

沉淀温度对 CuO/ ZnO/ Al₂O₃ 催化剂前驱体物相 及催化水煤气变换反应活性的影响

房德仁¹, 刘中民², 杨越², 孟霜鹤², 索掌怀¹, 陈峰¹

(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 X 射线衍射、差热重测定、程序升温还原、N₂ 吸附、N₂O 滴定和常压微活性评价技术考察了沉淀温度对 CuO/ ZnO/ Al₂O₃ 系催化剂及其前驱体的物相和催化水煤气变换反应活性的影响。结果表明, 在沉淀温度为 60~90 °C 时, 催化剂前驱体中主要存在 Cu₂CO₃(OH)₂, (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 和 (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 三种物相。焙烧后的催化剂样品中形成了较多的 CuO-ZnO 固溶体, 沉淀温度升高有利于 CuO-ZnO 固溶体的形成及催化剂活性的提高。水煤气变换反应是一个非结构敏感型反应。

关键词: 氧化铜, 氧化锌, 氧化铝, 混合氧化物催化剂, 前驱体, 物相, 一氧化碳, 水煤气变换反应

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Influence of Precipitation Temperature on Phase Composition of Precursor of CuO/ ZnO/ Al₂O₃ Catalyst and Its Catalytic Activity for Water Gas Shift Reaction

FANG Deren^{1*}, LIU Zhongmin², YANG Yue², MENG Shuanghe², SUO Zhanghuai¹, CHEN Feng¹

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

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

Abstract: The CuO/ ZnO/ Al₂O₃ catalyst was prepared by the Cu-Zn-Al ternary co-current coprecipitation method at pH 7. The effect of precipitation temperature on the phase composition of the catalyst precursor was studied by XRD, DTG, TPR, N₂ adsorption and N₂O titration methods. The catalyst activity for the water gas shift reaction (WGSR) was tested in a differential fixed-bed reactor at atmospheric pressure. The results demonstrated that Cu₂CO₃(OH)₂, (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ and (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O were the main phases in the catalyst precursor and the amounts of the latter two phases increased with increasing precipitation temperature. In the calcined catalyst, CuO-ZnO solid solution formed and its amount increased as the precipitation temperature increased. No spinel-like phase of (Cu, Zn)Al₂O₄ was detected by XRD in the calcined catalyst. There was a linear relationship between the low-temperature (200 °C) catalytic activity for WGSR and the Cu surface area of the catalyst. WGSR was a structure-insensitive reaction.

Key words: copper oxide, zinc oxide, alumina, mixed oxide catalyst, precursor, phase composition, carbon monoxide, water gas shift reaction

CuO/ ZnO/ Al₂O₃ 系催化剂自上世纪 60 年代以来被广泛应用于水煤气变换反应 (WGSR, CO + H₂O → CO₂ + H₂), 该反应主要用于烃类蒸汽转化制

氢及调节合成气中的 CO 含量等工业过程。近年来随着燃料电池的研制和开发, 富氢条件下 CO 的脱除再度引起了广泛关注^[1~3]。由于 CuO/ ZnO/

收稿日期: 2004-03-30。第一作者: 房德仁, 男, 1960 年生, 博士研究生, 副教授。

联系人: 房德仁。Tel: (0535)6902514; E-mail: fdr@ytu.edu.cn.

Al₂O₃ 系催化剂活性高, 目前人们对其在水煤气变换脱除 CO 方面的应用进行了许多卓有成效的工作^[4-7]. 以 CuO/ZnO/Al₂O₃ 作为合成甲醇催化剂时, 人们发现其前驱体物相与其催化性能密切相关^[8-13]. 但对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 作为 WGS 催化剂时物相与催化性能关系的研究却不多. 为此, 我们在这方面开展了一些研究工作, 用并流共沉淀法制备了 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂, 并用 X 射线衍射 (XRD), 差热重测定 (DTG), 程序升温还原 (TPR), N₂ 吸附和 N₂O 滴定等技术考察了沉淀温度对催化剂的前驱体物相组成及催化性能的影响. 另外, 文献中有关 WGS 是否为结构敏感型反应存在两种截然不同的观点^[14-16], 我们在这方面也进行了一些研究工作, 希望能加深对这一问题的认识.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用三元共沉淀方法制备 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 所用试剂均为分析纯. 首先配制 Cu(NO₃)₂·Zn(NO₃)₂·Al(NO₃)₃ 混合水溶液 (1 mol/L), 然后在 pH = 7.0 时, 与 Na₂CO₃ 水溶液 (1 mol/L) 在不同温度下并流反应, 之后继续在相同温度下搅拌老化 1 h, 生成一种稳定的 Cu-Zn-Al 三元混合沉淀物. 将沉淀物抽滤、水洗, 滤饼在 110 °C 干燥 10 h, 得催化剂前驱体. 取一定量的催化剂前驱体在马弗炉中于 350 °C 焙烧 4 h, 得 CuO/ZnO/Al₂O₃ 混合氧化物催化剂, 用化学分析法测得其 CuO/ZnO/Al₂O₃ 质量比为 6/3/1.

