

铝盐加入方式对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系 催化剂性能的影响

房德仁¹, 刘中民², 刘德臣¹, 张慧敏¹, 孟霜鹤², 王立刚²

(1. 烟台大学 应用催化研究所, 山东 烟台 264005; 2. 中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

[摘要] 用 XRD, TD-DTG, TPR, N₂ 吸附及 N₂O 滴定法考察了铝盐的加入方式对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂前体及催化剂物相组成的影响; 用加压微反评价装置考察了其对合成甲醇反应性能的影响。实验结果表明, 铝盐的加入方式对催化剂前体物相组成及催化剂的反应活性有明显影响。Cu-Zn 和 Zn-Al 分别沉淀有利于提高催化剂的低温活性; 而 Cu-Zn-Al 三元共沉淀由于形成较多的类尖晶石相 (Cu, Zn)Al₂O₄, 降低了催化剂的低温反应活性, 但提高了催化剂的热稳定性。保持催化剂中 (Cu, Zn)/Al₂O₃ 含量在适当水平对提高催化剂的整体性能至关重要。

[关键词] 氧化铜; 氧化锌; 三氧化二铝; 催化剂; 前体; 铝盐; 加入方式; 甲醇

[文章编号] 1006-8144(2004)11-1041-05

[中图分类号] TQ 426.82

[文献标识码] A

CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂被广泛用作合成甲醇、CO 低温变换、有机醛加氢、有机醇脱氢、甲醇水蒸气变换制氢等催化反应过程, 是一类用途极为广泛的催化剂。目前该类催化剂一般采用共沉淀法制备, 制备条件及原料配比不同所制得的催化剂的性能差别极大, 其中影响催化剂性能的关键因素是催化剂前体的物相组成。就低压合成甲醇催化剂而言, 一般认为前体中 (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 和 (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 两种物相对催化剂的性能至关重要^[1-7], 由此分解形成的 CuO-ZnO 固溶体是催化剂的主要活性相。研究表明, 在 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂中 ZnO 是一种重要的助催化剂, 它既能分散 CuO 粒子, 防止其在还原和使用过程中长大, 同时 CuO-ZnO 间还存在明显的协同作用对提高催化剂的活性有重要贡献^[8-13]。Al₂O₃ 在催化剂中的作用研究的相对较少, 一般认为 Al₂O₃ 是一种结构助剂, 主要起到分散 CuO 粒子并防止其长大的作用^[14,15]。Figueiredo 等^[16]用 XPS, ESR 技术研究了铝盐的加入方式对催化剂性能的影响, 在 Cu-Zn-Al 三元共沉淀的条件下, 铝易于在催化剂表面富集并形成 CuAl₂O₄ 类尖晶石相, 有利于提高催化剂的活性, 但所用的原料配比为 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 60/38/2$, 铝含量明显低于实际上工业用催化剂 ($n(\text{Cu})/n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 60/30/10$), 不能很好地反映催化剂体相结构的变化情况。

前期研究^[7]中发现, 不同的制备方法对催化剂前体的物相有明显的影响。本工作考察了铝盐的加入方式对催化剂前体物相及催化剂性能的影响, 深入研究铝在催化剂中所起的作用, 以期开发新型

