剂的比表面积、孔体积和孔径均逐渐增大,添加适量的PEG可使催化剂中活性组分的分散度及其表面含量达最大.PEG对催化剂性能的影响是其对催化剂比表面积、活性组分分散度及其表面含量综合作用的结果,然而PEG的添加对催化剂的稳定性没有影响.

参 考 文 献

- 1 Aguayo A T, Erena J, Sierra I, Olazar M, Bilbao J. *Catal Today*, 2005, **106**: 265
- 2 Brown D M, Bhatt B L, Hsiung T H, Lewnard J J, Waller F J. *Catal Today*, 1991, **8**: 279
- 3 Mao D S, Xia J Ch, Zhang B, Lu G Zh. *Energy Convers Manage*, 2010, **51**: 1134
- 4 于翔,王军华,张立伟,侯昭胤,费金华,郑小明. 催化学报 (Yu X, Wang J H, Zhang L W, Hou Zh Y, Fei J H, Zheng X M. *Chin J Catal*), 2010, **31**: 591
- 5 左宜赞,张强,安欣,韩明汉,王铁锋,王金福,金涌. 燃料化学学报 (Zuo Y Z, Zhang Q, An X, Han M H, Wang T F, Wang J F, Jin Y. *J Fuel Chem Technol*), 2010, **38**: 102

- 6 Moradi G R, Nosrati S, Yaripor F. *Catal Commun*, 2007, **8**: 598
- 7 葛庆杰, 黄友梅, 张天莉. 天然气化工 (Ge Q J, Huang Y M, Zhang T L. *Natur Gas Chem Ind*), 1996, **21**(5): 19
- 8 吴泽彪, 朱毅青, 林西平, 马延凤. 催化学报 (Wu Z B, Zhu Y Q, Lin X P, Ma Y F. *Chin J Catal*), 2000, **21**: 129
- 9 栾友顺, 徐恒泳, 于春英, 李文钊, 侯守福. 燃料化学学报 (Luan Y Sh, Xu H Y, Yu Ch Y, Li W Zh, Hou Sh F. *J Fuel Chem Technol*), 2008, **36**: 70
- 10 石建稳, 陈少华, 王淑梅. 人工晶体学报 (Shi J W, Chen Sh H, Wang Sh M. *J Synth Cryst*), 2010, **39**(11): 158
- 11 田久英, 卢菊生, 吴宏. 高校化学工程学报 (Tian J Y, Lu J Sh, Wu H. *J Chem Eng Chin Univ*), 2010, **24**(1): 167
- 12 Chou W-L, Yu D-G, Yang M-C, Jou C-H. *Sep Purif Technol*, 2007, **57**: 209
- 13 Liu Zh F, Jin Zh G, Li W, Qiu J J. *Mater Lett*, 2005, **59**: 3620
- 14 Liu Zh F, Li J W, Ya J, Xin Y, Jin Zh G. *Mater Lett*, 2008, **62**: 1190
- 15 陈庆春, 邓慧宇, 马燕明. 日用化学工业 (Chen Q Ch, Deng H Y, Ma Y M. *Chin Surf Deterg Cosme*), 2002, **32**(5): 35
- 16 高浩华, 高金森, 李春福, 刘先明. 催化学报 (Gao H H, Gao J S, Li Ch F, Liu X M. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 284
- 17 Zhai S-R, Kim I, Ha C-S. *Catal Today*, 2008, **131**: 55
- 18 樊金串, 吴慧, 黄伟, 谢克昌. 高等学校化学学报 (Fan J Ch, Wu H, Huang W, Xie K Ch. *Chem J Chin Univ*), 2008, **29**: 993
- 19 樊金串. [博士学位论文]. 太原: 太原理工大学 (Fan J Ch. [PhD Dissertation]. Taiyuan: Taiyuan Univ Technol), 2009
- 20 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与表面化学. 第三版. 北京: 化学工业出版社 (Shen Zh, Zhao Zh G, Wang G T. *Colloid and Surface Chemistry*. 3rd Ed. Beijing: Chem Ind Press), 2004. 396