

文章编号: 0253-2409(2013)06-0703-07

ZnCr 基催化剂煅烧温度对异丁醇合成性能的影响

寇永利^{1,2}, 解红娟¹, 刘广波^{1,2}, 武应全^{1,2}, 张欣悦³, 韩怡卓¹, Noritatsu Tsubaki⁴, 谭猗生¹

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410012; 4. 富山大学 应用化学系, 日本 富山 930-8555)

摘要: 研究了煅烧温度对 ZnCr 基催化剂合成异丁醇性能的影响。结果表明,随着煅烧温度的升高,催化剂的活性和产物分布都发生了较大的变化。催化剂在较低的温度下煅烧,液相产物中醇主要是甲醇和异丁醇;在较高的温度下煅烧,液相产物醇的分布符合 A-S-F 方程。用 BET、XRD、H₂-TPR、XPS 等技术手段对催化剂结构参数、体相结构、还原性能、表面组成进行表征。结果表明,在 300 °C 煅烧时,催化剂中的 ZnO 和 Cr₂O₃ 未完全形成非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O; 400 °C 煅烧时,催化剂中形成了最多量非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O; 当煅烧温度高于 400 °C 时,随着煅烧温度进一步升高,非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 逐步发生了分解,生成了更多量的 ZnO 和 Cr₂O₃, 导致催化剂的活性随之下降。进一步证明了非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 是该催化反应活性相。

关键词: ZnCr 基催化剂; CO 加氢; 异丁醇; 合成气; 非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of calcination temperature on the performance of ZnCr based catalyst in isobutanol synthesis

KOU Yong-li^{1,2}, XIE Hong-juan¹, LIU Guang-bo^{1,2}, WU Ying-quan^{1,2},
ZHANG Xin-yue³, HAN Yi-zhuo¹, Noritatsu Tsubaki⁴, TAN Yi-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Central South, Changsha 410012, China;

4. Department of Applied Chemistry, University of Toyama, Toyama 930-8555, Japan)

Abstract: The effect of calcination temperature on the performance of ZnCr based catalysts in isobutanol synthesis was investigated; the texture properties, bulk structure, reducibility and surface composition of the catalysts were characterized by BET, XRD, H₂-TPR and XPS. The results indicate that both the activity and product selectivity of the ZnCr catalyst are greatly influenced by its calcination temperature. The catalyst calcined at low temperature shows high selectivity to methanol and isobutanol, while the product distribution over the catalyst calcined at high temperature obeys the A-S-F equation. Calcination at 300 °C is insufficient to get a complete formation of non-stoichiometric spinel Zn_xCr_{2/3(1-x)}O, while calcination at 400 °C gives the maximum amount of non-stoichiometric spinel Zn_xCr_{2/3(1-x)}O in the ZnCr based catalyst; however, further increasing the calcination temperature may cause the decomposition of certain non-stoichiometric spinel Zn_xCr_{2/3(1-x)}O to ZnO and Cr₂O₃, which will reduce its catalytic activity in isobutanol synthesis. Such results suggest that non-stoichiometric spinel Zn_xCr_{2/3(1-x)}O is possibly the active phase of the ZnCr based catalyst in isobutanol synthesis.

Key words: ZnCr based catalyst; carbon monoxide hydrogenation; isobutanol synthesis; syngas; non-stoichiometric spinel Zn_xCr_{2/3(1-x)}O

异丁醇是基本有机化工原料,用于制造抗氧剂、合成橡胶、人造麝香、果子精油和合成药物等。中国是稀土资源大国,异丁醇作为溶剂广泛用于稀土生产中铈、钡和锂等盐类的提纯。异丁醇是最好的助溶剂之一,可与同时生成的甲醇反应制取甲基叔丁基醚(MTBE)汽油添加剂,或异丁烯二聚和加氢制取异辛烷^[1-3]。异丁醇亦可作为油品添加剂及航油

的添加剂,2010年已经被美国环保署列入燃料添加剂目录。

目前,工业异丁醇主要来自丙烯羰基合成法制丁醇时的副产品,由于该法是以生产正丁醇为目标,因此,获得的异丁醇量很少,不能满足对异丁醇日益增长的需要^[4],而且生产异丁醇的原料大多是石油基产品丙烯。富煤少油是中国能源结构的主要特

收稿日期: 2012-12-12; 修回日期: 2013-02-02。

基金项目: 中国科学院山西煤炭化学研究所前瞻性布局项目(2011SQZBJ13)

联系作者: 谭猗生, Tel/Fax: 0351-4044287, E-mail: tan@sxicc.ac.cn。

点,随着能源短缺和人们环境意识的逐渐增加,利用煤产生的合成气($\text{CO}+\text{H}_2$)催化转化制低碳醇等清洁燃料成为能源化工领域的研究热点^[5]。