催化剂提供理论基础。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂的制备采用并流共沉淀法。第一组: 配制硝酸铜-硝酸锌水溶液 (总浓度 1 mol/L, $n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 2/1$) 和硝酸铝水溶液 (1 mol/L), 分别与 1 mol/L 的 Na₂CO₃ 并流共沉淀, 反应温度 55 °C, pH 为 7.5~8.0。待硝酸铜-硝酸锌料浆变色后, 将硝酸铝料浆加入其中并继续搅拌老化 30 min, 然后抽滤、水洗, 滤饼在 110 °C 干燥 10 h, 试样编号为 CZ-A; 第二组: 将硝酸铜-硝酸锌水溶液 (总浓度 1 mol/L, $n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 2/1$) 和硝酸锌-硝酸铝水溶液 (总浓度 1 mol/L, $n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 1/2$) 在上述条件下分别与 1 mol/L 的 Na₂CO₃ 并流共沉淀, 待硝酸铜-硝酸锌料浆变色后, 将硝酸锌-硝酸铝料浆加入其中并继续搅拌老化 30 min, 其余操作同上, 试样编号为 CZ-ZA。第三组: 将硝酸铜-硝酸锌-硝酸铝水溶液 (总浓度 1 mol/L, $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 6/3/1$) 与 1 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液并流共沉淀, 待料浆变色后继续搅拌老化 30 min, 其余操作同上, 试样编号为 CZA。以上试样为催化剂前体, 在马弗炉中于 350 °C 焙烧 2 h 制得催化剂, 试样编号为 CZ-A-350; CZ-ZA-350; CZA-350, 组成均为 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 6/3/1$ 。

[收稿日期] 2004-07-14; **[修改稿日期]** 2004-08-12。

[作者简介] 房德仁 (1960-), 男, 山东省青州市人, 博士生, 副教授, 电话 0535-6902514, 电邮 fdr@ytu.edu.cn。

1.2 催化剂的表征

XRD实验:用日本理学 XRD6100 X射线衍射仪测定催化剂前体及焙烧后物料的物相及 CuO 晶粒大小。Cu靶($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),电压 40 kV,电流 30 mA。

TG-DTG实验:用德国耐驰(NETZSCH)公司 STA449 型热分析仪作热重-微分热分解(TG-DTG)实验。实验条件:试样质量约 10 mg,氮气流速 30 mL/min,升温速率 10 °C/min。

TPR及 N₂O 滴定实验:用天津先权公司生产的 TP5000 多用吸附仪作程序升温还原实验。实验条件:催化剂用量 50 mg,粒度 40~60 目,石英反应管内径 4 mm,催化剂床层高度约 4 mm,内置热电偶测温。用体积组成 10% H₂/90% N₂ 混合气作还原气,热导检测器,桥流 80 mA,升温速率 5 °C/min。还原完毕,将反应器温度降至 80 °C 并切换成 N₂ 气,用 N₂O 滴定。滴定完毕,再切换成还原气,进行第二次 TPR 实验,按照两次 TPR 实验的结果可以测定出试样的 Cu 比表面积、Cu 晶粒大小及 Cu 分散度^[17]。

1.3 催化剂的活性评价

用微反加压评价装置进行合成甲醇反应活性评价。催化剂用量 50 mg,粒度 40~60 目,与体积比 1/1 的石英砂混合。反应器为 $\phi 12\ \text{mm} \times 2\ \text{mm}$ 的不锈钢管,长 300 mm,内插 $\phi 3\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$ 的热电偶管,原料气体积组成:CO 7.45%,CO₂ 1.74%,N₂ 3.0%,其余为 H₂。反应压力 3.0 MPa,气体总空速 8 000 h⁻¹。催化剂先用 10% H₂/90% N₂ 混合气进行程序升温还原:由室温匀速升温至 250 °C,升温时间 1 h;恒温 2 h;然后降到 200 °C 以下,切换成合成气并调压到 3.0 MPa,分别在 220,240,260,280 °C 下评价催化剂的反应活性。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

图 1~图 3 分别是催化剂前体、350 °C 焙烧 2 h 及 500 °C 焙烧 2 h 催化剂试样的 XRD 谱图。由图 1 可,在 CZ-ZA 中主要存在 Cu₂CO₃(OH)₂, (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 和 (Zn, Cu)₅(CO₃)₂(OH)₆ 3 种物相,由于沉淀温度较低,物相的结晶度较差;在 CZ-A 中除上述物相外,还出现了少量类水滑石 (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 的衍射峰;而在 CZA 中 (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 的含量明显增多,并且物料的结晶度也好于前两种试样。

