文章编号：1001-3555(2011)02-0124-06

$Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂的共沉淀-蒸氨法制备及其对二氧化碳加氢制甲醇的研究

王丹君[1,2]，陶芙蓉[1,2]，赵华华[1,2]，宋焕玲[1]，丑凌军[1*]
（1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室，甘肃 兰州 730000；
2. 中国科学院研究生院，北京 100049）

摘　要：分别以碳酸铵为沉淀剂采用共沉淀-蒸氨法（CAE）和以碳酸铵（CCA）、碳酸钠（CCS）为沉淀剂采用常规共沉淀法制备了三种 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂，并运用 XRD，BET，TPR 和 N_2O 滴定技术对催化剂进行了表征. 结果表明：采用共沉淀-蒸氨法制备的催化剂具有较小的颗粒尺寸、较大的 Cu(0) 比表面积；以碳酸铵为沉淀剂常规沉淀法制备的催化剂尽管有最大的比表面积，但 Cu(0) 比表面积却相对较低；催化剂表面的 Na^+ 比 NH_4^+ 难洗脱，残留 Na^+ 导致催化剂表面铜组分聚集，减小了 Cu(0) 的比表面积. 二氧化碳加氢制甲醇的活性评价显示：甲醇收率随催化剂 Cu(0) 比表面积的增加而增加；CAE 法制备的催化剂活性优于传统共沉淀方法制备的催化剂.

关　键　词：甲醇合成；二氧化碳加氢；共沉淀-蒸氨；$Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂
中图分类号：O643.3　　**文献标识码：**A

甲醇是重要的有机化工原料，又是一种潜力巨大的车用燃料和燃料电池燃料，因此合成甲醇的研究在国际上一直备受重视[1]. 尽管目前工业上甲醇主要采用合成气（$H_2/CO/CO_2$）合成，但最近的研究表明，甲醇是经由二氧化碳加氢制得的，而 CO 则起通过水煤气变换反应提供 CO_2 的作用[2]. 二氧化碳是导致“温室效应”的主要原因，同时，它又是一种潜在的碳资源. 随着全球变暖日益加剧，二氧化碳的有效利用吸引了越来越多的科研工作者的注意[3]. 其中二氧化碳加氢合成甲醇是其合理利用的有效途径之一[4].

$Cu/ZnO/Al_2O_3$ 因其优良的性能被广泛应用于低压甲醇合成. 工业上大都采用铜、锌、铝的硝酸盐混合溶液与碱金属碳酸盐溶液共沉淀的方法来制备[5]. 尽管 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂在合成气制甲醇中表现出了优异的催化活性，但其二氧化碳加氢制甲醇的反应结果却并不令人满意. 众所周知，铜基催化剂是一种结构敏感性催化剂，制备条件的微小改变，可能会导致催化活性的巨大差异[4]. Li[6] 等考察了沉淀 pH 值对催化活性的影响，结果表明，在 pH <6 时，催化剂前驱体以 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 为主，焙烧后的催化剂活性较差；而当沉淀 pH >6 时，前驱体物相以 $(Cu, Zn)_2(CO_3)(OH)_2$ 为主，焙烧后的催化剂活性较高. Jun[7] 等研究表明，残留钠离子对催化剂的活性有很大的影响，能够抑制 Cu(0) 在 ZnO 和 Al_2O_3 上的分散，从而改变催化剂的表面性质，降低催化剂的活性. 碳酸铵和碳酸氢铵是常用的沉淀剂，其优点是能避免引入不易除去的杂质离子，因为经洗涤后残留的铵根离子在后续的焙烧中很容易分解除去. 但是目前很少用碳酸(氢)氨做沉淀剂来制备 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 催化剂，而是采用碳酸(氢)钠与硝酸铜、硝酸锌、硝酸铝混合溶液共沉淀制得. 其中原因之一是在碱性条件下，碳酸(氢)铵溶液存在大量的 $NH_3 \cdot H_2O$ 分子，这些 $NH_3 \cdot H_2O$ 分子能够络合溶液中的铜、锌离子，甚至会部分的溶解已经沉淀的碱式碳酸盐，从而影响了铜、锌组分的有效利用，降低了催化剂的活性.

