

[研究快报]

沉淀还原法制备高性能 CO₂ 加氢合成甲醇 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂

曹勇¹, 陈立芳¹, 戴维林¹, 范康年¹, 吴东², 孙予罕²

(1. 复旦大学化学系, 上海市分子催化与创新材料重点实验室, 上海 200433;

2. 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)

关键词 沉淀还原法; 碳酸盐共沉淀; 液相化学还原; CO₂ 加氢; 甲醇合成

中图分类号 O634

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2003)07-1296-03

由铜基催化剂催化 CO₂ + H₂ 合成甲醇是有效利用 CO₂ 的潜在途径^[1-5]. 但传统的催化剂对该反应的催化活性及选择性均很低^[3-5], 因而寻求具有高活性及高选择性的新型催化剂已成为重要研究课题^[4, 6]. Cu/ZnO 系列催化剂的制备方法和助剂对催化剂的性质及 CO₂ 加氢合成甲醇的反应性能有显著影响^[6-10], 传统的气相还原活化铜基催化剂的过程常伴随强烈的热效应, 导致催化剂活化过程存在耗时长及还原条件难以控制等问题^[11]. 本文采用沉淀-还原法, 用 KBH₄ 溶液对新鲜制备的碳酸盐共沉淀进行液相化学还原处理, 直接得到高活性及高选择性的还原态 Cu/ZnO/Al₂O₃ 甲醇合成催化剂, 并可通过改变催化剂表面 Cu⁺/Cu⁰ 活性物种的相对比例来改善催化剂的活性及选择性.

1 实验部分

1.1 试剂 KBH₄ 为 C. R. 级, 硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝和碳酸钠等其它试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备 将计量的 Cu, Zn 和 Al 硝酸盐混合溶液 [$n(\text{Cu})/n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 45/45/10$] 与沉淀剂 Na₂CO₃ 溶液并流共沉淀, 然后迅速将计量比的 KBH₄ 溶液缓慢加入共沉淀浆液中, 剧烈搅拌至无气泡放出为止, 将黑色沉淀物分别用水及无水乙醇洗涤多次, 于室温真空干燥 4 h, 在 N₂ 气保护下于 250 °C 焙烧 6 h 后, 于含有痕量 O₂ (体积分数 1%) 的 N₂ 气流中冷至室温即得钝化后的还原态催化剂 [记为 Rx-CZA, $x = n(\text{B})/n(\text{Cu})$]. 采用上述并流共沉淀法^[5] 制备参比催化剂 (记为 CC-CZA).

1.3 催化剂表征 用 Micromeritics ASAP 2000 自动吸附仪测定催化剂样品的比表面积; 用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (Cu K α 线, 40 kV, 40 mA) 在 250 °C N₂ 气氛下原位测试还原态样品的晶相, 并估算粒径; 用 Perkin Elmer PHI-5000C 型 X 射线光电子能谱仪对样品表面进行 XAES 分析; 催化剂在 CO₂ 加氢中的活性评价方法参见文献 [4].

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征 从经不同还原方法得到的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱 (图 1) 可见, Cu⁰ 的 2 θ 为 43.2 和 50.2 °; Cu₂O 的 2 θ 为 36.4 °, 42.1 ° 及 61.3 °; ZnO 的 2 θ 为 31.7 °, 34.5 ° 及 36.2 °. 传统方法制备的 CC-CZA 中只见到 Cu 及 ZnO 衍射峰. 沉淀还原法制备的 Rx-CZA 中 36.4 °, 42.1 ° 及 61.3 ° 的 3 个特征峰可指认为 Cu₂O 或稳定在 ZnO 晶格中的 Cu⁺. Rx-CZA 样品中未见 CuO 衍射峰, 表明体系中 Cu²⁺ 已被 KBH₄ 完全还原为低价铜物种. 另外, Rx-CZA 样品中仅见到很弱的 ZnO 衍射峰, 说明 ZnO 主要以无定形或高分散形式存在. 比较沉淀还原法制备的催化剂中分别对应于 Cu₂O 和 Cu⁰ 的 2 个最强衍射峰的强度 ($I_{36.2}/I_{43.4}$, 表 1) 可发现, Rx-CZA 系列催化剂中单位 Cu⁰ 含 Cu⁺ 量随还原剂用量的增加迅速减小. 这是因为还原剂用量较少时, 仅有部分铜物种被还原为金属铜, 其余部分则被还原为

收稿日期: 2003-03-19.

基金项目: 上海市科技发展基金 (批准号: 0112NM076) 及煤转化国家重点实验室 2002/2003 年度开放基金资助.