图 2 的结果表明,铝盐的加入方式不同,焙烧后试样中 CuO 与 ZnO 的衍射峰的叠合程度不同。在

CZA 中,CuO 与 ZnO 的衍射峰几乎全部发生了叠合,说明 Cu, Zn, Al 间形成了均匀的混合氧化物;在 CZ-A 中出现了少量类尖晶石 (Cu, Zn)₆Al₂O₄ 的衍射峰,这与其母料中存在 (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 物相一致。在 CZ-A 中出现了 ZnO 的衍射峰,但大部分 ZnO 的衍射峰仍与 CuO 的衍射峰发生了叠合;而在 CZ-ZA 中,CuO 与 ZnO 的衍射峰的分

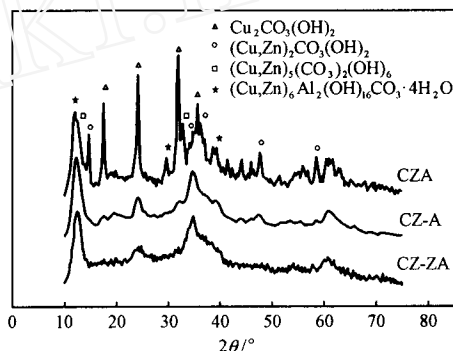


图 1 不同铝盐加入方式制备的催化剂前体的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of catalyst precursors prepared from different Al salt addition methods.

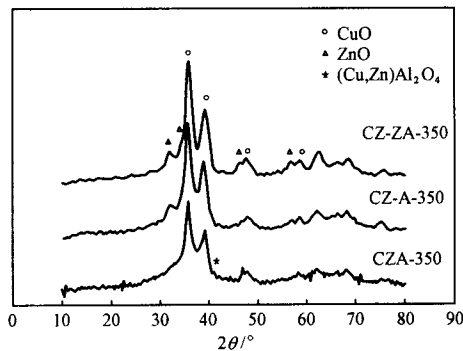


图 2 不同铝盐加入方式制备的催化剂的 XRD 谱图
Fig.2 XRD patterns of catalysts made with different Al salt addition methods.

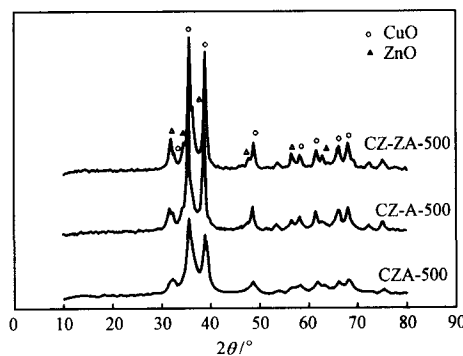


图 3 500 °C 焙烧的催化剂试样的 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of catalysts calcined at 500 °C for 2 h.

图 3 是催化剂前体经 500 °C 焙烧后试样的 XRD 谱图。与图 2 比较可看出,随着焙烧温度的升高,CZ-ZA 中的 CuO 和 ZnO 的衍射峰进一步分离,并且峰形变窄变高,说明 CuO 和 ZnO 晶粒在长大。CZ-A 中的 CuO 与 ZnO 的衍射峰也发生了较为明显的变化,但分离程度不如 CZ-ZA 大;而在 CZA 中基本上没有出现 ZnO 的衍射峰,说明物相中 Cu-Zn-Al 间的分布仍然较为均匀。

