

文章编号: 0253-2409(2006)02-0191-04

# 金属组分负载量对 Cu-Mn-Zn/Y 直接合成二甲醚催化剂的影响

何凤仙, 唐秀娟, 费金华, 郑小明

(浙江大学催化研究所, 浙江 杭州 310028)

**摘要:**通过对不同金属负载量 Cu-Mn-Zn/Y 催化剂的研究, 结果发现, 金属组分的负载量为 30 mmol 时, CO 的转化率和二甲醚的选择性分别可达 65.6% 和 67.0%。金属组分负载量 20 mmol ~ 30 mmol 时, 催化剂中各金属组分均呈高分散状态, 增加金属组分负载量主要是增加了催化剂吸附 CO 和 H<sub>2</sub> 活性中心的数目, 使得催化剂对 CO 的转化能力增加。当金属组分负载量达到 35 mmol 时, 催化剂的微观结构发生了改变, 作为主要活性组分的铜也发生了聚集, 造成催化剂对 CO 和 H<sub>2</sub> 吸附能力降低; 由于作为酸性组分的分子筛含量相对减少和大量金属组分对酸中心的覆盖作用, 导致催化剂酸性降低, 使得催化剂对 CO 的转化率和对二甲醚的选择性均降低。

**关键词:** Cu-Mn-Zn/Y; 催化剂; 一氧化碳加氢; 二甲醚

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Effect of the content of metallic component on Cu-Mn-Zn/Y catalysts for direct synthesis of DME

HE Feng-xian, TANG Xiu-juan, FEI Jin-hua, ZHENG Xiao-ming

(Institute of Catalysis, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

**Abstract:** The Cu-Mn-Zn/Y catalysts with the different content of metallic component were prepared through a coprecipitation impregnation method, and used for the synthesis of dimethyl ether (DME) from synthesis gas in a fixed-bed reactor. The optimum content of metallic component loading on per gram zeolite Y was about 30 mmol, and the conversion of CO and the selectivity of DME were 65.6% and 67.0% under 2.0 MPa, 245 °C and 1 500 h<sup>-1</sup>. XRD, BET and TPD of H<sub>2</sub>, CO and NH<sub>3</sub> results showed that, with the metal content increasing from 20 mmol to 30 mmol, the dispersion of all metallic component became better, the adsorption ability of H<sub>2</sub> and CO also increased, but the surface area and the acidity of these catalysts did not changed. As the metal content up to 35 mmol, the accumulated copper and micro-structural changes occurred, the surface area of the catalysts and the adsorption ability of H<sub>2</sub> and CO decreased rapidly, the number and strength of acid sites also decreased. Consequently, the Cu-Mn-Zn/zeolite-Y catalyst with 30 mmol metal loading exhibited the best catalytic performance for direct synthesis of DME was duo to the favorable adsorption ability of H<sub>2</sub> and CO.

**Key words:** dimethyl ether; Cu-Mn-Zn/zeolites catalyst; synthesis gas

二甲醚作为为洁净的车用燃料和民用燃料有着巨大的潜在应用市场, 吸引着研究者不断探索更好的合成二甲醚的方法和催化剂。由 CO 加 H<sub>2</sub> 直接合成二甲醚被认为是较为经济的合成二甲醚工艺路线。目前, 该工艺采用的催化剂大多是将具有合成甲醇功能的 Cu-Zn-Al 催化剂和具有甲醇脱水功能的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或分子筛等组分通过一定的方法混合而成。许多研究结果表明, Mn 是 F-T 合成、CO 低温氧化、变换和 CO 加氢等催化剂的良好助剂<sup>[1-5]</sup>。文献 [6~8] 显示 Mn 与 Cu 可发生相互作用, 不但可促进 Cu 的高分散, 而且对 CO 加氢转化产生良好

的助催化作用。

本文结合共沉淀浸渍法制备的 Cu-Mn-Zn/Y 催化剂具有低温活性好的特点<sup>[9]</sup>, 通过 XRD、TPR、TPD 等表征手段, 着重对不同金属负载量的 Cu-Mn-Zn/Y 催化剂的反应活性和性质进行研究, 以期初步阐明金属组分的负载量对催化剂性能的影响。

