

焙烧条件对 Cu/ZnO/Al₂O₃ 甲醇催化剂的影响

洪中山, 曹勇, 孙琦, 邓景发, 范康年

(复旦大学 化学系, 上海 200433)

摘要: 介绍了用草酸盐胶态共沉淀法制备纳米 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂过程中焙烧条件对催化剂结构性质及其二氧化碳加氢制甲醇催化活性的影响. 结合多种现代表征手段, 研究了焙烧气氛、焙烧温度和焙烧过程不同升温速率对催化剂晶粒大小、结构及各组分间相互作用的影响. 在此基础上, 将该催化剂用于二氧化碳加氢制甲醇反应. 催化反应结果表明, 纳米金属铜催化剂显示出优良的二氧化碳加氢反应性能, 焙烧条件对催化剂性质影响显著.

关键词: 甲醇合成; 焙烧条件; 草酸盐胶态共沉淀

中图分类号: O 64.36

文献标识码: A

随着全球化工业污染和温室效应等环境问题的日趋严重, 如何有效控制和使用二氧化碳的探索性研究目前已引起人们极大的重视. 甲醇是极为重要的碳—化工基础原料, 被认为是一种极有前景的、清洁的替代汽、柴油的代用燃料. 以二氧化碳为原料催化转化制取甲醇等化学品是现代碳—化工中最重要的前沿研究课题之一^[1]. 利用二氧化碳加氢合成甲醇不仅可以显著改善人类的生存环境, 还可以减轻日益严重的能源危机和资源危机. 但是人们发现将工业甲醇合成催化剂用于 CO₂+H₂ 合成甲醇时, 催化活性很低^[2]. 我们实验室采用草酸盐胶态共沉淀方法制备纳米 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化, 用 CO₂+H₂ 合成甲醇显示了很高的反应活性和甲醇选择性^[3].

CO₂ 加氢合成甲醇的反应是一个结构敏感性反应, 催化剂制备过程中的微小改变将对其催化活性产生明显的影响. 研究发现, 制备方法、溶剂、焙烧条件和助剂等许多因素的改变都会对 Cu/Zn 系列合成甲醇催化剂的结构和催化性能产生很大的影响^[4~7]. Inui 等^[4] 研究了超声波处理条件对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的结构和催化活性的影响, 发现超声波频率的提高有利于甲醇活性的提高. 包信和等^[5] 也研究了焙烧条件对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 合成甲醇催化剂的结构和活性的影响, 并研究了反应过程的高温动态变化. 林励吾等^[6] 研究了助剂对超细 CuO/ZnO/SiO₂ 催化剂性质的影响, 发现 Ce 和 Ti 的加入对甲醇得率有较大的提高.

本文在实验室前期工作的基础上, 采用 XRD、N₂O 滴定实验和 N₂ 吸附实验表征了 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在不焙烧条件过程对催化剂的结构性质的变化, 并研究了这些条件的改变对 CO₂ 加氢合成甲醇催化活性的影响.

1 实验

催化剂的详细制备过程^[3] 简单介绍如下: 配置 $x(\text{Cu}): x(\text{Zn}): x(\text{Al})=6:3:1$ 的混合硝酸盐的乙醇溶液. 在特定条件下, 加入到过量 20% 草酸的乙醇溶液中, 形成胶状粘稠的沉淀物. 该沉淀在室温陈化 24 h 没有沉降分层, 具有类胶体特征, 因此称为草酸盐胶态共沉淀方法. 经离心分离后, 将沉淀在 110 °C 烘箱

* 收稿日期: 2002-01-04

基金项目: 上海市科技发展基金资助项目(0112NM076)

作者简介: 洪中山(1976—), 男, 博士研究生; 通讯联系人范康年教授, 博士生导师.

中干燥, 体积缩小为原来的 1/5 左右. 按不同焙烧程序在不同气氛中焙烧, 考察焙烧条件对催化剂结构的影响.

