

焙烧温度对催化剂Cu-Mn-Si/HZSM-5催化性能的影响

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, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用共沉淀法制备二氧化碳催化加氢合成二甲醚的催化剂Cu-Mn-Si/HZSM-5, 考察了焙烧温度对其催化性能的关系。结果表明: 焙烧温度过高、过低均不利于二氧化碳加氢。当焙烧温度为400 ℃时, 在反应过程中有更多的Cu⁺存在, 催化剂的活性最高。当焙烧温度超过400 ℃时, 晶相CuO颗粒变大, 催化剂的活性显著降低。在考察的范围内, 最适宜的焙烧温度为400 ℃。

关键词: Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂; 焙烧温度; 催化加氢; 二甲醚

中图分类号: O643.36+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5043(2009)01-0012-03

CO₂的污染问题已经引起世界各国政府和科学家的高度重视。为此, 固定、催化活化循环利用CO₂的研究已成为热门课题。其中, 最有前景的是CO₂催化加氢合成甲醇、二甲醚。该过程多采用Cu基催化剂与甲醇脱水组分(分子筛)构成的复合催化剂。研究发现, 制备方法、溶剂、焙烧条件和助剂等许多因素的改变都会对复合催化剂的结构和催化性能产生很大的影响^[1-10]。在前期工作^[11-12]的基础上, 采用共沉淀法制备Cu-Mn-Si/HZSM-5复合催化剂, 应用于CO₂加氢合成二甲醚反应过程。考察焙烧温度对复合催化剂催化活性的影响, 并利用XRD、H₂TPR、CO₂-TPD和活性评价等手段进行表征分析, 为进一步研发CO₂加氢合成二甲醚的新型催化剂提供借鉴。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将商品用HZSM-5分子筛 ($n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=38$, 南开大学催化剂厂) 在120 ℃温度下烘12 h, 然后在550 ℃下焙烧5 h 备用。向四口烧瓶中加入150 mL去离子水, 置于70 ℃恒温水浴中, 将一定比例的铜、锰硝酸盐溶液和不同比例的碳酸钠、硅酸钠混合液同时流入烧瓶中共沉淀, 调节溶液的pH值。待沉淀完毕后, 继续搅拌老化, 过滤, 洗涤, 然后加入到盛有一定量HZSM-5与蒸馏水混合体系的烧瓶中, 继续搅拌老化0.5 h, 过滤, 洗涤, 120 ℃烘干, 在不同温度下分别焙烧3.5 h。用压片机将催化剂压片成型, 破碎, 筛取40目~60目的催化剂备用。

1.2 催化剂的活性评价与表征

1.2.1 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在微型固定床反应装置中进行。将上述催化剂1.000 g装入反应管的恒温区, 催化剂表面覆盖少量石英砂。在一定温度下, 通入混合气(5% H₂+95% N₂) 采用程序升温原位还原法还原催化剂。还原结束降至室温, 切换成反应混合气, 调节至一定压力, 管路均保温在120 ℃。反应一段时间达到稳定后, 反应产物通过在线GC-950型气相色谱仪、热导池和氢焰检测器进行检测。采用校正面积归一化法和碳氮比恒定计算CO₂的转化率以及CO、二甲醚的选择性和收率, 根据转化率和选择性来衡量催化的活性。

收稿日期: 2008-11-12

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方面的研究。

1.2.2 催化剂的表征

在Panalytical X'pert PRO粉末X射线衍射仪上,采用CuK α 射线,管电压40 kV,管电流30 MA,扫描步长0.0167,在10°~90°范围内进行扫描,测试催化剂的XRD数据。H₂-TPR和CO₂-TPD的测试在Micromeritics Auto chem II 2920全自动化学吸附仪上进行。将催化剂样品100 mg装入U型石英管反应器中,在300 °C下用氩气吹扫1 h,降温至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 °C~500 °C,升温速率20 °C/min,用TCD检测,记录H₂-TPR谱图。将催化剂样品100 mg装入U型石英管反应器中,以20 °C/min的升温速率,升温至400 °C,并在400 °C下用Ar吹扫30 min,冷却至室温,吸附CO₂ 15 min,再用Ar吹扫30 min,脱除物理吸附的CO₂,然后以10 °C/min的速率升温至400 °C,CO₂流量40 mL/min,脱附温度范围为50 °C~600 °C,升温速率10 °C/min,并用TCD-MS检测,记录CO₂-TPD谱图。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂的催化活性影响

