

Cu-Co 合成醇催化剂制备方法的研究*

李静 汪景春 窦伯生 吴越

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

关键词: Cu-Co 催化剂, 制备方法, 合成醇

在一般金属催化剂上, 由 CO 和 H₂ 选择合成高级醇是合成气化学的重要研究方向^[1-4]. IFP 在 1982 年提出的 Cu-Co 催化剂至今还是非常重要的体系^[5,6]. 它的特点是液体产物中除水外, 都是直链伯醇, C₂⁺ 醇占较大的分数. 但是, 这类催化剂存在热稳定性差, 活性低的缺点. 为了改善催化剂的性质, 需添加热稳定性高的载体和助剂, 并研究与此有关的制备方法. 在催化剂中添加 ZnO, Al₂O₃ 是被研究较多的一种. IFP 用共沉淀法制备该催化剂, 得到 C₁-C₅ 醇收率为 0.08~0.2g·g⁻¹·h⁻¹, 得出 Co 的分散性及催化剂制法对活性有很大影响. 我们研究了这一催化剂, 证明用一般共沉淀法很难制得高活性催化剂. 用 DTA, XRD, TPR 及 XPS 等方法考察低活性催化剂的结构特征后, 改用两步法制备, 得到了较好的结果.

1 实验部分

催化剂用共沉淀法制备, 沉淀剂为碳酸钠和碳酸铵. 用一步沉淀法制备时, 为消除因金属碳酸盐沉淀速度不同引起的分步沉淀现象, 采用固定 pH 值的同时加料法或反加快加料法进行沉淀. 沉淀物经 100 °C 烘干后, 在 400 °C 空气中焙烧 2 小时.

催化剂活性是在微型流动法装置上测定的, 催化剂装量为 0.5 毫升. 操作压力为 6MPa, 由定压阀控制, 偏差为 0.1MPa. 催化剂还原方法根据预先的还原曲线确定. 对含量超过 0.1% 的产物成分都进行定量测定.

研究催化剂程序升温还原条件是, 还原气为 H₂ 含量 3% 的 H₂-N₂ 混合气, 升温速率为 0.5 °C·min⁻¹. 还原后的催化剂用 CO₂ 钝化处理, 保存在 CO₂ 气氛中, 然后进行物性结构测定.

在一般实验中, K₂CO₃ 的浸渍量为样品的 3%(质量分数), 浸渍前样品经抽真空处理一小时. 催化剂组成表达式的右上角数字表示原子组成.

2 结果与讨论

2.1 一步法制备的催化剂活性

表 1 列举了在 pH=7 条件下, 用同时加料法制备的 CuCoZnAlK 催化剂活性数据. 在 CuCoZn^{0.5}Al^{0.5}K 催化剂上考察反应温度影响, 证明这类催化剂在 250-270 °C 活性很低, 反应产

1996-07-15 收到初稿, 1996-12-05 收到修改稿. 联系人: 李静. * 国家自然科学基金资助项目

物是 CO_2 和少量的 $\text{C}_1\text{-C}_5$ 醇。在 310°C , CO 可完全转化, 反应产物主要是烃和 CO_2 。对合成醇适宜的温度是 $290\text{-}300^\circ\text{C}$ 。

实验考察了改变催化剂组成、沉淀剂、沉淀条件及 K 添加量的影响。多数催化剂在 300°C 的醇收率为 $0.1\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 最低值为 $0.08\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。表 1 列出了一些典型结果, 最高醇收率为 $0.16\text{-}0.18\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