### 1 实验部分

**1.1 催化剂的制备** 配制相同比例的硝酸铜、硝酸锰及硝酸锌混合溶液与 1.5 mol/L 的碳酸钠溶液, 搅拌并流滴入 60 °C 含有不同含量 Y 型分子筛的悬浮液中, 控制 pH 为 6.0 ~ 7.0。沉淀后静置老化

收稿日期: 2005-08-16; 修回日期: 2005-11-08。

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2003AA529270); 高等学校博士学科点专项科研基金(20030335068)。

联系作者: 费金华, Tel: 0571-88273495, E-mail: fjh65@163.com。

作者简介: 何凤仙(1981-), 男, 硕士研究生, 化学专业。

2 h、抽滤洗涤、干燥、450 °C 焙烧 4 h。

**1.2 催化剂活性评价** 催化剂反应性能评价在 MRCS8004 高压微反系统上进行。催化剂装填量为 2.0 mL, 反应前催化剂在常压、270 °C、氢气还原 3 h, 降至 180 °C 用原料气充压至 2.0 MPa, 在 250 °C、 $H_2/CO$  摩尔比为 3/2, 1 500  $h^{-1}$  下进行活性评价。反应产物由 HP5890 - II 色谱仪在线分析, 热导检测器检测。

**1.3 催化剂表征** 吸附  $H_2$ 、 $CO$  和  $NH_3$  的 TPD 实验在 AMI-200 催化剂表征系统上进行。样品的升温速率为 10 °C/min, 信号由质谱检测。实验所用的催化剂量为 100 mg, 催化剂在  $H_2$  气氛中经 270 °C 原位还原, 并在 Ar 气氛中 400 °C 处理, 于 50 °C 吸附探针分子 30 min, 再切换成氩气吹扫至特征峰不变, 然后在氩气氛中进行 TPD 实验。

XRD 实验采用 Rigaku. D/max-2550/PC 型多晶射线衍射仪,  $CuK\alpha$  辐射, 40 kV, 300 mA, 扫描速率 2°/min。比表面积测定在 OMNISCORP 100CX 全自动吸附仪上进行。77 K 液氮温度下的  $N_2$  吸附法测得 BET 比表面积, 样品均于 250 °C 真空脱气处理 2 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属组分负载量对催化剂反应性能的影响

不同金属负载量的催化剂反应性能见表 1。

表 1 金属组分的负载量对催化剂反应性能的影响

Table 1 Effect of the content of the metallic component on activity and selectivity of catalyst

Content of Cu-Mn-Zn $m_y / mmol \cdot g^{-1}$	Conv. of $CO_x / \%$	Selectivity $s / \%$			
		DME	$CH_3OH$	$CO_2$	HC
20	59.0	66.2	2.5	31.1	0.2
25	60.3	66.3	2.5	31.1	0.1
30	65.6	67.0	2.0	30.8	0.2
35	50.0	61.1	8.8	29.9	0.2
40	45.2	58.7	11.7	29.0	0.6

Reaction condition: pressure 2.0 MPa; temperature 250 °C; GHSV 1 500  $h^{-1}$ ;  $H_2/CO$  mol ratio 3/2

从表 1 可以看出, 随着金属组分总负载量的增加, 催化剂的反应活性增加; 当负载量增加到 30 mmol 时,  $CO$  的转化率达到 65.6%, 二甲醚的选择性 67.0%。随着金属组分负载量的进一步增加, 则催化剂上  $CO$  的转化率和二甲醚的选择性均降低, 而甲醇选择性显著增加。这是因为直接合成二甲醚的反应过程中存在着甲醇合成、甲醇脱水等连续反应, 其中甲醇合成和甲醇脱水分别发生在金属

组分和酸性载体上。在负载量小于 30 mmol 时, 随金属负载量的增加, 作为酸性组分的分子筛含量虽然降低, 但其脱水能力还是适应的。因此, 金属负载量的增加主要是提高催化剂的  $CO$  加氢能力; 当负载量大于 35 mmol, 由于大量的金属组分存在, 掩盖了分子筛载体的部分酸中心, 使得催化剂对中间过程产生的甲醇脱水能力降低, 造成催化剂上  $CO$  转化率和二甲醚的选择性同步降低。