在相同反应条件(2.0 MPa, 250 °C, V(H₂)/V(CO₂)=3.2, 反应时间8 h)下,焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化活性的影响如图1所示。在图1中, X_{CO₂}指CO₂的转化率; S_{CO}、S_D、S_M分别指CO、二甲醚和甲醇的选择性; Y_D指二甲醚的收率。从图1可以看出,催化剂经400 °C焙烧后活性最高,CO₂的转化率达到了最大值26.03%,二甲醚的选择性和收率分别为42.42%和11.04%。焙烧温度过高,CO₂转化率明显下降,CO的选择性显著上升,二甲醚的收率降低。这可能与高温焙烧使CuO烧结有关。因此,焙烧温度过高、过低均不利于CO₂加氢。

2.2 焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂物相结构的影响

图2是焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂的催化性能影响的XRD图。从图中可以看出,当焙烧温度在300 °C和350 °C时,催化剂的物相结构变化不大,相应地衍射峰峰高变低,半高宽变大;当焙烧温度大于400 °C时,催化剂的物相结构发生明显地变化,相应地衍射峰峰高变高,半峰宽变窄,说明颗粒的粒径变大,物种发生聚集和烧结,从而导致催化剂的活性明显下降,这与活性数据相一致。

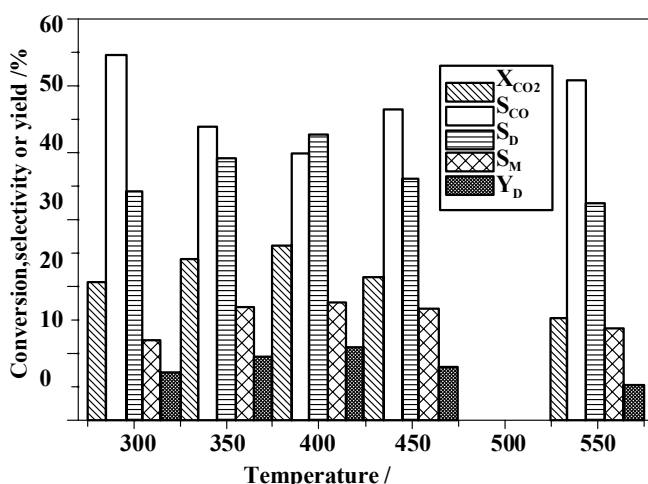


图1 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

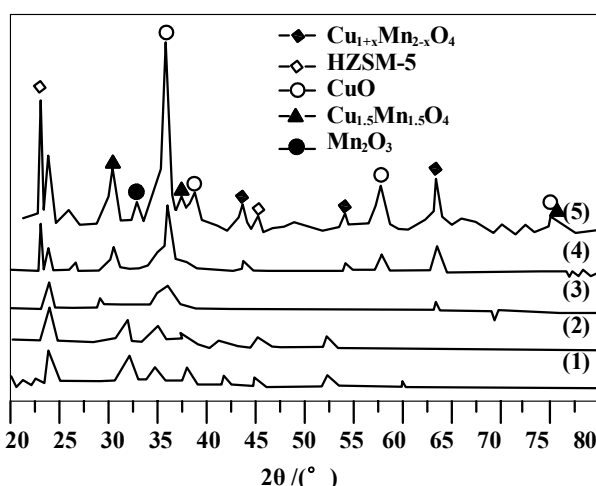


图2 焙烧温度对催化剂催化性能影响的XRD图

2.3 焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂还原性能的影响

焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂还原性能的影响如图3所示。由图3可以看出,焙烧温度在300 °C~400 °C之间时,出现4个还原峰,分别为 α 、 β 、 γ 和 δ 峰,焙烧温度大于400 °C时, δ 峰消失。随着

焙烧温度的升高, α 、 β 和 γ 还原峰温先略有变小后明显向高温转移, δ 还原峰温逐步降低, 说明Mn物种得到更进一步的分散。同时, α 耗氢峰面积先变小后增大, β 耗氢峰面积却与之相反, 这说明在反应过程会有更多 Cu^+ 存在^[12]。当焙烧温度大于450 °C时, δ 峰消失, α 与 β 峰间温差变大, α 和 γ 耗氢峰面积减小, 而 β 耗氢峰面积增大。对比图2可以看出, 当焙烧温度超过400 °C, 焙烧后峰形发生了质的变化, 催化剂的还原峰主要是铜锰复合氧化物的还原。这可能是由于Cu与Mn之间的相互作用减弱, 并且发生部分分解, 晶相CuO颗粒变大。对比图1可知, 经450 °C焙烧后催化剂的活性明显下降。因此, 催化剂的最适宜的焙烧温度为400 °C。

2.4 焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂吸附性能的影响

图4为不同焙烧温度下Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂的 CO_2 -TPD谱图。由图4可见, 当焙烧温度为300 °C时, 催化剂出现2个 CO_2 脱附峰(α 、 β), 分别在100 °C和460 °C附近; 当焙烧温度超过300 °C以后, 催化剂出现3个 CO_2 脱附峰(α 、 β 、 γ), α 峰属于弱吸附 CO_2 中心, β 峰属于中强吸附 CO_2 中心, γ 峰属于强吸附 CO_2 中心。文献[13]、[14]认为在HZSM-5上只有两类 CO_2 吸附中心, 一类是弱吸附中心(<300 °C); 另一类是强吸附中心(>550 °C)。随着焙烧温度的增加, β 吸附中心先向高温方向转移, 后又向低温移动, 峰面积也先增大后减小。当焙烧温度超过550 °C时, β 峰变为弱峰。而高温脱附峰 γ 峰先减弱后不断向高温方向移动, 并不断增强。结合图1和图2, 可以认为高温脱附的 CO_2 吸附中心不是生成二甲醚的活性物种, 主要发生逆水气变换反应生成CO, 中强 CO_2 吸附中心与 CO_2 加氢合成二甲醚有关。

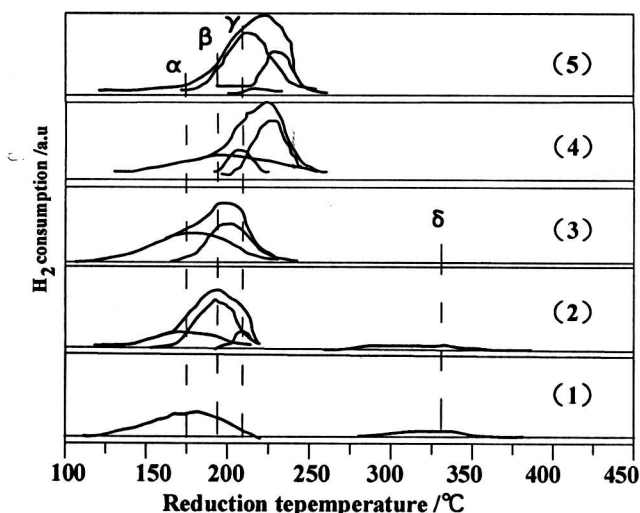


图3 焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化性能影响的 H_2 -TPR谱图

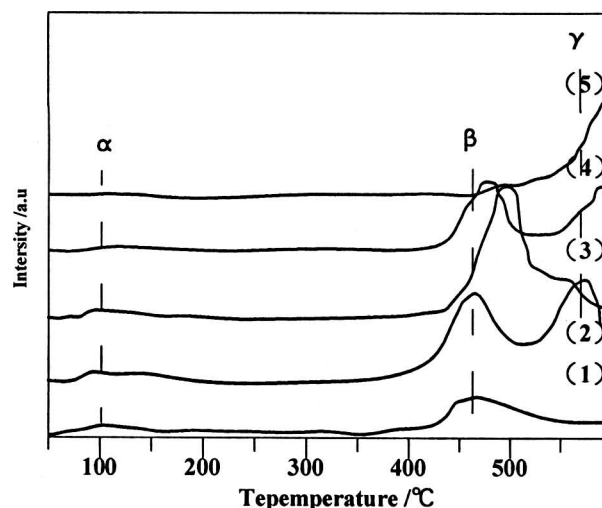


图4 焙烧温度对Cu-Mn-Si/HZSM-5催化性能影响的 CO_2 -TPD谱图

3 结语

焙烧温度对共沉淀法制备的Cu-Mn-Si/HZSM-5催化剂的结构和性能均有显著影响。其中焙烧温度为400 °C的复合催化剂具有较好的催化活性和较高的含氧化合物的收率, CO_2 的转化率达到最大值26.03%, 二甲醚的选择性和收率分别为42.42%和11.04%。随着焙烧温度升高, 颗粒的粒径变大, 物种发生聚集和烧结, 催化剂的还原过程变得困难, 导致催化剂活性明显降低。 CO_2 -TPD结果表明, 高温脱附的 CO_2 吸附中心不是生成二甲醚的活性物种, 主要发生逆水气变换反应生成CO, 中强 CO_2 吸附中心与 CO_2 加氢合成二甲醚有关。

(下转第91页)

- [9] 李川,张以谟.光纤光栅:原理、技术与传感应用[M].北京:科学出版社,2005.
- [10] 叶志清,余晓光.变迹啁啾Bragg光纤光栅色散补偿特性的数值研究[J].江西科学,2001,(19):8-10.
- [11] 王振彬,陈琦玮,邵钟浩.高斯切趾非线性啁啾光纤光栅特性的研究[J].光纤与电缆及其应用技术,2005,(3):11-15.
- [12] 王琳,延凤平,李一凡等.非对称切趾对啁啾光纤光栅特性优化的分析[J].光学学报,2007,27(4):587-592.

