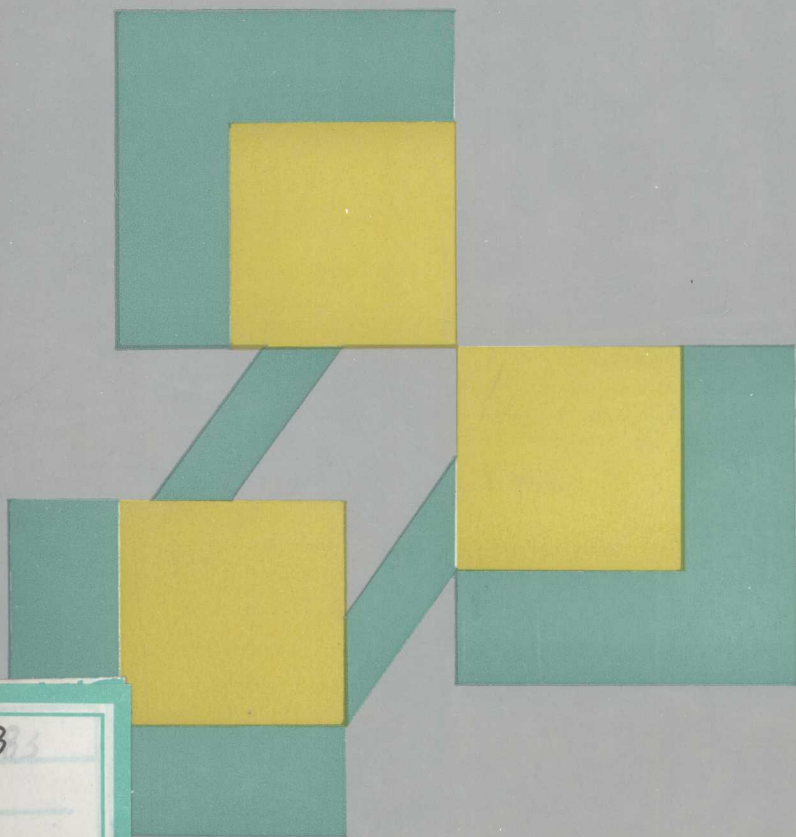


CUIHUAJI ZHIBEIJISHU JICHU

催化剂制备技术基础

——第二届全国催化剂制备科学和技术学术研讨会论文集

陈诵英 孙予罕 郑小明 编



083
711

杭州大学出版社

54.2855083

283

:1997

陈诵英 孙予罕 郑小明 编

催化剂制备技术基础

——第二届全国催化剂制备科学和技术学术研讨会论文集

江苏工业学院图书馆
藏书章

CUIHUAJI ZHIBEIJISHU JICHU

杭州大学出版社

催化剂制备技术基础

——第二届全国催化剂制备科学和技术学术研讨会论文集

陈诵英 孙予罕 郑小明 编

*

杭州大学出版社出版发行

(杭州天目山路34号)

*

浙江上虞印刷厂印刷

787×1092毫米 1/16 16.75印张 408千字

1997年10月第1版 1997年10月第1次印刷

印数:0001—1000

ISBN7-81035-288-1/O·066

定 价:33.00元

前 言

催化过程在国民经济中占有极其重要的地位,特别是在能源、化工、材料、医药、农业、环境等领域。高效低耗的催化过程开发的关键是高效催化剂的研制开发。催化剂的效能很大程度上取决于催化剂的制备。催化剂制备目前不能说是科学,实际上仍是一种技艺,因此,为了使催化剂制备从“必然王国”走向“自由王国”,除了进行催化表面化学的研究外,对催化剂制备过程及催化表面形成过程的科学技术基础研究已愈来愈受到科技工作者的重视。国际上,在比利时知名科学家和催化专家 Delcnon 教授的倡导下,在 80 年代后期组织召开了第一次国际催化剂制备科学和技术学术会议。以后每两年召开一次,每次都以丛书形式出版论文集。在中科院山西煤化所煤转化国家重点实验室的倡议组织下,在中国化学会催化专业委员会的支持下,于 1992 年在太原召开了全国第一届催化剂制备会议,收到稿件 50 多篇,并出版了论文集。出席会议的人数远远出乎会议组织者的预料,达到 80 多人。此后在 1995 年,又在太原举行了一次有关催化剂制备的小型讨论会(Workshop)。几年来,许多国内学者、催化科学界的同仁向我们建议尽快召开第二次全国催化剂制备会议,于是中科院山西煤化所煤转化国家重点实验室在中国化学会催化专业委员会的支持下,于 1996 年开始筹备第二届全国会议。虽然,许多单位未能收到会议征文通知,收到应征稿仍达到近 80 篇,稿件数比第一届增加约 50%,内容涉及各类催化剂的制备、表征和反应。为了使国内的催化剂制备会议与国际上的催化剂制备会议接轨,这次全国会议的组织单位——中科院山西煤化所煤转化国家重点实验室和杭州大学催化研究所商定,这次的论文集以《催化剂制备技术基础》的书名由杭州大学出版社正式出版,以此作为起点,希望论文质量逐步提高,能形成催化剂制备科学技术的系列丛书。

