

[研究快报]

凝胶网格共沉淀法制备 Cu/ZnO/Al₂O₃ 合成甲醇催化剂

洪中山 邓景发 范康年 曹勇

(复旦大学化学系, 上海 200433)

关键词 凝胶网格共沉淀方法; 甲醇合成; 明胶; CO₂ 加氢

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2002)04-0706-03

随着工业污染和温室效应等环境问题及能源危机和资源危机的日益严重, 以二氧化碳为原料催化合成甲醇等化学品已成为 C₁ 化工研究中最重要的前沿课题之一^[1~3]. CO₂ 加氢合成甲醇的研究虽已有许多工作报道, 但将传统共沉淀法制备的工业甲醇合成催化剂用于 CO₂ 加氢合成甲醇时, 催化活性很低^[4]. 因此, 设计和制备能够在比较温和条件下充分活化 CO₂ 并具有较高的甲醇选择性的新型催化剂就显得十分必要. 超细粒子催化剂具有高比表面积、高表面能及表面活性位点多等特点, 表现出不同于常规材料的独特催化性能^[5], 作为新型催化剂用于 CO₂ 加氢反应具有较好的发展前景. 目前, 国内外在这方面的研究报道日益增多^[4]. 本文首次提出用一种新型催化剂制备方法——凝胶网格共沉淀法制备具有高活性金属铜表面的超细 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 对其在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中的催化性能进行了研究, 并详细考察了制备参数对催化剂的结构和性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂 明胶(C. R. 级, 上海化学试剂站, 分子量 15 000~90 000); Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Al(NO₃)₃和 H₂C₂O₄ 等其它试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备 将明胶于 70 °C 溶解于 Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ 和 Al(NO₃)₃ 混合溶液(摩尔比为 45:45:10)中(表 1), 冷却至 5 °C, 形成绿色均一的明胶凝胶. 将凝胶切成小块, 于 H₂C₂O₄ 水溶液(5 °C)中浸泡 24 h 以完成共沉淀过程. 将混合物加热至 70 °C, 使明胶重新溶解, 经离心分离得草酸盐共沉淀物, 用 70 °C 去离子水洗 3 次. 沉淀于 110 °C 烘干, 并在 350 °C 焙烧 4 h, 制得 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂 Cat 01~Cat 05, 同时用传统草酸盐共沉淀方法制备了催化剂 Cat 06^[4]以作参比.

Table 1 Physico-chemical properties of various Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	Gelatin weight percentage (%)	BET Surface area/ (m ² · g ⁻¹)	Pore volume/ (mL · g ⁻¹)	Copper surface area/ (m ² · g ⁻¹)	Copper cluster diameter/ nm
Cat 01	12.7	63.4	0.27	28.2	10.8
Cat 02	8.9	57.8	0.25	24.8	12.3
Cat 03	7.5	55.4	0.23	21.3	14.3
Cat 04	6.1	54.1	0.21	18.4	16.5
Cat 05	4.6	52.1	0.20	15.6	19.5
Cat 06	—	46.8	0.20	11.5	26.3

1.3 催化剂的表征 采用 Micrometitics ASAP200 自动吸附仪测定催化剂样品的比表面, 于 250 °C 预处理, 在低温(77 K)下进行 N₂ 气吸附; 用 Joel-200 CX 型透射电镜(TEM) 观察样品的颗粒大小和表面形貌; 用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(Cu K α 线, 40 kV, 20 mA)测定样品的晶相和粒径; 用 N₂O 滴定方法测定催化剂的活性铜表面, 并计算得到铜颗粒的粒径尺寸.

收稿日期: 2001-11-15.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29873010)和上海市科技发展基金(批准号: 0112nm076)资助.

联系人简介: 曹勇(1973 年出生), 男, 博士, 副教授, 从事多相催化研究. E-mail: yongcao@fudan.edu.cn

催化剂在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中的活性评价参见文献[6].

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征 图 1 是于 350 °C 焙烧之后样品的 XRD 图. 图 1 中只有 CuO 和 ZnO 的 XRD 衍射峰, 而没有 Al₂O₃ 的衍射峰, 表明 Al₂O₃ 是高度分散在催化剂中的. 很明显, 与传统方法制备的催化剂 Cat 06 的 XRD 衍射峰相比, 凝胶网络共沉淀方法制备的催化剂 Cat 01 的 XRD 衍射峰明显宽化, 这表明 Cat 01 中的 ZnO 和 CuO 的颗粒尺寸要比 Cat 06 的颗粒尺寸小很多. 这个结果与 TEM 分析的结果(图 2)是一致的. 从图 2 中可以明显地看到, 凝胶网络共沉淀方法制备的催化剂 Cat 01(平均粒径约 7.0 nm)比传统方法制备的催化剂 Cat 06(平均粒径约 12 nm)的粒径小很多.