一氧化碳加氢合成低碳醇始于20世纪20年代。有关低碳醇的代表性催化剂体系为改性的甲醇合成催化剂、改性的F-T合成催化剂及 MoS_2 基催化剂。其中,改性的高温甲醇合成催化剂^[6,7],即ZnCr基催化剂能高选择性合成甲醇、异丁醇。近年来,研究者在实验中又发现,金属钼改性的钨系催化剂也可以高选择性合成甲醇、异丁醇^[8]。

作者在前期的工作中对ZnCr基催化剂高选择性合成甲醇、异丁醇进行了研究,考察了不同Zn/Cr物质的量比与不同制备方法对ZnCr基催化剂的结构和合成异丁醇反应行为的影响。研究发现,非计量尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Cr}_{2/3(1-x)}\text{O}$ 结构是ZnCr基异丁醇合成催化剂的活性中心。

煅烧过程是催化剂活性组分二次分配,形成稳定结构的重要过程。非计量尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Cr}_{2/3(1-x)}\text{O}$ 不稳定,会随着煅烧温度的改变而发生变化^[9],从而影响到催化剂的反应性能。因此,本实验通过改变催化剂的煅烧温度,改变催化剂中各组分的存在形式,探究煅烧温度对催化剂的结构与反应行为的影响,以期进一步验证催化剂的活性中心。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

利用并流共沉淀法制备Zn/Cr物质的量比为1的ZnCr基催化剂。称取一定量的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (工业级,天津市化学试剂二厂)和 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (工业级,天津市化学试剂二厂)溶于蒸馏水,与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (AR,天津市风船化学试剂科技有限公司)溶液并流共沉淀,控制pH值为7.0~8.0,60℃老化2h后,用蒸馏水洗涤至pH值为7,120℃干燥12h,350℃空气气氛下煅烧6h,即得催化剂固体粉末。将以上所得催化剂研磨后浸渍3%的 K_2O (质量分数, K_2CO_3 为前驱物),在120℃下干燥12h,然后分别在300、400、500、600、700℃空气气氛下煅烧6h,最后压片后破碎至30~40目备用。

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积用美国Micromeritics公司Tristar3000型物理吸附仪测定(77 K N_2 吸附),根据脱附曲线用BET方程计算得到。

催化剂的XRD谱图在德国Bruker公司D8型X射线衍射仪上测定,以 $\text{Cu K}\alpha$ 特征谱线照射,Ni

滤波,管电压40 kV,管电流100 mA。

程序升温还原(H_2 -TPR)在自制装置上进行。称取100 mg催化剂,在Ar气氛中程序升温至400℃脱除表面物理吸附,然后降温至50℃,切换为 $\text{H}_2/\text{Ar}(1/10)$ 还原气,待系统稳定后进行程序升温还原,升温速率5℃/min,TCD为检测器。

催化剂的XPS实验使用英国Kratos公司的XSAM800多功能表面分析电子能谱仪,Al靶X光枪工作在12 kV×15 mA功率下,分析室本底真空 2×10^{-7} Pa,采用FAT方式,数据采用污染碳C 1s(284.8 eV)校正。

1.3 催化剂的评价

催化剂性能评价在不锈钢连续流动固定床反应器($\varphi 15 \times 480$ mm)中进行。催化剂装量为5 mL(30~40目),反应条件为, $p = 10.0$ MPa、 $\text{GHSV} = 3000$ h^{-1} 、 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2.3$ 、 $t = 400$ ℃。催化剂经还原气程序升温还原至400℃后,切换为合成气,升压至10 MPa后进行反应。

产物采用两台在线色谱和两台离线色谱分析,其中,尾气采用两台在线气相色谱分析,GC4000A(TCD检测器、炭分子筛柱,北京东西分析仪器有限公司)分析尾气中的 H_2 、 CO 、 CH_4 及 CO_2 ;GC4000A(FID检测器、GDX-403柱,)分析尾气中的 C_1 、 C_2 等烷烃组成,以甲烷为关联组分,归一化法计算气相产物组成。液相产物采用GC4000A(TCD检测器、GDX-401柱)分析水和甲醇;GC-7AG(Chromsorb101柱,岛津)分析液相中的醇组成,冷凝后液体产物用Chromsorb101柱、氢焰检测器、GC-7AG(FID检测器,岛津)气相色谱仪分析醇类组成,以甲醇为关联组分,归一法计算液相产物组成。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的反应性能

表1是不同煅烧温度下催化剂ZnCr的异丁醇合成反应性能。由表1可知,对于400℃煅烧制备的催化剂,其CO转化率(32.6%)、醇时空收率(0.08 g/mL·h)以及异丁醇的选择性(24.1%)都是最大的。

2.2 催化剂的织构参数

表2为不同煅烧温度下催化剂ZnCr的织构参数。由表2可知,随着煅烧温度的升高,催化剂的比表面积和孔容积逐渐减小,平均孔径逐渐增大,这主要是由于催化剂中活性组分的晶粒在较高温度下逐

渐长大而引起的^[10]。催化剂比表面积的逐步减小 可能会引起催化剂活性逐步降低。

表 1 催化剂的 CO 加氢性能
Table 1 Typical catalytic performance of ZrCr based catalysts

Calcination temperature <i>t</i> / °C	CO conversion <i>x</i> / %	Selectivity <i>s</i> / %			Alcohols yield <i>w</i> / (g·mL·h ⁻¹)	Alcohols distribution <i>w</i> / %						
		CO ₂	CH _x	alcohol		MeOH	EtOH	<i>i</i> -PrOH	PrOH	<i>i</i> -BuOH	BuOH	C ₅
300	22.9	27.2	30.5	42.3	0.06	80.5	0.67	0.25	0.79	17.1	0.00	0.69
400	32.6	27.6	25.2	47.2	0.08	71.3	1.47	0.00	2.91	24.1	0.00	1.12
500	29.1	26.5	27.9	45.6	0.07	72.7	4.51	0.28	4.89	16.3	0.00	1.32
600	14.1	24.8	34.8	40.4	0.04	70.1	11.3	0.54	8.51	7.97	0.84	0.74
700	13.6	25.2	36.4	38.4	0.04	66.6	15.5	0.69	10.5	4.02	2.14	0.55

reaction conditions: *t* = 400 °C, *p* = 10 MPa, GHSV = 3 000 h⁻¹

表 2 催化剂的织构参数
Table 2 Texture parameters of catalysts

Calcination temperature <i>t</i> / °C	<i>A</i> _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	<i>v</i> _p / (cm ³ ·g ⁻¹)	<i>d</i> _p / nm
300	137.80	0.214	5.991
400	77.53	0.176	9.096
500	41.48	0.102	17.590
600	10.17	0.058	22.530
700	5.60	0.031	24.530

2.3 催化剂的体相结构

图 1 为不同煅烧温度下催化剂 ZnCr 的 XRD 谱图。由图 1 可知,不同煅烧温度制备的催化剂,其 XRD 谱图主要归属于 ZnO 和非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O^[11]的衍射峰,但各峰的衍射强度并不相同。对于 300 °C 煅烧制备的催化剂,其衍射峰高度弥散,意味着催化剂中各组分的分散度较高。随着煅烧温度的逐步升高,催化剂中 ZnO 和非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 的衍射峰逐渐增强。这可能是由于在煅烧过程中,随着温度的升高,催化剂中各个粒子相互团聚、长大而引起的。

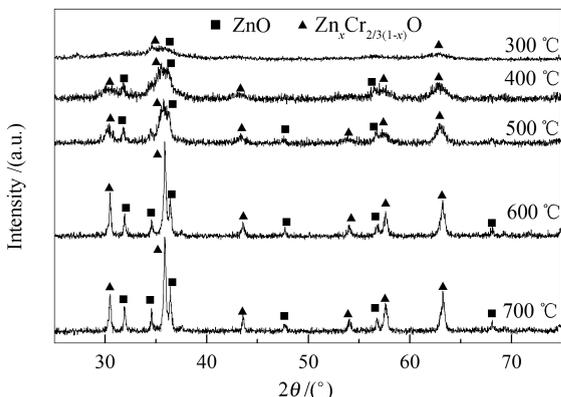


图 1 催化剂的 XRD 谱图
Figure 1 XRD spectra of the catalysts

2.4 催化剂的还原行为

图 2 为不同煅烧温度下催化剂 ZnCr 的 H₂-TPR 谱图。由图 2 可以看出,不同煅烧温度制备的催化剂还原峰并不相同。一般认为,336 °C 左右的耗氢峰为非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 的还原峰。图中 338、336、335、332 °C 的耗氢峰对应着非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 的还原,367、371、360、369、374 °C 的耗氢峰对应着 Cr₂O₃ 中 Cr⁶⁺ → Cr³⁺ 的还原,404、420 °C 的耗氢峰对应着 Cr₂O₃ 中 Cr³⁺ → Cr²⁺ 的还原^[12]。

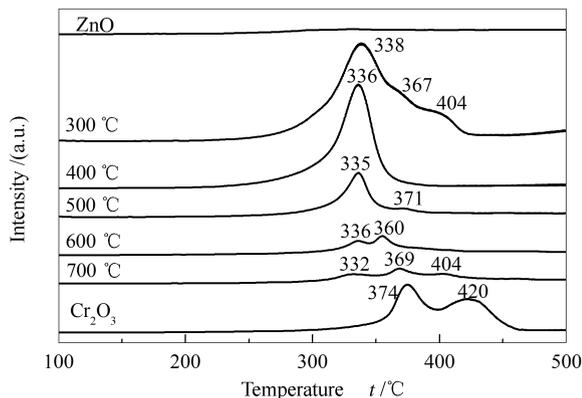


图 2 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 2 H₂-TPR patterns of the catalysts

由图 2 还可知,当煅烧温度由 400 °C 逐步升高到 700 °C 时,非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 的耗氢峰减弱,Cr₂O₃ 中 Cr⁶⁺ → Cr³⁺、Cr³⁺ → Cr²⁺ 对应的耗氢峰增强。这可能是由于随着煅烧温度的逐步升高,非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 逐步分解,Cr₂O₃ 的生成量增大。比较 300 与 400 °C 煅烧所得催化剂的还原峰可知,300 °C 煅烧制备的催化剂中非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O 的含量虽略有减少,但含有更多量的 Cr₂O₃,这可能是由于 300 °C 制备的催化剂中,Cr₂O₃ 与 ZnO 未完全形成非计量尖晶石 Zn_xCr_{2/3(1-x)}O。在

所测的温度范围内,并没有观察到 ZnO 的还原峰。400 °C 煅烧所得催化剂中含有最多量非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$,其活性也最高,因此,非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 对催化剂的活性起着很重要的影响。

2.5 催化剂的 XPS 表征

催化剂的 XPS 谱图见图 3。图 3(a) 为催化剂的 Zn 2p 的 XPS 谱图。由图 3(a) 可知,400 °C 煅烧所得的催化剂,Zn 2p_{3/2} 对应的结合能为 1 022.4 eV,随着煅烧温度的升高,Zn 2p_{3/2} 对应的结合能逐步减小,700 °C 煅烧所得的催化剂,Zn 2p_{3/2} 对应的结合能为 1 022.0 eV。Baltistoni 等^[13] 在测试中得出,对于 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 来说,Zn 2p_{3/2} 对应的结合能为 1 022.4 eV,而当变为 ZnO 时,Zn 2p_{3/2} 对应的结合能为 1 022.0 eV,结合能在减小。由此可见,随着煅烧温度的升高,催化剂中 Zn 的存在状态由 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 向 ZnO 逐步转变。结合 XPS 谱图与前面的 XRD、H₂-TPR 谱图可知,对于 400 °C 煅烧所得的催化剂,Zn 的存在状态为非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$,随着煅烧温度的升高,非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 发生了分解,生成的 ZnO 的量逐步增加,Zn 的存在状态由非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 向 ZnO 转变。比较 300 与 400 °C 煅烧制备的催化剂,300 °C 煅烧制备的催化剂中 Zn 2p_{3/2} 对应的结合能略微向低能方向偏移,这可能是由于在此催化剂中 ZnO 与 Cr₂O₃ 未完全形成非计量尖晶石

$Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 。400 °C 煅烧所得催化剂中含有最多量的非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$,其催化活性也最高,因此,非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 是该催化反应的活性相。非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 八面体位的锌离子能促进 H₂ 以及 CO 的活化,这些离子可能是催化剂活性高的主要原因^[14,15]。

图 3(b) 为催化剂 Cr 2p 的 XPS 谱图。由图 3(b) 可知,400 °C 煅烧所得的催化剂,Cr 2p_{3/2} 对应的结合能为 577.4 eV,随着煅烧温度的升高,Cr 2p_{3/2} 对应的结合能逐渐减小,700 °C 煅烧所得的催化剂,Cr 2p_{3/2} 对应的结合能为 576.8 eV。根据 Baltistoni 等^[13] 报道的催化剂 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$,Cr 2p_{3/2} 对应的结合能为 577.4 eV,催化剂 Cr₂O₃,Cr 2p_{3/2} 对应的结合能为 576.8 eV。由此可以推断,随着煅烧温度的升高,催化剂中 Cr 的存在状态由 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 向 Cr₂O₃ 逐渐转变。结合 XPS 谱图与 XRD、H₂-TPR 谱图可见,对于 400 °C 煅烧所得的催化剂,Cr 的存在状态为非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$,随着煅烧温度的升高,非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 逐步发生了分解,生成的 Cr₂O₃ 量逐步增加,Cr 的存在状态由 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 向 Cr₂O₃ 逐渐转变。比较 300 与 400 °C 煅烧所得催化剂,300 °C 煅烧所得催化剂中 Cr 2p_{3/2} 对应的结合能略微向低结合能方向偏移,这可能是由于在此催化剂中,Cr₂O₃ 与 ZnO 未完全形成非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 。

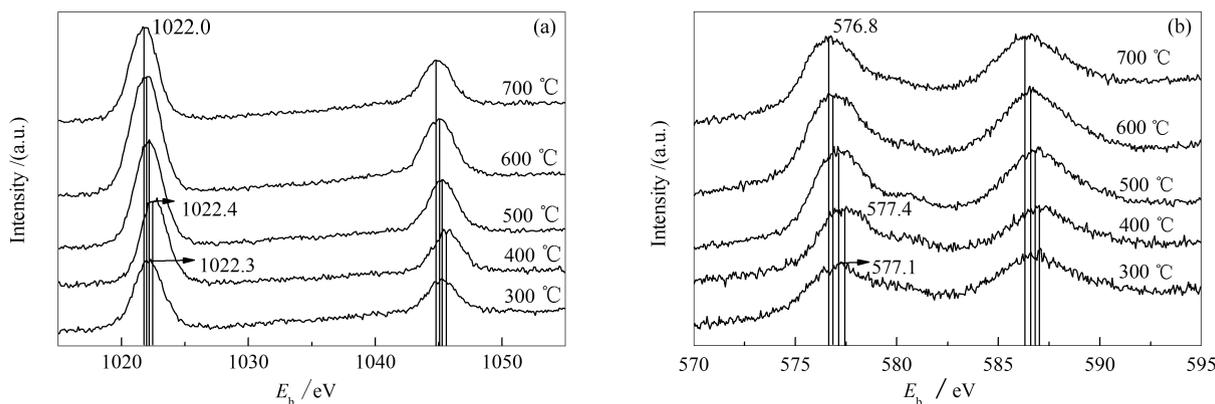


图 3 催化剂的 XPS 谱图

Figure 3 XPS spectra of the catalysts

(a): Zn 2p XPS spectra of the catalysts; (b): Cr 2p XPS spectra of the catalysts

为了确定催化剂组成对异丁醇合成反应性能的影响,对催化剂 Zn 2p_{3/2} 的 XPS 谱图进行拟合,分别得到催化剂中非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 和 ZnO 的 Zn 2p_{3/2} 区域的 XPS 谱图,并对其谱图的面积进行了比较,具体见图 4。

由图 4 可知,对于 400 °C 煅烧所得的催化剂,其 Zn 2p_{3/2} 的 XPS 谱图中,非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 与 ZnO 所对应的面积比为 3.31。随着煅烧温度的逐渐升高,其所对应的面积比逐渐降低,说明随着煅烧温度的升高,非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 逐渐发

生了分解,导致生成的 ZnO 量逐渐增加。而对于 300 °C 煅烧所得的催化剂,其 XPS 谱图中非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 与 ZnO 所对应的面积比为 0.92,

是由于在此温度下 ZnO 与 Cr_2O_3 未完全形成非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 。

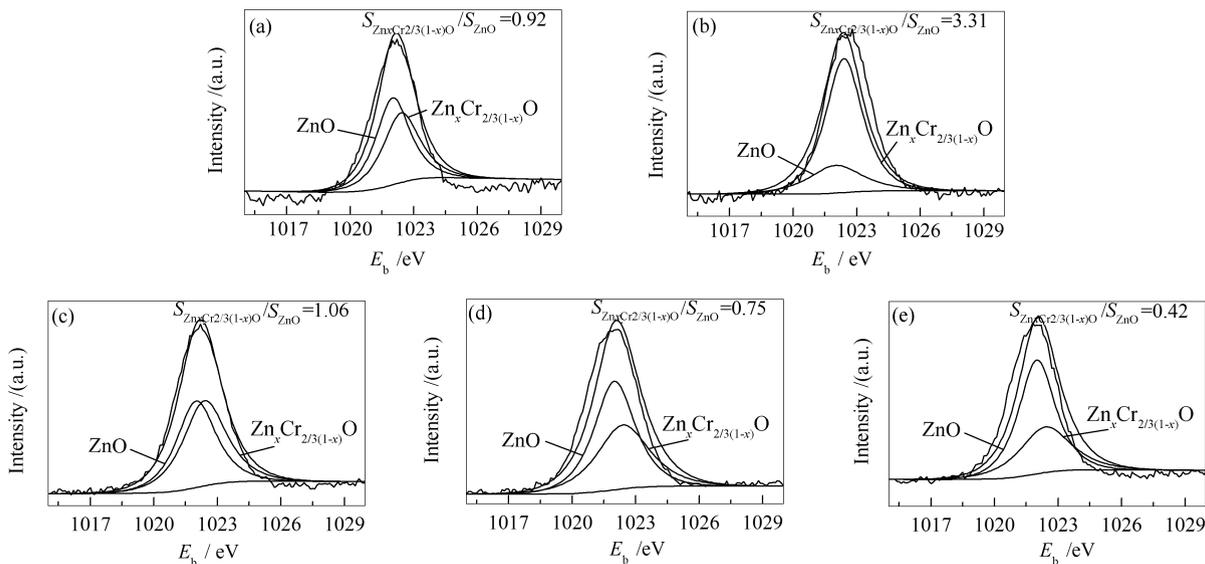


图 4 催化剂 Zn $2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图

Figure 4 Zn $2p_{3/2}$ XPS spectra of the catalysts

(a) : 300 °C ; (b) : 400 °C ; (c) : 500 °C ; (d) : 600 °C ; (e) : 700 °C

2.6 焙烧温度对醇分布的影响

由表 1 可知,随着煅烧温度的升高,反应产物中直链醇的选择性增加。为了进一步考察煅烧温度对醇链增长的影响,利用 A-S-F 方程^[16],

$$\ln\alpha\left(\frac{W_n}{n}\right) = n\ln\alpha + \ln\alpha\left[\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right] \quad (1)$$

式中, W_n 为碳原子数为 n 的质量分数, α 为链增长因子。对 600、700 °C 煅烧制备的催化剂中醇分布进行了考察,具体见图 5。

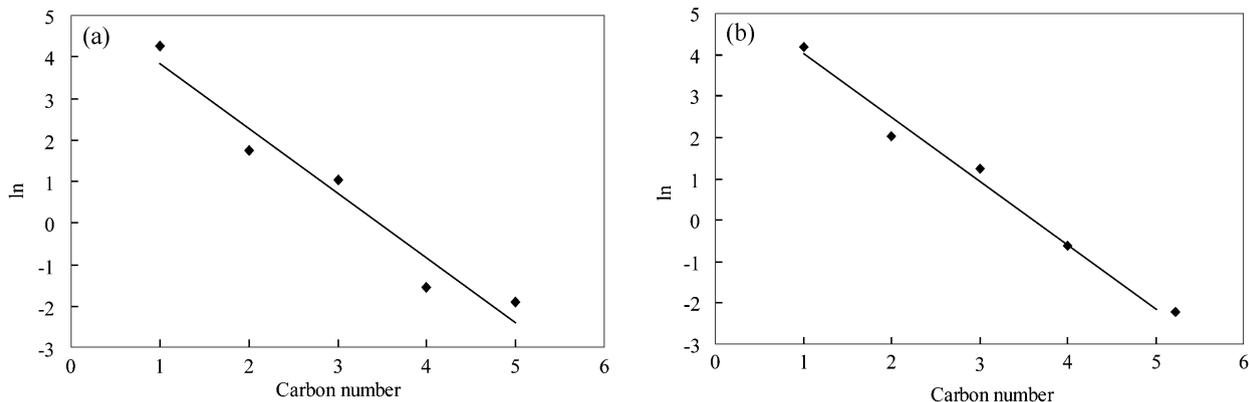


图 5 催化剂醇产物的 A-S-F 分布

Figure 5 A-S-F distribution of alcohols over ZnCr based catalysts

(a) : 600 °C ; (b) : 700 °C

由图 5 可知,在较高煅烧温度下(600、700 °C),反应液相产物中低碳醇主要是 C_{2-5} 的直链脂肪醇,且其碳数较好地符合 A-S-F 分布。在较低煅烧温度下(300、400、500 °C),液相产物中的醇主要是甲醇

与异丁醇(见表 1),其碳数分布显然不符合 A-S-F 分布。由前面的分析可知,在较低的煅烧温度下,催化剂中的组分主要以非计量尖晶石 $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ 结构存在,在较高的煅烧温度下,催化剂中的组分主

要以 ZnO 、 Cr_2O_3 形式存在。由此可以认为,随着煅烧温度的改变,催化剂中各组分的存在形式发生变化是导致产物分布变化的主要原因。

2.7 反应条件对催化性能的影响

2.7.1 反应温度的影响

图6为反应温度对总醇选择性、CO转化率以及异丁醇选择性的影响。由图6可知,随着反应温度的升高,总醇的选择性略微下降;CO转化率随反应温度的升高而增加,当反应温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,CO转化率达到最大,进一步升高温度,CO转化率变化极小;随着反应温度的升高,异丁醇的选择性逐渐增大,当反应温度为 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,异丁醇的选择性达到最大,进一步升高温度,异丁醇的选择性明显下降。由图6可以看出,该催化反应的最佳温度是 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 。

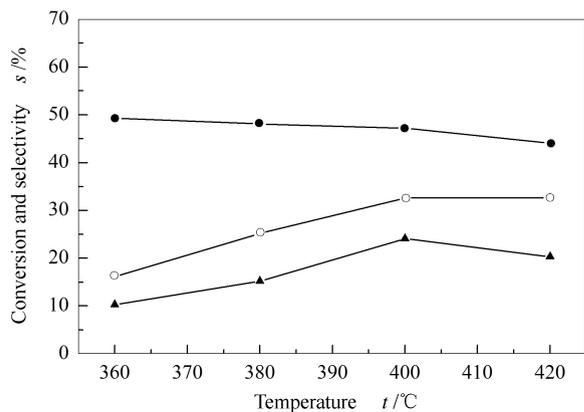


图6 反应温度的影响

Figure 6 Effect of reaction temperature

●: alcohols selectivity; ○: CO conversion;
▲: isobutanol selectivity

2.7.2 反应压力的影响

图7为反应压力对总醇选择性、CO转化率以及异丁醇选择性的影响。由图7可知,随着反应压力的升高,总醇的选择性略微上升;CO转化率随反应压力的升高而增加;随着反应压力的升高,异丁醇的选择性逐步增大,当反应压力为 10 MPa 时,异丁醇的选择性达到最大,进一步升高压力,异丁醇的选择性明显下降。因此,该催化反应的最佳反应压力是 10 MPa 。

2.7.3 反应空速的影响

图8为反应空速对总醇选择性、CO转化率以及异丁醇选择性的影响。由图8可知,随着反应空速的增加,总醇的选择性略微上升;CO转化率随反应空速的增加而略微下降;随着反应空速的增加,异丁醇的选择性逐步增大,当反应空速为 3000 h^{-1} 时,异丁醇的选择性达到最大,进一步升高空速,异丁醇

的选择性明显下降。因此,该催化反应的最佳空速为 3000 h^{-1} 。

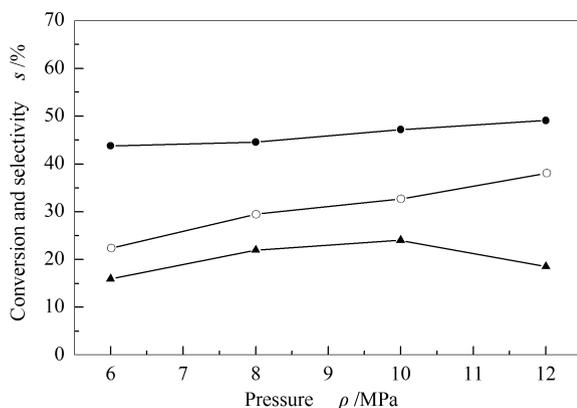


图7 反应压力的影响

Figure 7 Effect of reaction pressure

●: alcohols selectivity; ○: CO conversion;
▲: isobutanol selectivity

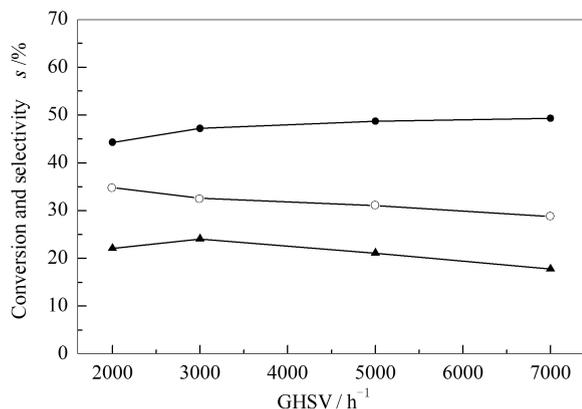


图8 反应空速的影响

Figure 8 Effect of reaction GHSV

●: alcohols selectivity; ○: CO conversion;
▲: isobutanol selectivity

3 结论

煅烧温度对催化剂 ZnCr 的结构与反应行为有显著的影响。 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的催化剂中 ZnO 和 Cr_2O_3 未完全形成非计量尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Cr}_{2/3(1-x)}\text{O}$; $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧的催化剂中形成了最多量非计量尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Cr}_{2/3(1-x)}\text{O}$; 当温度高于 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着煅烧温度进一步升高,非计量尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Cr}_{2/3(1-x)}\text{O}$ 逐渐发生了分解,生成了更多量的 ZnO 和 Cr_2O_3 。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧制备的催化剂中含有最多量的非计量尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Cr}_{2/3(1-x)}\text{O}$,其催化活性也最高,因此,非计量尖晶石 $\text{Zn}_x\text{Cr}_{2/3(1-x)}\text{O}$ 是该催化反应的活性相。煅烧温度对反应产物中醇相分布也有显著影响,催化剂在较低的温度下煅烧,反应液相产物中主要是甲醇和异丁醇;在较高的温度下煅烧,反应液相产物中醇

的分布符合 A-S-F 方程。通过考察反应温度、反应压力、反应空速对 400 °C 煅烧制备的催化剂合成异丁醇性能的影响,得出 400 °C、10 MPa、3 000 h⁻¹ 是该催化剂合成异丁醇的最佳反应条件。

参考文献

- [1] 何代平. 二氧化锆基催化剂上合成低碳醇和酮的研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2004. (HE Dai-ping. Higher alcohol and ketone synthesis study on ZrO₂-based catalysts[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2004.)
- [2] CARLINI C, MARCHIONNA M, NOVIELLO M, MARILENA N, ANNA M R G, GLAUCO S. Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction; Part I. Methanol/*n*-propanol condensation by using copper based catalytic systems[J]. J Mol Catal A: Chem, 2002, **184**(1): 273-280.
- [3] BERETTA A, SUN Q, HERMAN R G. Production of methanol and isobutanol alcohol mixtures over double bed cesium-promoted Cu/ZnO/Cr₂O₃ and ZnO/Cr₂O₃ catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, **35**(5): 1534-1542.
- [4] 程佳, 姜春波. 异丁醇生产技术现状及市场分析[J]. 化学工业, 2007, **25**(10): 28-31. (CHENG Jia, JIANG Chun-bo. Analysis on process technology and market situation of isobutyl alcohol worldwide[J]. Chemical Industry, 2007, **25**(10): 28-31.)
- [5] 李德宝, 马玉刚, 齐会杰, 李文怀, 孙予罕, 钟炳. CO 加氢合成低碳混合醇催化体系研究新进展[J]. 化学进展, 2004, **16**(4): 584-592. (LI Deng-bao, MA Yu-gang, QI Hui-jie, LI Wen-huai, SUN Yu-han, ZHONG Bing. Progress in synthesis of mixed alcohols from CO hydrogenation[J]. Progress in Chemistry, 2004, **16**(4): 584-592.)
- [6] 牛玉琴, 陈正华, 刘秀兰, 李煜, 薄潞红. 一氧化碳加氢合成低碳燃料醇催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 1988, **16**(1): 18-25. (NIU Yu-qin, CHEN Zheng-hua, LIU Xiu-lan, LI Yu, BAO Lu-hong. The study of catalysts for synthesis of higher alcohols from CO and H₂[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1988, **16**(1): 18-25.)
- [7] 陈正华, 牛玉琴, 李煜, 刘秀兰, 薄潞红, 杜明仙. 合成气制低碳燃料醇工业侧线模试[J]. 燃料化学学报, 1991, **19**(1): 21-26. (CHEN Zheng-hua, NIU Yu-qin, LI Yu, LIU Xiu-lan, BAO Lu-hong, DU Ming-xian. Synthesis of fuel alcohols from syngas in a micropilot reactor on commercial side line[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1991, **19**(1): 21-26.)
- [8] 何代平, 丁云杰, 尹红梅, 朱何俊, 熊健民, 罗洪源. Pd 对 Zr-Mn-K 催化 CO 加氢合成甲醇与异丁醇的影响[J]. 催化学报, 2003, **24**(9): 658-662. (HE Dai-ping, DING Yun-jie, YIN Hong-mei, ZHU He-jun, XIONG Jian-min, LUO Hong-yuan. Effect of Pd on catalytic performance of Zr-Mn-K catalyst for CO hydrogenation to methanol and isobutanol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2003, **24**(9): 658-662.)
- [9] GASTONE D P, FERRUCCIO T, ANGELO V. Non-stoichiometric Zn-Cr spinel as active phase in the catalytic synthesis of methanol[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1984, **2**: 656-658.
- [10] 赵宁, 杨成, 魏伟, 王太英, 孙予罕. 焙烧温度对合成低碳醇用 Cu/Mn/Ni/ZrO₂ 催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2002, **23**(6): 571-574. (ZHAO Ning, YANG Chen, WEI Wei, WANG Tai-ying, SUN Yu-han. Effect of calcination temperature on Cu/ Mn/ Ni/ ZrO₂ catalyst for synthesis of higher alcohols[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2002, **23**(6): 571-574.)
- [11] GIOVANNI P. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques[J]. Catal Today, 1998, **41**(1-3): 251-259.
- [12] LLIEVA L I, ANDREEVA D H. Investigation of the chromium oxide system by means of temperature-programmed reduction [J]. Thermochim Acta, 1995, **265**(1): 223-231.
- [13] BALTISTONI C, DORMANN J L, FIORANI D, PAPAARAZZO E, VITICOLI S. An XPS and Mossbauer study of the electronic properties of ZnCr_xGa_{2-x}O₄ spinel solid solutions[J]. Solid State Commun, 1981, **39**(4): 581-585.
- [14] GIAMELLO E, FUBINI B, BERTOLDI M. Structure and reactivity of zinc-chromium mixed oxides[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1989, **85**(2): 237-249.
- [15] FUBINI B, GIAMELLO E, TRIFIRO F, ANGELO V. Evidence of the role of non-stoichiometry in Zn-Cr catalysts by thermal investigations[J]. Thermochim Acta, 1988, **133**: 155-161.
- [16] 冉宏峰, 房克功, 林明桂, 孙予罕. Cu/Fe 组成对 CuFe 基低碳醇催化剂的反应性能的影响[J]. 天然气化工, 2010, **35**(4): 1-5. (RAN Hong-feng, FANG Ke-gong, LIN Ming-gui, SUN Yu-han. Effect of Cu/Fe ratios on catalytic performances of co-precipitated Cu-Fe based catalysts for higher alcohols synthesis[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2010, **35**(4): 1-5.)