

文章编号:0253-2409(2006)01-0096-04

老化时间对 Cu/ZnO/Al₂O₃ 合成甲醇催化剂性能的影响

房德仁^{1,2}, 刘中民¹, 徐秀峰², 张慧敏²

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

摘要: 并流共沉淀法制备了 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂前驱体及催化剂, 用 XRD、TG-DTG、TPR、N₂ 吸附及加压微反活性评价技术, 考察了母料老化时间对催化剂前驱体物相组成及焙烧后物料中 CuO-ZnO 间的作用和物化性能的影响, 提出了催化剂母料物相随老化时间的变化。研究表明, 老化时间对催化剂活性的影响是通过改变催化剂比表面积及形成 CuO-ZnO 固溶体的结果。

关键词: CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂; 合成甲醇; 前驱体; 老化时间

中图分类号: O643.3 文献标识码: A

Influence of aging time on the properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis

FANG De-ren^{1,2}, LIU Zhong-min¹, XU Xiu-feng², ZHANG Hui-min²

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Institute of Applied Catalysis of Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: The aging process of copper-zinc-aluminum precursors was studied by XRD, TG-DTG and TPR techniques. The catalytic activity of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis were tested using continuous flow type fixed-bed reactor. For the precursors prepared at the precipitating condition of pH = 8.0 and temperature = 80 °C, the initial phases of the precipitate was a mixture of copper nitrate hydroxide Cu₂(OH)₃NO₃, georgeite (amorphous Cu₂CO₃(OH)₂) and hydrozincite Zn₅(CO₃)₂(OH)₆. By increasing duration of its aging time, the phase of Cu₂(OH)₃NO₃ first transitioned to georgeite, then interdiffused with Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, resulting in two new phases: rosasite (CuZn)₂CO₃(OH)₂ and aurichalcite (CuZn)₅(CO₃)₂(OH)₆. It was found that the composition and structure of the precursors altered obviously after the colour transition point. The research results demonstrate that the BET surface area and the amounts of CuO-ZnO solid-solution of the catalyst increased as the aging time extending which in turn to influence the catalytic activity of the catalyst.

Key words: Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst; methanol synthesis; precursors; ageing time

CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂被广泛用于低压合成甲醇、CO 低温水汽变换和醇脱氢等^[1], 它是燃料电池中甲醇水蒸气氧化重整制氢反应的主要催化剂^[2,3], 工业催化剂都是由共沉淀法制备的^[4]。催化剂前驱体物相组成对催化剂的性能有重要影响, 而制备方法及其条件与催化剂前驱体的性质密切相关。到目前为止, 有关催化剂前驱体的研究工作已有许多报道^[5-9]。关于催化剂母料老化期间前驱体物相变化过程的研究较少, Pollard 等^[6]主要考察了母料变色前后催化剂前驱体的物相组成, 对整个过程的母料物相组成演变机理以及对活性的影响研究较少。前驱体物相主要是在母料老化期间形成的。作者曾经观察到催化剂的活性在母料变色点前后有重大变化, 并伴随着母液 pH 值的波动^[10]。本文在前一段工作的基础上研究了母料老化过程中前驱体物相的变化过程及其与催

化剂活性的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 催化剂前驱体用二步并流共沉淀法制备。配制出 Cu(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂ 混合水溶液和 Zn(NO₃)₂-Al(NO₃)₃ 混合水溶液, 80 °C、pH 为 8 与 1 mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液分别进行并流沉淀, 沉淀完毕将两种物料混合, 在不同的时间依次取出一部分母料, 经抽滤、水洗、110 °C 干燥 10 h 制得催化剂前驱体, 用于 XRD、TG-DTG 实验; 取一定量的催化剂前驱体在马弗炉中 350 °C 焙烧 4 h 制得催化剂样品, 用于 XRD、TPR、N₂ 吸附及加压微反活性评价。用上述方法制取了四个催化剂前驱体 P-1(刚加完料, 不老化), P-2(变色 10 min), P-3(变色 30 min), P-4(变色 60 min)。与此相对应焙烧后的催化剂样品为 Cat-1、Cat-2、Cat-3、Cat-4。所得催化剂