基于以上分析，我们对催化剂的制备方法进行了改进：首先以碳酸铵做沉淀剂与铜、锌、铝硝酸盐 70 ℃并流共沉淀，然后采用负压技术使溶液中络合的铜(锌)氨络离子分解并生成碱式碳酸盐. 另外，分别用碳酸铵和碳酸钠为沉淀剂常规并流共沉

收稿日期：2011-02-10；**修回日期：**2011-03-08.
基金项目：国家重点基础研究发展计划专项(973)资助项目(No. 2011CB201404).
作者简介：王丹君，1981 年出生，男，博士.
* 通讯联系人：Tel，+86 931 4968066；Fax，+86 931 4968129；E-mail：ljchou@licp.cas.cn.

淀法制备催化剂对比研究.

1 实验

1.1 试剂

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(天津光复科技发展有限公司), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(国药集团化学试剂有限公司), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(汕头市西陇化工厂有限公司), $(NH_4)_2CO_3$(国药集团化学试剂有限公司)和 Na_2CO_3(烟台双双化工有限公司), 均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

CAE:分别配置浓度为 1 mol/L $(NH_4)_2CO_3$ 水溶液和总浓度为 1 mol/L 的 $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$(摩尔比为 6∶3∶1)混合水溶液, 在机械搅拌下并流加入到 70 ℃水浴加热下的圆底烧瓶中共沉淀. $(NH_4)_2CO_3$ 水溶液的流速为 5 mL/min, 硝酸盐混合溶液的流速根据 pH = 7 调节, 沉淀完毕, 将烧瓶接到循环水真空泵上进行负压蒸氨 2 ~ 3 小时, 使溶液中的氨络离子完全分解, 得到的沉淀物用蒸馏水洗涤 3 次, 于 120 ℃干燥过夜, 制得催化剂前驱体. 将此前驱体在马弗炉里 350 ℃恒温焙烧 6 h, 经压片、碾碎、过筛制得 CAE 催化剂.

CCA: 将负压蒸氨改为 70℃老化 1 h, 其它与 CAE 同.

CCS: 采用碳酸钠为沉淀剂, 其它与 CCA 同.

1.3 催化剂表征

采用 Autosorb iQ 多功能吸附仪(Quantachrome)表征催化剂的表面积, 其中以高纯氮气为吸附介质, 液氮为冷阱, 比表面积利用 BET 公式计算. 催化剂的物相结构采用 Xpert Pro 衍射仪分析, 采用 Cu Kα 射线 λ = 0.154184 nm, 操作电压 40 kV, 电流 40 mA, 10 ~ 80° 扫描. 利用 AMI-100 进行程序升温还原(TPR)和 Cu(0)比表面积的测定. TPR: 将 20 mg 焙烧过的催化剂装入 U 形石英管中, 在 40 mL/min 5% H_2/95% He 中程序从室温升至 500 ℃(10 ℃/min), 信号由 TCD 采集. Cu(0)比表面测定: 将 20 mg 焙烧过的催化剂装入 U 形石英管中, 在 40 mL/min 5% H_2/95% He 气流中程序升温至 300 ℃(10 ℃/min), 用四极质谱检测还原气的消耗量, 并记录峰面积(记为 A_1), 还原完毕后切换至 40 mL/min 的 He 气并降温至 90 ℃, 再切换为 5% N_2O/95% N_2 20 mL/min 在 90 ℃下吹扫 30 min, 完成后切换回 40 mL/min 5% H_2/He 程序升温至 400℃进行二次还原, 再次记录峰面积(记为 A_2), 根据两次耗氢量之比(A_2/A_1)来估算 Cu(0)比表面积[8].