实验结果表明, 用一步法在很多条件下得到的催化剂活性都很低。用 XRD, XPS 等方法考察了催化剂结构特征, 以了解限制生成醇活性提高的制约因素。

表 1 反应温度和催化剂组成对活性的影响

Table 1 Effect of reaction temperature and composition of catalyst on activity

Catalyst Cu:Co:Zn:Al+%K	Reaction T/ $^\circ\text{C}$	CO Con. (%)	Alcohol prod. $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	Distribution of product(%)		
				Hydrocarbons	CO_2	Alcohols
1:1:0.5:0.5+3%K	250	7.4	0.01	0	74	26
	270	14	0.04	0	68	32
	290	48	0.05	19	71	10
	300	60	0.09	29	58	19
	310	90	0.11	41	50	9
0.8:1:0.3:0.7+3%K	300	50	0.09	36	54	10
0.8:1:1:0.5+3%K	310	90	0.135	42	46	12
0.8:1:1:1+3%K	300	65	0.18	38	48	14
0.8:1:1:2+3%K	305	85	0.09	44	50	6
0.8:1:1:2+6%K	300	80	0.135	38	52	10
1:1:1:1+3%K	305	61	0.16	38	48	14
4:3:2:1 + 3%K	300	40	0.09	22	52	26
1:1:0:0 + 3%K	300	70	0.08	24	70	6
0:1:1:0 + 3%K	300	94	0	86	14	0

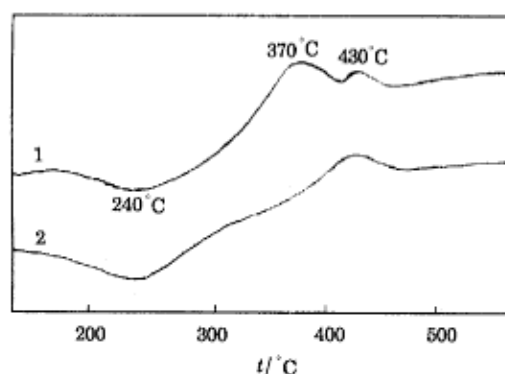


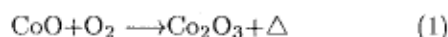
图 1 样品的 DTA

Fig.1 DTA of samples

1) CuCo , 2) $\text{CuCoZn}^{0.5}\text{Al}^{0.5}$

2.2 一步法制备的催化剂结构性质

图 1 是 CuCo 及 $\text{CuCoZn}^{0.5}\text{Al}^{0.5}$ 碳酸盐沉淀物在空气中的升温曲线。 CuCo 及 CuCoZnAl 沉淀物在 240°C 附近有一个吸热峰, 认为是 $[\text{CuCo}]$ 沉淀物分解为 CuO 、 CoO 引起的; 而 CuCo 沉淀物在 $350\text{-}450^\circ\text{C}$ 有两个放热峰, 它是 $[\text{CuCo}]$ 因为发生下面两个反应而引起的:



CuCoZnAl 沉淀物在 $350\text{-}450^\circ\text{C}$ 范围内, 只有一个放热峰, 而且由 CoO 变为

Co_3O_4 的温度范围明显变窄, 另外, 与曲线 1 的 370°C 放热峰位置比较, 曲线 2 放热峰起始温度向高温区域移动了许多。

在研究催化剂焙烧性质时, 进一步证明了 $\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{CuO}, \text{Co}_3\text{O}_4$ 的分散作用, 将 $\text{CuCo}, \text{CuCoZnAl}$ 沉淀物在 400°C 空气中焙烧 2 小时, 用 X 射线衍射观察到其中 CuCo 沉淀物的 $\text{CuO}, \text{Co}_3\text{O}_4$ 衍射峰比较尖锐, 而有 Zn, Al 存在时, $\text{CuO}, \text{Co}_3\text{O}_4$ 的衍射峰变得比较漫散 (图 2)。

图 3 是催化剂的 TPR 谱图, 由图 3 可见, 纯 Co_3O_4 还原峰最高温度是 290°C 附近, 有 CuO 存在时, 谱图中只有一个还原峰, 并且还原温度明显降低, 还原峰最高温度是 180°C 附近, 说明 $\text{CuO}, \text{Co}_3\text{O}_4$ 形成了合金, 在 200°C 时即可完全还原, 而加入 ZnO 后, 由于 ZnO 与 CuCo 之间的作用, 一定程度地破坏了 CuCo 合金, 使还原温度提高到 220°C , 并且直到 280°C 才还原完全。

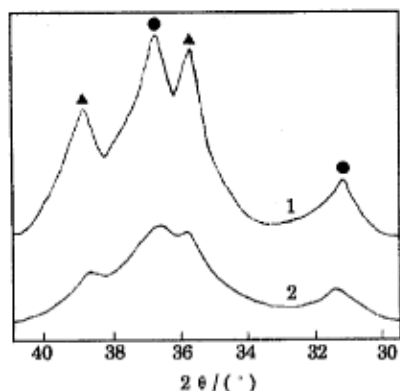


图 2 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 The XRD patterns of catalysts