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

Cu₂O。表明在沉淀还原法的制备过程中改变 $n(\text{B})/n(\text{Cu})$ 比可直接调节催化剂中 Cu⁺ 和 Cu⁰ 的比例。从表 1 可看出, 与传统碳酸盐共沉淀法制备的催化剂相比, 沉淀还原法制备的催化剂具有更大的比表面积、孔径及孔容。这是由于在碱性碳酸盐共沉淀 (Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂前驱体) 的 KBH₄ 还原过程中伴有大量的氢气泡产生, 致使催化剂的比表面积、孔径和孔容也相应增大。随着 KBH₄ 用量的增加, 催化剂的金属铜表面积线性增加, 但均比传统催化剂的金属铜表面低。这是由于在 R_x-CZA 催化剂表面上生成了一定量的 Cu⁺ 物种。

为进一步研究 KBH₄ 用量对催化剂表面 Cu⁺ / Cu⁰ 活性物种相对比例的影响, 对还原态样品的表面进行了 XAES 分析。参考样品 Cu⁰, Cu₂O, CC-

Table 1 Physicochemical properties of various reduced Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	S _{SBET} / (m ² · g ⁻¹)	Pore volume/ (mL · g ⁻¹)	Pore size/ nm (m ² · g ⁻¹)	S _{Cu} / (m ² · g ⁻¹)	Copper cluster diameter/ nm	Cu ⁰ / Cu ⁺ I _{36.4} / I _{43.2} ^a
R2-CZA	192	1.13	18.3	6.8	9.8	0.62
R4-CZA	186	1.13	24.8	7.8	9.8	0.31
R6-CZA	155	1.07	22.4	13.5	9.4	0.23
R8-CZA	146	0.61	12.8	14.1	10.0	0.08
CC-CZA ^b	61	1.14	6.6	16.2	13.2	—

a. The XRD intensity ratio between the main diffraction peak corresponding to Cu₂O and Cu⁰ species; b. the reduced CC-CZA catalyst was obtained under volume fraction 5% H₂/95% N₂ atmosphere at 250 °C for 6 h.

CZA 和 R_x-CZA 的 XAES 谱图见图 2。Cu⁰ 和 Cu⁺ 的 Cu 2p_{3/2} 结合能相差甚小, 无法区分, 但 Cu⁰ 和 Cu⁺ 的 Cu LMM 电子动能存在明显区别^[12]。比较在接近反应条件下的 R_x-CZA, CC-CZA 和标准的 Cu⁰, Cu₂O 的 Cu LMM XAES 峰可看出, 标准的 Cu⁰, Cu₂O 的俄歇电子动能分别位于 918.4 和 916.7 eV, 这与前文^[13] 结果一致。从图 2 可看出, 传统碳酸盐共沉淀的催化剂的 LMM 俄歇电子动能只存在 918.4 eV 的一个峰, 说明 CC-CZA 催化剂表面上的 Cu 主要以 Cu⁰ 形式存在; 而 R_x-CZA 催化剂表面上不仅存在 Cu⁰, 还存在较多的 Cu⁺。而且随着 KBH₄ 量的增加, Cu⁰ 峰逐渐增加, Cu⁺ 峰逐渐减小, 这进一步证明控制 KBH₄ 的用量可调控 R_x-CZA 催化剂表面 Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种的相对比例, 与前面 XRD 结果完全吻合。

2.2 CO₂ 加氢合成甲醇活性研究 由 220 ~ 270 °C 范围内沉淀还原法及传统碳酸盐共沉淀法制备的

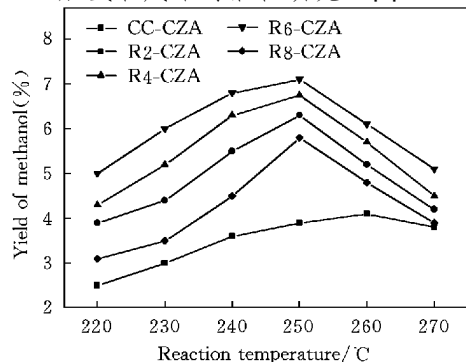


Fig. 3 Methanol yield on various catalysts

Reaction conditions: $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2) = 3/1$, GHSV = 7 200 h⁻¹, $p = 3.0$ MPa, time on-stream = 6 h.

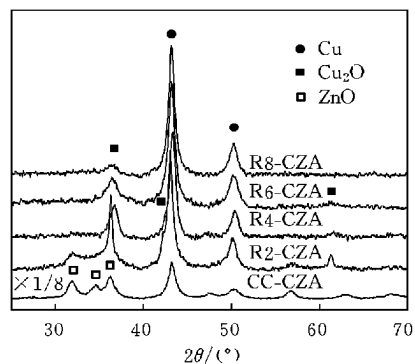


Fig. 1 In situ XRD patterns of various reduced Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts

The XRD pattern of CC-CZA catalyst was obtained *in situ* at 250 °C under volume fraction 5% H₂/95% N₂ atmosphere.