1.4 活性评价

二氧化碳加氢制甲醇反应在微型不锈钢固定床流动反应系统(不锈钢反应器 Φ 15 mm)中进行, 催化剂填充量为 0.5 mL, 粒径 0.45 ~ 0.28 mm, 催化剂床层上下两端以粒径 0.28 ~ 0.18 mm 石英砂填充. 原料气流量用气体质量流量计(北京七星华创电子股份有限公司制造)控制, 反应温度由 WKZ 高精度温度程升控制仪(中科院兰州化学物理研究所制造)控制. 反应前催化剂在流量为 100 mL/min 5% H_2/95% N_2 气氛下于 280 ℃还原 6 h, 反应气为 $H_2/CO_2/N_2$ (75/25/1), 气体产物采用色谱(北分 3420)在线分析, 检测器为 TCD, 色谱柱为 TDX-01; 液相产物采用冷阱收集离线分析, 检测器为 FID, 色谱柱为 FFAP. 活性评价系统如图 1 所示:

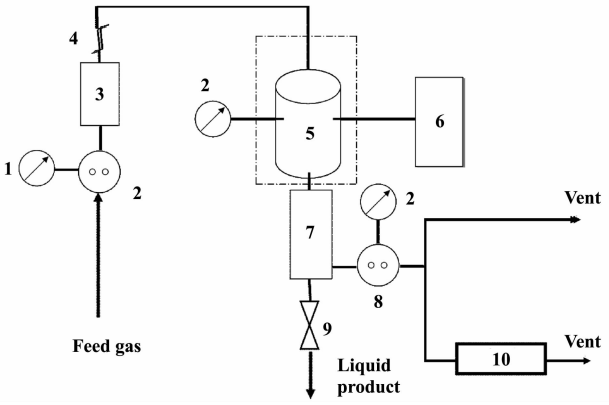

图 1 活性评价系统

Fig. 1 The activity test system

1 pressure stabilization valve(YT-2); 2 pressure gauge; 3 mass flow meter; 4 non-return valve; 5 reactor; 6 temperature controller; 7 condenser; 8 pressure stabilization valve(YT-4); 9 needle valve; 10 gas chromatographs

2 结果与讨论

2.1 制备方法的改进

$Cu/ZnO/Al_2O_3$催化剂对于碱金属离子(如钠离子)非常敏感，残留钠离子大大降低催化剂的活性，钠离子的洗脱也比较困难[7]. 碳酸铵(或碳酸氢铵)作为一种常用的沉淀剂，其优点为：铵根离子易于洗脱，焙烧后残余的离子容易分解并脱离催化剂体系. 而如果简单采用碳酸铵做沉淀剂，则铜离子、锌离子易与溶液中的氨($NH_3 \cdot H_2O$)形成可溶性的铜(锌)氨络离子，从而改变了前驱体表面性质，对催化剂活性产生不利影响. Atake[9]利用尿素与金属硝酸盐均匀共沉淀制备了高活性的$Cu/ZnO/Al_2O_3$催化剂，但尿素水解后产生的氨分子同样存在容易与金属离子络合形成氨络离子的缺点. 他们采用较高反应温度(90 ℃)，提高尿素的水解速率及氨络合物分解速率，但即便如此，反应也需要长达24~36 h的时间. 为此，我们采用碳酸铵做沉淀剂加快沉淀速度，并结合负压技术，以期望达到降低蒸氨温度和快速蒸氨的目的.

2.2 催化剂表征

共沉淀的前驱体可能含有碱式硝酸铜($Cu_2(NO_3)(OH)_3$)、孔雀石相($Cu_2CO_3(OH)_2$)、绿铜锌矿($(Zn, Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$)，类孔雀石($(Cu, Zn)_2CO_3(OH)_2$)以及类水滑石相($(Cu, Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$)，在老化的过程中，碱式硝酸铜逐渐转化为绿铜锌矿或类孔雀石相，并伴随着母液颜色和pH值的突变[10]. 变色后制备的催化剂活性明显高于变色前制备的催化剂，意味着变色点前的碱式硝酸盐物相对催化剂活性有不利的影响. 在本实验制备过程中也观察到了母液颜色突变的现象.