铝盐的加入方式对 CuO 晶粒的大小有明显影响。在 CZ-ZA 中,由于 Zn 与 Al 间预先沉淀,形成了 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$ 物相,因而减弱了 Al 与 Cu 的作用,前体焙烧后主要形成 CuO-ZnO 共溶体和类尖晶石相 $ZnAl_2O_4$ 。在 CZ-A 中,尽管 Cu-Zn 首先共沉淀形成了一系列 Cu-Zn 前体物相,但由于新生态的 $Al(OH)_3$ 呈无定形状态,较易与 Cu-Zn 前体发生同晶取代反应,生成一定量的 $(Cu, Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 相,由此分解形成类尖晶石相 $(Cu, Zn)Al_2O_4$,可提高 Cu 的分散度。在 CZA 中,由于 Cu, Zn, Al 3 种元素并流共沉淀,可最大程度形成类水滑石相 $(Cu, Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$,由此分解形成较多的类尖晶石相 $(Cu, Zn)Al_2O_4$ 。据文献^[14,15]报道, $(Cu, Zn)Al_2O_4$ 的形成对提高催化剂的耐热性极为重要,由于铝含量较低,并且它在试样中又得到了高度分散,因而在有些试样中没有 $(Cu, Zn)Al_2O_4$ 的衍射峰出现,但这并不排除它的存在。

DTG 实验(图 4)表明,3 种试样的热失重曲线较为复杂,这与 XRD 谱图中含有多种物相的结果一致。在 93 °C 的失重峰为吸附水的脱附峰;在 CZ-A 中 200 °C 和 262 °C 的失重峰可归为无定形 $Al(OH)_3$ 和 $Cu_2CO_3(OH)_2$ 的分解峰,当然在 200 °C 的失重峰理应包含少量类水滑石的分解峰,在 415 °C 的失重峰为 $(Cu, Zn)_2CO_3(OH)_2$ 和 $(Cu, Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 的分解峰,而 504 °C 的失重峰是由于碱式碳酸盐二次分解造成的^[4];在 CZ-ZA 中,在 268 °C 有一个明显的失重峰,这可归为 $Cu_2CO_3(OH)_2$ 的分解峰,而在 100 ~ 250 °C 之间有一个失重带,似可归为 $Al(OH)_3$ 及 $(Cu, Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 的分解峰,由于其组成较为复杂,因此分解曲线显得较为弥散,397 °C 的失重峰归为 $(Cu, Zn)_2CO_3(OH)_2$ 和 $(Cu, Zn)_5(CO_3)_2(OH)_6$ 的分解峰;而在 CZA 的失重曲线中,在 215 °C 处出现了一个宽化的失重峰,可归为类水滑石相与碱式碳酸铜分解峰合并的结果,其余失重峰的归属可参照前两个试样。由图 4 可见,在 CZA 中类水滑石相的含量明显增加,这与

XRD 的结果相符。

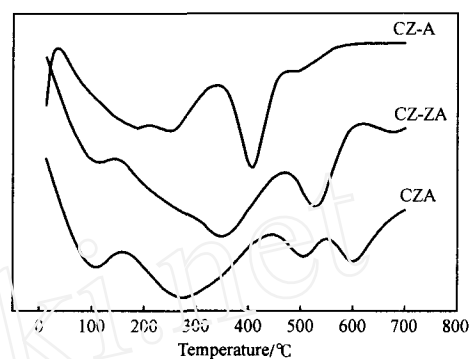


图 4 不同铝盐加入方式制备的催化剂前体的 DTG 曲线
Fig. 4 DTG pattern of catalysts made from different Al salt addition methods.

2.2 合成甲醇反应活性

在 350 °C 焙烧的催化剂上合成甲醇反应活性与反应温度的关系如图 5 所示。

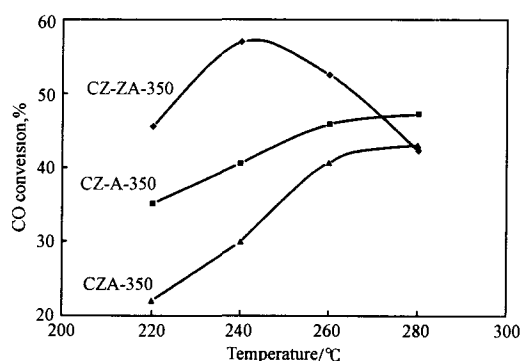


图 5 铝盐加入方式对催化剂活性的影响
Fig. 5 Effect of Al salt addition methods on catalytic activity of catalysts.