(1) 不同焙烧气氛, 分别在空气、高纯 N₂ 和氧气中焙烧催化剂, 焙烧程序如下:

RT $\xrightarrow{30 \text{ min}}$ 150 °C $\xrightarrow{30 \text{ min}}$ 200 °C (60 min) $\xrightarrow{30 \text{ min}}$ 250 °C (60 min) $\xrightarrow{60 \text{ min}}$ 350 °C (4 h);

(2) 空气气氛下, 在不同焙烧温度 (300、350、400、500 和 600 °C) 焙烧;

(3) 空气气氛下, 焙烧过程中采取不同升温速率 (0.8,

1.67, 5 和 10 K/min) 升温, 最后在 350 °C 焙烧.

催化剂的结构表征和活性评价见参考文献 [3].

2 结果表征和活性评价

图 1 为不同焙烧气氛下的催化剂的 XRD 图谱. 从图中可见, CBS01(空气)和 CBS02(氧气)的 XRD 衍射图谱在峰位和峰型上都很相似, 没有明显的区别, 铜和锌物种主要以 CuO 和 ZnO 相存在. 而高纯 N₂ 中焙烧的 CBS03, 其结构和晶相有了显著的差异, 铜以单质铜的形式存在. 催化剂的结构参数列于表 1. 由表可见, 不同焙烧气氛下得到的催化剂的 BET 表面积相差不大, 但是在 Cu 金属表面积和 Cu 粒径上有着显著差异. 各种催化剂上的甲醇合成的催化活性和选择性见表 1. 从表中可见, 尽管 CBS03 催化剂有最高的金属表面积(较小的铜颗粒粒径), 其甲醇活性却并非最高. 在流动氧气中焙烧的催化剂, 具有最高的甲醇得率; 而在空气中焙烧的催化剂, 催化剂活性略低.

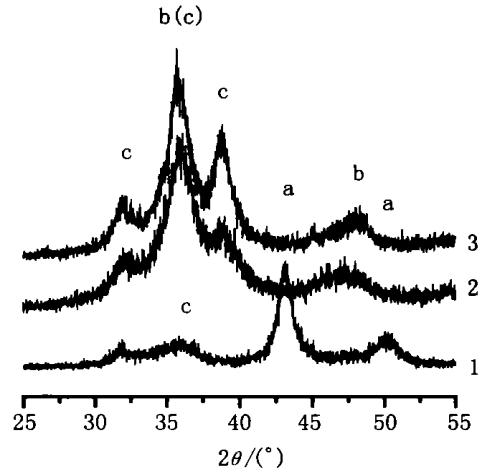


图 1 不同焙烧气氛下得到的样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts via various calcination atmospheres

a. Cu; b. CuO; c. ZnO; 1. N₂ 2. O₂ 3. Air

表 1 不同焙烧气氛下得到的催化剂性质

Tab. 1 Properties of catalysts via various calcination atmospheres

催化剂	焙烧气氛	$S / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Cu}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_{\text{Cu}} / \text{nm}$	$Y_{\text{MeOH}} / \%$
CBS01	空气	62.0	36.3	11.0	6.5
CBS02	氧气	65.4	37.0	10.8	6.8
CBS03	高纯氮	60.2	41.6	9.2	5.3

注: Cu 金属表面积为还原后样品根据 N₂O 吸附实验得到, 铜粒径根据铜表面积计算得到; 另反应条件为 240 °C, V(CH₂)/V(CO₂)=3, S V=7 200 h⁻¹, 压力为 3.0 MPa.

图 2(见第 332 页)为不同温度焙烧得到的催化剂的 XRD 图谱. 从图中可见, 300 °C 焙烧的催化剂的 XRD 谱中, 只有在 35.9° 地方出现一个弥散峰, 为 CuO 和 ZnO 的共同宽化峰. 在 350 °C 到 500 °C 焙烧的催化剂的 XRD 谱峰中, 31.8° 处出现 ZnO 峰, 另外 38.5° 对应于 CuO 的峰也开始出现. 同时随着焙烧温度的升高, 催化剂衍射峰的峰型也变得更加尖锐, 表明其粒径的增大. 而在 600 °C 焙烧的催化剂的 XRD 谱线中, 变化非常明显, 催化剂中的氧化铜和氧化锌急剧长大, 峰型变得非常尖锐, 在 2θ=35.9° 处的铜锌衍射峰已彻底分成为单独的氧化铜峰 (2θ=35.4°) 和氧化锌峰 (2θ=36.4°), 预示着其表面积的急剧减小和粒径的急剧增大. 2θ=38.8° 处的峰为 CuO 的特征峰, 以此峰的半峰宽计算, CuO 的平均晶粒为 82 nm. 另外, 在 34.3° 处, 有 Al₂O₃ 峰出现, 表明原来催化剂的高分散的特性已被彻底破坏. 表 2(见第 332 页)中列出了不同焙烧温度得到的催化剂的 BET 表面积和 N₂O 吸附测得的铜表面积. 同 XRD 结果的分析相似, 随着焙烧温度的上升, 催化剂的 BET 表面积和铜表面积均随之减小. 而 600 °C 焙烧的催化剂的 BET

表面积和 N_2O 测得的铜表面积的数值则有一个突变。

不同温度和不同升温速度焙烧得到的催化剂的活性数据见表 3。从表中可见, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂具有最高的甲醇得率, 而 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂活性略低于 CBS01。催化剂 CBS0176 ($500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧) 的活性则已经有明显的下降, 而 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧的催化剂的活性很差, 甲醇得率只有 0.4% , 这显然是与其很小的铜表面有关。从表 2 中, CBS04 ($300\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧) 具有最高的金属铜表面, 但其催化剂活性反而弱于 CBS01 ($350\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧)。这主要是因为, 组分之间的相互作用同催化剂的焙烧温度有关。在一定范围内, 焙烧温度越高, 组分之间的相互作用越强。铜表面和铜锌之间相互作用共同影响, 导致 CBS01 反而具有最高的活性, 这也是可以理解的。

图 3 是不同升温速率下焙烧得到的催化剂的 XRD 图谱。从图中可见, 所有催化剂的 XRD 衍射图谱在峰位在都基本一致。从衍射峰的峰型上来看, 在较低的升温速率 (0.8 K/min 和 1.67 K/min) 下焙烧的催化剂的谱线没有明显区别, 而随着焙烧过程升温速率的进一步提高, 催化剂的 XRD 衍射峰明显随之变的更加尖锐, 这意味着升温速率的提高将导致催化剂粒径的增大和表面积的减小。这个结果和表 2 的结果基本一致。

表 2 不同温度和不同升温速率焙烧得到的催化剂的结构性质

Tab. 2 Structure properties of catalysts via various calcination conditions

催化剂	$t_{\text{cal}}/^\circ\text{C}$	$R_{\text{cal}}/(\text{K}\cdot\text{min}^{-1})$	$S/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$S_{\text{Cu}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	d_{Cu}/nm
CBS04	300	1.67	64.2	38.2	10.4
CBS01	350	1.67	62.0	36.3	11.0
CBS05	400	1.67	58.6	33.2	12.0
CBS06	500	1.67	54.3	30.1	13.3
CBS07	600	1.67	11.2	4.2	95.0
CBSV01	350	0.8	—	38.2	10.4
CBSV03	350	5	56.2	31.9	12.5
CBSV04	350	10	48.3	25.4	15.7
CBSV05	350	∞	24.5	8.8	45.2

注: Cu 金属表面积为还原后样品根据 N_2O 吸附实验得到; 铜粒径根据 Cu 表面积计算得到, t_{cal} 为焙烧温度, R_{cal} 为焙烧时升温速率。

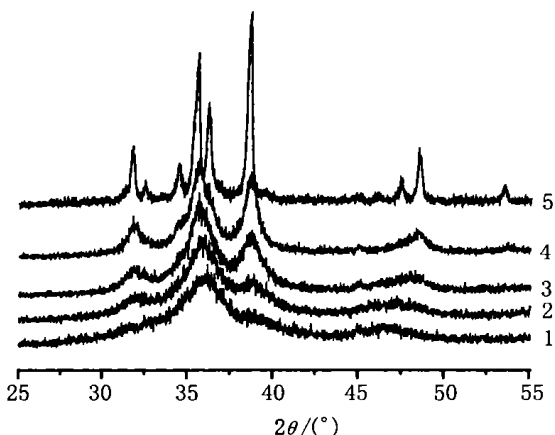


图 2 不同温度焙烧得到的催化剂的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of catalysts calcined at various temperatures

1. $300\text{ }^\circ\text{C}$; 2. $350\text{ }^\circ\text{C}$; 3. $400\text{ }^\circ\text{C}$; 4. $500\text{ }^\circ\text{C}$; 5. $600\text{ }^\circ\text{C}$

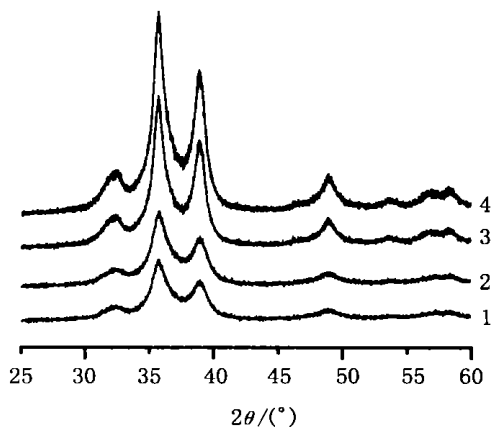


图 3 焙烧过程不同速率升温得到的催化剂的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of catalysts via various temping rate during the calcination process

1. 0.8 K/min ; 2. 1.67 K/min ; 3. 10 K/min ; 4. 直接焙烧

表3 不同温度和不同升温速率焙烧得到 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的催化活性

Tab. 3 Catalytic performance of catalysts via various calcination conditions

催化剂	$t_{\text{cal}}/^\circ\text{C}$	$R_{\text{cal}}/(K \cdot \text{min})$	$Y_{\text{CO}_2}/\%$	$S_{\text{MeOH}}/\%$	$Y_{\text{MeOH}}/\%$
CBS04	300	1.67	15.9	39.7	6.3
CBS01	350	1.67	16.0	40.7	6.5
CBS05	400	1.67	15.7	39.5	6.2
CBS06	500	1.67	15.7	36.2	5.7
CBS07	600	1.67	1.6	25.0	0.4
CBSV01	350	0.8	16.2	40.4	6.5
CBSV03	350	5	14.3	36.4	5.2
CBSV04	350	10	13.5	31.8	4.3
CBSV05	350	∞	12.5	25.6	3.2

注: Y_{CO_2} 为 CO₂ 的转化率, Y_{MeOH} 为 MeOH 得率, t_{cal} 为焙烧温度, R_{cal} 为焙烧时升温速率; 另反应条件为 240 °C, $V_{\text{H}_2}/V_{\text{CO}_2} = 3$, $SV =$

7 200 h⁻¹, 压力为 3.0 MPa.

3 讨论

焙烧条件对催化剂的物化结构性质同样有着十分显著的影响. 对于草酸盐胶态共沉淀方法得到的纳米 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 焙烧条件的改变对比表面影响不大, 但对铜的活性金属表面性质的影响极为显著. 氧化性气氛及相对缓慢的升温速率有利于还原后催化剂比表面的增大及较小纳米金属铜晶粒的形成. 草酸盐的分解过程有 CO 生成, 在焙烧条件下, CO 可以还原焙烧生成的 CuO, 并放出大量的热, 导致催化剂局部过热, 引起粒子的烧结和团聚. 因此, 在富氧条件下进行焙烧, CO 很容易被氧化成 CO₂, 从而避免了 CuO 粒子的还原. 这样在催化剂表面不会发生剧烈的氧化还原反应, 也不会释放出额外的热量. 当反应在富氧条件下发生时, 会形成 CuO 和 ZnO 粒子的混晶, 容易发生铜锌同晶取代, 使 CuO 和 ZnO 的相互作用较强, 而当反应在真空条件下发生时, 形成的 Cu 和 ZnO 粒子之间由于晶格之间的差异, 不容易发生同晶取代, 相互作用相对较差, 使得其在甲醇合成反应中反而显示出较差的活性.