图2为三种方法制备的催化剂前驱体的XRD谱图，通过谱图可知，三种前驱体均含有孔雀石相和绿铜锌矿. 通常认为，类似于绿铜锌矿结构的前驱体焙烧后的催化剂具有较高的活性. 在$((Zn, Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6)$结构中，氧原子以双层紧密堆积方式排列，二价铜离子在八面体的中心，而二价锌离子位于四面体位置，从而使得Cu、Zn可以在原子水平上的互为间隔，焙烧后易形成CuO-ZnO类固溶体，该类固溶体中CuO周围排布较多的ZnO，同理，ZnO周围也排布了较多的CuO，从而可以保证CuO和ZnO充分细化，使得

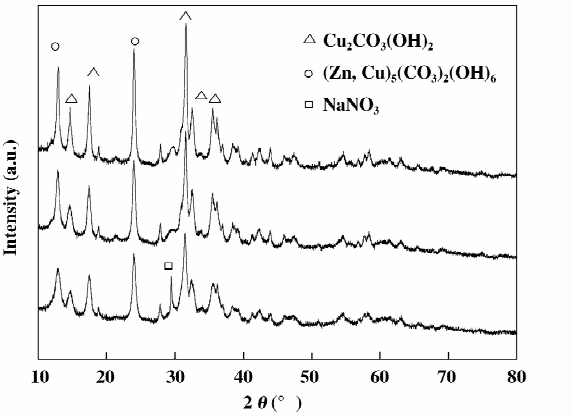

图2 前驱体XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of the precursors

CuO颗粒和ZnO颗粒界面接触的机会大大增加，提供了更多的活性中心[11]. 谱图(图2)中没有发现碱式硝酸铜(锌)物相，说明碱式硝酸铜(锌)已经完全转化为碱式碳酸铜(锌). 值得注意的是，在样品CCS的$2\theta = 29.5$处有一较为尖锐的硝酸钠的衍射峰，但在CAE和CCA中没有发现硝酸铵的衍射峰，说明铵根离子较容易洗掉，而钠离子却不容易洗掉.

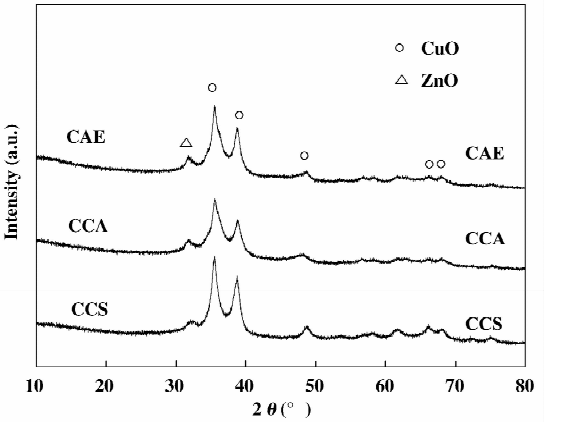

图3 焙烧后的催化剂的XRD谱图

Fig. 3 the XRD patterns of catalysts after calcination

350 ℃条件下焙烧后，碱式碳酸盐发生分解得到相应的氧化物，如图3所示：$2\theta = 35.5°$, $38.8°$, $48.7°$, $66.3°$, $68.0°$为氧化铜衍射峰，而$2\theta = 31.8°$属于ZnO的衍射峰，谱图3中没有发现氧化铝的衍射峰，可能的原因是氧化铝处于无定形状态或者粒子非常小，导致氧化铝衍射峰很弱以至于难以辨认. 焙烧后CCS衍射谱图中没有显现出硝酸钠的衍射峰，据文献报道硝酸钠在750 ℃才分