由图 5 可以看出,铝盐的加入方式对催化剂的活性有明显的影响。CZ-ZA 试样的低温活性明显高于 CZ-A 和 CZA,其活性曲线在 240 °C 时达到最大值,然后下降;而 CZ-A 和 CZA 的活性曲线一直随反应温度的升高单调上升,并且在 280 °C 左右时与 CZ-ZA 的活性曲线相交。在 280 °C 以前 3 种试样的 CO 转化活性按以下顺序递减:CZ-ZA > CZ-A > CZA。说明在 CZ-ZA 中形成了较多的 CuO-ZnO 固溶体,有利于提高其低温活性^[7-10]。CZ-A 和 CZA 的活性变化曲线类似,说明两者的物相组成相似,只是其中各组分的含量不同。

由实验结果可知,在 CZA 中类尖晶石相的含量最多,而其低温活性最差,说明类尖晶石相对催化剂的活性贡献较小,这可能是因为在 $(Cu, Zn)Al_2O_4$ 中

当CuO被还原以后形成了细小的Cu粒子和ZnAl₂O₄相,由于在ZnAl₂O₄中ZnO的活性较差,它与Cu的相互作用较弱,不能充分发挥其助催化作用^[8-12],故低温活性较低。而随着反应温度的升高,晶格振动加快,ZnAl₂O₄中的ZnO变得相对活泼,故其反应活性增加。另外一点可能是随着反应温度的升高,ZnAl₂O₄的耐热作用得到了充分发挥,阻止了Cu粒子的长大,因而有利于反应的进行。这些结果说明,类尖晶石相(Cu,Zn)Al₂O₄的形成不利于催化剂的低温活性,但可提高其耐热性能,这与Figueiredo等^[16]的结果相反。在他们的实验中,用Cu-Zn-Al三元共沉淀法制备的催化剂的活性最好,其结果主要是由于它们所用的原料配比中铝的含量较低造成的。由于铝含量少,形成的(Cu,Zn)Al₂O₄量少,对催化剂中形成CuO-ZnO固溶体的量

影响不大,而还原后ZnAl₂O₄相的结构稳定作用得到了充分发挥,因而其活性最好。因此控制催化剂物相中(Cu,Zn)Al₂O₄的含量在适当水平极其重要。

(Cu,Zn)Al₂O₄含量过多,将导致催化剂低温活性损失较大,而含量较少,催化剂的热稳定性又不好。但需要指出的在工业上合成甲醇反应一般在220~230℃进行,在高温下容易使Cu晶粒烧结造成催化剂失活,因此即便是催化剂在280℃有较好的活性,也不能保证其有长期的高温活性稳定性,因为ZnAl₂O₄的结构稳定作用只是相对的,它并不能绝对阻止Cu晶粒的长大。

2.3 催化剂物性表征

350℃焙烧的催化剂的Cu比表面积、Cu晶粒大小及Cu分散度示于表1。

表1 铝盐加入方式对催化剂BET比表面积、孔分布、Cu比表面积及Cu晶粒大小的影响

Table 1 Effect of Al salt addition methods on BET surface area, average diameter of pores, Cu surface area and Cu particle size of catalysts

Sample	BET method			N ₂ O passivation method		
	Surface area/m ² ·g ⁻¹	Porosity/ml·g ⁻¹	Average diameter/nm	Cu surface area/m ² ·g ⁻¹	Cu particle size/nm	Cu dispersion, %
CZ-ZA	51.5	0.265 9	20.65	149	4.52	22.1
CZ-A	59.37	0.170 0	11.45	136	4.97	20.1
CZA	86.21	0.417 6	19.38	117	5.79	17.3