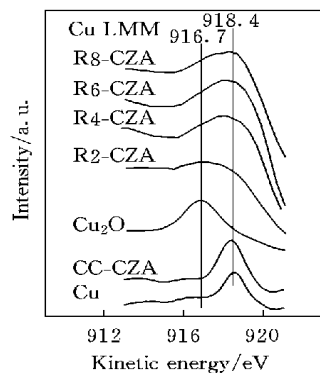


Fig. 2 XAES spectra of Cu LMM for various reduced Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts and standard Cu, Cu₂O samples

范围内沉淀还原法及传统碳酸盐共沉淀法制备的

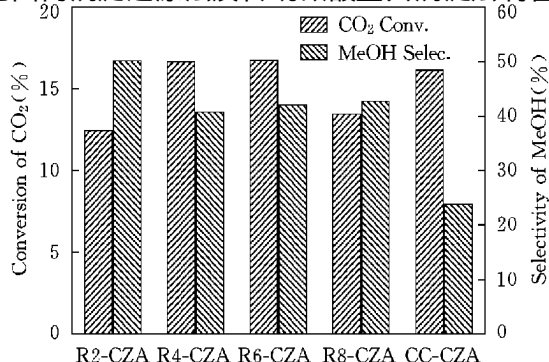


Fig. 4 Conversion of CO₂ and selectivity to methanol on various catalysts

The reaction conditions are the same as in Fig. 1.

Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢合成甲醇的活性评价结果(图 3)看出, R_x-CZA 系列催化剂上不仅甲醇产率显著增加, 且最佳活性温度也降低了近 10 °C。随着 KBH₄ 用量的增加, 甲醇产率随着催化剂表面 $n(\text{Cu}^+)/n(\text{Cu}^0)$ 比的减小而逐渐增加; 但随着 KBH₄ 使用量的进一步增加, 甲醇产率反而降低。图 4 比较了不同催化剂上 CO₂ 转化率及反应对甲醇的选择性。其中 R2-CZA 和 R8-CZA 催化剂的活性较低, 其余 3 种催化剂 CO₂ 转化率相近。虽然 R2-CZA 催化剂的活性最低, 但 R_x-CZA 系列催化剂的选择性明显高于 CC-CZA, 说明在沉淀还原法制备的催化剂上 CO₂ 可更多地选择性转化, 可归结为催化剂表面上 Cu⁺ 和 Cu⁰ 间的协同作用。显然, 在催化剂 R6-CZA 表面上, Cu⁺ 和 Cu⁰ 物种之间具有最佳的协同作用, 因此其催化性能优于其它催化剂。

参 考 文 献

- [1] Inui T., Takeguchi T., Hara H. . Catal. Today[J], 1997, **36**(1): 25—32
 [2] Ji Dong-Feng(季东锋), Lü Xiao-Bing(吕小兵), He Ren(何仁) *et al.* · Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **22**(10): 1 720—1 723
 [3] Fu Gang(傅钢), Lü Xin(吕鑫), Xu Xin(徐昕) *et al.* · Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(8): 1 570—1 573
 [4] Sun Q., Zhang Y. L., Chen H. Y. *et al.* · J. Catal.[J], 1997, **167**(1): 92—105
 [5] HONG Zhong-Shan(洪中山), DENG Jing-Fa(邓景发), CAO Yong(曹勇) *et al.* · Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(4): 706—708
 [6] Melian-Cabrera I., Lopez Granados M., Fierro J. L. G. · J. Catal.[J], 2002, **210**: 273—284
 [7] ZHANG Yu-Long(张玉龙), WANG Huan(王欢), DENG Jing-Fa(邓景发). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1994, **15**(10): 1 547—1 549
 [8] Wu J. G., Saito M., Mabuse H. · Catal. Lett.[J], 2000, **68**: 55—58
 [9] Fujita S., Moribe S., Kanamori Y. *et al.* · Appl. Catal A: General[J], 2001, **207**: 121—128
 [10] Liaw B. J., Chen Y. Z. · Appl. Catal A: General[J], 2001, **206**: 245—246
 [11] Bart J. C. J., Sneed R. P. A. · Catal. Today[J], 1987, **2**: 1—124
 [12] Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E. *et al.* · Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M], Minnesota: Perkin Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992: 29
 [13] Dai W. L., Sun Q., Deng J. F. *et al.* · Appl. Surf. Sci.[J], 2001, **177**: 172—179

Preparation of High Performance Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation by Coprecipitation-reduction

CAO Yong^{1*}, CHEN Li-Fang¹, DAI Wei-Lin¹, FAN Kang-Nian¹, WU Dong², SUN Yu-Han²

(1. Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China; 2. State Key Laboratory of Coal-conversion, Institute of Coal Chemistry of Shanxi, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract A novel coprecipitation-reduction process has been proposed for preparing highly selective Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. Compared to the catalysts prepared by the conventional method, the new catalysts prepared *via* the new method exhibit much higher BET surface area and pore size, much smaller crystallite size and higher catalytic activity and selectivity in CO₂ hydrogenation to methanol. It is also found that the molar ratio of Cu⁺ to Cu⁰ on the surface of the catalyst obtained by coprecipitation-reduction is much higher than that on the reduced catalyst obtained by the conventional method, which could be crucial for its high activity and selectivity for catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol.

Keywords Coprecipitation-reduction method; Carbonate coprecipitation; Liquid phase chemical reduction; CO₂ hydrogenation; Methanol synthesis (Ed.: V, X)