在《催化剂制备技术基础》正式出版之际,我们代表这次会议的筹办单位——中科院山西煤化所煤转化国家重点实验室和杭州大学催化研究所,感谢中国化学会催化专业委员会的领导和支持,并对热情支持、赞助这次催化剂制备会议的下列机构、企业和团体表示衷心感谢:

中科院山西煤化所煤转化国家重点实验室

杭州大学催化研究所

兰州石油化工总厂催化剂厂

齐鲁石化公司周村催化剂厂

温州华华集团公司催化剂总厂
长岭石油化工总厂催化剂厂
中石化上海石油化工科学研究院
中石化北京石油化工科学研究院
齐鲁石化公司研究院
君业发展国际有限公司
美国尼高力仪器公司
库尔特电子仪器(香港)有限公司
北京建中机器厂
华阳测控技术有限公司
美国麦克仪器公司
北京燕山石化公司研究院

会议筹备组
1997年9月
于杭州

目 录

不同制备条件及后处理温度对超细 TiO_2 粉体性质的影响	董国利 高荫本 陈涌英 徐 耀 范彦贞(1)
ZrO_2 -合成气制二甲醚催化剂的优良稳定剂	黄友梅 葛庆杰 邱凤炎 李树本(5)
轻油加压水蒸汽转化制氢催化剂异形化研究	石方柱 程玉春 尹长学 郝树仁(7)
β 沸石分子筛和活性碳纤维复合催化剂的制备及其反应性能研究	李 伟 宋丙戌 李赫喧 陶克毅(11)
超细 ZnO-SnO_2 气敏材料的制备	董 梅 陆 凡 陈涌英(14)
QCS-04 一氧化碳耐硫变换催化剂的研制及应用	纵秋云 毛鹏生 田兆明 谭永放 李 欣 张新堂 汤福山(17)
合成气直接制取二甲醚的双功能催化剂——助剂的研究	葛庆杰 黄友梅 邱凤炎 李树本(21)
气固相法合成沸石分子筛的研究	袁忠勇 王敬中 关乃佳 李赫喧(23)
丙烯酸酯合成中固体酸催化剂制备的研究	张敬畅 吕 青 曹维良(26)
丙烯氢甲酰化反应负载型水相催化剂的制备研究	张敬畅 曹维良 石海生 魏万军 潘苏阳(30)
不同层间距多孔性氧化硅柱层状钨钼酸的制备	郭灿雄 侯文华 颜其洁(34)
钴铝水滑石的制备及其焙烧产物的表征	杨锡尧 肖 轶 马 骏 任韶玲(38)
固体超强碱的制备及其催化性质	毛建新 陆维敏 蒋晓原 卢步祥 郑小明(43)
纳米晶 LaCoO_3 的合成及表征研究 I. 制备条件对催化剂结构及合成机理的影响	沈美庆 宋崇林 王 军 齐晓周 秦永宁(47)