的最终组成为 CuO: ZnO: Al₂O₃ = 60: 30: 10。

1.2 催化剂表征 用 XRD6100 X 光衍射仪测定催化剂前驱体及焙烧后物料的物相及 CuO 晶粒。Cu 靶 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 电压 40 kV 电流 30 mA。

STA449 型热分析仪用于热重 - 微分热分解 (TG-DTG) 实验。样品约 10 mg, 氮气流量 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min。

程序升温还原 (TPR) 实验采用 TP5000 多用吸附仪。催化剂用量 50 mg, 粒度 40 目 ~ 60 目。石英管反应器内径 4 mm, 催化剂床层高 3 mm, 内置热电偶测温。10% H₂/90% N₂ (v/v) 混合气做还原气, 热导池检测器, 桥流 80 mA, 升温速率 5 °C/min。

用 Micrometric 2010 物理吸附仪测定催化剂的比表面积及孔径分布。以氮气作为吸附气体, 在液氮温度下进行物理吸附测定。

1.3 催化剂活性评价 合成甲醇反应活性加压的评价在微反装置上进行。催化剂用量 0.25 g, 粒度 40 目 ~ 60 目, 与 1:1 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, 原料气体积组成为 CO 6.2%, CO₂ 1.5%, N₂ 3.0%, 其余为 H₂。压力 4.0 MPa, 气体总空速 8 000 h⁻¹。催化剂用 10% H₂/90% N₂ 进行程序升温还原: 室温 $\xrightarrow{1 \text{ h}}$ 250 °C $\xrightarrow{2 \text{ h}}$ 250 °C, 降到 200 °C 以下换成合成气并调压到 4.0 MPa, 240 °C 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 2 分别是催化剂前驱体 350 °C 焙烧样品的 XRD 谱图。

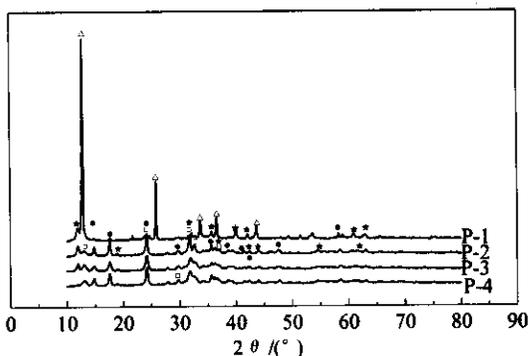


图 1 不同老化时间催化剂前驱体的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of catalyst precursors prepared at different aging time

△ Cu₂(OH)₃NO₃; ★ Cu₂CO₃(OH)₂; ● (Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂; □ (Zn,Cu)₅(CO)₂(OH)₆

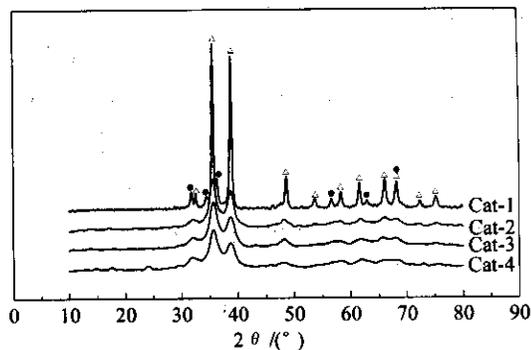


图 2 不同老化时间催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of catalysts prepared at different aging time
△ CuO; ● ZnO

由图 1 可见, 在 P-1 中主要存在碱式硝酸铜相 Cu₂(OH)₃NO₃, 有少量碱式碳酸铜 Cu₂CO₃(OH)₂ 的衍射峰, 没有发现 Zn₅(CO)₂(OH)₆ 的衍射峰, 估计它可能以无定形状态存在; 在 P-2 中 Cu₂(OH)₃NO₃ 的质量分数极少, 除仍有少量 Cu₂CO₃(OH)₂ 外, 还出现了类孔雀石相 (Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂ 和类碱式碳酸锌 (Zn,Cu)₅(CO)₂(OH)₆ 的衍射峰; 在 P-3 和 P-4 中只出现了 (Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂ 和 (Zn,Cu)₅(CO)₂(OH)₆ 的衍射峰, 并且其量随老化时间的延长而略有增加。