催化剂的比表面积按CZ-ZA<CZ-A<CZA的顺序依次增大,而CZ-A的孔体积和平均孔径却最小,估计可能是由于新生态的Al(OH)₃比较细,不利于粒子间二次孔道的形成。不同的铝盐加入方式对催化剂的Cu比表面积、Cu晶粒大小及Cu分散度都有影响,并且其变化规律明显。Cu比表面积按CZ-ZA>CZ-A>CZA的顺序减小,而Cu晶粒尺寸则按CZ-ZA<CZ-A<CZA的顺序增大,这与其合成甲醇活性的变化趋势一致。表明加料方式影响了CuO-ZnO-Al₂O₃三者之间的相互作用,按照Figueiredo等^[16]的实验结果,在Cu-Zn-Al共沉淀的情况下,发生表面富铝现象,因而尽管CZA的物理比表面积较大,但由于部分表面被铝覆盖,因而总的Cu比表面积反而最小。这也可能是其活性最低的原因之一。

程序升温还原(TPR)实验(图6)表明,铝盐加入方式对催化剂中CuO的存在形态也有影响。由图6可见,由CZ-ZA→CZ-A→CZA,CuO的还原峰依次向高温方向移动,前期工作^[7]表明,3种试样中的CuO还原峰主要是由两种CuO-ZnO固溶体组成:一种是由(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆分解形成的

CuO-ZnO固溶体(还原峰温在175~190℃左右),另一种是由(Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂分解形成的CuO-ZnO固溶体(还原峰温在200~220℃)。由图6还可看出,CZA的低温还原峰面积小于CZ-ZA和CZ-A,而且在250℃左右出现了一个小的还原峰,这个还原峰归为(Cu,Zn)Al₂O₄中CuO的还原峰,这一结果可以较好地与XRD,TG-DTG结果相符,说明在CZA中确实存在一定量的类尖晶石相,而在CZ-A还原峰的后部也出现了拖尾,说明其中也生成了少量的类尖晶石相。

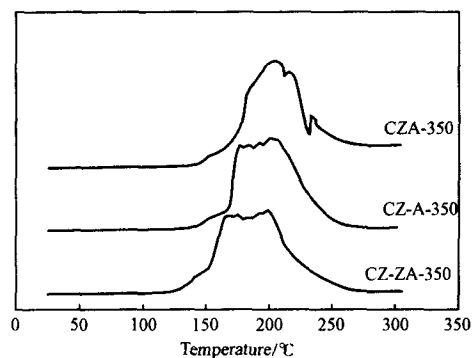


图6 不同铝盐加入方式制备的催化剂的TPR曲线
Fig. 6 TPR pattern of catalysts made from different Al salt addition methods.