解[12]，远高于本文采用的焙烧温度（350 ℃），所以硝酸钠应该仍然残留在催化剂中，残留硝酸钠可能高度分散（或包埋）于这些超细氧化铜、氧化锌和氧化铝之间，以至于衍射信号受这些超细粒子或无定形物质引起的衍射峰宽化影响，没有在衍射峰上显现出来. CuO 的粒径根据谢乐公式计算，如表 1 所示：CAE 比 CCA 略大. 说明经过蒸氨操作之后，催化剂颗粒略微增大. 而汪俊峰[13]等用尿素在 90℃条件下水解均匀沉淀法制备的 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 甲醇催化剂的颗粒大小为 208nm（谢乐公式计算）. 我们通过蒸氨制备的催化剂粒径仅为 6.6 nm（表 1），由此可见，通过负压操作，降低蒸氨的温度，能够抑制晶粒的生长. 碳酸钠共沉淀制备的 CCS 催化剂的颗粒最大，达到了 7.4 nm，这可能与残留的硝酸钠有关. 残留的钠离子导致铜在焙烧的过程中烧结，使得催化剂的颗粒度增大.

表 1 催化剂表面积及 CuO 粒径

Table 1 The surface area and particle sizes of the CuO.

Catalyst	S_{BET} (m^2/g_{cat})	S_{Cu} [a] (m^2/g_{cat})	d_{CuO} [b] (nm)
CAE	74	31.4	6.6
CCA	88	26.9	5.6
CCS	65	25.4	7.4

[a] From N_2O titration

[b] From XRD data using Sherrer equation

通过氮气吸脱附测得的比表面积（S_{BET}）和 N_2O 滴定得到的 Cu(0) 比表面积（S_{Cu}）也列于表 1，CCA 的 S_{BET} 分别比 CAE 和 CCS 高 19% 和 35%. 这与通过 XRD 表征催化剂的粒子大小结果相一致：粒子越小，比表面积越大. 但是 Cu(0) 比表面测试结果显示，CAE 的 Cu(0) 比表面积却比 CCA 和 CCS 高 17% 和 24%. CCA 铜表面积比 CAE 低的原因是沉淀母液存在大量的 $NH_3 \cdot H_2O$，容易与前驱体沉淀物表面的 Cu、Zn 络合，形成可溶性的铜（锌）氨络离子. 从而导致表面的 Cu（Zn）组分浓度降低. 而与此相反，经负压-蒸氨溶液中的铜（锌）氨络离子分解（如反应（1）、（2）所示），从而使得催化剂表面富含 Cu(Zn) 物种：

$$Cu(NH_3)_x(H_2O)_yCO_3 \rightarrow Cu_2CO_3(OH)_2(s) + NH_3(g) + CO_2(g) \quad (1)$$

$$Cu(NH_3)_x(H_2O)_yCO_3 + Zn(NH_3)_m(H_2O)_nCO_3 \rightarrow (Zn, Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6(s) + NH_3(g) + CO_2(g) \quad (2)$$

程序升温还原实验结果如图 4 所示，三种方法制备的催化剂均在 145 ℃ ~155 ℃开始还原，并且有一段相对平缓的还原阶段（大约持续 50 ℃ ~ 60 ℃），记为 R_1；然后耗氢量迅速增加并达到最大值，再经 30 ℃左右还原完毕，这段还原过程记为 R_2. R_1 阶段被认为是催化剂表面颗粒极小的无定形 CuO 的还原，而 R_2 阶段则是与 ZnO 形成固溶体的 CuO 还原[10]. 根据图 4 所示，R_2 过程中的还原峰温度 CCA（236 ℃）< CAE（246 ℃）< CCS（254 ℃），这与 S_{BET} 和 d_{CuO}（表 1）结果相一致：比表面积越大颗粒越小越容易被还原，即还原峰向低温移动.