由图 2 可以看出, 随着老化时间的延长, CuO 和 ZnO 的衍射峰变宽变矮。Cat-1 中 CuO 和 ZnO 的衍射峰尖锐而且相互分离, 说明在物料中 CuO 和 ZnO 基本上是相互分离的, 这与前驱体的物相结果相符。由以上实验结果可知, 变色前的前驱体中主要含有碱式硝酸铜相, Cu 与 Zn 形成的同晶取代化合物较少, 由此分解形成相互分离的 CuO 和 ZnO。Cat-2 ~ Cat-4 中 CuO 和 ZnO 的衍射峰发生了叠合, 并且随老化时间的延长 ZnO 的衍射峰逐渐消失, 而 CuO 的衍射峰变小变宽, 说明 CuO 与 ZnO 之间已形成了 CuO-ZnO 固溶体。由 Scherer 公式计算出的 CuO 晶粒大小见表 1。由表 1 可见, 随老化时间的延长 CuO 晶粒逐渐变小, 尤其是变色前后变化尤其明显; 而老化 30 min 和 60 min 样品的 CuO 晶粒大小变化不明显, 这说明当老化一定时间后, 物相转化过程已基本结束。

催化剂前驱体的微分热重分解见图 3。由图 3 可知, P-1 的分解峰温在 247.5 °C, 这是 Cu₂(OH)₃NO₃ 和 Zn₅(CO)₂(OH)₆ 的分解温度^[11], 与 XRD 的实验结果是一致的。图 1 中没有出现 Zn₅(CO)₂(OH)₆ 的衍射峰, 这可能与其结晶度较低有

关。P-2 ~ P-4 的分解温度向高温方向移动,根据 Millar 等^[8]的实验结果,位于 350 °C ~ 360 °C 的分解峰可归为 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $(\text{Zn}, \text{Cu})_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ 的分解峰,并且其分解温度随着老化时间的延长略微向高温方向移动,说明其结晶度逐渐提高。

表 1 老化时间对催化剂 BET 比表面积、孔分布、CuO 颗粒大小的影响

Table 1 Effect of aging time on the BET surface area, pore diameter and CuO particle size of catalysts

| Sample | BET method | | | XRD method CuO particle size d/nm |
|--------|--|---|---------------------------|--|
| | Surface | Pore | Average pore | |
| | area $A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | volume $v/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ | diameter d/nm | |
| Cat-1 | 25.35 | 0.1002 | 15.81 | 20.8 |
| Cat-2 | 79.86 | 0.2870 | 14.38 | 8.63 |
| Cat-3 | 105.3 | 0.3499 | 13.29 | 5.76 |
| Cat-4 | 102.9 | 0.3269 | 12.96 | 5.50 |