纳米晶 LaCoO_3 的合成及表征研究 II. 纳米晶 LaCoO_3 的 XPS 研究	沈美庆 宋崇林 王 军 齐晓周 秦永宁(50)
纳米晶 LaCoO_3 的合成及表征研究 III. 纳米晶 LaCoO_3 正电子湮没研究	沈美庆 宋崇林 王 军 齐晓周 秦永宁(53)
Fe_{1-x}O 基氨合成催化剂的助剂效应	李小年 蔡 晔 刘化章 陈诵英(56)
加氢催化剂的制备技术	聂 红 石亚华 康小洪 刘学芬 于守智 庄福成(61)
丙烷氧化脱氢 20 wt% VMgO 催化剂的制备和表征	陈明树 翁维正 万惠霖(65)
不同制备方法对 Cu-Mn/ZrO_2 催化剂反应性能的影响	陈小平 王秀芝 孙子罕 钟 炳(70)
β 沸石的合成和表征	喻正南 林景治 杨得信 顾靖芳(73)
还原镍催化剂的制备及其应用	陈鸿博 廖代伟 黑美军 林贻基 洪 琦 易 军 于腊佳 蔡启瑞(76)
丙烷氧化脱氢制丙烯稀土钒酸盐系列低温催化剂的制备研究	方智敏 郑松青 王雨斌 翁维正 万惠霖(80)
Cu/MO_2 催化剂的制备及其甲醇脱氢反应特性的初步研究	张 荣 孙子罕 彭少逸(83)
PEG 对 TEOS 酸碱催化 sol-gel 行为的研究	孙继红 范文浩 吴 东 孙子罕(87)
PEG 对 SiO_2 纳米材料的改性研究	孙继红 范文浩 吴 东 孙子罕(90)
一种均一孔径模型催化剂载体的制备和表征	董 鹏 朱 英(93)
以无定形前体法制备高效甲烷燃烧 Ce-Zr-O 催化剂	缪建英 杨乐夫 毛通双 陈笃慧 蔡俊修(98)
大分子酸式催化中 Y 型分子筛催化剂的结构设计	李宣文 刘兴云 韩 明 裴站芬 余励勤(101)
从催化反应能量学进行催化剂成分的分子设计	廖代伟 黑美军 陈鸿博 易 军 林贻基 洪 琦 万惠霖 蔡启瑞(105)
手性金属配合物催化剂分子设计的科学基础	高景星 许翩翩 黄培强 万惠霖 蔡启瑞(109)
纳米金属催化剂的结构设计及制备表征	张志琨 崔作林(113)
碳纳米管的制备、表征及其在催化中的应用	

..... 张宇 陈萍 沈英华 袁友珠 林国栋 张鸿斌(118)	
铜基催化剂上 CO ₂ 加氢制二甲醚的研究	
..... 葛庆杰 黄友梅 邱凤炎 李树本(122)	
钾促进耐硫变换催化剂的研究	
..... 张新堂 杨彦伟 王文芳 谭永放 纵秋云 李欣 田兆明(124)	
分子筛的超稳化与 NHSY 超稳分子筛	
..... 毛学文(128)	
高岭土在 FCC 催化剂中的应用	
..... 申建华 毛学文(134)	
FCC 催化剂基质技术新进展	
..... 申建华 毛学文(137)	
NiAPSO-11 的合成及对正辛烷异构性能的考察	
..... 刘洪江 常志向 刘东香(140)	
Ru 对 Mo/HZSM-5 催化剂的甲烷无氧脱氢芳构化反应性能的影响	
..... 舒玉瑛 徐奕德 姜辉 王林胜 郭燮贤(143)	
杂多酸盐修饰骨架镍催化剂的研究	
..... 刘百军 吕连海 蔡天锡(146)	
用于电晕—催化新技术中的氧化铝催化剂	
..... 姜玄珍 M. A. Malik(149)	
载体上 CuO 平均晶粒细化与其催化活性的关系	
..... 蒋晓原 周仁贤 郑小明 吕光烈(153)	
Mn-O/ZrO ₂ 催化剂的结构及 TPR 性能	
..... 周仁贤 蒋晓原 孙德志 郑小明(155)	
浆态床二甲醚合成的传质过程与催化剂的制备	
..... 韩怡卓 鹿田 勉 藤元 薰(158)	
含铜 MEL 结构分子筛的合成及理化性质	
..... 唐祥海 王亚军 潘履让 李赫喧(161)	
稀土 La 对 Cu/ZrO ₂ 催化剂的影响	
..... 吴贵升 任杰 孙予罕(163)	
钾含量对 CuO/ZnO/ZrO ₂ 合成甲醇催化剂性能的影响	
..... 赵宁 王秀芝 孙予罕(167)	
熔铁催化剂母体铁氧化物的合成氨活性模型	
..... 刘化章 李小年(170)	
在稀土改性 X 型沸石上甲苯侧链烷基化反应的研究	
..... 王宇红 张志新 周敬来(174)	
一种用于从甲醇和二氧化碳合成碳酸二甲酯的新催化剂	
..... 赵天生 韩怡卓 杨彩虹 李文彬 孙予罕(176)	