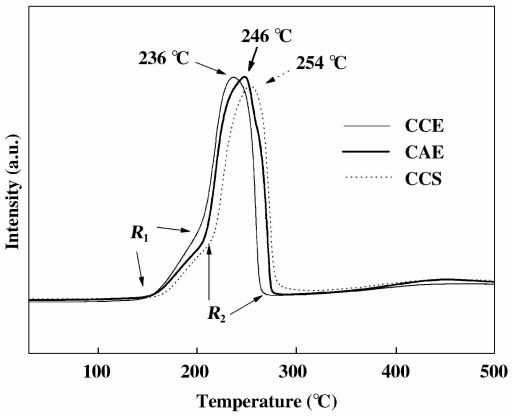

图 4 催化剂的 TPR 谱图

Fig. 4 TPR profiles of the catalysts

2.3 催化活性的评价

二氧化碳加氢制甲醇的活性评价在固定床反应器上进行，CH_3OH 和 CO 是主要的含碳产物，产物分别来自于两个平行反应：甲醇合成反应（3）和逆水煤气变换反应（4）：

$$CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \quad (3)$$

$$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O \quad (4)$$

催化剂活性表 2 所示：在 240 ℃，P = 5 MPa，SV = 6 000 h^{-1} 的条件下，CAE 的转化率为 21.2%，比 CCA 和 CCS 分别高 13.4% 和 45.2%；甲醇选择性为 59.3%，分别比 CCA 和 CCS 高 24.1% 和 31.2%. 这与催化剂的结构和表面性质表征结果相一致：CAE 催化剂颗粒较小，尤其是 Cu(0) 表面积大，分散度好，从而具有良好的活性.

表 2 活性测试结果

Table 2 The activity of the catalysts

Catalyst	CO_2 Conv. (%)	MeOH Select. (%)	STY of MeOH ($g\ L_{cat}^{-1}h^{-1}$)
CAE	21.2	59.3	266.7
CCA	18.7	47.8	189.6
CCS	14.6	45.2	140

Reaction conditions: Temperature = 240 ℃; Pressure = 5 MPa; SV = 6 000 h^{-1}.

有文献指出甲醇合成的活性与Cu(0)表面积成线性增加的关系[14]. 为此我们研究了甲醇时空收率与Cu(0)表面的关系(如图5所示), 结果表明随着Cu(0)比表面积的增加, 甲醇时空收率相应的增加, 但没有得到线性关系. 表明Cu(0)比表面积不是决定催化剂活性的唯一因素, 可能还与催化剂表面的结构有关.

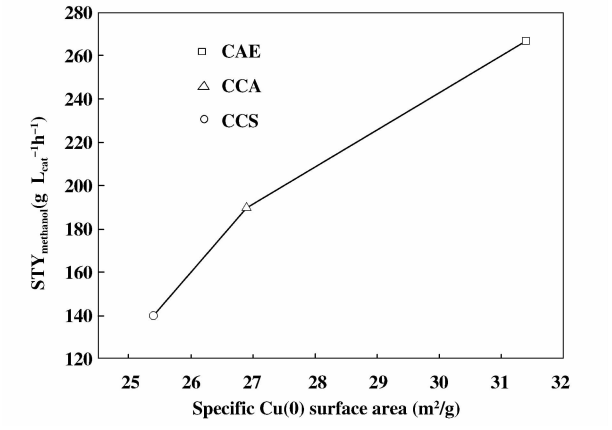

图5 甲醇时空收率与Cu(0)比表面积的关系

Fig. 5 The specific Cu(0) surface area as a function with space time velocity

3 结 论

以碳酸铵为沉淀剂, 制备了甲醇合成铜基催化剂, 避免了沉淀体系中Na^+的引入. 同时采用负压-蒸氨手段, 有效的弥补了以碳酸铵为沉淀剂容易导致活性组分被络合流失的缺陷. 采用此方法制备的催化剂具有较大的Cu(0)比表面积, 较小的颗粒尺寸. 甲醇的收率随着Cu(0)比表面积的增大而增大. 活性测试结果表明, 共沉淀-蒸氨法制备的催化剂活性明显优于传统共沉淀方法制备的催化剂.

参考文献:

[1] Xu A, Indala S, Hertwig T A, *et al. Clean Techn. Environ. Policy* [J], 2005, **7**(2): 97 – 115

[2] Sun Q, Liu C W, Pan W, *et al. Appl. Catal. A: General* [J], 1998, **171**(2): 301 – 308

[3] Sakakura T, Choi J. C, Yasuda H. *Chem. Rev.* [J], 2007, **107**(6): 2 365 – 2 387

[4] Liu X M, Lu G Q, Yan Z F, *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2003, **42**(25): 6 518 – 6 530

[5] Baltes C, Vukojevic S, Schüth F. *J. Catal.* [J], 2008, **258**(2): 334 – 344

[6] Li J L, Inui T. *Appl. Catal. A. General.* [J], 1996, **137**(1): 105 – 117

[7] Jun K W, Shen W J, Rama Rao K S. *et al. Appl. Catal. A: General.* [J], 1998, **174**(1-2): 231 – 238

[8] Huang Z W, Cui F, Kang H X. *et al. Chem. Mater.* [J], 2008, **20**(15): 5 090 – 5 099

[9] Atake I, Nishida K, Li D. *et al. J. Mol. Catal. A: Chemical.* [J], 2007, **275**(1-2): 130 – 138

[10] Fang De-Ren(房德仁), Liu Zhong-min(刘中民), Xu Xiu-feng(徐秀峰), *et al. J. Fuel. Chem. Tech.* 燃料化学学报 [J], 2006, **34**(1): 96 – 99

[11] Li Zhong(李 忠), Fan Hui(范 辉), Zheng Hua-yan(郑华艳), *et al. J. Catal.* (China)催化学报 [J], 2010, **31**(4): 471 – 478

[12] Bems B, Schur M, Dassenoy A. *et al. Chem. Eur. J.* [J], 2003, **9**(9): 2 039 – 2 052

[13] Wang Jun-feng(汪俊锋), Chang jie (常 杰), Yin Xiu-li(阴秀丽), *et al. J. Fuel. Chem. Tech.* 燃料化学学报 [J], 2004, **32**(3): 378 – 380

[14] An X, Li J, Zuo Y. *et al. Catal. Lett.* [J], 2007, **118**(3-4):264 – 269

Preparation of $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Catalyst via Coprecipition-amonia Evaporation for Methanol Synthesis from CO_2 and H_2

WANG Dun-jun [1,2], TAO Fu-rong [1,2], ZHAO Hua-hua [1,2], SONG Huan-ling [1], CHOU Ling-jun [1]

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation*, *Lanzhou Institute of Chemical Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Lanzhou* 730000, *China*;

2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*)

Abstract: $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst was prepared by coprecipition-amonia evaporation (CAE) method using ammonium carbonate as precipitating agent. The reference catalysts were prepared by conventional coprecipitation using ammonium carbonate (CCA) and sodium carbonate (CCS) as precipitating agents. XRD, BET, TPR and N_2O titration technology were employed to investigate the structure and surface performance of the catalysts. The CAE-derived catalyst showed relatively smaller particle size and higher specific Cu (0) surface area. The CCA-derived catalyst displayed the highest total surface area, but the specific Cu (0) surface area was relatively lower. The residual Na^+ was more difficult to be removed than NH_4^+, and facilely led to the agglomeration of Cu resulting in the lowerspecific Cu(0) surface area. The catalytic performance of CAE catalyst was better than others, resulting from the higher specific Cu(0) surface area.

Key words: methanol synthesis; hydrogen of carbon dioxide; coprecipitation-ammonia evaporation; $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalyst