

稀土 Ce 对 CuCo 氧化物催化剂结构与性能的影响

士丽敏, 储伟, 徐慧远, 邓思玉

(四川大学, 四川 成都 610065)

摘要: 采用超声辐射条件下的反相共沉淀法制备 CO 加氢合成低碳醇用 CuCo 催化剂, 研究稀土助剂 Ce 对 CuCo 氧化物催化剂结构与性能的影响, 并借助 X 射线衍射、N₂ 吸附等温线和程序升温分析技术对催化剂进行表征。结果表明, Ce 的加入使催化剂材料晶粒细化, 显著改善样品的还原性能, 增加催化剂的比表面积, 促进合成醇活性位的形成, 因而明显改善催化剂的活性与选择性。

关键词: 稀土; CuCo 催化剂; 结构; 低碳醇合成

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1382-04

低碳醇可作为石油添加剂以增加辛烷值, 是能源化工领域重要的基础原料之一, 具有广泛的应用领域和较好的应用前景。由合成气(CO+H₂)催化转化合成低碳醇和液体燃料的研究正日益受到重视^[1-3]。性能优良的催化剂是合成气制低碳醇的关键, 在所研究的几种催化体系中, Cu-Co 基催化剂由于具有较高的反应活性和高级醇选择性、反应条件温和等优点, 更是引起特别的关注。

稀土元素因其独特的性能在物理、化学以及材料领域具有广泛的应用, 作为催化剂的改性助剂等最近也受到越来越多的关注^[3,4]。已有的研究发现, 稀土 La, Sm 的添加使催化剂活性组分高度分散以提高其活性^[5,6]; 稀土氧化物 CeO₂ 作为 CO 加氢合成乙醇用 Rh 基催化剂的助剂, 可明显提高目标产物的选择性^[7]。对稀土助剂的系统研究表明, 稀土元素的添加可以显著提高 Rh 基催化剂的催化活性、C₂ 含氧化物的选择性及时空产率等^[8]。

本实验采用反相共沉淀法制备 CO 加氢合成低碳醇用 CuCo 催化剂, 借助 X 射线衍射、N₂ 吸附等温线和程序升温技术对催化剂进行表征, 研究稀土助剂 Ce 对 CuCo 氧化物催化剂结构、合成醇的转化率、产率以及产物选择性等催化性能的影响。

1 实验

CuCo 催化材料采用超声辐射条件下的反相共沉淀法制备, 具体操作如下: 在机械搅拌、超声场条件

下(温度 50 °C、50 Hz, 功率 100 W), 将计量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 的混和溶液逐滴加入到 0.1 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液(300 mL)中, 通过不断加入 Na₂CO₃ 调节溶液 pH 值, 使其保持在 7.0 左右。沉淀之后, 超声处理 30 min, 接着混合物在 50 °C 进一步陈化 2 h。而后沉淀物经抽滤, 并用 60 °C 蒸馏水洗涤, 沉淀于 110 °C 干燥过夜。所得前驱体再于 350 °C 空气气氛下焙烧 3 h, 即为制备的 CuCo 催化剂, 其中 Cu:Co = 1:3(摩尔比)。稀土 Ce 促进的催化材料(CuCo-Ce), 除硝酸盐混合溶液中含有计量的 Ce(NO₃)₃·6H₂O 外, 制备方法和条件与样品 CuCo 相同, 其中金属 Ce 含量为 3% (质量分数)。

X 射线衍射物相分析在 D/MAX-2500 型 (Rigaku Company) X 射线多晶粉末衍射仪上进行, 工作电压和管电流分别为 40 kV 和 250 mA, CuK α 射线, 波长 0.154 056 nm, 扫描步长 0.02°, 扫描角度 10°~90°。

比表面积在 NOVA 1000e 比表面仪上, 以 N₂ 作为吸附气体, 于液氮温度下(-196 °C)测定。测试前, 样品在 300 °C 下真空脱气 3 h 以除去湿分。

程序升温还原试验(H₂-TPR)在自制的带有热导池监测器的装置上进行。催化剂装填量为 50 mg (粒度为 246~360 μ m), 以 5% H₂/N₂ 的混合气作为还原剂, 混合气流量 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min。