1) CuCo , 2) $\text{CuCoZn}^{0.5}\text{Al}^{0.5}$

▲ CuO , ● Co_3O_4

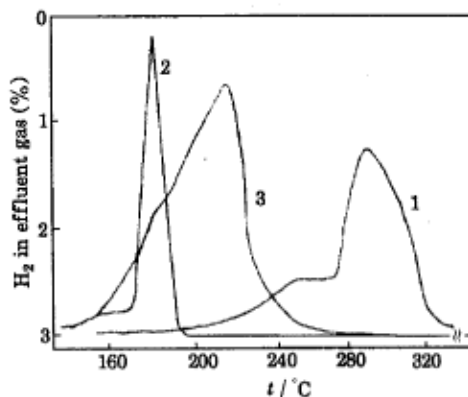


图 3 催化剂氧化物的 TPR

Fig.3 TPR of catalyst oxide

Heating rate: $0.5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sample

amount: 0.1–0.2g, 1) Co_3O_4 , 2) $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4$, 3) $\text{CuO}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{ZnO}$

图 4 是 $\text{Co}_3\text{O}_4, \text{CuCo}$ 及 CuCoZn 氧化物在 320°C 用 H_2-N_2 混合气还原 2 小时后 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 的 XPS 图谱。由图 4 可见, 纯 Co_3O_4 还原后 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 的结合能为 780eV , 而 CuCo 氧化物还原后的 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 结合能为 780.6eV , 说明 $\text{Cu}-\text{Co}$ 之间存在着强的相互作用, 使 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 的电子结合能增加, 同时, 由于 ZnO 的加入, 使 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 结合能增加到 781.2eV , 由此可以说明, ZnO 与 $\text{Cu}-\text{Co}$ 之间存在着更强的相互作用, 使 $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ 的结合能值进一步增加。

以上结果表明, 用一步法制备的 $\text{CuCoZn}^{0.5}\text{Al}^{0.5}$ 催化剂, 由于 $\text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在, 其中的 Cu, Co 组分具有较好的分散性。但是与它的低活性相关联, 可认为在影响生成醇活性的因素中, Cu, Co 组分的分散性并不是主要的。而 ZnO 对 CuCo 的作用, 使 CuCo 之间的结合能力削弱有可能是影响催化剂活性的主要因素。出于这种考虑, 在研究中试用了两步法制备该催化剂, 以改变 ZnO 和 CuCo 之间的作用性质, 观察提高催化剂生成醇活性的可能性。

2.3 两步法制备催化剂

两步法是将 CuCo 和 ZnAl 分别沉淀, 然后再混合。 ZnAl 沉淀条件是使其形成 ZnAl_2O_4 尖晶石结构。关于尖晶石的形成条件, 在合成甲醇催化剂工作中已有很多研究^[8,9]。实验结果表明, 用两步法制备的 CuCoZnAlK 催化剂, 明显提高了生成醇活性, C_1-C_5 醇收率达到 0.21–

0.25g·mL⁻¹·h⁻¹.

表 2 两步沉淀法制备的 CuCoZnAl 催化剂活性

Table 2 Activity of CuCoZnAl catalyst prepared by two step precipitation method

Catalyst	CO Con.(%)	Alcohol Prod. g·mL ⁻¹ ·h ⁻¹	Distribution of product(%)			Alcohol composition(%)				
			Hydrocarbons	CO ₂	Alcohol	C ₁ OH	C ₂ OH	C ₃ OH	C ₄ OH	C ₅ OH
CuCoZnAlK	59	0.23	38.6	38.6	23	23.8	49.4	13.8	6.4	2.8

T=300°C P=6MPa H₂/CO=2 CHSV=4000h⁻¹

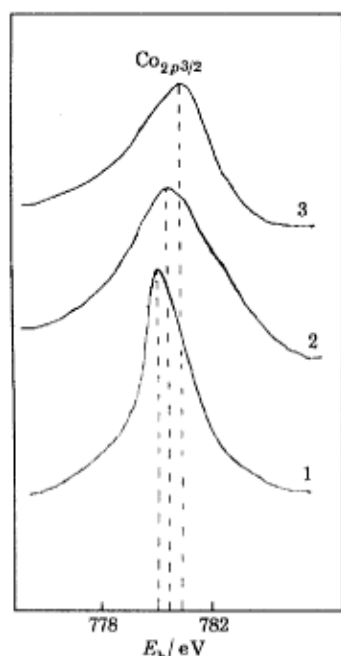


图 4 还原催化剂的 Co_{2p_{3/2}}XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of Co_{2p_{3/2}} peaks of reduced catalysts

1) CuO-Co₃O₄, 2) CuO-Co₃O₄, 3) CuO-Co₃O₄-ZnO

之间的结合能力削弱,从而影响了催化剂合成醇的活性;采用两步法制备 CuCoZnAlK 催化剂,使 Zn 和 Al 生成 ZnAl₂O₄ 尖晶石结构,可以明显减小对 Cu-Co 活性结构的作用,提高催化剂的热稳定性,得到了较好的结果, C₁-C₅ 醇收率达到 0.23g·mL⁻¹·h⁻¹ 左右,其中, C₂ 醇在总醇中的分数为 75% 左右.为提高催化剂生成醇活性和选择性,必须注意催化剂制备方法和载体的选择.

2.4 影响催化剂生成醇活性的因素

根据以上实验,可对影响催化剂生成醇活性因素作些分析.用两步法制备这一催化剂,使 ZnAl 碳酸盐在形成尖晶石条件下进行沉淀,明显改善生成醇活性的实验结果,证实 ZnO、Al₂O₃ 和 CuCo 间的亲和作用对催化剂生成醇活性是不利的.另外, ZnAl₂O₄ 尖晶石结构有较好的抗热性质^[8].对热稳定性差的 CuCo 活性结构物^[7],使添加的 ZnO、Al₂O₃ 以 ZnAl₂O₄ 形式存在,会有助于提高催化剂的抗热性质.因此,用两步法制备的催化剂活性被改善也会有这种因素存在.由这些结果可得出,为了进一步改善这类催化剂生成醇性质,注意以下几点是有好处的:(1)选择的载体不对 CuCo 活性结构物发生作用;(2)有助于提高 CuCo 的热稳定性;(3)使 CuCo 有较好的分散性.

3 结论

研究了不同方法制备的 Cu-Co 催化剂对 CO+H₂ 合成醇活性的影响.结果表明,由于 ZnO、Al₂O₃ 对 CuCo 的作用,致使 CuCo

参 考 文 献

- 1 Haag W O, Kuo J C, Wender I. *Energy*, **1987**, **12**:689
- 2 Courty Ph, Forestiere A, Kawata N, et al. in: "Industrial Chemicals via C₁ processes" (D. R. Fahey Ed), ACS Symposium Series No. 328, P. 42, American Chemical Society, Washington, DC, 1987
- 3 Fujimoto K, Oba T. *Appl. Catal.*, **1985**, **13**:289
- 4 Sheffer G R, Jacobson R A, King T S. *J. of Catal.*, **1989**, **116**:957
- 5 Courty Ph, Marcilly Ch. in "Preparation of Catalysts" (G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs, Eds.) P. 485 Elsevier, Amsterdam, 1983
- 6 Courty Ph, Durand D, Freund E, et al. *J. Mol. Catal.*, **1982**, **17**:241
- 7 汪景春, 蔡水玉, 远松月等. 催化学报, **1990**, **11**(5):366
- 8 Brit P. L. 296,211
- 9 中国科学院长春应用化学所低压甲醇研究组. 石油化工, **1981**, **10**:382

Preparation of Cu-Co Catalyst for Alcohols Synthesis

Li Jing Wang Jingchun Dou Bosheng Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The effects of the Cu-Co catalysts prepared by different methods on the activity of synthesis of alcohols were studied. The structures of the catalysts were characterized by means of DTA, XRD, TPR and XPS. The results showed that the catalyst prepared by two-step precipitation possesses better catalytic properties.

Keywords: Copper-cobalt catalysts, Preparation method, Alcohol synthesis