纳米级 ZnO-SnO ₂ 二元体系的制备与表征	董梅 陆凡 陈涌英(179)
载体表面修饰对负载型钒基催化剂丙烷氧化脱氢催化性能的影响	陈明树 翁维正 吴廷华 万惠霖(183)
新型催化剂 H _x V ₂ Zr ₂ O ₉ · H ₂ O 上苯酚羟化反应活性研究	于然波 肖丰收 王丹 裘式纶 徐如人(188)
活性炭纤维系催化剂的制备及应用前景	杨全红 郑经堂 王茂章 张碧江(192)
拟薄水铝石胶溶性能的考察	马跃龙 范仲碧 屠式瑛 陈祖庇(196)
硫含量对耐硫变换催化剂 QCS-01 活性的影响	谭永放 张新堂 纵秋云 李欣 田兆明(200)
红外光谱法对催化剂酸度测定方法的研究	王静 苏旭 岳秀英 邢桂芹 梁汉昌(204)
红外光谱法研究 C ₅ H ₅ N 与 CO 和 NO 在 QCS-01 催化剂上的共吸附	岳秀英 苏旭 王静 邢桂芹 梁汉昌 张新堂 谭永放 李国强 辛勤(207)
负载型非晶态 Cu/SiO ₂ 催化剂非晶性质的研究	杨儒 钟炳 徐耀 吴东(210)
Cu-Al-Nd、Cu-Al-Ce、Cu-Al-La 合金及 Raney Cu-Nd、Cu-Ce、Cu-La 催化剂的 XRD 研究	杨儒 钟炳 徐耀 吴东(215)
Cu(111)表面上水煤气变换反应甲酸基机理中速控步骤的确定: Monte Carlo 模拟	王贵昌 崔永斌 王秀芝 孙予罕 钟炳(219)
电镜图像分析法测定分子筛晶粒的大小分布	李正民 刘文波 许秀玲 虞伟钧(222)
WO ₃ /TiO ₂ 催化剂中钨的分散状态研究	徐斌 董林 陆定 陈懿(225)
超大孔分子筛结构稳定性研究	刘文华 刘玉新 何建久 王立 李正民 苏健民(228)
助剂钾对镍-钴复合氧化物表面状态及电子性能的修饰作用	陈敏 罗孟飞 袁贤鑫 郑小明(231)
甲苯在改性碱性沸石上侧链烷基化反应机理的研究	张志新 王宇红 周敬来(235)
Pt/TiO ₂ 半导体光催化降解染料溶液研究	沈学优 郭艳平 周仁贤(238)
水合铜分子筛的 ESR 研究	王立 张菊(242)

脱水 Cu/分子筛氧化处理和吸附 NO 的 ESR 研究	王 立 张 菊 (246)
MgO 的冲击波改性 with 催化活性的关系	张 菊 郑小明 (249)
制备方法对 CuO-CeO ₂ 和 PdO-CeO ₂ 催化剂的 CO 氧化活性的影响	罗孟飞 陈 敏 袁贤鑫 郑小明 (252)
附一 未送论文正文而未编入该书的交流论文目录	(256)
附二 第二届全国催化剂制备科学和技术学术研讨会组委会名单	(257)

不同制备条件及后处理温度 对超细 TiO₂ 粉体性质的影响

董国利 高荫本 陈诵英* 徐 耀 范彦贞

中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001

利用超临界流体干燥法制备超细 TiO₂ 粉体,考察了不同原料、不同絮凝剂及不同 pH 值和老化时间对超细 TiO₂ 粉体在织构和结构方面的影响,同时还考察了不同后处理温度对 TiO₂ 粉体性质的影响。