而当焙烧过程升温速率过快时, 草酸盐的剧烈分解生成的大量 CO 不能够迅速地被气氛中的 O₂ 氧化成 CO₂. 这样, 生成的 CO 将会与细小的 CuO 纳米颗粒迅速反应, 并释放出大量的热, 而导致催化剂粒子的烧结. 虽然长时间的焙烧后, 由 CO 还原形成的金属铜会在流动空气中被再氧化成 CuO, 但是催化剂的聚集状态是不可逆转的, 不可能重新回到原来高分散的状态. 因此, 由草酸盐胶态共沉淀方法制备的催化剂受升温速率的影响很大. 在焙烧过程中缓慢的升温有利于形成更均一、细小的催化剂粒子, 从而保证制备得到的催化剂具有高活性.

因此, 草酸盐胶态共沉淀方法制备的催化剂的合适焙烧条件为: 富氧气氛、较低的升温速率和 350 °C 焙烧. 这样的焙烧条件获得的催化剂比表面积高、铜粒径小, 在 CO₂ 合成甲醇反应中能获得更高的选择性和催化活性. 同时研究还表明, 催化剂的活性不仅与铜表面的大小直接相关, 还与铜锌之间的相互左右密切相关.

参考文献:

- [1] Arakawa H, Sachtler W M H, Sormorjai G A. Catalysis research of relevance to Carbon managment; Progress, challenges and opportunities[J] . *Chem Rev*, 2001, **101**(4): 953-996.
- [2] Inui T. Highly effective conversion of carbon dioxide to valuable compounds on composite catalysts[J] . *Catal Today*, 1996, **29**(1-4): 329-337.
- [3] Sun Q, Zhang Y L, Cheng H Y, *et al.* Novel process for the preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalysts; Structure, surface properties and activity for methanol synthesis from CO₂[J] . *J Catal*, 1997, **167**(1): 92-105.
- [4] Li J L, Inui T. Enhancement in methanol synthesis activity of a Copper/ Zinc/ Aluminum oxide catalyst by ultrasonic treatment during the course of the preparation procedure[J] . *Appl Catal A: General*, 1996, **139**(1-2): 87-96.
- [5] 马洪涛, 邓国才, 包信和. Cu-ZnO-Al₂O₃ 甲醇合成催化剂活性组分的高温动态变化[J] . 催化学报, 2001, **22**(3): 259-262.
- [6] 迟亚武, 梁东白, 杜鸿章, 等. 助剂对超细 CuO-ZnO-SiO₂ 催化剂性质和 CO₂ 加氢反应性能的影响[J] . 分子催化, 1996, **10**(6): 430-434.
- [7] Ma Y, Sun Q, Wu D, *et al.* A ge-oxalate co-precipitation process for preparation of Cu/ ZnO/ Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂: (II) Effect of various calcination conditions[J] . *Appl Catal A: General*, 1999, **177**(2): 177-184.

The Effect of Calcination Conditions on Cu/ ZnO/ Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalysts

HONG Zhong-shan, CAO Yong, SUN Qi, DENG Jing-fa, FAN Kang-nian

(*Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: The effects of various calcination conditions on the structure properties and catalytic performance in the reaction of hydrogenation of CO₂ to form methanol of the nanosized Cu/ZnO/ Al₂O₃ catalysts prepared by ge-oxalate co-precipitation method were investigated. Combining with several modern characterization methods, the influence of calcination gaseous environment, calcination temperature and different temping rate during calcination process to the crystal size, structure and interaction among components of the catalysts were studied. The catalysts were then used in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. The results show that the nanosized metallic copper catalysts show excellent catalytic performance for the hydrogenation of CO₂ and calcinations conditions exhibit notable influence on the catalytic performance.

Keywords: methanol synthesis; calcination conditions; ge-oxalate precipitation