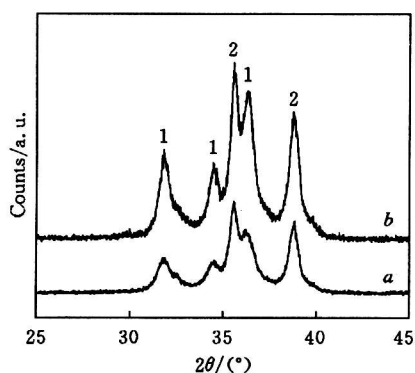


Fig. 1 XRD patterns of CuO/ZnO/Al₂O₃
a. CZA01; b. CZA06;
1. ZnO; 2. CuO.

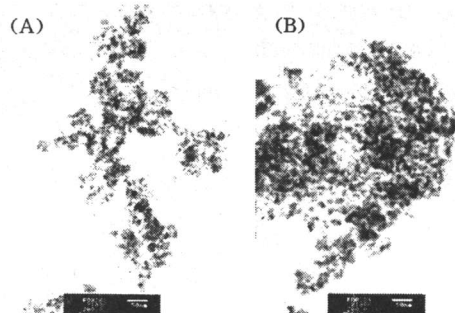


Fig. 2 TEM photographs of catalysts prepared
by various methods
(A) Gel-network-coprecipitation method;
(B) conventional coprecipitation.

表 1 给出了不同明胶浓度下制备得到的纳米复合氧化物 CuO/ZnO/Al₂O₃ 的比表面、孔容、金属铜表面及金属铜粒径等数据. 从表 1 中可以看出, 与传统草酸盐共沉淀制备的催化剂相比较, 凝胶网络共沉淀方法制备的催化剂具有更高的比表面、活性金属铜表面以及更小的铜粒径. 表 1 中的铜表面数据表明, 凝胶网络共沉淀方法制备的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的 Cu 分散度要比传统方法制备的催化剂高得多. 另外, TPR 实验中 Cat 01 的还原峰温度比 Cat 06 高 9.3 °C, 表明在凝胶网络共沉淀方法制备的催化剂中, CuO 和 ZnO 间存在更强的相互作用^[7].

值得注意的是, 凝胶网络共沉淀方法制备的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的活性金属铜表面和总比表面与制备中使用的明胶的浓度有着特定的关系, 即随着明胶浓度的升高, 催化剂中铜粒子的平均尺寸随之减小. 这意味着在制备过程中可以通过改变明胶浓度达到调变 Cu/ZnO/Al₂O₃ 结构性质的目的.

凝胶网络共沉淀法是在一定程度上将金属离子固定在具备三维结构的凝胶网络中进行的共沉淀过程. 这种网络类似于微乳^[8]和高分子乳液^[9]中形成的“纳米反应器”, 可以防止沉淀物在沉淀过程中的相互聚集和团聚. 在理想情况(即粒子不再重结晶和不再相互聚集)下, 最终粒子的大小取决于凝胶网络的大小, 因而在这种尺寸比较均一的网格(直径在 10 nm 数量级)中, 凝胶网络共沉淀方法可制备出化学组分相对均一的催化剂, 从而比传统共沉淀方法制备的催化剂具有更优异的性能. 而凝胶网络的大小在一定程度上取决于凝胶内部水分的多少, 即明胶浓度越大, 网络越小, 因此, 可以通过改变明胶的浓度来调变产物粒径的大小^[10].

2.2 CO₂ 加氢合成甲醇活性研究 图 3 是不同的催化剂在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中的催化活性. 由图 3 可见, 6 种催化剂的催化活性的曲线分布都在 240 °C 获得极大值. 这是由于随着反应温度的升高, 反应由动力学控制转为由热力学控制. 热力学平衡产率的限制使得温度在进一步升高时, 甲醇产率反而下降. 与传统方法制备的催化剂 Cat 06 相比, 凝胶网络共沉淀方法制备的催化剂 Cat 01~Cat 05 在各个反应温度下均具有更高的反应活性. 同时, 随着制备过程中明胶浓度的增大, 凝胶网络共沉淀法制备的催化剂的活性与铜表面的变化趋势相一致, 也随之相应增大.

大量的研究表明, Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在 CO₂ 加氢合成甲醇反应过程中, 金属铜表面积的大小

对催化活性起着重要的作用^[11],而且金属铜表面主要取决于其颗粒的大小.凝胶网络共沉淀制备的催化剂具有更高的铜表面和更小的铜粒径,因而也具有了更高的反应活性.另外,凝胶网络共沉淀法制备的催化剂中存在更强的铜锌相互作用也是导致其活性与选择性更高的重要因素^[12].

综上所述,本文提出了凝胶网络共沉淀方法用于制备超细 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂,该催化剂具有组分均一、铜表面高和铜粒径小等优点,在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中显示出比传统催化剂更高的活性与甲醇选择性.研究表明,制备过程中明胶的浓度对于 Cu/ZnO/Al₂O₃ 超细催化剂的结构性质和催化活性有很大影响.该法也为制备其它超细氧化物或混合氧化物催化剂提供了一条新的途径.

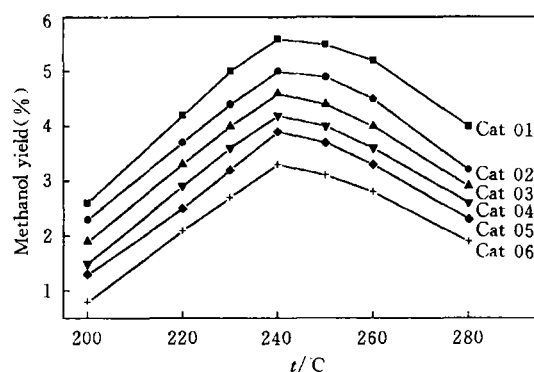


Fig. 3 Methanol yield on various catalysts

$n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)=1/3$, $\text{SV}=7200 \text{ h}^{-1}$, 2.0 MPa .

参 考 文 献

- 1 Arakawa H., Sachtler W. M. H., Somorjai G. A. *et al.*. Chem. Rev. [J], 2001, **101**(4): 953—996
- 2 WAN Ying(万 颖), WANG Xing-Yi(王幸宜), LU Guan-Zhong(卢冠忠). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(2): 276—279
- 3 LIANG Yu(梁 宇), MAO Yan-Mei(毛燕梅), ZHONG Kai(钟 凯) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2001, **22**(3): 465—469
- 4 Sun Q., Zhang Y. L., Chen H. Y. *et al.*. J. Catal. [J], 1997, **167**(1): 92—105
- 5 SHANG Jing(尚 静), XU Zi-Li(徐自立), DU Yao-Guo(杜尧国) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2000, **21**(8): 1 299—1 300
- 6 SUN Qi(孙 琦), ZHANG Yu-Long(张玉龙), MA Yan(马 艳) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1997, **18**(7): 1 131—1 135
- 7 Robinson W. R. A. M., Mol J. C.. Appl. Catal. [J], 1991, **76**(1): 117—129
- 8 Zarur A. J., Ying J. Y.. Nature[J], 2000, **403**: 65—67
- 9 Manziek L., Langenmayr E., Lamola A. *et al.*. Chem. Mater. [J], 1998, **10**(10): 3 101—3 108
- 10 Eli R., Liang H.. Chem. Mater. [J], 1996, **8**: 546—553
- 11 Chinchin G. C., Waugh K. C., Whan D. A.. Appl. Catal. [J], 1986, **25**(1/2): 101—107
- 12 Ma Y., Sun Q., Wu D. *et al.*. Appl. Catal. A: Gen. [J], 1998, **171**(1): 45—55

Preparation of Methanol Synthesis Catalyst Cu/ZnO/Al₂O₃ by Gel-network Coprecipitation Method

HONG Zhong-Shan, DENG Jing-Fa, FAN Kang-Nian, CAO Yong*

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

Abstract A novel gel-network-coprecipitation process has been proposed to prepare ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. Compared to the catalysts prepared *via* the conventional coprecipitation method, the new catalysts prepared *via* gel-network-coprecipitation method exhibit much higher BET surface area and metallic copper specific surface area, much smaller crystallite size and higher catalytic activity and selectivity in CO₂ hydrogenation to methanol. The effect of the gel concentration of gelatin on the structure, morphology and the catalytic properties of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis from hydrogenation of carbon dioxide were also investigated.

Keywords Gel-network-coprecipitation method; Methanol synthesis; Gelatin polymer; CO₂ hydrogenation (Ed.: A, G)