TiO₂ 是重要的陶瓷、半导体、功能及催化材料,同时又是一种重要的化工原料^[1]。超细 TiO₂ 更具有独特的性能,适用于高级油漆、涂料、化妆品、催化剂和精细陶瓷等方面^[2]。超细 TiO₂ 粉体的制备方法很多,其中利用溶胶—凝胶—超临界流体干燥(SCFD)法制备时,国外大都采用昂贵的有机醇盐作为原料^[3,4]。本文利用无机盐作为前驱体,采用超临界流体干燥法制得了大孔、高比表面的超细 TiO₂ 粉体,考察了不同制备条件以及后处理温度对粉体织构和结构性质的影响。

一、实验方法

(一)样品制备

氢氧化钛水溶胶由 TiCl₄ 或 Ti(SO₄)₂ 水解制得。然后在 20℃、搅拌下向该胶体溶液中滴加一定浓度的絮凝剂,调节溶液的 pH 值(用 PHS-25 型酸度计准确测定),得 TiO₂ 水凝胶。将其在母液中老化一定时间,抽滤,用去离子水洗涤至无 Cl⁻(用 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液检验),然后用无水乙醇分数次交换水凝胶中的水,得 TiO₂ 醇凝胶。将醇凝胶置于高压釜中,密封,升温升压,使液体压力和温度达到超临界状态,稳定 30 min,在等温下缓缓释放流体后,用 N₂ 替代流体,驱除残余的有机溶剂和水,冷至室温得非密堆积的柱状 TiO₂ 气凝胶,破碎得 TiO₂ 气凝胶超细粉。

(二)样品表征

纳米粒子的 BET 比表面积和孔结构采用美国 Micromeritics ASAP2000 型物理吸附仪测定。利用日本理学 D/Max-γA 型 X-射线衍射仪(CuKα 线,40 kV,40 mA),日本 HitachiH-600 透射电镜观察粒子的物相组成、形貌、平均晶粒大小和颗粒大小。

* 现工作单位为杭州大学催化研究所 杭州 310028

二、结果与讨论

(一)不同制备条件的影响

1. 不同原料的影响

采用 TiCl_4 和 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料,利用超临界流体干燥法所得的粉体,从 TEM 电镜照片观察,粒径分别在 10 nm~20 nm 和 30 nm~50 nm 之间,以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料所制得的 TiO_2 粉体,粒径大且分布不均匀(如图 1 所示)。

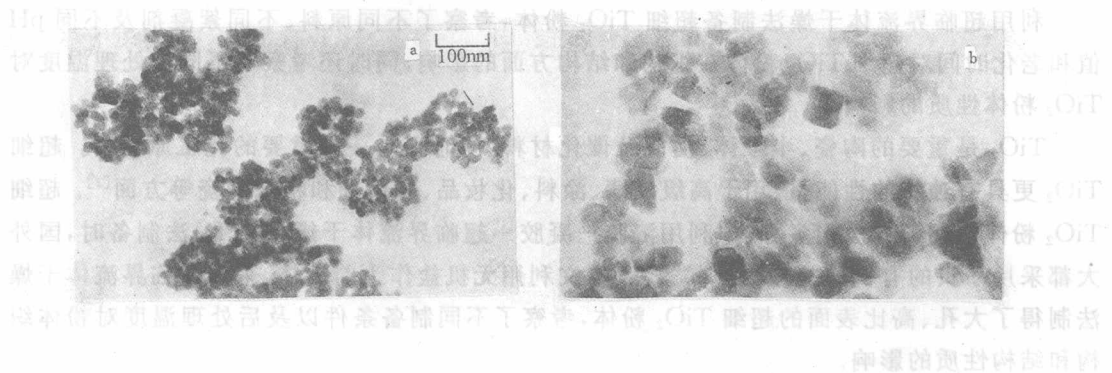


图 1 不同原料制备的超细粉的透射电镜图

(a) 以 TiCl_4 为原料 (b) 以 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 为原料

2. 絮凝剂和 pH 值的影响

表 1 为分别采用浓氨水和氢氧化钠水溶液(5 mol/L)作絮凝剂,所得的 TiO_2 超细粉在结构和结构性质方面的影响,包括比表面积(S_{BET})、孔体积(V_{PN})、平均颗粒大小(d_{TEM})和平均晶粒大小(D_{hkl})。从表 1 可以看出,由于采用的絮凝剂不同,所得超细 TiO_2 粉体在结构性性质方面的差异很大。在结构方面也有不同,主要表现为采用 NaOH 溶液作絮凝剂时,随着溶液 pH 值的升高, TiO_2 粒子由锐钛矿晶型向无定型结构转变。