3 结论

(1) 铝盐的加入方式对催化剂前体物相有明显影响。在 Cu-Zn-Al 三元共沉淀的情况下有利于类水滑石相的形成, 并且物料的结晶度较好。

(2) 类水滑石相 (Cu, Zn)Al₂O₄ 的形成降低了催化剂的低温活性, 但可以提高催化剂的耐热性能。

参 考 文 献

- Himelfarb P B, Simmons G W, Kiler K, et al. Precursors of the Copper-Zinc Oxide Methanol Synthesis Catalysts. *J Catal*, 1985, **93**: 442~450
- Shen G C, Fujita S I, Takezawa N. Preparation of Precursors for the Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts by Coprecipitation Methods: Effects of the Preparation Conditions upon the Structures of the Precursors. *J Catal*, 1992, **138**: 754~758
- Okamoto Y, Fukino K, Imanaka T, et al. Surface Characterization of CuO-ZnO Methanol-Synthesis Catalysts by X-Ray Photoelectron Spectroscopy I. Precursors and Calcined Catalysts. *J Phys Chem*, 1983, **87**: 3740~3747
- Li J L, Inui T. Characterization of Precursors of Methanol Synthesis Catalysts, Copper/Zinc/Aluminum Oxides, Precipitated at Different pHs and Temperatures. *Appl Catal, A*, 1996, **137**: 105~117
- Spencer M S. Precursors of Copper/Zinc Oxide catalysts. *Catal Lett*, 2000, **66**: 255~257
- Fujita S I, Moribe S, Kanamori Y, et al. Preparation of a Coprecipitated Cu/ZnO Catalyst for the Methanol Synthesis from CO₂ - Effects of the Calcination and Reduction Conditions on the Catalytic Performance. *Appl Catal, A*, 2001, **207**: 121~128
- 房德仁, 刘中民, 黎晓琼等. 沉淀 pH 对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂前体性质的影响. *石油化工*, 2004, **33**(7): 622~626
- Burch R, Chappell R J, Golunski S E. Synergy at a Distance in the Synthesis of Methanol over Copper Catalysts. *Catal Lett*, 1988, **1**: 439~444.
- Fujitani T, Nakamura J. The Effect of ZnO in Methanol Synthesis Catalysts on Cu Dispersion and the Specific Activity. *Catal Lett*, 1998, **56**: 119~124.
- Nakamura J, Uchijima T, Kanai Y, et al. The Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Catal Today*, 1996, **28**: 223~230
- Joo O S, Jung K D, Han S H, et al. Synergistic Effects between Cu and ZnO in the Hydrogenation of Their Formates. *J Catal*, 1995, **157**: 259~261
- Fujitani T, Nakamura J. The Chemical Modification Seen in the Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts. *Appl Catal, A*, 2000, **191**: 111~129
- Choi Y, Futagami K, Fujitani T, et al. The Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts - Morphology Effect or Active Site Model. *Appl Catal, A*, 2001, **208**: 163~167
- Bart J C J, Sneed R P A. Copper-Zinc Oxide-Alumina Methanol Catalysts Revisited. *Catal Today*, 1987, **2**: 1~124
- Chinchen G C, Denny P J, Jennings J R, et al. Synthesis of Methanol Part 1. Catalysts and Kinetics. *Appl Catal, A*, 1988, **36**: 1~65
- Figueiredo R T, Martinez-Arias A, Granados M L, et al. Spectroscopic Evidence of Cu-Al Interactions in Cu-Zn-Al Mixed Oxide Catalysts Used in CO Hydrogenation. *J Catal*, 1998, **178**: 146~152
- Velu S, Suzuki K, Osaki T. Selective Production of Hydrogen by Partial Oxidation of Methanol over Catalysts Derived from Cu Zn Al-Layered Double Hydroxides. *Catal Lett*, 1999, **62**: 159~167

Influence of Al Salt Addition Methods on Performance of CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalysts

Fang Deren¹, Liu Zhongmin², Liu Dechen¹, Zhang Huimin¹, Meng Shuanghe², Wang Ligang²

(1. Institute of Applied Catalysis Yantai University, Yantai Shandong 264005, China;

2. Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian Liaoning 116023, China)

[Abstract] Effect of Al salt addition methods on properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts was studied by means of XRD, TG-DTG and TPR techniques. Catalytic activity of the prepared catalysts for methanol synthesis were tested in fixed-bed flow reactor. Al salt addition methods remarkably affected phase composition of catalyst precursors and the following catalysts, which led to different catalytic activities for methanol synthesis. In case of Cu-Zn, Zn-Al separate precipitation, the catalyst showed higher initial catalytic activity at low temperatures; while in Cu-Zn-Al ternary coprecipitation, the precursor was composed of higher content of hydrotalcite-like (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O phase and resulted higher content of spinel-like phase (Cu, Zn)Al₂O₄ in catalyst, thus initial catalytic activity of catalyst at low temperatures slackened, but heat-stability of catalyst was strengthened.

[Keywords] copper oxide; zinc oxide; alundum; catalysts; precursor; alumina salt; addition method; methanol

(编辑 安静)