催化剂的程序升温脱附(CO-TPD)在常压固定床反应器中进行。催化剂装填量 200 mg(粒度为 246~360 μ m), 样品首先在 300 °C H₂ 流中还原 3 h, 反应尾气

收到初稿日期: 2008-07-28; 收到修改稿日期: 2009-07-16

基金项目: 国家自然科学基金重大专项项目(205903603)和教育部新世纪优秀人才资助项目(NCET-05-0783)

作者简介: 士丽敏, 女, 1980 年生, 博士生, 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065, 电话: 028-85403836, E-mail: scuslm@163.com;

通讯作者: 储伟, 教授, E-mail: chuwei65@yahoo.com.cn

经硅胶脱水, 然后在 Ar 气流中自然降温到 50 °C, 并于 50 °C 下吸附 CO 30 min, 再用 Ar 气吹扫至基线平进行程序升温脱附试验, 升温速率 10 °C/min, 由质谱同步记录 CO-TPD 谱。

材料的性能测定在加压流动固定床反应器内进行。反应管为长 300 mm、内径 4 mm 的不锈钢管, 催化剂装填量 400 mg (粒度为 246~360 μm), 反应前, 在一定温度下纯 H₂ 流中常压预还原, 然后反应器冷却至 200 °C。再以 H₂:CO=1.6 (体积比) 的合成气升压至 4.0 MPa, 从 200 °C 以 1 °C/min 升至 300 °C (空速 10 588 mL·g⁻¹·h⁻¹) 进行连续反应。液相产品经高压冷阱于冰水浴中收集, 反应产物以 SC-200 型及 GC112A 型气相色谱仪进行检测。分别采用 601、GDX103 填充柱和热导检测器(TCD)分析气相产物组成。应用碳平衡计算 CO 转化率。以 SE-30 毛细管柱(0.33 mm×30 m)和氢火焰离子化检测器(FID)分析液相产物。以仲丁醇为内标测定醇类含量及分布。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 是稀土 Ce 助剂添加前后的 CuCo 催化剂氧化态样品的室温 X 射线衍射图谱。结果表明, 反相共沉淀方法制备的 CuCo 氧化物主要由游离的 CuO、Co₃O₄ 和 Cu-Co 尖晶石相组成, 在合成气反应介质中, 尖晶石相被消耗, 产生高度分开的 Cu-Co 簇, 是醇形成的活性位^[9]。添加助剂稀土 Ce 后, 对样品的衍射图谱产生了显著的影响, 样品 CuCo-Ce 的衍射峰变得弥散且强度降低, 表明 Ce 的加入增加了形核核心, 显著降低了材料的晶粒尺寸。CuCo-Ce 样品中未检测到明显的 CuO 相的衍射峰。同时可以看出, 2θ 为 37° 附近 Cu-Co 尖晶石相的衍射峰宽度明显增加, 原有 CuO 的衍射峰逐渐宽化并与之叠加(图中虚线所示), 表明 Ce 的加入促进了小晶粒 Cu-Co 尖晶石相的形成, 有利于

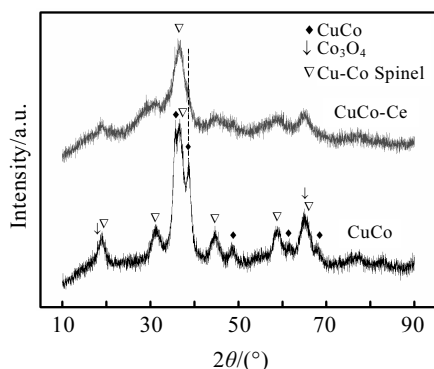


图 1 样品 CuCo 和 CuCo-Ce 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of CuCo and CuCo-Ce samples

样品还原后产生醇合成的活性位, CuO 衍射峰在含 Ce 样品的 XRD 图谱中未能明确检测到也可能是该物相在 Ce 添加后高度分散造成的^[10,11]。

2.2 BET 结构性质

催化材料 CuCo 和 CuCo-Ce 的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布如图 2 所示。正如所预料的, 稀土 Ce 的添加显著影响样品的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布。根据图 2a, 未添加助剂的 CuCo 样品在相对压力为 0.6~1.0 的高压区内, 吸附分支与脱附分支不完全重合, 存在面积较大的滞后环, 表明材料 CuCo 中含有较为发达的中孔。而添加稀土 Ce 助剂后, N₂ 吸附-脱附等温线发生了明显的变化, 吸附分支与脱附分支几乎完全重合。同时 BJH 孔径分布(图 2b)也存在明显的差异, CuCo 催化剂加 Ce 前后的最可几孔径分别约为 10 nm 和 2.5 nm, 稀土助剂明显降低了催化剂的孔径分布。

根据 N₂ 吸附测定的 CuCo 氧化物的比表面积为 119 m²/g, 制备过程中添加稀土 Ce 助剂后显著提高了样品的比表面积, 达到 134 m²/g, 同时孔容和平均孔径经稀土助剂改性后均急剧下降。BET 分析结果表明, Ce 的添加改变了样品的孔结构, 显著提高了催化剂的比表面积, 为催化反应提供了较大的场所。

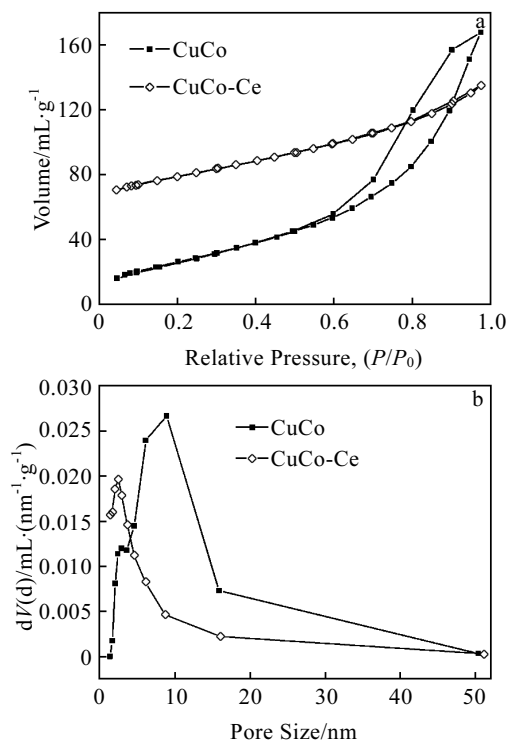


图 2 催化剂 CuCo 和 CuCo-Ce 的 N₂ 吸附-脱附等温线(a) 与 BJH 孔径分布(b)

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of CuCo and CuCo-Ce catalysts

2.3 程序升温分析

催化剂 CuCo 和 CuCo-Ce 的程序升温 H₂ 还原 (H₂-TPR) 谱示于图 3。从图中可以看出, 实验催化剂均存在两个还原峰, 其中低温处的还原峰对应于表面 CuO 的还原, 而高温处强且宽的还原峰归属于体相 CuO 还原为 Cu⁰ 和 Co₃O₄ 还原为 CoO^[10, 12]。添加稀土 Ce 后, 催化剂的还原峰温度朝低温方向移动。对于样品 CuCo, 低温处的还原峰位于 220 °C, 高温强且宽的还原峰介于 233~304 °C, 而样品 CuCo-Ce, 低温处和高温处的还原峰分别降至 202 °C 和 214~285 °C。很显然, 稀土助剂 Ce 的添加降低了催化剂的还原温度, 提高了催化剂的氧化还原性能。添加稀土 Ce 后, 催化剂程序升温还原曲线峰值所对应的温度降低约 20 °C, 这是由于 Ce 的添加使催化剂在制备结晶过程中形核核心显著增加, 所得催化剂的晶粒尺寸明显减小的结果。这在图 1 的 XRD 图谱中得到直接证实。添加稀土 Ce 助剂后, 催化剂晶粒尺寸的减小是其还原温度降低的主要原因。由于 Ce 的添加促进了 Cu-Co 尖晶石相的形成, 催化剂中在高温下才能还原的 CuO 和 Co₃O₄ 等物相含量相对减少。相应的, CuCo 氧化物样品 H₂-TPR 图谱中的高温还原峰平台在添加 Ce 后转变为一个较为尖锐的还原峰、同时向低温方向偏移, 还原性能得到显著提高。

程序升温脱附(TPD)是研究催化剂表面性质的重要方法之一, 可以获得有关催化剂表面吸附中心的类型等重要信息。CO 为本研究合成低碳醇的重要反应物, 通过研究催化剂对 CO 反应物分子的吸附行为, 可以揭示出催化剂表面的结构信息。图 4 是添加稀土助剂改性前后还原态 CuCo 催化剂在 50 °C 温度下吸附 CO 后进行程序升温脱附的 CO-TPD 谱。从图 4 可以看出, 未加 Ce 样品的 TPD 谱中有 4 个脱附峰, 即 200 °C 以下的低温脱附峰(弱吸附)、445 °C 和 538 °C 附近的高温脱附峰(强吸附)以及 738 °C 左右的较高温

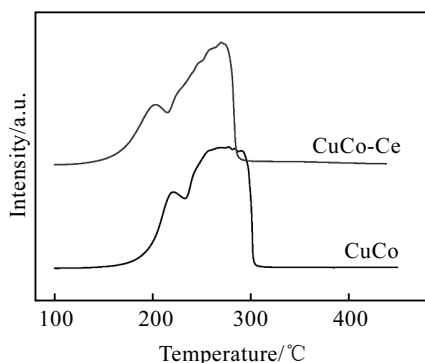


图 3 催化剂 CuCo 和 CuCo-Ce 的 H₂-TPR 谱

Fig.3 H₂-TPR profiles of CuCo and CuCo-Ce catalysts

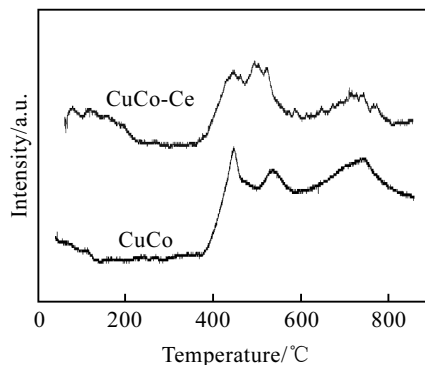


图 4 催化剂 CuCo 和 CuCo-Ce 的 CO-TPD 谱

Fig.4 CO-TPD spectra of CuCo and CuCo-Ce catalysts

脱附峰(较强吸附), 表明催化剂表面存在 4 种吸附强度不同的 CO 吸附中心。稀土 Ce 的添加未引起吸附中心类型的变化, 但高温脱附峰整体略向低温方向移动且脱附峰宽化、峰面积增加。脱附峰面积反映催化剂表面活性位的数量, 脱附温度反映活性位对吸附物种的吸附强度。CO-TPD 分析表明, 含 Ce 的样品表面活性位增多, 对 CO 强吸附中心强度减弱, 有利于 CO 的吸附活化, 促进碳链增长和提高 C₂₊醇的选择性。

2.4 催化剂活性评价

本研究以对 CO 加氢反应的转化率、产率等指标来表征添加稀土助剂前后 CuCo 氧化物的催化性能, 其中催化剂的活性以形成醇的时空产率来表示, 考察 Ce 对催化加氢用 CuCo 催化剂性能的影响。表 1 列出了 CuCo 和 CuCo-Ce 催化剂上 CO 加氢生成低碳醇的反应结果。很显然, 稀土 Ce 助剂的加入改善了 CuCo 氧化物催化剂的活性、选择性和醇的时空产率。尽管添加 Ce 后, 催化剂上 CO 转化率较未添加 Ce 的样品略有降低, 但实验条件下总醇的时空产率从 92.4 g/kg_{Cat}·h 增加到 169.1 g/kg_{Cat}·h, 增幅高达 84.1%, 表明稀土 Ce 的添加使催化剂对醇的选择性显著提高。在液相产物分布方面, 含 Ce 助剂的催化剂对甲醇的选择性降低, 提高了 C₂₊醇的选择性。在采用超声辐射条件下的反相共沉淀方法制备 CuCo 催化剂的过程中添加稀土助剂 Ce 改性后, 显著降低材料的晶粒尺寸, 提高样品

表 1 CuCo 和 CuCo-Ce 催化剂上 CO 加氢反应生成低碳混合醇的催化性能

Table 1 Catalytic performance of CO hydrogenation over CuCo and CuCo-Ce catalyst

Samples	X _{CO} / %	Y _{ROH} / g·(kg _{Cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Product distribution, carbon based/%				
			MeOH	EtOH	PrOH	BuOH	C ₅₊ OH
CuCo	12.4	92.4	52.6	27.7	12.7	5.6	1.3
CuCo-Ce	9.5	169.1	48.6	34.1	11.0	4.8	1.4

的还原性能、比表面积等, 促进合成醇活性位的形成, 从而使添加稀土助剂 Ce 的 CuCo 氧化物催化剂具有较高的催化活性和醇选择性。

3 结 论

1) 采用超声辐射条件下的反相共沉淀法可以制备出 CO 加氢合成低碳醇用 CuCo 氧化物催化剂, 同时利用稀土 Ce 助剂可以对催化剂进行改性。

2) 稀土 Ce 的添加显著降低材料的晶粒尺寸, 改善样品的还原性能, 提高催化剂的比表面积, 促进合成醇活性位的形成。利用稀土助剂改性的催化剂具有较高的催化活性和醇选择性。

参考文献 References

- [1] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. *Chemical Reviews*[J], 2007, 107: 1692
- [2] Mahdavi V, Peyrovi M H, Islami M *et al. Applied Catalysis A: General*[J], 2005, 281: 259
- [3] Chu W, Kieffer R, Kiennemann A *et al. Appl Catal A: General* [J], 1995, 121: 95
- [4] Lin Jin(林 进), Liu Huating(刘华亭), Wang Lanzhi(王兰芝). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2001, 30(1): 77
- [5] Li D B, Yang C, Qi H J *et al. Catalysis Communications*[J], 2004, 5: 605
- [6] Luo H Y, Zhang W, Zhou H W *et al. Applied Catalysis A: General*[J], 2001, 214: 161
- [7] Wang Yaquan(王亚权). *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 1999, 20: 7
- [8] Zhang Wei(张 伟), Luo Hongyuan(罗洪原), Zhou Huanwen(周焕文) *et al. Chinese Journal of Catalysis*(催化学报)[J], 1999, 20: 285
- [9] Forzatti P, Tronconi E, Pasquon I. *Catalysis Reviews*[J], 1991, 33: 109
- [10] Zhang T Y, Wang S P, Yu Y *et al. Catalysis Communications* [J], 2008, 9: 1259
- [11] Zou H B, Dong X F, Lin W M. *Applied Surface Science*[J], 2006, 253: 2893
- [12] Guo Q, Liu Y. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2008, 82: 19

Effect of Ce Addition on the Structure and Properties of CuCo Oxide Catalyst

Shi Limin, Chu Wei, Xu Huiyuan, Deng Siyu

(Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: CuCo catalysts used for synthesis of low-carbon alcohol by CO+H₂ were prepared by the reverse coprecipitation method under the ultrasound irradiation. The influence of rare earth Ce assistant on the structure and catalytic properties was investigated. The experimental catalysts were extensively characterized by XRD, BET, TPR and TPD techniques. It was found that after the addition of rare earth Ce, the crystallite size of the catalytic material was decreased, the reducibility was enhanced, the specific surface area was increased and the formation of the active sites for alcohols was improved significantly. Therefore, the activity and selectivity of the rare earth promoted catalyst were improved remarkably.

Key words: rare earth; CuCo catalyst; structure; low-carbon alcohol synthesis

Biography: Shi Limin, Ph. D., School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, P. R. China, Tel: 0086-28-85403836,

E-mail: scuslm@163.com; Corresponding Author: Chu Wei, Professor, E-mail: chuwei65@yahoo.com.cn