表 1 不同絮凝剂在不同 pH 值下制备的 TiO_2 超细粉的组织性质

pH 值	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28wt%)				NaOH(5 mol/L)			
	S_{BET} (m^2/g)	V_{PN} (cc/g)	d_{TEM} (nm)	D_{hkl} (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_{PN} (cc/g)	d_{TEM} (nm)	D_{hkl} (nm)
3.0	193.6	1.22	5~10	10.9	189.5	0.39	5~10	10.6
6.5	100.6	0.36	10~15	13.9	142.2	0.45	10~15	11.2
9.5	98.2	0.40	10~20	15.6	297.1	1.13	3~5	5.9
11.5	82.4	0.30	15~20	17.8	409.8	1.55	3~5	5.1

对于上述结果,我们根据胶体的稳定性理论和 SCFD 过程的特点加以解释。采用浓氨水作絮凝剂,随着 pH 值的升高,胶粒的聚合度增大,但凝胶强度不够,容易在水洗、醇交换以及 SCFD 过程中破坏而使粒子凝并长大。因此,随着 pH 值的升高,凝胶粒子增大而比表面积减小;而采用 NaOH 水溶液作絮凝剂时,随着 pH 值的升高,胶粒的聚合度增大,特别是在碱性溶液中,形成的凝胶粒子由高聚体组成,彼此连接成强度较大的网络结构。在 SCFD 过程中,颗粒不会发生生长与凝并。因而得到的 TiO₂ 粒子不仅能够保持湿凝胶的特点,而且随 pH 值的升高,S_{BET}和 V_{PN}迅速增大,颗粒细化,晶型逐渐向无定型转变。

3. 老化时间的影响

从表 2 可以看出,随着老化时间的延长,所得超细粉的比表面积和孔体积增大,平均粒径变化不大。但当老化时间无止地延长,所得超细粉的比表面积减小,说明凝胶的老化时间是影响粉体性质的一个因素。当溶胶凝胶后,形成的三维网络结构随着老化时间的延长,凝胶粒子间的连接增强,骨架收缩更为坚固,在水洗、溶剂置换和超临界干燥过程中不易被破坏,萎缩度减小;另一方面粒子随着老化时间的延长而逐渐长大。因此,如果老化时间过长,凝胶结构强度基本保持不变,后一作用则成为主要因素,从而使得粒子长大,粉体的比表面积下降。

表 2 老化时间对 TiO₂ 超细粉结构性质的影响

样品	老化时间 (h)	S _{BET} (m ² /g)	V _{PN} (cc/g)	d _{TEM} (nm)
C1	2	326.2	1.38	5~10
C2	24	357.3	1.40	5~10
C3	96	413.5	1.48	5~10
C4	285	352.4	1.55	5~10

(二)不同焙烧温度的影响

将 TiO₂ 超细粉置于马弗炉中,分别在 350℃、500℃、650℃、750℃、800℃、850℃下焙烧 3 h,在 1100℃下焙烧 7 h,得到不同温度热处理后的样品。测试结果示于表 3。

表 3 在不同温度下焙烧后的 TiO₂ 超细粉的结构和结构性质

焙烧温度 (℃)	S _{BET} (m ² /g)	V _{PN} (cc/g)	晶型	D _{hkl} (nm)	R 晶相含量 (%)
原粉	193.6	1.22	A	10.9	0
350	174.0	—	A	10.2	0
500	149.1	0.84	A	16.0	0
650	65.6	0.41	A+R	22.5(A)+22.6(R)	5.8
750	—	—	A+R	27.5(A)+29.2(R)	39.0
800	9.3	—	A+R	27.5(A)+29.9(R)	89.7
850	4.2	—	R	29.9	100
1100	0.76	—	R	29.9	100

由表 3 可见,随着焙烧温度的升高,样品的比表面积和孔体积明显减少,晶粒逐渐长大。当温度升至 650℃后,粒子从锐钛矿晶型逐渐向金红石相转变,850℃时完成晶相转变,晶粒生长趋于完善。但是由于高温焙烧粒子已发生烧结现象,造成比表面积急剧下降。

三、结 论

(1) 实验结果表明,采用 TiCl_4 为原料,NaOH(5 mol/L)水溶液为絮凝剂,控制 pH 值在 10.5 左右,老化时间在 2 h 以上,是制备大孔、高比表面超细 TiO_2 较为合适的条件。

(2) 超细 TiO_2 粒子的热稳定性在低于 650℃时较好。当温度高于 650℃时,晶型开始由锐钛矿向金红石转变,热稳定性明显变差,粒子发生了烧结。

参 考 文 献

1. R. J. Ayen and P. A. Lacobucci, *Rev. Chem. Eng.*, 1988, **5**, 158.
2. Amy L. Linsebigler, G. Q. Lu, T. John and Jr. Yates, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 735.
3. Michael Schneider and Alfons Baiker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1995, **37**, 515.
4. G. M. Pajonk, *Appl. Catal.*, 1991, **72**, 217.

ZrO₂—合成气制二甲醚催化剂的优良稳定剂

黄友梅 葛庆杰 邱凤炎 李树本

中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000

ZrO₂具有良好的热稳定性,是一种优良的催化剂载体;其表面同时具有酸性和碱性,同时拥有氧化性和还原性。ZrO₂是P-型半导体,易于产生氧空穴;作为催化剂载体可与活性组分发生较强的相互作用^[1~5]。因此,近年来ZrO₂引起了广泛的兴趣。在ZrO₂上CO或CO₂加氢制甲醇已有文献报道,指出ZrO₂加入Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂中可增加催化剂的活性^[6,7],而ZrO₂对催化剂稳定性影响的报道则较少。因此,本文通过XRD、TPR、TEM、EA、XPS和催化剂上合成气制二甲醚反应等手段,研究了ZrO₂对催化剂稳定性的影响。

一、催化剂的制备

采用共沉淀沉积法制备Cu-ZnO/HZSM-5催化剂,即将含有硝酸盐的溶液与Na₂CO₃溶液并流共沉淀于盛有蒸馏水的烧瓶中,待沉淀完毕,经过滤、洗涤后再将沉淀物加入HZSM-5悬浮液中沉积,过滤、干燥、焙烧、压片成型,粉碎,还原。

在含有铜、锌的硝酸盐溶液中加入氟氧化锆,步骤同上可制得Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5催化剂。

二、催化剂稳定性的评价

相同反应条件下(H₂/CO = 2, 5%CO₂, T = 290℃, P = 4.0 MPa, GHSV = 1500 h⁻¹)Cu-ZnO/HZSM-5、Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5催化剂上合成气制二甲醚稳定性实验的结果(图1)表明:ZrO₂明显影响催化剂的稳定性,部分替代ZnO可显著增加Cu-ZnO/HZSM-5催化剂对合成气制二甲醚反应的稳定性。

三、催化剂的表征

为解释ZrO₂显著增加催化剂稳定性的原因,本文通过XRD、TPR、TEM、EA和XPS等表征手段对催化剂表面进行了研究。

XRD、TEM和XPS表征结果显示:ZrO₂部分替代ZnO,可抑制Cu-ZnO/HZSM-5催化剂中的活性组分Cu在反应过程中被氧化为非活性物种CuO,从而提高了催化剂的稳定性。TPR结果表明:ZrO₂部分替代ZnO,有利于Cu-ZnO/HZSM-5催化剂热稳定性的提

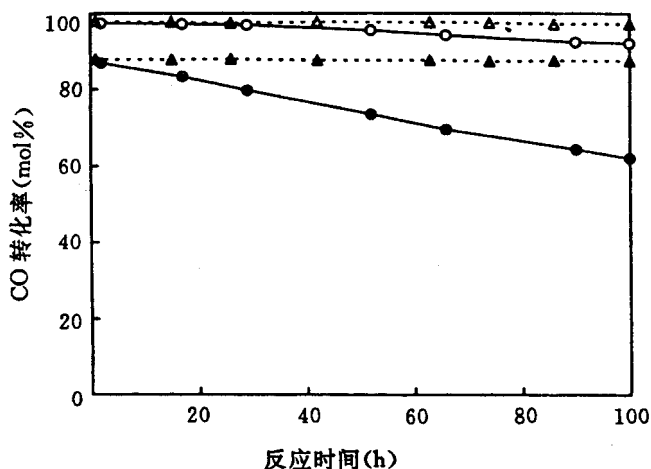


图1 催化剂的稳定性实验

—; Cu-ZnO/HZSM-5 ---; Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5

●, ▲, 转化率 ○, △, 选择性

高,这是因为 ZrO₂ 部分替代 ZnO,使得 Cu-ZnO/HZSM-5 的还原峰温度升高,从而使得评价时催化剂的还原温度接近催化剂上合成气制二甲醚的最佳反应温度。催化剂表面的碳氢元素分析(EA)显示,表面积碳不是 Cu-ZnO/HZSM-5 催化剂失活的主要原因。另外,XPS 表征结果还显示,ZrO₂ 部分替代 ZnO 可增加催化剂表面的铜锌原子比,且随着反应的进行,催化剂表面的铜锌原子比增大。

四、结 论

催化剂的稳定性实验及表征结果表明: ZrO₂ 是合成气制二甲醚双功能催化剂的优良稳定剂。

参考文献

1. K. Tanabe, *Materials Chem. and Phys.*, 1985, **13**, 347
2. K. V. R. Chary, Rao B. Rama, V. S. Subrahmanyam, *Appl. Catal.*, 1991, **74**, 1.
3. T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Catal.*, 1982, **76**, 1.
4. T. Iizuka, Y. Tanaka, K. Tanabe, *J. Mol. Catal.*, 1982, **17**, 381.
5. B. Q. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Chem. Lett.*, 1988, 1663.
6. 许勇等:《天然气化工》, 1993, **18** (4), 3.
7. 张强等:《催化学报》, 1989, **10** (1), 22.

轻油加压水蒸汽转化制氢催化剂异形化研究

石方柱 程玉春 尹长学 郝树仁

山东齐鲁石油化学工业公司研究院 淄博 255400

长期以来,国内外转化催化剂的形状变化不大,以拉西环占统治地位。在国外较成熟而应用最广的有英国 ICI 公司的 ICI46-1 / ICI46-4 组合催化剂和丹麦 Topsøe 公司的 RKN 催化剂。70 年代起,我国即着手轻油蒸汽转化催化剂的研究,已相继推出 Z402、Z405、Z405G、Z409 等品种的轻油蒸汽转化催化剂,并为国内轻油装置采用。

动力学研究表明:烃类蒸汽转化反应主要是受扩散动力学控制的,大约仅有 0.1mm 以下的催化剂外壳层起作用。80 年代起,种种非传统的异形化催化剂应运而生,经过异形化以后,催化剂的化学组成不变,而活性、传热性能提高了。

近年来,我国在催化剂的异形化方面也取得了长足进展。1994 年起,我院开始轻油蒸汽转化催化剂压制成型用异形化模具的研制工作。经过 1994~1995 年两年的努力,成功地进行了单孔变四孔模具的设计加工,并利用新加工的四孔模具进行了 Z402、Z409、Z405G 催化剂的异形化压制,并对上述三种异形化催化剂进行了综合性能测试,取得了令人满意的结果。

1. 催化剂常压活性及孔结构

表 1 为三种催化剂在单孔和四孔两种几何形状下,常压活性和孔结构的测定结果。

表 1 的结果表明,催化剂加工成四孔形时,三种催化剂的上述性能基本与加工成单孔时一致。

2. 抗碎强度与几何形状的关系

三种催化剂单孔、四孔形状下,压碎强度测定结果见表 2。

表 2 的结果表明,四孔形和单孔形相比,其孔向侧压抗碎强度较单孔时低,而径向侧压抗碎强度较单孔时高。

3. S 、 α 值与 h 的关系

对外径为 1.6 cm,内孔直径为 0.6 cm,高为 h_1 的单孔催化剂环的几何表面积计算公式为:

$$S_1 = (1.1 + 2.2 h_1) \pi \text{ [cm}^2\text{]}.$$

对外径为 1.6 cm,内孔直径为 0.4 cm,高为 h_4 的四孔催化剂的几何表面积计算公式为:

$$S_4 = (0.96 + 3.2 h_4) \pi \text{ [cm}^2\text{]}.$$

当 $h_4 = h_1$,单位体积内,装填四孔催化剂环与装填单孔催化剂环数量相等,其总几何表面积增加的百分数为: