

文章编号: 0253-2409(2015)10-1221-09

酸碱性硅溶胶对浆状 Cu/Zn/Al 催化剂性能的影响

孙凯¹, 张小雨¹, 张琳¹, 边仲凯¹, 黄伟^{1,*}, 赵志换^{2,*}

(1. 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;

2. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 在完全液相法研究发现的基础上, 选用酸、碱性硅溶胶, 制备 Cu/Zn/Al/Si 浆状催化剂, 采用 X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 (H₂-TPR)、红外光谱分析 (FT-IR)、氮气吸附、氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、透射电子显微镜 (TEM) 等对催化剂进行了表征。结果表明, 两类硅溶胶引入 Cu/Zn/Al 催化体系后, 与前驱体制备环境一致的酸性硅溶胶能显著提高催化剂的 CO 的转化率和二甲醚的选择性, 最高分别可达 65.38% 和 76.26%。酸性硅溶胶削弱了 Cu 与其他组分的相互作用力, 催化剂表现为易于还原、晶粒度大, 暴露出丰富的反应所需的 Cu⁰ 活性晶面。此外, 硅溶胶的酸碱性质还改变催化剂酸中心的强度和数量且使强、弱酸中心均向低温方向迁移, 酸性硅胶制备的催化剂中弱酸中心数量多, 进而提高了催化剂活性和二甲醚的选择性。大比表面积和介孔孔隙丰富的催化剂孔结构亦有利于催化剂活性和二甲醚选择性的提高。

关键词: 完全液相法; 酸碱性; 硅溶胶; 二甲醚; Cu/Zn/Al 催化剂

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Influence of acid and alkaline silica sol on the performance of Cu/Zn/Al slurry catalysts

SUN Kai¹, ZHANG Xiao-yu¹, ZHANG Lin¹, BIAN Zhong-kai¹, HUANG Wei^{1,*}, ZHAO Zhi-huan^{2,*}

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A series of Cu/Zn/Al/Si slurry catalysts were prepared by the complete liquid-phase technology with acid and alkaline silica sol in the paper. The catalysts are characterized by means of XRD, H₂-TPR, FT-IR, BET, NH₃-TPD, XPS and TEM. When the acid silica sol is added, which has the similar environment with the process of precursor preparation, the conversion of CO and selectivity of dimethyl ether reach maximum, being 65.38% and 76.26% respectively. The acid silica sol weakens the force between Cu and other components, resulting in the Cu component is easy to be reduced and more active lattice planes of Cu⁰ on the catalyst are exposed. The acid/alkaline properties of silica sol influence acid site strength and the number of acid sites of catalysts and make both strong acidic sites and the weak acidic sites migrate to lower temperature position. In DME synthesis reaction, it is found that the acid silica sol can increase the ratio of the weak acidic sites to the strong acidic sites on the catalysts, which promotes dehydration performance of methanol and the selectivity of DME. In addition, the catalysts with large specific surface area and mesoporous pore structure are favorable for the activity and selectivity of DME.

Key words: complete liquid-phase technology; acid and alkaline; silica sol; dimethyl ether; Cu/Zn/Al catalysts

二甲醚 (DME) 与液化石油气 (LPG) 物性相似, 十六烷值高达 55 以上, 燃烧时无黑烟, CO 和 NO_x 排放量很低, 且无腐蚀性和致癌性, 符合绿色能源的要求, 被称之为 21 世纪洁净燃料。在中国, 无论是替代民用液化石油气, 还是作为车用燃料, 都将存在

一个巨大的市场需求^[1,2]。

一步法合成二甲醚工艺主要包括甲醇合成、甲醇脱水和水煤气变换三个相互关联的反应过程, 产物为甲醇、二甲醚和二氧化碳, 经蒸馏分离后得到二甲醚^[3-5]。早期的二甲醚合成双功能催化剂是由工

Received: 2015-05-28; **Revised:** 2015-07-19.

* **Corresponding author:** Tel: 13934149467, E-mail: huangwei@tyut.edu.cn; Tel: (0351)6018534, E-mail: zhaozhihuan@tyut.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21336006), General Program of National Natural Science Foundation of China (21176176), and Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20111402130002).

国家自然科学基金重点项目 (21336006), 国家自然科学基金面上项目 (21176176) 和高等学校博士学科点专项 (优先发展领域) (20111402130002) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>).

业甲醇合成催化剂与工业甲醇脱水催化剂按照一定比例机械混合而成^[6,7],这种简单的机械混合方法容易造成两种活性组分不易接触而影响催化剂效能的发挥。为了克服机械混合催化剂的物理强度和结构性质的不足,Tan等^[8]、Zeng等^[9]、Moradi等^[10]、Ahmad等^[11]分别研究了共沉淀法、浸渍法、溶胶凝胶法和化学湿法制备双功能一步法合成二甲醚催化剂。这些方法制备的催化剂显示了优良的催化性能,但是仍存在甲醇合成中心与甲醇脱水中心相互覆盖或者催化剂分散性差的问题。另外,一些学者研究了一步法制备Cu/Zn/Al、Cu/Zn/Al/ZSM-5二甲醚双功能催化剂,但是催化剂在浆态床合成二甲醚中容易失活^[12,13]。本课题组针对传统方法制备浆态床催化剂中存在的问题,发明了完全液相制备技术^[14],解决了浆态床催化剂易失活的难题。

课题组前期研究发现,完全液相法制备的Cu/Zn/Al、Cu/Zn/Al/Zr催化剂在一步法合成二甲醚中均有良好的稳定性,但是活性和二甲醚的选择性仍不理想^[15~18]。随后,课题组将不同含量的Si组分引入Cu/Zn/Al催化剂中,探究了Si添加量对催化剂结构与性能的影响^[19,20]。为了进一步提升催化剂的催化性能,同时解决异丙醇铝(AIP)由于放置时间影响催化性能的难题^[21],研究在预醇解异丙醇铝(AIP)的基础上^[22],研究了不同类型的工业级廉价硅溶胶改性Al源,运用完全液相法制备出了具有高活性和稳定性的浆态床二甲醚合成催化剂,探讨了催化性能与结构之间的内在关系,丰富了完全液相制备技术。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将60 g硅溶胶(青岛基亿达硅胶试剂厂)加到溶有61.28 g的异丙醇铝(天津市光复精细化工研究所)的无水乙醇(天津风船化学试剂有限公司)溶液中(Si/Al=1),75℃醇解2 h,放置数小时后,再到溶有36.24 g Cu(NO₃)₂·22.31 g Zn(NO₃)₂(天津科密欧化学试剂有限公司)和2.6 g聚乙二醇600(国药集团)的无水乙醇溶液中,85℃加一定量的蒸馏水水解1 h,然后升温至95℃,搅拌5 h,敞口1 h,得催化剂前驱体,室温下老化7 d。将老化后的催化剂前驱体与0.5 mL span-80(司班80)加入到300 mL液体石蜡中,在N₂氛围条件下缓慢升温至280℃后,维持8 h,得到浆状催化剂。实验所用酸性硅溶胶为SW-30,制备出的催化剂命名为Cat-S,

碱性的硅溶胶为JN-30,制备出的催化剂命名为Cat-J,不加硅溶胶的催化剂命名为Cat-0。

1.2 催化剂的表征

将浆状催化剂进行离心分离,沉淀用石油醚进行抽提,得粉末状催化剂用于表征。XRD表征采用日本理学的D/max-2500型X射线衍射仪,以Cu K α 辐射源,Ni为滤片,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描速率为8(°)/min。H₂-TPR表征是在天津先权公司TP-5000型程序升温吸附仪进行,催化剂用量50 mg,通5% H₂-95% N₂作为还原气,流量为30 mL/min,以10℃/min升温至810℃,热导检测耗氢量。选用20 mg Ag₂O还原耗氢量作为外标计算定量基准。NH₃-TPD采用天津先权公司TP-5000多用吸附仪,催化剂装量为100 mg,280℃氢气氛围中还原30 min,降温到50℃脉冲吸附,以10℃/min升温到810℃脱附NH₃。表征FT-IR分析在德国Bruker公司生产的VERTEX 70型红外光谱仪上进行,KBr压片,400~4 000 cm⁻¹测量。催化剂的比表面积、孔体积及孔径分布采用美国Quantachrome SI系列吸附仪于-196℃进行N₂吸附测定。XPS表征采用由英国Kratos公司的AXIS ULTRA DLD型X射线光电子能谱仪分析测试。激发源为单色化Al靶(1 486.6 eV),分析真空度至少保持在2×10⁻⁷ Pa。采用FAT方式,数据采用Zn 2p(1 021.8 eV)校正核电效应。TEM表征测试时采用FEITECNAI G2F-20型透射电镜进行观察,加速电压为300 kV。

1.3 催化剂的评价

催化剂评价采用500 mL机械搅拌的高压浆态床反应釜。先将催化剂在H₂/N₂(体积比)为1:4、温度为280℃的常压下还原10 h;然后,切换为100 mL/min的合成气(CO/H₂(体积比)为1:1),缓慢加压至4.0 MPa,程序升温按2 min/℃升至280℃反应。产物采用改装带甲烷转化炉的上海海欣GC-950型气相色谱仪进行在线测定分析,以甲烷为内标物,通过甲烷关联法,计算出产物中各组分的体积分数,经碳平衡,计算CO的转化率和二甲醚的选择性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价结果

图1为酸、碱性硅溶胶的Cu/Zn/Al/Si催化剂和Cu/Zn/Al催化剂的性能比较。由图1可知,添加不同类型的硅溶胶制备的催化剂催化性能相差很

大。相对于 Cat-0 而言,加入碱性硅溶胶的 Cat-J 在催化性能方面仅仅是提高了甲醇的选择性,CO 的转化率略微降低,二甲醚的选择性变化不显著。相反,加入酸性硅溶胶后的 Cat-S,CO 转化率和二甲醚的选择性都显著升高,反应 120 h 过程中,CO 的

平均转化率为 64.23%,二甲醚的平均选择性为 72.98%,表明完全液相制备中碱性体系的 Si 对催化剂的催化性能影响不大,酸性体系的 Si 更利于副产物甲醇脱水,从而使 CO 转化率和二甲醚选择性提高,这与甲醇脱水是酸催化反应一致。

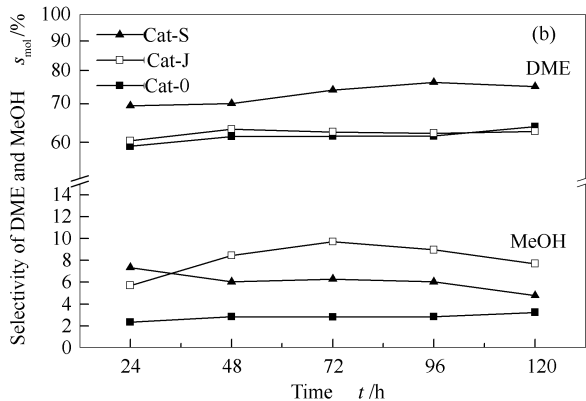
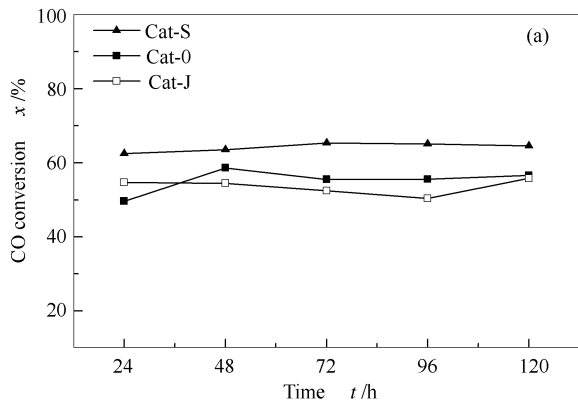