### 2.2 金属组分负载量对催化剂性质的影响

**2.2.1 BET 和 XRD 分析** 图 1 为不同金属负载量催化剂的 XRD 谱图。

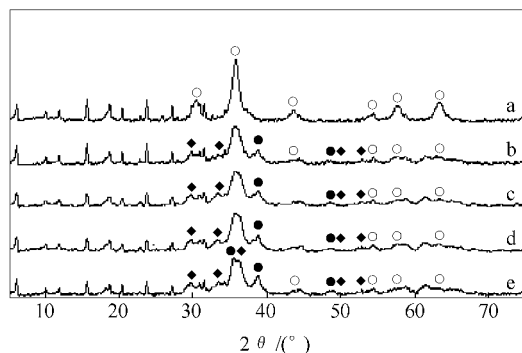


图 1 不同金属负载量催化剂的 XRD 谱图

Figure 1 XRD profiles of the catalysts with the different metallic content

●  $CuO$ ; ○  $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ ; ◆  $ZnMn_2O_4$   
a 20 mmol; b 25 mmol; c 30 mmol;  
d 35 mmol; e 40 mmol

从图 1 可以看出, 在金属总负载量为 20 mmol 的催化剂上, 除分子筛的衍射峰外, 仅存一种  $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$  物种。当负载量大于 25 mmol 时, 与金属组分有关的衍射峰发生了改变, 催化剂上出现了  $CuO$  和  $ZnMn_2O_4$  物种的衍射峰, 而与  $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$  物种有关的衍射峰强度减弱。金属负载量的继续增加, 各催化剂上的物种未发生明显变化。但当金属组分负载量为 40 mmol 时, 与  $CuO$  有关的衍射峰强度明显增大, 且峰形变得较为尖锐。

金属组分负载量对催化剂比表面积影响见表 2。由表 2 可知, 金属负载量小于 30 mmol 时, 催化剂比表面积的变化随金属负载量的增加不明显; 但负载量达到 35 mmol 时, 比表面积从 215.90  $m^2/g$  下降至 186.91  $m^2/g$ ; 增加金属负载量至 40 mmol, 催化剂的比表面积变化不大, 为 181.52  $m^2/g$ 。对照 XRD 结果, 作者认为  $CuO$  的聚集和催化剂微观结构的改变是造成催化剂比表面积减少和反应活性降低的主要原因。

表 2 金属组分负载量对催化剂比表面积的影响

Tabel 2 Effect of the content of the metallic component on the surface area of catalysts

Content of metal $m_Y / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	20	25	30	35	40
BET surface area $A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	229.43	225.74	215.90	186.91	181.52

2.2.2 催化剂吸附 H<sub>2</sub> 和 CO 性能 图 2 为不同金属负载量催化剂上吸附 H<sub>2</sub> 的 TPD 实验结果。

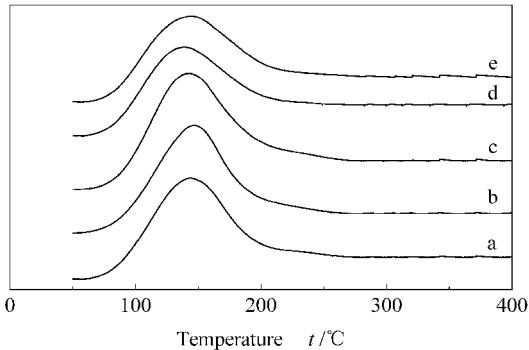


图 2 不同金属负载量催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 谱图

Figure 2 H<sub>2</sub>-TPD profiles of the catalysts with the different metallic content legends : see Figure 1

从图 2 可以看出,各催化剂在 150 °C 附近均出现一个 H<sub>2</sub> 的脱附峰,其脱附温度基本不受金属组分负载量的影响,而其脱附峰的面积,在金属负载量小于 30 mmol 的催化剂上,基本相同;当金属负载量达到 35 mmol 时,则明显下降,再增加负载量,又基本不变。这表明金属负载量的变化,对催化剂吸附 H<sub>2</sub> 活性中心强度的影响并不明显;只有当负载量超过 30 mmol 时,才对该中心的数目有显著影响,使得吸附 H<sub>2</sub> 活性中心的数目减少。这与催化剂比表面积的变化一致。

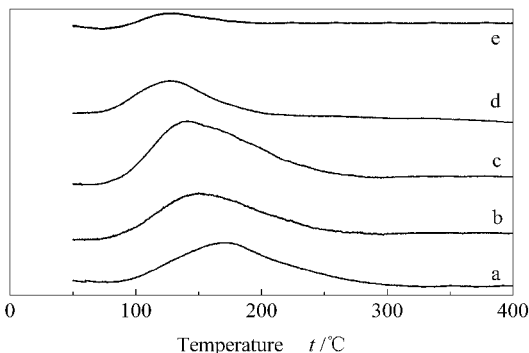


图 3 不同金属负载量催化剂的 CO-TPD 谱图

Figure 3 CO-TPD profiles of the catalysts with the different metallic content legends : see Figure 1

不同金属负载量催化剂上吸附 CO 的 TPD 实验结果见图 3。从图 3 可以看出,各催化剂在 130 °C ~ 170 °C 出现一个 CO 的脱附峰,表明存在着一种吸附 CO 的活性中心。该活性中心的强度随金属负载量的增加而逐渐减弱,该活性中心的数目随金属负载量的增加先增加,负载量 30 mmol 时达到最大,随后迅速下降。这与催化剂微观结构和催化剂中 Cu 分散程度的改变有关。因为铜基催化剂对 CO 的吸附能力不仅与铜的分散度有关,而且与铜的电子性质有关<sup>[1,4]</sup>。

由图 2、图 3 可知,金属组分负载量的变化不但影响催化剂吸附 H<sub>2</sub> 和 CO 的活性中心数目,而且影响催化剂吸附 CO 活性中心的强度。由于 H<sub>2</sub> 和 CO 在铜基催化剂表面易发生竞争吸附<sup>[10]</sup>,要求催化剂对两者的吸附活化要匹配。金属负载量为 30 mmol 的催化剂活性最好,因为具有较多的吸附 H<sub>2</sub> 和 CO 的活性中心,其对 CO 的吸附强度适当。

2.2.3 催化剂表面酸性分析 图 4 为不同金属负载量催化剂上吸附 NH<sub>3</sub> 的 TPD 实验结果。从图 4 可以看出,各催化剂均在 230 °C ~ 265 °C 出现一个氨的脱附峰,与分子筛上吸附 NH<sub>3</sub> 的 TPD 相对照,负载金属组分后,分子筛上 NH<sub>3</sub> 的高温脱附峰消失,预示着各催化剂均存在一种强度较弱的酸中心。该酸中心在金属总负载量小于 30 mmol 时,强度和数目随金属负载量的增加(分子筛量的减少)基本不变;当负载量大于 30 mmol 时,强度减弱,数目也减小。这种变化在金属负载量为 40 mmol 催化剂上的表现更为显著。上述吸附 NH<sub>3</sub> 的 TPD 结果表明,适当范围内分子筛量的减少,即金属组分负载量的适量增加,并未显著影响催化剂的酸性,但过多的

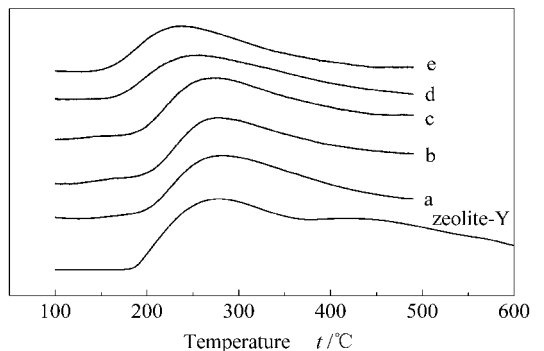


图 4 不同金属负载量催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 谱图

Figure 4 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of the catalysts with the different metallic content legends : see Figure 1

金属负载,不仅会造成催化剂酸中心的部分减少,而且也会减弱催化剂的酸性强度,从而造成催化剂脱

水能力的下降。这与表 1 中二甲醚选择性变化的结果相一致。

### 参考文献:

- [1] 徐润,马中义,杨成,魏伟,孙予罕. Mn 助剂对 CuFeZrO<sub>2</sub> 低碳醇合成催化剂的修饰作用[J]. 物理化学学报,2003,19(5):423-427. (XU Run, MA Zhong-yi, YANG Cheng, WEI wei, SUN Yu-han. Effect of manganese promoter on the CuFeZrO<sub>2</sub> catalyst for higher alcohols synthesis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, 19(5):423-427.)
- [2] FIERRO G, MORPURGO S, JACONO M L, INVERSI M, PETTITI I. Preparation, characterisation and catalytic activity of Cu-Zn-based manganites obtained from carbonate precursors[J]. Appl Catal A, 1998, 166(2):407-417.
- [3] TANAKA Y, UTAKA T, KIKUCHI R, TAKEGUCHI T, SASAKI K, EGUCHI K. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide[J]. J Catal, 2003, 215(2):271-278.
- [4] 赵彦巧,陈吉祥,张建祥,张继炎. 二氧化碳加氢直接合成二甲醚催化剂的研究: II 铜/锌对复合催化剂结构和性能的影响[J]. 燃料化学学报,2005,33(3):334-338. (ZHAO Yan-qiao, CHEN Ji-xiang, ZHANG Jian-xiang, ZHANG Ji-yan. Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide: II Effects of Cu/Zn ratio on structure and properties of catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(3):334-338.)
- [5] CHEN H-Y, LIN J, TAN K-L, LI J. Comparative studies of manganese-doped copper-based catalysts: The promoter effect of Mn on methanol synthesis[J]. Appl Surf Sci, 1998, 126(3-4):323-331.
- [6] QI G-X, ZHENG X-M, FEI J-H, HOU Z-Y. A novel catalyst for DME synthesis from CO hydrogenation: I Activity, structure and surface properties[J]. J Mol Catal A, 2001, 176(1-2):195-203.
- [7] 齐共新,费金华,侯昭胤,郑小明. 助剂 Mn 对 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂一氧化碳加氢性能的影响[J]. 燃料化学学报,2000,28(4):382-384. (QI Gong-xin, FEI Jin-hua, HOU Zhao-yin, ZHENG Xiao-ming. Effects of Mn on Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogenation of carbon monoxide [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 28(4):382-384.)
- [8] FEI J-H, YANG M-X, HOU Z-Y, ZHENG X-M. Effect of the addition of manganese and zinc on the properties of copper-based catalyst for the synthesis of syngas to dimethyl ether[J]. Energy Fuels, 2004, 18(5):1584-1587.
- [9] 杨明霞,费金华,郑小明. 共沉淀浸渍法制备由合成气直接合成二甲醚的 Cu-Mn 催化剂[J]. 燃料化学学报,2004,32(2):210-214. (YANG Ming-xia, FEI Jin-hua, ZHENG Xiao-ming. A novel preparation of Cu-Mn catalysts for dimethyl ether synthesis from syngas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(2):210-214.)
- [10] 高森泉,朱起明. 铜基催化剂上合成甲醇的过渡态研究: I H<sub>2</sub> 和 CO 的吸附行为[J]. 催化学报,1985,6(1):14-21. (GAO Sen-quan, ZHU Qi-ming. Application of transient response method to the study of methanol synthesis on Cu-base catalyst: I Adsorption behavior of H<sub>2</sub> and CO[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1985, 6(1):14-21.)

## TXS 微量硫分析仪



TXS 微量硫分析仪适用于焦炉气、半水煤气、水煤气、天然气等气体中各种形态硫的测定。

本仪器性能稳定,操作简单,检测极限低,可满足各种工艺指标的分析要求。

- 敏感度:  $1 \sim 8 \times 10^{-12}$  g/s
- 基线漂移:  $< 0.1$  mV/h
- 灵敏度: 以甲硫醚计  $< 0.1 \times 10^{-6}$  (体积)

该厂可根据用户要求,定制便携式微量硫分析仪。

单位:山西天新分析仪器厂 地址:太原市和平南路 135 号 邮编:030024

Tel: 0351-6525853, 13994292298 Fax: 0351-6525853