Piecewise Apodised Technology of Linear Chirped Bragg Optical Fiber Grating

ZHANG Hao^{1,2}

(1.School of Physics and OptoElectronics Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2.Fujian College of Financial Technology, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Analysis of linear chirped Bragg optical fiber grating by piecewise apodised technology bases on the couple-mode theory and the transfer matrix approach. This paper analyses the characters of reflection spectrum and time delay curves with an example of 5 symmetrically apodised grating segments. Comparing the result with traditional technology: whole apodised and symmetrically apodised technology, the study proves the advantages of piecewise apodised method.

Key words: Linear chirped Bragg optical fiber grating; Chirp; Piecewise apodising; Reflection spectrum; Time delay

(上接第14页)

参考文献:

- [1] J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska et al. Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for the methanol synthesis from CO₂[J].Applied Catalysis A: General,2003,(249): 129-138.
- [2] J. Sloczynski, R. Grabowski, P. Olszewski et al.Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO / ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂[J]. Applied Catalysis A:General,2006,(128):127-137.
- [3] Okamoto Y, Fukino K, Imanaka T,et al. Surface characterization of CuO-ZnO methanol synthesis catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy(1):precursors and calcined catalysts[J]. J Phys Chem,1983,87(19):3740-3747.
- [4] Li J L, Inui T. Enhancement in methanol synthesis activity of a copper/ zinc / aluminum oxide catalyst by ultrasonic treatment during the course of the p reparation procedure[J]. Appl Catal A,1996,139(1-2):87-96.
- [5] 马洪涛,邓国才,包信和. Cu-ZnO-Al₂O₃ 甲醇合成催化剂活性组分的高温动态变化[J].催化学报,2001,22(3):259-262.
- [6] Wu J , Luo S, Jamil T, et al. Op timization of p reparation conditions and imp rovement of stability of Cu /ZnO-based multicomponent catalysts for methanol synthesisfrom CO₂ and H₂ [J]. Catal Today,1998,45(124):215-220.
- [7] 吴贵升,陈小平,任杰等.焙烧温度对Cu/MnO₂/ZrO₂催化剂性能影响[J].燃料化学学报,1999,27(Z1):90-94.
- [8] 赵彦巧,陈吉祥,张继炎.焙烧温度对CO₂加氢合成二甲醚催化剂的影响[J].天然气化工,2007,33(1):9-13.
- [9] 王继元,曾崇余.焙烧温度对Cu-ZnO-Al₂O₃-SiO₂催化剂性能的影响[J].现代化工,2005,25(Z1):209-212.
- [10] 阴秀丽,常杰,汪俊锋等. Cu /Zn /Al/Mn催化剂上CO /CO₂加氢合成甲醇特性研究[J].燃料化学学报,2004,32(4):492-497.
- [11] 杨海贤,贾立山,方维平,李清彪. 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.
- [12] 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.
- [13] 齐共新. CO₂催化加氢合成醇醚等含氧化合物的Cu基催化剂及其机理研究[D].浙江大学博士学位论文,2001.
- [14] 王继元.二氧化碳加氢合成二甲醚的催化剂和本征动力学研究[D].南京工业大学博士学位论文,2006.

Effects of Calcination Temperature on Catalytic Performance of Cu-Mn-Si/HZSM-5 Catalysts

YANG Hai-xian¹, JIA Li-shan²

(1.Mei Zhouwan Vocational Technology College, Putian 351254, China;

2.Department of Chemical and Biochemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The effects of calcination temperature on the catalytic performance of Cu-Mn-Si/HZSM-5 catalysts prepared by co-precipitation method for the synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide were investigated. The results shows that moderate temperature will be the most beneficial to catalytic hydrogenation. When calcination temperature is 400 °C, more Cu⁺ exists in the reaction process. When calcination temperature is higher than 400 °C, the particles of CuO become bigger, resulting in the decrease of catalytic activity. The moderate temperature is 400 °C in the researched temperature range.

Key words: Copper-manganese-silicon based catalyst; Calcination temperature; Catalytic hydrogenation; Dimethyl ether