图 1 催化剂在浆态床反应器中的性能评价

Figure 1 Activity of different catalysts in slurry reactor

2.2 XRD 表征

图 2 为不同催化剂反应前 XRD 谱图。由图 2 可知,加入酸碱不同类型的硅溶胶后,均出现了弱的 Si-Al 复合氧化物衍射峰,说明有少量的 Si-Al 复合氧化物生成。反应前各催化剂均发现有单质 Cu、Cu₂O 和 AlOOH 物相,没有检测到 CuO,这是完全液相法特殊的热处理方法造成的^[23]。其中,Cat-S 中 Cu⁺的衍射峰最弥散,Cu⁰的衍射峰最尖锐,表明 Cat-S 催化剂中 Cu₂O 的分散性优于 Cat-0 和 Cat-J,但 Cu⁰颗粒度大,结晶度高。通常认为,Cu⁰晶粒粒径越小,催化活性越高,与研究结果不完全一致。显然,在所考察的三个催化剂中,Cu⁰的晶粒粒径不是影响催化性能的主要因素。

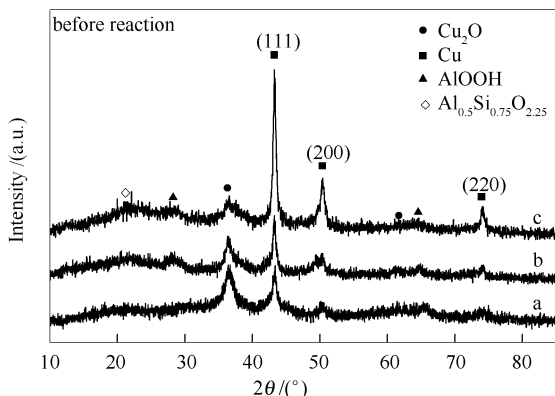


图 2 不同催化剂反应前的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of different catalysts before reaction

a: Cat-0; b: Cat-J; c: Cat-S

2.3 FT-IR 表征

图 3 为酸性硅溶胶及反应前催化剂的 FT-IR 谱图。图 3d、e 中 3 445 cm⁻¹附近的吸收峰对应酸性硅溶胶中 SiO₂ 表面-OH 的伸缩振动,图 3b、c 中此峰均有红移,图 3c 中红移更甚。可见,酸性硅溶胶在催化剂制备过程中均发生了一定程度的聚合,并且碱性硅溶胶聚合更强。

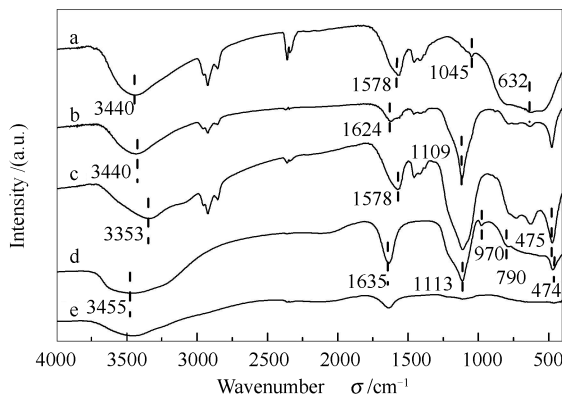


图 3 酸性硅溶胶及反应前催化剂的 FT-IR 谱图

Figure 3 FT-IR spectra of different acid and alkaline silica sol and fresh catalysts

a: Cat-0; b: Cat-S; c: Cat-J; d: SW-30; e: JN-30

加入碱性硅溶胶后,对比图 3c 与 e 可以看出,催化剂中的 1 113 cm⁻¹ Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰移至 1 109 cm⁻¹,但此振动峰强度明显增强,说明催化剂制备过程中 Si-O-Si 键中的 Si 原子大部分被 Al 取代形成 Si-O-Al 键^[24,25],即 Cat-J 中 Si-O-

Al 键多于 Si-O-Si 键。加入酸性硅溶胶后,图 3b 中在 790 cm^{-1} Si-OH 的弯曲振动峰消失,同时 Si-O-Si 键也移至 1109 cm^{-1} ,但峰强度变化不大,说明 Cat-S 中 Si-O-Si 键多于 Si-O-Al 键。从图 3a、b、c 中可以看出,加入酸碱性硅溶胶后,b 和 c 在 1045 cm^{-1} 处 Al-OH 的对称弯曲振动峰消失,同时 475 cm^{-1} 附近出现了明显的振动峰,根据文献^[26],对此有两种归属:一是归属于硅溶胶中 Si-O-Si 键的弯曲振动;二是归属于在催化剂制备过程中新形成的 Si-O-Al 的变形振动峰^[27]。对比此峰在图 3c 和 e、b 和 d 可以发现,加入碱性硅溶胶后此峰明显增强,而酸性硅溶胶后变化不大,这是碱性硅溶胶中 Si-O-Si 键 Si 大部分被 Al 取代,酸性硅溶胶的 Si-O-Si 键只有小部分被 Al 取代的又一证据;上述事实说明酸、碱性硅溶胶的引入,一定程度上都与载体 Al 发生了相互作用,Cat-J 中 Si-O-Al 键多,Cat-S 中 Si-O-Si 键多。

2.4 H₂-TPR 表征

表 1 为催化剂 H₂-TPR 耗氢量。由表 1 可知,硅溶胶的引入,导致耗氢量降低,表明含硅催化剂在制备过程中大量的 Cu 物种已被还原,说明 Si 的引入总体上促进了 Cu 的还原。

表 1 催化剂 H₂-TPR 耗氢量

Table 1 Hydrogen consumption from H₂-TPR

Catalyst	Reduction temperature <i>t</i> / °C		H ₂ consumption/mol
	Cat-0	253.0	
Cat-J	253.0 278.7	7.601×10^{-4}	
Cat-S	240.3 253.0	3.595×10^{-4}	

图 4 为催化剂反应前的 H₂-TPR 谱图。由图 4 可知,不含 Si 的催化剂 Cat-0,还原峰面积较大,峰形对称,表明 Cat-0 样品中可还原物质所处化学环境相对简单;而酸、碱性硅胶的催化剂峰形不对称,表明可还原性物质所处化学环境复杂,这与催化剂组成中增加了 Si 元素是一致的。表 1 中,Cat-0 的还原峰顶温度为 $253.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,Cat-J 的主还原峰温 $278.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,肩峰 $253.0\text{ }^{\circ}\text{C}$;而 Cat-S 主还原峰温 $240.3\text{ }^{\circ}\text{C}$,肩峰 $253.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结合催化剂组成及红外表征结果可以认定, $253.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的还原峰是分散在 Zn/Al 表面的 Cu 氧化物的还原, $278.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是与 Zn/Al/Si 接触的 Cu 的还原,而 $240.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是与 Zn/Si 接触的 Cu 的还原。由于在 Cat-J 中 Si-O-Al 键较多(见上文 FT-IR 表征),在其接触的 Cu 物种相对

较多,表现为还原主峰在 $278.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是合理的。同样,Cat-S 中 Si-O-Si 键较多(见上文 FT-IR 表征),因此,还原主要表现在与其接触的 Cu 物种 ($240.3\text{ }^{\circ}\text{C}$)。有文献表明,Cu 元素与 SiO₂ 的相互作用较弱,这与本研究 Cat-S 还原主峰温度较低是一致的^[28]。

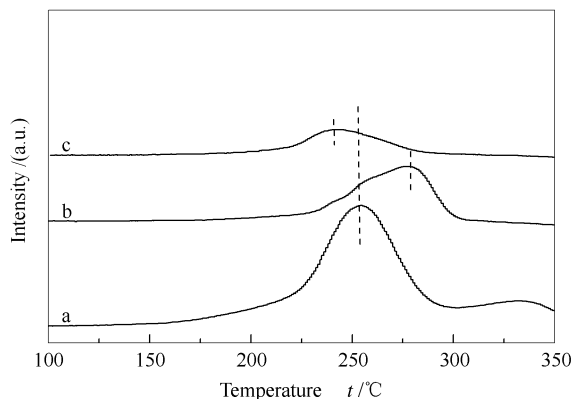


图 4 不同催化剂反应前的 H₂-TPR 谱图

Figure 4 H₂-TPR profiles of different catalysts before reaction a: Cat-0; b: Cat-J; c: Cat-S

总之,H₂-TPR 表征结果指出,Si 引入 Cu/Zn/Al 催化剂后,催化剂非活性相是 Al 的氧化物、Al-Si 复合氧化物和 SiO₂ 的混合物,其中,在碱性硅胶 Cat-J 中 Al-Si 复合氧化物较多,酸性硅胶 Cat-S 中 SiO₂ 较多,非活性相结构上的差异影响了活性中心 Cu 物种的化学环境,其中,Cu 物种处于 SiO₂ 的环境中,催化剂性能优异。

2.5 N₂ 吸脱附表征

图 5 为各催化剂反应前后的吸/脱附等温曲线。由图 5 可知,各催化剂吸脱附曲线均属于第 IV 类。添加 Si 后,反应前 Cat-J 和 Cat-S 催化剂回滞环形状发生了明显的变化,是 Si 进入催化剂体相的特征^[29],与 H₂-TPR 和 FT-IR 表征一致。Cat-0 催化剂孔径分布单一,孔径较大,最可几孔径在 17 nm 附近,Cat-J 和 Cat-S 有两个最可几孔径,分别在 4、12 nm 附近和 4、10 nm 附近。根据最可几孔径的数量及前面 H₂-TPR 和 FT-IR 结果,4 nm 的孔可归属为 Si-Al 复合氧化物形成的孔,10 和 12 nm 的孔为 SiO₂ 和 Al 的氧化物相互分散形成的孔。

表 2 为各催化剂反应前后的织构参数。由表 2 可知,与反应前相比,反应后三种催化剂的比表面积均明显增加,这是完全液相法催化剂的普遍现象,归结为反应过程中残留在催化剂孔道内的液体石蜡发生脱附引起^[30]。Cat-S 反应前比表面积最大、反应

后比表面积增幅最小可能预示着 SiO_2 在 Al 的氧化物表面的分散。一方面, SiO_2 较弱的酸性使其与液相介质石蜡等相互作用较弱, 残留较少; 另一方面, SiO_2 在 Al 的氧化物上的分散也使其部分孔道表面被占据, Cat-S 最可几孔径 (10 nm) 较 Cat-J (12 nm)

窄, 为上述分析提供了证据。

酸、碱性硅溶胶的引入导致了催化剂比表面积和孔结构的变化, 比表面积大, 介孔孔隙分布丰富的催化剂活性和二甲醚选择性高。

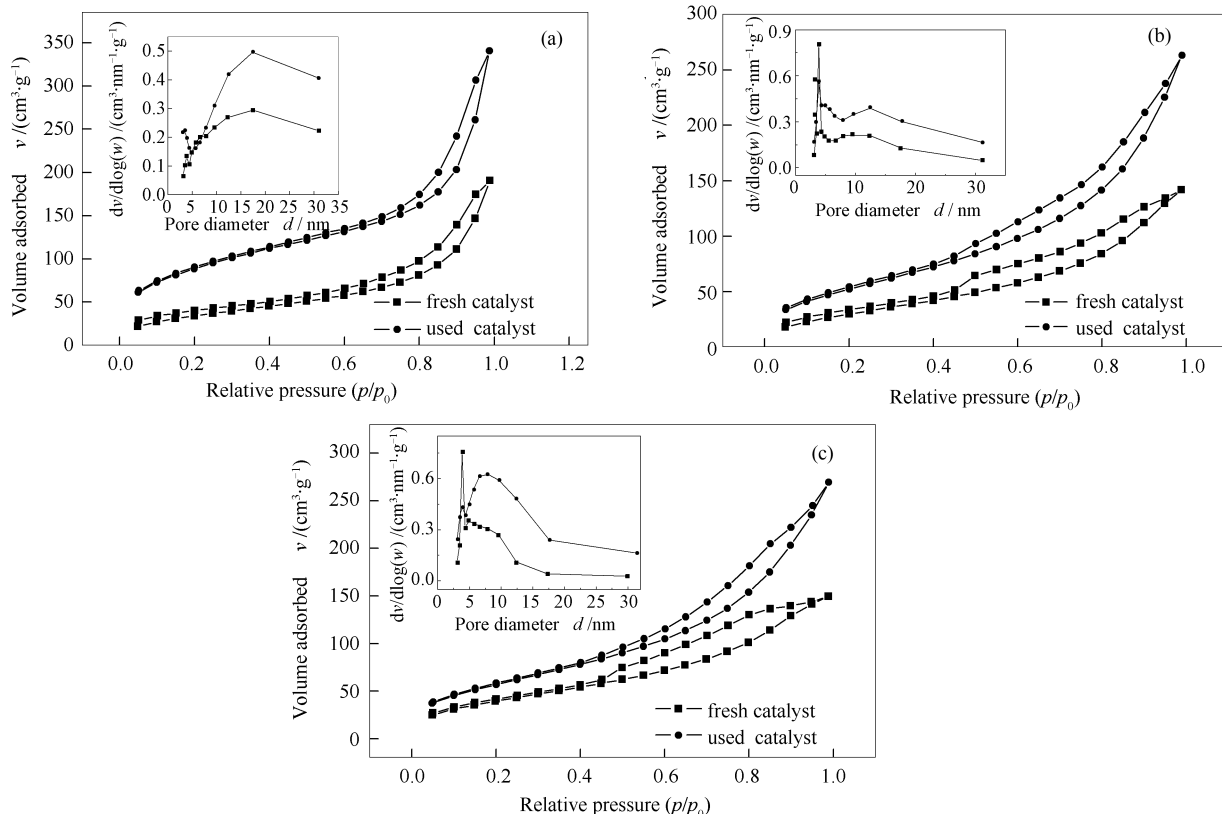


图 5 催化剂反应前后氮吸附脱附等温曲线和孔径分布曲线

Figure 5 N_2 -adsorption/desorption and pore size distribution curves of the catalysts
(a): Cat-0; (b): Cat-J; (c): Cat-S

表 2 不同催化剂的比表面积和孔结构性质

Table 2 Specific surface area and pore properties of different catalysts

Sample	Before reaction			After reaction		
	BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter d/nm	BET surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter d/nm
Cat-0	128.0	0.29	9.21	321.3	0.53	6.55
Cat-J	117.8	0.22	7.45	200.3	0.41	8.13
Cat-S	149.8	0.23	6.14	214.1	0.42	7.78

2.6 NH_3 -TPD-MS 表征

图 6 为不同催化剂在反应前的 NH_3 -TPD 谱图。由图 6 可知, 各催化剂上均出现两个 NH_3 脱附峰。含 Si 催化剂的高温脱附峰 (强酸位) 与低温脱附峰 (弱酸位) 均较不含 Si 的催化剂向低温方向偏移, 表明不论酸性还是碱性硅溶胶均使催化剂的强酸和弱酸中心都变弱, 这与 SiO_2 具有较弱的酸性一致, Cat-S 表面酸性最弱也是 SiO_2 特性的体现。

为了定量的考察酸碱性硅溶胶对催化剂中弱酸中心与强酸中心的变化, 对各催化剂弱酸中心和强酸中心的面积进行了定量分析, 计算得到弱酸量与强酸量的比率大小顺序: Cat-S (3.42) > Cat-0 (3.31) > Cat-J (1.86), 表明酸、碱性硅溶胶的引入使催化剂酸中心的分布发生了改变, 酸性硅溶胶增加了催化剂弱酸中心的相对数量, 碱性硅溶胶增加了催化剂的强酸中心的相对数量, 结合前面的表征结果: Cat-

S 中 SiO_2 较多, Cat-J 中 Si-Al 较多一致。研究认为^[31,32], 催化剂中酸的强度和酸中心的数量是一步法合成二甲醚的关键, 弱酸中心有利于二甲醚的生成, 强酸中心则利于烃类的生成, 两者的比例决定了最终的 DME 选择性。这与本研究 Cat-S 的二甲醚选择性最高基本相符。

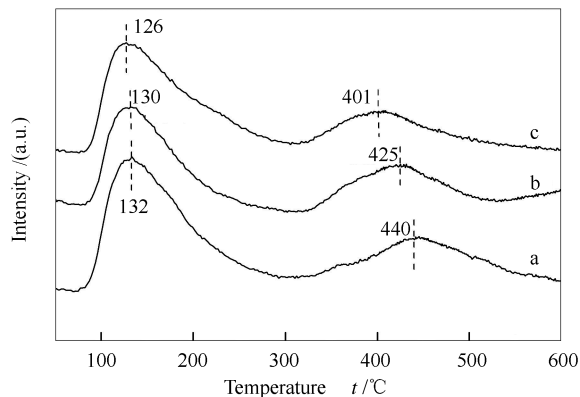


图6 反应前催化剂 NH_3 -TPD 谱图

Figure 6 NH_3 -TPD profiles of different fresh catalysts
a: Cat-0; b: Cat-J; c: Cat-S

2.7 XPS 表征

图7为各催化剂反应前后 $\text{Cu } 2p$ 的 XPS 谱图。由图7可知, 所有催化剂的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 的结合能均在 $932.0 \sim 932.5 \text{ eV}$, 在高结合能端未出现明显的 shake-up 峰, 表明催化剂表面铜物种为低价态的

Cu^+ 或 Cu^0 。添加不同类型硅胶后, 反应前催化剂表面 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 的结合能均呈降低的趋势, 说明 Si 元素的引入使 Cu 处于给电子的环境。

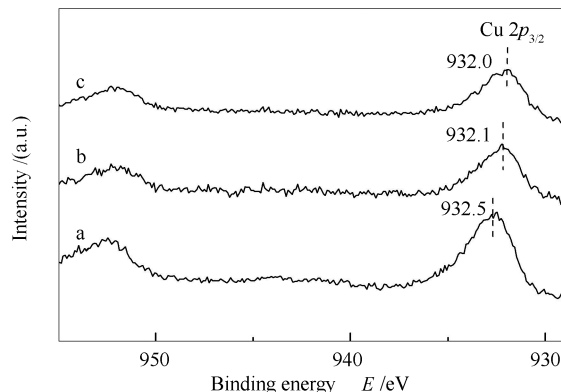


图7 催化剂反应前表面 $\text{Cu } 2p$ 的 XPS 谱图

Figure 7 XPS spectra of $\text{Cu } 2p$ on fresh catalysts surface
a: Cat-0; b: Cat-J; c: Cat-S

表3为催化剂反应前的 XPS 和 XAES 数据。由表3可知, 加入 Si 溶胶后, Al 的结合能均降低, 说明 Si 也导致了 Al 物种处于给电子的化学环境。对比 Cat-S、Cat-J 中各组分的结合能可以看出, Cat-J 中的 Zn 俄歇动能和 Si $2p$ 结合能小于 Cat-S, 而 Cu $2p$ 和 Al $2p$ 的结合能大于 Cat-S, 说明 Cat-S 中电荷从 Zn 和 Si 转移到 Cu、Al, 而 Cat-J 中电荷转移方向正好与之相反, 表明两种催化剂存在微结构差异。

表3 催化剂反应前的 XPS 和 XAES 数据

Table 3 XPS and XAES data of fresh catalysts

Catalyst	E_B/eV				E_K/eV
	$\text{Cu } 2p_{3/2}$	$\text{Si } 2p$	$\text{Al } 2p$	$\text{Zn } 2p_{3/2}$	$\text{ZnL}_{3\text{M}_{45}\text{M}_{45}}$
Cat-0	932.5	—	74.6	1 021.8	987.5
Cat-J	932.1	102.9	74.2	1 021.8	987.1
Cat-S	932.0	103.1	74.3	1 021.8	987.6

note: data in bracket corrected by Zn $2p$ ($E_B = 1 021.8 \text{ eV}$)

表4是由 XPS 测得的反应前催化剂的表面元素物质的量比。

表4 反应前催化剂表面元素物质的量比

Table 4 Molar ratios between relevant elements on fresh catalysts

Catalyst	Mol ratio		
	Cu/Zn	Si/Al	$(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al}$
Cat-0	1.42	0	0.16
Cat-J	0.97	0.65	0.18
Cat-S	0.66	0.62	0.20

由表4可知, 表面 Cu/Zn 比和 Si/Al 比均明显低

于其体相投料比 (Cu/Zn 和 Si/Al 投料比分别为 2 和 1), 说明 Zn 和 Al 在催化剂制备环境中存在表面富集现象。另外, Cat-J 和 Cat-S 中 $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al}$ 均有所增大, 且 Cat-S 具有更高的 $(\text{Cu}+\text{Zn})/\text{Al}$ 值, 表明 Cat-S 表面有更多高度分散的 Zn 物种, 易于与 Cu 物种之间发生协同作用提高催化剂活性和稳定性^[33]。

2.8 TEM 表征

图8为酸、碱性硅溶胶的 TEM 照片和 SiO_2 颗粒粒径分布统计柱状图。由图8可知, 酸、碱性硅溶胶在结构形态之间存在明显的差异。酸性硅溶胶呈不规则的球形, 各个颗粒之间相互交联, 整体形成三

维网状结构, 粒径小、分布较窄, 粒径多数在 3 nm 左右; 而碱性硅溶胶呈规整的球形, 粒径大, 分布宽, 主要集中在 7 nm 附近, 且颗粒团聚长大达 20 nm 左右。总之, 酸、碱性硅溶胶在粒径之间及粒子之间的相互结合差别, 可导致 Si 与 Cu、Zn、Al 之间作用的

不同, 最终影响催化剂的性能。

图 9(a)、(b) 分别为反应前 Cat-J 和 Cat-S 的 HRTEM 照片, 内部图为其晶格线对应的傅里叶变换 (FFT) 图。

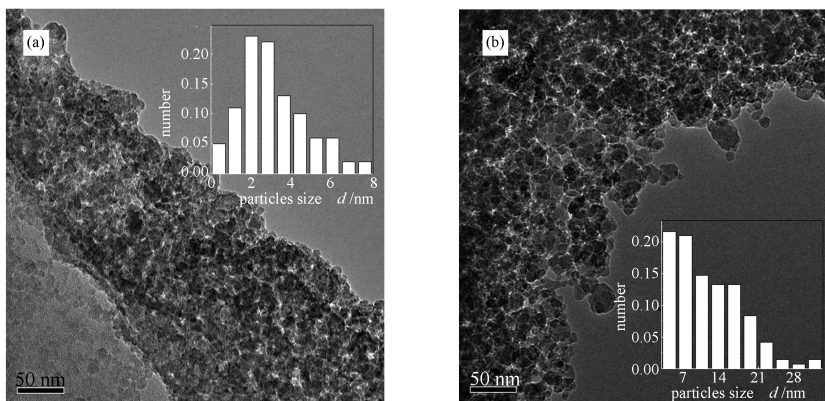


图 8 酸性 (a)、碱性 (b) 硅溶胶 TEM 照片

Figure 8 TEM micrographs of acid and alkaline silica sol

(a): acid silica sol acid; (b): alkaline silica sol

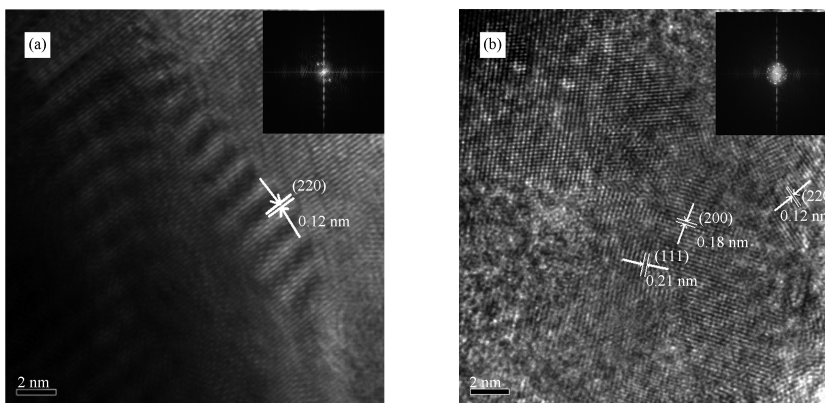


图 9 催化剂反应前的 HRTEM 照片

Figure 9 HRTEM micrographs of the fresh catalysts

(a): Cat-J; (b): Cat-S

由图 9 可以看出, Cat-J 和 Cat-S 中暴露的 Cu 晶面种类有所差异, Cat-J 中暴露的是 $d=0.12$ nm 的 (220) 晶面, Cat-S 中还暴露出 $d=0.21$ nm 的 (111) 和 $d=0.18$ nm 的 (200) 晶面, 对应的 FFT 图差异也佐证了两个催化剂中的晶面差异^[34], 这与 XRD 中加入酸性 Si 后, Cu 的各个晶面的衍射峰有所增强是一致的。Hu 等^[35]认为, 活泼的 Zn/Cu(100) 晶面提供的位点有利于甲醇的合成, 所以推测 Cat-S 中暴露出反应活性晶面 (200), 有利于 CO 加氢反应的进行, 导致催化活性的提升。

3 结论

硅溶胶的酸、碱性对完全液相制备一步法合成

二甲醚催化剂的性能有显著差异。其中, 碱性硅溶胶的加入对 Cu/Zn/Al 催化剂合成气制二甲醚的催化性能影响不大, 而酸性硅溶胶的加入, 使催化活性和二甲醚的选择性显著升高, CO 转化率最高达 65.38%, 二甲醚的选择性最高可达 76.26%。

酸碱性硅溶胶颗粒粒径及结构方面的差异, 导致了催化剂结构中各组分之间相互作用和催化剂体相的不同, 酸性硅溶胶引入与之相似的酸性 Cu/Zn/Al 体系内, 保留了大部分 Si-O-Si 结构, 而碱性硅溶胶, 则形成了大量的 Si-O-Al 结构, 这种非活性相的差异引起了 Cu 物种的分散度、所处化学环境、暴露晶面、催化剂孔结构和表面酸碱性等的变化, 最终影响了催化剂的催化性能。

参考文献

- [1] SAN X G, ZHANG Y, SHEN W J, TSUBAKI N. New synthesis method of ethanol from dimethyl ether with a synergic effect between the zeolite catalyst and metallic catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2009, **23**(5): 2843-2844.
- [2] 胡益之, 李洪晋, 韩冬青. 21世纪洁净燃料—二甲醚[J]. *煤化工*, 2006, **34**(5): 10-14.
(HU Yi-zhi, LI Hong-jin, HAN Dong-qing. Dimethyl ether—the clean fuel in the 21st century[J]. *Coal Chem Ind*, 2006, **34**(5): 10-14.)
- [3] CAI G Y, LIU Z M, SHI R M, HE C Q, YANG L X, SUN C L, CHANG Y J. Light alkenes from syngas via dimethyl ether[J]. *Appl Catal A: Gen*, 1995, **125**(1): 29-38.
- [4] VENUGOPAL A, PALGUNADI J, DEOG J K, JOO O S, SHIN C H. Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M = Ga, La, Y, Zr) and γ -Al₂O₃: The role of modifier[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **302**(1): 20-27.
- [5] ADACHI Y, KOMOTO M, WATANABE I, OHNO Y, FUJIMOTO K. Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis[J]. *Fuel*, 2000, **79**(3/4): 229-234.
- [6] PENG X D, TOSELAND B A, TIJM P J A. Kinetic understanding of the chemical synergy under LPDME conditions—once-through applications[J]. *Chem Eng Sci*, 1999, **54**(13/14): 2787-2792.
- [7] 赵宁, 陈小平, 任杰, 孙予罕. 浆态床合成二甲醚反应工艺条件的研究[J]. *天然气化工*, 2000, **25**(3): 1-5.
(ZHAO Ning, CHEN Xiao-ping, REN Jie, SUN Yu-han. Effect of operation parameters on dimethyl ether synthesis in slurry bed[J]. *Nat Gas Chem Ind*, 2000, **25**(3): 1-5.)
- [8] TAN Y S, XIE H J, CUI H T, HAN Y Z, ZHONG B. Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase[J]. *Catal Today*, 2005, **104**(1): 25-29.
- [9] ZENG C Y, SUN J, YANG G H, OOKI I, HAYASHI K, YONEYAMA Y, TAGUCHI A, ABE T, TSUBAKI N. Highly selective and multifunctional Cu/ZnO/zeolite catalyst for one-step dimethyl ether synthesis: Preparing catalyst by bimetallic physical sputtering[J]. *Fuel*, 2013, **112**: 140-144.
- [10] MORADI G R, NOSRATI S, YARIPOR F. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 598-606.
- [11] AHMAD R, SCHREMPP D, BEHRENS S, SAUER J, DORING M, ARNOLD U. Zeolite-based bifunctional catalysts for the single step synthesis of dimethyl ether from CO-rich synthesis gas[J]. *Fuel Process Technol*, 2014, **121**(1): 38-46.
- [12] PRASAD P S S, BAE J W, KANG S H, LEE Y J, JUN K W. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-ZnO-Al₂O₃/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the other zeolites[J]. *Fuel Process Technol*, 2008, **89**(12): 1281-1286.
- [13] MORADI G R, NOSRATI S, YARIPOR F. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 598-606.
- [14] 黄伟, 高志华, 郝利峰, 阴丽华, 谢克昌. 浆态床催化剂及制备方法: 中国, 1314491C[P]. 2007-05-09.
(HUANG Wei, GAO Zhi-hua, HAO Li-fen, Yin Li-hua, XIE Ke-chang. The liquid phase preparation technology of catalyst used in slurry reactor; CN, 1314491C[P]. 2007-05-09.)
- [15] 樊金串, 吴慧, 黄伟, 石宇, 谢克昌. 完全液相法制备中原料配比对二甲醚合成催化剂结构和性能的影响[J]. *催化学报*, 2007, **28**(12): 1062-1066.
(FAN Jin-chuan, WU Hui, HUANG Wei, SHI Yu, XIE Ke-chang. Effect of composition of raw materials on structure and dimethyl ether synthesis activity of Cu-Zn-Al catalyst prepared by complete liquid phase method[J]. *Chin J Catal*, 2007, **28**(12): 1062-1066.)
- [16] GAO Z H, HUANG W, YIN L H, XIE K C. Liquid-phase preparation of catalysts used in slurry reactors to synthesize dimethyl ether from syngas; Effect of heat-treatment atmosphere[J]. *Fuel Process Technol*, 2009, **90**(12): 1442-1446.
- [17] 高志华, 黄伟, 王将永, 阴丽华, 谢克昌. Cu-Zn-Al-Zr 合成二甲醚浆状催化剂的完全液相制备及表征[J]. *化学学报*, 2008, **66**(3): 295-300.
(GAO Zhi-hua, HUANG Wei, WANG Jiang-yong, YIN Li-hua, XIE Ke-chang. Complete liquid-phase preparation and characterization of Cu-Zn-Al-Zr slurry catalysts for synthesis of dimethyl ether[J]. *Acta Chim Sin*, 2008, **66**(3): 295-300.)
- [18] FAN J C, CHEN C Q, ZHAO J, HUANG W, XIE K C. Effect of surfactant on structure and performance of catalysts for DME synthesis in slurry bed[J]. *Fuel Process Technol*, 2010, **91**(4): 414-418.
- [19] LI Z Z, ZUO Z J, HUANG W, XIE K C. Research on Si-Al based catalysts prepared by complete liquid-phase method for DME synthesis in a slurry reactor[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, **257**: 2180-2183.
- [20] 唐钰, 黄伟, 韩涛, 孙凯, 王鹏. 完全液相法 Cu-Zn-Al-Si 催化剂一步合成二甲醚[J]. *应用化学*, 2015, **32**(1): 76-84.
(TANG Yu, HUANG Wei, HAN Tao, SUN Kai, WANG Peng. Performance of Cu-Zn-Al-Si catalyst prepared by a complete liquid-phase technology for dimethyl ether synthesis[J]. *Chin J Appl Chem*, 2015, **32**(1): 76-84.)
- [21] 王鹏. 浆态床一步法合成二甲醚催化剂制备工艺的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
(WANG Peng. Study on the preparation technology of catalyst for dme synthesis in slurry reactor[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.)
- [22] 王鹏, 黄伟, 唐钰, 孙凯, 张小雨. 完全液相制备中醇溶剂及醇用量对催化剂性能的影响[J]. *太原理工大学学报*, 2013, **44**(5): 551-556.
(WANG Peng, HUANG Wei, TANG Yu, SUN Kai, ZHANG Xiao-yu. Effect of alcohols and usage amount on performance of catalyst prepared by complete liquid phase technology[J]. *J Taiyuan Univ Technol*, 2013, **44**(5): 551-556.)
- [23] 樊金串, 杨瑞卿, 赵杰, 黄伟. 液体石蜡体系中含铜物种的化学变化[J]. *应用化学*, 2013, **30**(1): 67-72.
(FAN Jin-chuan, YANG Rui-qing, ZHAO Jie, HUANG Wei. Chemical change of copper species in liquid paraffin[J]. *Chin J Appl Chem*, 2013, **30**(1): 67-72.)
- [24] ADAMCZYK A, DŁUGON E. The FT-IR studies of gels and thin films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ systems[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2012, **89**: 11-17.

- [25] 马金霞, 彭毓秀, 李忠正. 改性微粒硅溶胶的结构和形态[J]. 中国造纸学报, 2006, **20**(2): 139-142.
(MA Jin-xia, PENG Yu-xiu, LI Zhong-zheng. Structure of modified silica sol[J]. Trans China Pulp Pap, 2006, **20**(2): 139-142.)
- [26] PULIGILLA S, MONDAL P. Co-existence of aluminosilicate and calcium silicate gel characterized through selective dissolution and FT-IR spectral subtraction[J]. Cem Concr Res, 2015, **70**: 39-49.
- [27] MA Z L, LI C C, WEI H M, DING D Q. Silica sol-gel anchoring on aluminum pigments surface for corrosion resistance based on aluminum oxidized by hydrogen peroxide[J]. Dyes Pigments, 2015, **114**: 253-258.
- [28] CHEN C S, CHENG W H, LIN S S. Study of iron-promoted Cu/SiO₂ catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **257**(1): 97-106.
- [29] XIONG W H, PENG J, HU Y F. A non-destructive technique to analyze Si content in evaluation of pore blockage of ferrihydrite-modified diatomite using XANES and BET[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2010, **133**: 54-58.
- [30] 马强, 黄伟, 樊金串, 赵杰, 任杰. 完全液相法制备的 Cu-Zn-Si-Al 浆状催化剂一步法合成二甲醚的失活研究[J]. 分子催化, 2009, **23**(6): 499-505.
(MA Qiang, HUANG Wei, FAN Jin-chuan, ZHAO Jie, REN Jie. Study on the deactivation of Cu-Zn-Si-Al slurry catalyst prepared by complete liquid-phase for one-step dimethyl ether synthesis[J]. J Mol Catal, 2009, **23**(6): 499-505.)
- [31] RAMOS F S, FARIAS A M, BORGES L E P, MONTEIRO J L, FRAGA M A, SOUSA A, APPEL L G. Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures[J]. Catal Today, 2005, **101**(1): 39-44.
- [32] YARIPOUR F, SHARIATINIA Z, SAHEBDELFAHAR S, IRANDOUKHT A. The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified γ -alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design[J]. Fuel, 2015, **139**(1): 40-50.
- [33] NAKAMURA J, NAKAMURA I, UCHIJIMA T, KANAI Y, WATANABE T, SAITO M, FUJITANI T. A surface science investigation of methanol synthesis over a Zn-deposited polycrystalline Cu surface[J]. J Catal, 1996, **160**(1): 65-75.
- [34] LU D, ZHU Y, SUN Y. Cu nanoclusters supported on Co nanosheets for selective hydrogenation of CO[J]. Chin J Catal, 2013, **34**(11): 1998-2003.
- [35] HU Z M, NAKATSUJI H. Active sites for methanol synthesis on a Zn/Cu(100) catalyst[J]. Chem Phys Lett, 1999, **313**(1): 14-18.