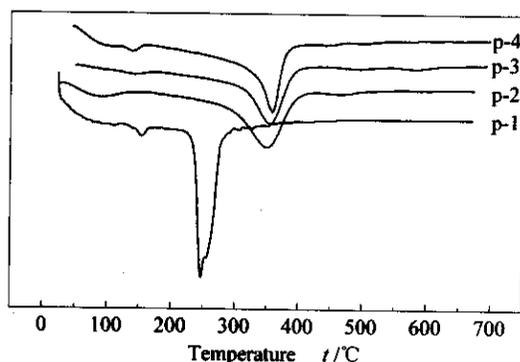


图 3 不同老化时间前驱体的 DTG-T 曲线

Figure 3 DTG-T graphs of precursors prepared at different aging time

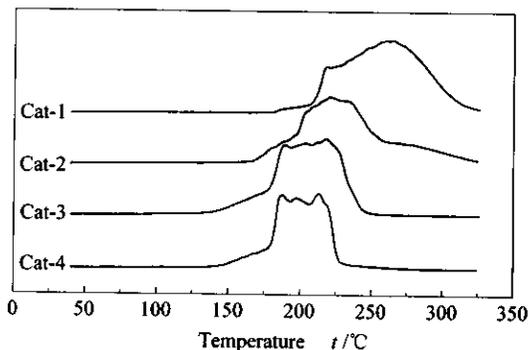


图 4 老化时间对催化剂 TPR 曲线的影响

Figure 4 Effect of aging time on the TPR profile of Cu-based catalysts

图 4 是程序升温还原 (TPR) 实验结果。由图 4 可知,随着老化时间的延长,样品的还原峰向低温方向移动。在 Cat-1 中存在三个还原峰,低温还原峰

(170 °C ~ 180 °C) 可归为表面无定形 CuO 的还原峰, 220 °C 的还原峰可归为 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 分解产生的 CuO-ZnO 固溶体中 CuO 的还原峰,而 260 °C 的还原峰是体相 CuO 的还原峰,可见在 Cat-1 中主要存在体相 CuO; Cat-2 的 TPR 曲线发生了较大的改变,体相 CuO 的还原峰较小,而 220 °C 的还原峰明显增强; Cat-3 和 Cat-4 的 TPR 曲线在 190 °C ~ 200 °C 出现了一个新的还原峰,这个还原峰归为由 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 分解产生的 CuO-ZnO 固溶体中 CuO 的还原峰^[8]。随着老化时间的延长,体相 CuO 的还原峰基本消失,而两种 CuO-ZnO 固溶体的还原峰增强。

分析 XRD、DTG 和 TPR 的实验结果,对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂母料在老化过程中的相变机理推测为:沉淀初期生成 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、无定形 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ 。这一点可以从 DTG 和 TPR 的实验结果加以推测。虽然在 XRD 实验中没有检测到 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ 物相,但从 TPR 实验结果来看 CuO 与 ZnO 基本上分离的,这说明前驱体中形成的铜锌同晶取代物较少。而 DTG 曲线上只有一个分解峰,其峰温与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 、无定形 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ 的分解温度相符。以前的实验发现纯硝酸锌沉淀情况下形成结晶的 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ ^[11]。混合物中应该存在 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$,只是由于沉淀过程中它在铜物相中分散比较均匀,没有形成较好的晶相,而是以无定形的状态存在;随着老化时间的延长, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ 转化为无定形 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$,与 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ 相互作用发生同晶取代反应生成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 。这与 Pollard 等^[6]的实验结果不同,他们认为无定形 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ 作用只生成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 。但从实验结果来看,除生成 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 外,还生成了 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$,因此,老化过程中应该同时发生 Zn^{2+} 取代 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 中的 Cu^{2+} 和 Cu^{2+} 取代 $\text{Zn}_5(\text{CO})_2(\text{OH})_6$ 中的 Zn^{2+} 两种反应。

2.2 催化剂活性评价 用固定床反应装置评价催化剂的催化活性,结果见图 5。由图 5 可见,随老化时间的延长催化剂的活性逐渐增大,尤其是母料变色点以后活性增加明显。参照 XRD、TPR 的实验结果可以看出,变色点以后催化剂前驱体中 $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ 和 $(\text{Cu}, \text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 的量较多,由此形成的 CuO-ZnO 固溶体明显增加,可以认

为催化剂变色点前后活性的变化与催化剂中 CuO-ZnO 固溶体的量有关。

为了进一步考察催化剂的物理结构随老化时间的变化情况,用 N₂ 吸附法测定了催化剂的 BET 比表面积、孔分布见表 1。由表 1 可知,随着老化时间的延长,催化剂的 BET 比表面积、孔容都单调增大,尤其是变色前后变化特别明显,而平均孔径则略有

减小。Cat-3 和 Cat-4 的数值接近,说明老化时间超过一定值后继续老化对催化剂的物理结构影响不是很明显。

结合 XRD、TPR 以及 BET 比表面积的测定结果,认为老化时间对催化剂活性的影响是通过改变催化剂比表面积以及形成 CuO-ZnO 固溶体的综合结果。这些都与催化剂前驱体物密切相关。沉淀初期主要形成 Cu₂(OH)₃NO₃ 和 Zn₅(CO)₂(OH)₆, 分解产物中 CuO 和 ZnO 相互分离,形成的 CuO-ZnO 固溶体较少,并且由于 Cu₂(OH)₃NO₃ 的结晶度较高颗粒较大,分解形成的催化剂的 BET 比表面积和孔隙率较小,这都不利于提高催化剂的活性。随着老化时间的延长,Cu₂(OH)₃NO₃ 转变为无定形 Cu₂CO₃(OH)₂ 的同时,催化剂前驱体的结晶度降低颗粒变小,这不但有利于形成(Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂ 和(Cu,Zn)₅(CO)₂(OH)₆,进而分解形成 CuO-ZnO 固溶体,提高催化剂的活性,而且由于碱式碳酸铜锌分解产生的物料比较松散比表面大,也对提高催化剂的活性有利。

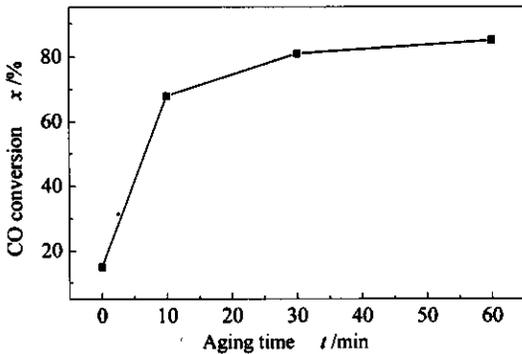


图 5 催化剂母料老化时间对活性的影响

Figure 5 The plots of activity of catalyst with aging time of precursors

参考文献:

- [1] CHINCHEN G C, DENNY P J, JENNINGS J R, SPENCER M S, WAUGH K C. Synthesis of methanol: Part 1 catalysts and kinetics[J]. Appl Catal, 1988, **36**: 1-65.
- [2] VELU S, SUNZUKI K, OKAZAKI M, KAPOOR M P, OSAKI T, OHASHI F. Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts for the selective production of hydrogen for fuel cells: Catalyst characterization and performance evaluation[J]. J Catal, 2000, **194**(2): 373-384.
- [3] MURCIA-MASCARDS S, NAVARRO R M, GOMEZ-SAINERO L, COSTANTINO U, NOCCHETTI M, FIERRO J L G. Oxidative methanol reforming reactions on CuZnAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors[J]. J Catal, 2001, **198**(2): 338-347.
- [4] 张喜通, 常杰, 王铁军, 付严, 谭天伟. 添加表面活性剂两步沉淀法制备甲醇催化剂[J]. 燃料化学学报, 2005, **33**(4): 479-482. (ZHANG Xi-tong, CHANG Jie, WANG Tie-jun, FU Yan, TAN Tian-wei. Methanol synthesis catalyst prepared by two-step precipitation combined with addition of surfactant[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, **33**(4): 479-482.)
- [5] SHEN G Ch, 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]. J Catal, 1992, **138**(2): 754-758.
- [6] POLLARD A M, SPENCER M S, THOMAS R G, WILLIAMS P A, HOLT J, JENNINGS J R. Geosite and azurite as precursors in the preparation of co-precipitated copper/zinc oxide catalysts[J]. Appl Catal A, 1992, **85**(1): 1-11.
- [7] SPENCER M S. Precursors of copper/zinc oxide catalysts[J]. Catal Lett, 2000, **66**(4): 255-257.
- [8] MILLAR G J, HOLM I H, UWINS P J R, DRENNAN J. Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1998, **94**(4): 593-600.
- [9] LI J-L, INUI T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures[J]. Appl Catal A, 1996, **137**(1): 105-117.
- [10] 房德仁, 李海洋, 李士芹, 张慧敏, 刘中民. 低压合成甲醇催化剂母料变色点性质的研究[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(6): 610-614. FANG De-ren, LI Hai-yang, LI Shi-qin, ZHANG Hui-min, LIU Zhong-min. Study on colour-turning point of precursors of methanol synthesis catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, **31**(6): 610-614.)
- [11] 房德仁, 刘中民, 黎晓琼, 张慧敏, 许磊. 加料方式对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 系催化剂前驱体性质的影响[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(6): 734-739. (FANG De-ren, LIU Zhong-min, LI Xiao-qiong, ZHANG Hui-min, XU Lei. Influence of precipitation method on the properties of precursors of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(6): 734-739.)