1.2 催化剂表征

采用日本理学 D/max-rb 型 X 射线衍射仪测定催化剂样品的物相, Cu 靶 ($\lambda = 0.15406$ nm), 电压 40 kV, 电流 30 mA.

用上海分析天平仪器厂 ZR Y-2P 型综合热分析仪进行 DTG 实验, 催化剂样品约 10 mg, 空气气氛, 升温速率 10 °C/min.

在 TPR 及 N₂O 滴定实验中, 催化剂用量 50 mg, 粒度 40~60 目, 玻璃反应管内径 4 mm, 催化剂床层高度约 4 mm, 内置热电偶测温, 以 10% H₂-90% N₂ (体积分数) 混合气为还原气, 采用热导池检测器, 桥流 80 mA, 升温速率 5 °C/min. 还原后将反应器温度降至 80 °C 并换成 N₂ 气, 然后用 N₂O 滴定, 滴定后再换成还原气进行第二次 TPR 实验. 经两次 TPR 实验可测出样品中 Cu 的比表面积、晶粒

大小及分散度^[17,18].

用美国 Micromeritics 2010 型物理吸附仪测定催化剂的比表面积和孔径分布, 以氮气作为吸附气体, 在液氮温度下进行测定.

1.3 催化剂活性评价

采用常压微反装置测定催化剂活性. 催化剂用量 0.50 g, 粒度 40~60 目, 用 1:1 石英砂稀释. 反应器为内径 12 mm, 壁厚 2 mm, 长 300 mm 的不锈钢管, 内插 $\phi 0.5$ mm 的热电偶管. 原料气体积组成为: 7.57% CO, 1.76% CO₂, 57.6% H₂, 3.0% N₂ 和 30% 水蒸气. 气体总空速为 10 000 h⁻¹.

用 10% H₂-90% N₂ 混合气进行程序升温还原, 在 1 h 内从室温升至 170 °C 并在此温度下恒温 2 h, 然后在 1 h 内升温至 250 °C 并保持 1 h. 还原完毕改换成反应气, 在 200~260 °C 进行反应, 测定 CO 的转化率. 原料气和反应尾气组成均用北京东西电子 GC-4005 型气相色谱仪分析, 热导池检测器, 色谱柱长 3 m, 内装 TDX-01 填料, 柱温 80 °C.

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性评价结果

在不同沉淀温度下制备的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂对 WGS 的催化活性如图 1 所示. 可以看出, 随着反应温度的升高, 4 个样品上的 CO 转化率都明显提高. 沉淀温度为 80 和 90 °C 的催化剂上的

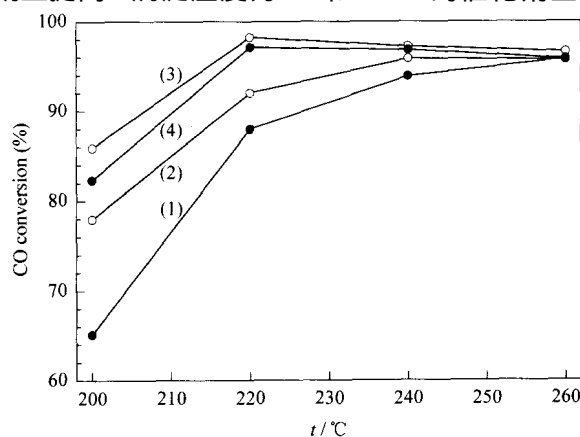


图 1 在不同沉淀温度下制备的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂对水煤气变换反应的催化活性随反应温度的变化

Fig 1 Effect of reaction temperature on catalytic activity of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst samples prepared at different precipitation temperatures for water gas shift reaction

(1) 60 °C, (2) 70 °C, (3) 80 °C, (4) 90 °C

(Reaction conditions: catalyst 0.5 g, feed gas 7.57% CO-1.76% CO₂-57.6% H₂-3.0% N₂-30% H₂O, space velocity 10 000 h⁻¹.)

CO 转化率在 220 ℃ 时达到最大值,然后趋于平缓并略有下降. 这是因为 WGS 是一个强放热反应 ($H = -41.1 \text{ kJ/mol}$),在低温下动力学因素起主要作用,而当温度高于一定值后,CO 转化率因受热力学平衡的限制而不再进一步增大,相反由于平衡常数随反应温度升高而减小,CO 的平衡转化率反而有所下降. 沉淀温度为 60 和 70 ℃ 的催化剂上的 CO 转化率在 240 ℃ 以上基本接近平衡点.

反应温度较低时沉淀温度对催化剂活性的影响较明显. 在 200 ℃ 反应条件下,CO 转化率随沉淀温度的升高而增大,但在沉淀温度 90 ℃ 下制备的催化剂的活性反而略低于 80 ℃ 下制备的催化剂,这可能是由于前者的结晶度较高. 从总的趋势看,催化剂对 WGS 的催化活性随着沉淀温度的升高而增大.

2.2 催化剂物相组成

用 XRD 对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂及其前驱体进行了物相分析,结果如图 2 所示. 由图 2(a)可见,

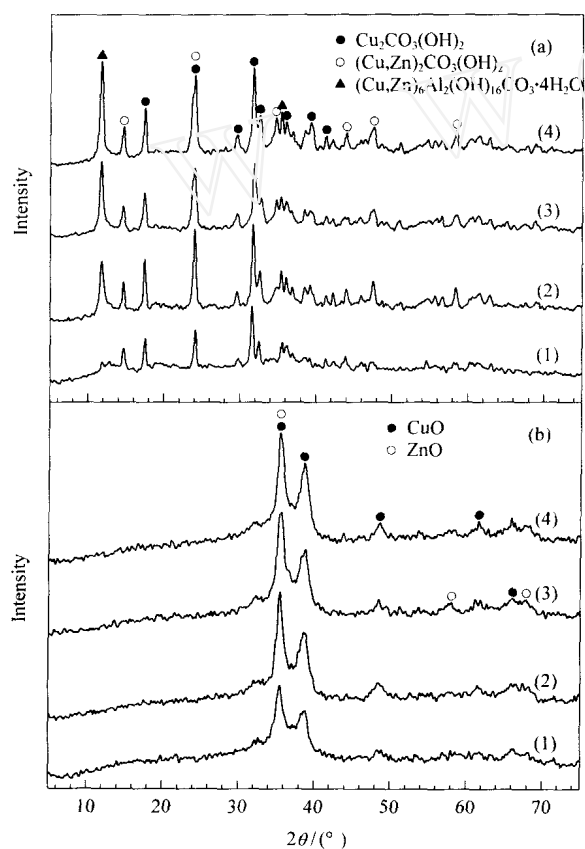


图 2 在不同沉淀温度下制备的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂及其前驱体的 XRD 谱

Fig 2 XRD patterns of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst samples and their precursors prepared at different precipitation temperatures

(a) Precursor, (b) Catalyst

(1) 60 ℃, (2) 70 ℃, (3) 80 ℃, (4) 90 ℃

在所考察的沉淀温度范围内,4 种催化剂前驱体中均存在 Cu₂CO₃(OH)₂, (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 和 (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 三种物相. 随着沉淀温度的升高,衍射峰增强,说明样品结晶度提高. (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 和 (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 物相的含量均随沉淀温度的升高而增加,说明 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 离子间的同晶取代作用增强.

图 2(b)表明,催化剂物相较均匀,只有少量 CuO 衍射峰,说明生成了较多的 CuO·ZnO 固溶体. 由于类尖晶石相 (Cu, Zn)Al₂O₄ 的结晶度较差且含量较低,尤其是其在样品中高度分散,因而难以在 XRD 谱上表现出来,但这并不能排除它的存在.

2.3 DTG 实验结果

DTG 实验结果如图 3 所示. 所有样品均有两个失重峰,一个在 155~166 ℃,另一个在 371~384 ℃. 根据 Li 等^[8]的实验结果,低温失重峰为类水滑石 (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 的分解峰,而高温失重峰为 Cu₂CO₃(OH)₂ 和 (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂ 的分解峰. 随着沉淀温度的升高, (Cu, Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 的含量增加,这与 XRD 的结果是一致的. 需要指出的是,由于沉淀温度较低,所以在 60 ℃ 制备的样品结晶度较差,分解峰较弥散.

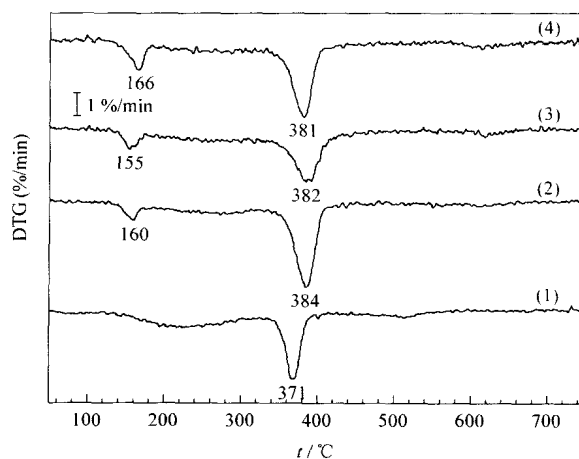


图 3 在不同沉淀温度下制备的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂前驱体的 DTG 曲线

Fig 3 DTG curves of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst precursors prepared at different precipitation temperatures

(1) 60 ℃, (2) 70 ℃, (3) 80 ℃, (4) 90 ℃

2.4 N₂ 吸附和 N₂O 滴定实验结果

用 N₂ 吸附法测定的催化剂的 BET 比表面积、孔容和平均孔径及用 N₂O 滴定法测定的 Cu 的比表面积、晶粒大小和分散度等数据列于表 1. 由表 1 可

以看出,催化剂的 BET 比表面积、孔容及平均孔径随沉淀温度的升高基本呈单调下降的趋势,唯有 80

下制备的样品的比表面积及孔容略大于 70 下制备的样品. 沉淀温度从 60 升高到 70 时样品的各项指标都有较为明显的变化,说明在此温度区间催化剂前驱体的结晶状态和物相组成可能发生了

较大的变化,XRD 谱(图 2(a))及 DTG 曲线(图 3)也反映了这一点.

从表 1 还可以看出,随着沉淀温度的升高,样品中 Cu 的比表面积逐渐增大,Cu 粒子减小,而 Cu 的分散度提高. 这表明随着沉淀温度的提高,Cu 粒子得到了充分的细化.

表 1 沉淀温度对 CuO/ ZnO/ Al₂O₃ 催化剂结构的影响

Table 1 Effect of precipitation temperature on the structure of CuO/ ZnO/ Al₂O₃ catalyst samples

t/	N ₂ adsorption method			N ₂ O titration method		
	BET surface area (m ² /g)	Porosity (ml/g)	Average diameter (nm)	Cu surface area (m ² /g)	Cu particle size (nm)	Cu dispersion (%)
60	135.4	0.6879	20.3	20.5	19.8	5.04
70	61.26	0.2480	16.2	32.7	12.4	8.06
80	72.26	0.2754	15.2	43.5	9.33	10.7
90	52.81	0.1771	13.4	42.5	9.53	10.5

由图 2(b)可见,焙烧后的催化剂样品中基本上观察不到 ZnO 的衍射峰,说明形成了较多的 CuO-ZnO 固溶体,并且其含量随着沉淀温度的升高而增大. 参照催化剂在低温(200)下的催化活性数据不难发现,CuO-ZnO 固溶体的形成对提高催化剂的水煤气变换活性是极为重要的. 为了进一步证明这一点,我们按照 Cu-Zn-Al 催化剂的制备方法,以 Cu-Al 摩尔比 1:2 制备了 Cu-Al 催化剂,结果发现该催化剂对 WGS 没有任何活性. 这从一个侧面说明类尖晶石相(Cu,Zn)Al₂O₄ 对催化剂活性的贡献比较小,可能是因为其中的 CuO 被还原以后生成了 Cu/ZnAl₂O₄,导致 ZnO 的助催化作用减弱. 而 CuO/ZnO/Al₂O₃ 体系中(Cu,Zn)Al₂O₄ 的含量较少,并高度分散在整个催化剂物相中,主要起着稳定结构的作用.

对于 80 下制备的催化剂的低温活性略高于 90 下制备的催化剂这一实验现象,我们不难用表 1 的数据加以解释. 由表 1 可见,前者的比表面积大于后者,而前者的 Cu 粒子小于后者,并且 Cu 分散度略大于后者. 这可能是由于在沉淀温度过高时,老化过程中晶粒的生长速度较快,尽管形成了较多的 CuO-ZnO 固溶体,但其比表面积下降较多,孔道变小,不利于反应物和产物的吸附及扩散,因而造成其催化活性反而略有下降.

2.5 TPR 实验结果

不同沉淀温度下制备的催化剂的 TPR 曲线如图 4 所示. 结果表明,4 个样品的 TPR 曲线形状相似,都只有一个还原峰,说明 CuO 在催化剂中的分散相当均匀. 但还原峰的温度随着沉淀温度的升高

向低温方向移动,从 225 左右逐渐下降到 210 左右. 由于 ZnO 可通过氢溢流促进 CuO 的还原^[19],因此还原峰温度随着沉淀温度的提高而下降说明 CuO 与 ZnO 的结合程度增大,这与 XRD 实验结果是一致的. 另外,在沉淀温度 70 的样品的 TPR 曲线中,在 250 以上出现了一些较小的还原峰,我们认为这些还原峰可归属为 CuAl₂O₄ 的还原^[20],且峰面积随沉淀温度的提高而略有增加. 这与 XRD 及 DTG 实验结果相吻合,但 CuAl₂O₄ 总量与 CuO-ZnO 固溶体含量相比只占 CuO 总量的一小部分. 这说明催化剂前驱体中存在的(Cu,Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O 经焙烧后形成了(Cu,Zn)Al₂O₄ 物相. 由于焙烧温度较低,未形成结晶度完好的尖晶石相,因而在 XRD 谱上检测不到其信号. 另外,

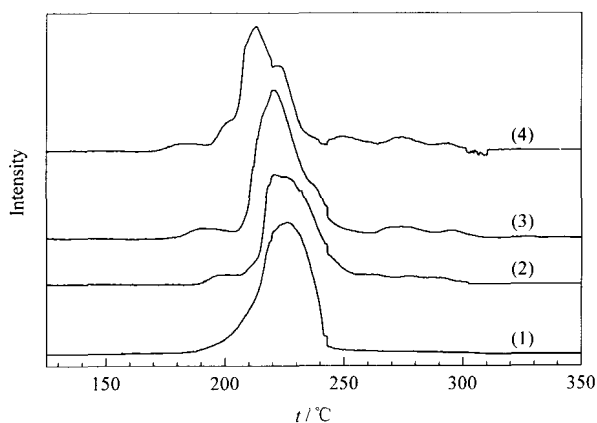


图 4 不同沉淀温度下制备的 CuO/ ZnO/ Al₂O₃ 催化剂的 TPR 曲线

Fig 4 TPR curves of CuO/ ZnO/ Al₂O₃ catalyst samples prepared at different precipitation temperatures

(1) 60 , (2) 70 , (3) 80 , (4) 90

类水滑石相中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子总数为 6, 但这两种离子的相对含量却在变化, 即类水滑石的通式为 $(\text{Cu}_y, \text{Zn}_{6-y})\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其中常见的 y 值为 2, 3 和 4. 因而生成的类尖晶石的表达式为 $(\text{Cu}_x, \text{Zn}_{1-x})\text{Al}_2\text{O}_4$, 这可能就是在 250 以上出现了多个还原峰的原因.

以不同沉淀温度下制备的催化剂在 200 反应的 CO 转化率与 Cu 比表面积作图, 结果见图 5.

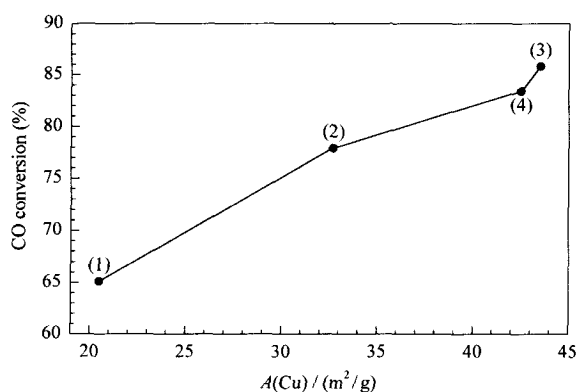


图 5 在不同沉淀温度下制备的 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上的 CO 转化率与 Cu 比表面积的关系

Fig 5 Relationship between CO conversion at 200 and Cu surface area of $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst samples prepared at different precipitation temperatures
(1) 60, (2) 70, (3) 80, (4) 90

由图 5 可见, CO 转化率和 Cu 比表面积基本呈线性关系, 说明在 60 ~ 90 制备的催化剂上的 WGS 是一个结构不敏感型反应. 这一结果与 Kuijpers 等^[15,16]的结果相符, 而与 Chinchén 等^[14]的结果相反. Kuijpers 等^[15]用的是 SiO_2 担载 CuO 催化剂, 催化剂组成相对单纯, 而 Giné 等^[16]的实验结果也是在物相比较均一的 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上获得的. Chinchén 等^[14]的结论则是在对比了各种共沉淀型及浸渍型 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 WGS 活性与其 Cu 比表面积间的关系后得到的, 在它们的体系中 CuO 的存在形态各异, 而由此形成的 Cu^0 或 Cu^+ 对 WGS 的催化活性不同. 因此, 单纯将水煤气变换活性与 Cu 比表面积相关联并不科学. 在本文的研究中, 由图 4 的 TPR 曲线可见, 4 个样品中基本上都是以 $\text{CuO}-\text{ZnO}$ 固溶体为主要物相

的体系, 尽管各个样品中都存在少量的 $(\text{Cu}, \text{Zn})-\text{Al}_2\text{O}_4$ 尖晶石相, 并且其含量随沉淀温度而变化, 但由于其含量均较少, 对催化剂活性的贡献较小, 因而具有一定的可比性.

参 考 文 献

- 1 Luengnaruemitchai A, Osuwan S, Gulari E. *Int J Hydrogen Energy*, 2004, **29**(4): 429
- 2 Son I H, Lane A M. *Catal Lett*, 2001, **76**(3-4): 151
- 3 Ozkara S, Aksoylu A E. *Appl Catal A*, 2003, **251**(1): 75
- 4 Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, Sasaki K, Eguchi K. *Appl Catal A*, 2003, **238**(1): 11
- 5 Utaka T, Takeguchi T, Kikuchi R, Eguchi K. *Appl Catal A*, 2003, **246**(1): 117
- 6 Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, Takeguchi T, Sasaki K, Eguchi K. *J Catal*, 2003, **215**(2): 271
- 7 Wu J, Saito M. *J Catal*, 2000, **195**(2): 420
- 8 Li J-L, Inui T. *Appl Catal A*, 1996, **137**(1): 105
- 9 Shen G C, Fujita S-I, Takezawa N. *J Catal*, 1992, **138**(2): 754
- 10 Pollard A M, Spencer M S, Thomas R G, Williams P A, Holt J, Jennings J R. *Appl Catal A*, 1992, **85**(1): 1
- 11 Himelfarb P B, Simmons G W, Kiler K, Herman R G. *J Catal*, 1985, **93**(2): 442
- 12 Porta P, Fierro G, Jacano M L, Moretti G. *Catal Today*, 1988, **2**(5): 675
- 13 吴晓晖, 刘金尧, 刘崇微, 朱起明, 何菲. *催化学报* (Wu X H, Liu J Y, Liu Ch W, Zhu Q M, He F. *Chin J Catal*), 1998, **19**(2): 169
- 14 Chinchén G C, Spencer M S. *Catal Today*, 1991, **10**(3): 293
- 15 Kuijpers E G M, Tjepkema R B, van der Wal W J J, Mesters M A M, Spronck S F G M, Geus J W. *Appl Catal*, 1986, **25**: 139
- 16 Giné M J L, Amadeo N, Laborde M, Apesteguía C R. *Appl Catal A*, 1995, **131**(2): 283
- 17 Velu S, Suzuki K, Osaki T. *Catal Lett*, 1999, **62**(2-4): 159
- 18 马立清, 傅玉川, 沈俭一. *催化学报* (Ma L Q, Fu Y Ch, Shen J Y. *Chin J Catal*), 2003, **24**(4): 312
- 19 Fujitani T, Nakamura J. *Appl Catal A*, 2000, **191**(1-2): 111
- 20 Velu S, Suzuki K, Okazaki M, Kapoor M P, Osaki T, Ohashi F. *J Catal*, 2000, **194**(2): 373

(Ed L YX)