Dec. 2012

文章编号: 1001-3555(2012)06-0522-07

前体法制备铜锰催化剂及其变换反应催化性能的研究

何润霞, 智科端, 刘全生¹⁾, 武 芳, 周晨亮, 张朋波 (内蒙古工业大学 化工学院 内蒙古工业催化重点实验室, 呼和浩特 010051)

摘 要:采用水热法合成出碱式醋酸铜($Cu_2(OH)_3(OCOCH_3) \cdot H_2O$),以碱式醋酸铜为前体,经离子交换、焙烧制得铜锰催化剂.利用 XRD、SEM/TEM、FT-IR、TG/DTA、低温氮气吸脱附、TPR等对样品进行表征,并考察了铜锰催化剂在水煤气变换反应中的催化性能.结果表明,所合成的碱式醋酸铜为典型层状化合物,其层间距为0.93 nm,经 MnO_4 离子交换后,层间距变为0.74 nm.不同焙烧温度的离子交换产物经变换反应后主相均为单质铜,随焙烧温度的升高,铜的结晶度逐渐增加,1000 ℃时铜的结晶度减小,1000 ℃样品的催化活性显著高于其它温度焙烧的样品,且热稳定性良好.

关 键 词:前体法;碱式醋酸铜;离子交换;铜锰催化剂;变换反应

中图分类号: TQ426.6; O643.3 文献标识码: A

近年来随着人们对微孔、介孔材料,无机-有机及无机-无机纳米复合材料研究的深入,层状化合物的研究成为人们关注的热点.层状化合物层间存在可移动的阴离子或中性分子,层间离子可以与其它离子进行交换,交换后的产物具有比较高的结构稳定性^[1-2],广泛应用于许多反应的催化剂,如烯烃环氧化物聚合、醇醛缩合以及加氢、重整、裂解等反应^[3-5].其中层状结构锰氧化物的重要应用之一就是氧化催化.据文献[6]报道锰氧化物被认为是催化性能极好的催化剂,由于制备方法的不同,催化性能也有所不同.锰氧化物经过掺杂某些氧化物(如CuO,NiO,Co₂O₃,Ag₂O等)可提高其催化活性^[7].

铜锰催化剂对 CO 氧化、VOC 去除、低温 NO 还原、加氢、重整制氢、变换及有机污染物湿法催化氧化等反应都显示出很高的催化性能,因此其研究受到很大关注.铜锰催化剂的制备方法,相关研究通常采用沉淀法,主要考察原料配比、溶液浓度、加料速度、温度及溶液 pH 值等因素[8-15].经过多年的研究,铜锰催化剂的各项性能有了很大提高,但其制备过程的稳定性一直存在许多问题[16-18].关于制备方法和条件对铜锰催化剂性能影响的研究很少涉及其前体的组成和结构,我们报道以醋酸铜为原料合成催化剂前体碱式醋酸铜,经离子交换、焙烧获得铜锰催化剂结构及其水煤气变

换反应催化性能.

1 实验部分

1.1 样品制备

用水热法合成碱式醋酸铜 Cu₂(OH)₃(OCOCH₃)· H₂O, 将其与高锰酸钾进行离子交换后得到催化剂 前体碱式高锰酸铜, 经不同温度焙烧后得到铜锰催 化剂. 采用恒流泵(YZ1515X型)控制沉淀剂加入 速率, 并使用 PE640 型酸度计实时监测记录体系 pH 变化. 具体制备过程如下: 在剧烈搅拌条件下, 将一定量的 0.1 mol/L NaOH 溶液和 0.1 mol/L 醋 酸铜水溶液在晶化釜中混合,放入干燥箱,在 110~120 ℃下晶化 48 h 后取出, 抽滤、洗涤、自然 干燥后得到碱式醋酸铜. 将定量碱式醋酸铜加入到 100 mL 0.5 mol/L 的 KMnO₄ 溶液中搅拌, 室温离 子交换 24 h, 经洗涤、过滤、自然干燥后得到催化 剂前体碱式高锰酸铜,将其分别在400、600、800 和 1 000 ℃下焙烧 4 h 得到铜锰催化剂. 催化剂样 品以 X-C/S 表示, X 代表焙烧温度, C/S 分别指变 换反应前后.

1.2 样品表征

XRD: 采用德国 bruker D8 Advance 型 X-射线粉末衍射仪, Cu 靶, Ni 滤波, Si-Li 探测器, 40 kV×40 mA, 10°~80°, 扫描速度: 2°/min. SEM: 采用

收稿日期: 2012-07-10; 修回日期: 2012-08-08.

基金项目: 国家自然科学基金(21066008)、内蒙古自然科学基金(2009ZD01)、内蒙古人才基金及内蒙古工业大学"煤化工特色学科" (2008NRC006)资助.

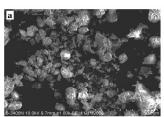
作者简介:何润霞,女,1964年生,硕士,副教授.

1) 通讯联系人, 刘全生, liuqs@ imut. edu. cn.

日立-3400 扫描电镜观察样品的形貌. 样品粉末直 接分散涂在胶带的支持膜上测试. 测试条件: 高压 120 kV, 東流 5×10-9mA. TEM: 采用 JEM-2010 高分 辨透射电镜观察样品的形貌及颗粒大小. 样品粉末 选用丙酮经超声波分散于铜网碳膜上测试. 测试条 件: 高压 120 kV, 東流 5×10⁻⁹mA. FT-IR: 采用美国 NEXUS670 红外光谱仪, KBr 压片法测定了产物的 红外光谱,扫描范围为400~4000 cm⁻¹. 孔容积与 比表面积: 采用美国 ASAP2010 比表面积孔结构测 定仪,利用低温氮吸附法测定催化剂的比表面积. 测试条件: 称取 0.3~0.6 g(粒径 0.45~0.28 mm) 试样装入样品管,加热至300℃并脱气4h,回冲氦 气,冷却称量,得干重.对催化剂进行物理吸脱附 测试, 得测定曲线并利用 BET 公式计算出比表面 积. TPR: 采用天津先权公司 TP5085-C 自动催化剂 表征多用吸附仪进行测试. 测试条件: 称取 20 mg 样品装入样品管,在氩气气氛下于室温升到120 ℃, 吹扫 30 min, 降到室温. 然后切换 5% H₂(V/ V)的 H₂-Ar 混合气为还原气, 流速为 60 mL/min. 待系统稳定后,以10 ℃/min 的速率从室温升温至 600 ℃进行还原.

1.3 活性测试

变换反应催化性能测试在内径为 φ6 mm 的不锈 钢管式固定床反应器中进行,催化剂装量为500 mg (粒径 0.45~0.28 mm), 干气空速为 2 000 mL·g⁻¹· h⁻¹, 水气比为0.6, 原料气组成为CO 13%、CO₂ 18%、 H₂ 40%、N₂ 29%. 具体测试过程为: 催化剂床层以 3 ℃/min 速度升温(其中在 200 ℃时按计量通入水蒸 气)至400 ℃时恒温180 min, 再以2 ℃/min 的速度降 温, 进行活性测试, 直至降到 200 ℃. 干基原料气和 变换气的组成使用SP3420气相色谱仪在线分析,热



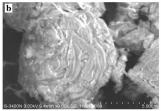




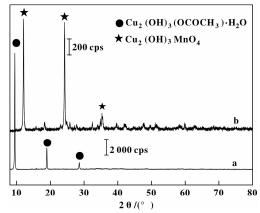
图 1 铜锰催化剂前体的 XRD 图 Fig. 1 XRD patterns of Cu-Mn catalyst precursor

2 结果与讨论

2.1 前体晶相结构 XRD

图 1 为催化剂前体的 XRD 图谱. 由图可见, a 为碱式醋酸铜的 XRD 谱线, b 为碱式高锰酸铜的 XRD 谱线, 说明层状结构的碱式醋酸铜与高锰酸钾 经离子交换后得到碱式高锰酸铜, 因 MnO₄¯离子置 换碱式醋酸铜层间的 CH, COO-, 其层间距由 0.93 nm 变为 0.74 nm(MnO₄ 高子半径小于 CH₃COO 离 子半径).

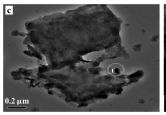
导检测, 文中活性数据均是3次测量的平均值.



a: $Cu_2(OH)_3(OCOCH_3) \cdot H_2O$; b: $Cu_2(OH)_3MnO_4$

2.2 **SEM/TEM**

图 2 为碱式醋酸铜样品的 SEM/TEM 照片. 由 SEM 照片可以看出, 所合成的碱式醋酸铜为圆形颗 粒状, 粒径较为均一, 单个颗粒由多层层板堆积而 成,其形状呈卷心菜状(图 1-a,b). TEM 表明碱式 醋酸铜呈片层结构(图1-c,d).



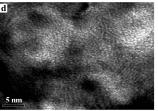


图 2 碱式醋酸铜样品的 SEM/TEM 照片 Fig. 2 SEM /TEM photograph of Cu₂(OH)₃(OCOCH₃) · H₂O used sample a,b: SEM; c, d: TEM

2.3 FT-IR 分析

图 3 为碱式醋酸铜与高锰酸钾进行离子交换前

后样品的 FT-IR 图谱. 由图可知, Cu(CH3COO)。 在 3 500 cm⁻¹ 左右有羟基吸收峰,是其表面的吸附 水产生的. 碱式醋酸铜在 3 526 cm⁻¹、3 405 cm⁻¹和 3 241 cm⁻¹附近出现宽而强的吸收峰,为结晶水中 – OH 的伸缩振动峰,与自由状态的 – OH (3 600 cm⁻¹)相比,此峰向低波数位移,这是因为层间 H₂O 与层间 CH₃COO⁻或层板-OH 之间存在氢键作用. 由于碱式高锰酸铜表面吸附水和层间空隙插入了一定数量的 H₂O,因此,在 3 640 cm⁻¹附近出现结晶水 – OH 的弯曲振动峰. 峰型较为平稳,比较小,说明 MnO₄ ⁻替代 CH₃COO⁻后,将大量的-OH 排挤出来. 碱式醋酸铜在 1 439 cm⁻¹、1 604 cm⁻¹处的 CO₃²⁻反对称键位在碱式高锰酸铜中消失,同时在 901 cm⁻¹处出现层间阴离子 MnO₄ ⁻的振动伸缩峰,且未见 CH₃COO⁻离子的吸收振动峰,说明 MnO₄ ⁻已经与 CH₃COO⁻进行了离子交换进入层间,证明了 MnO₄ ⁻对 CH₃COO⁻的置换,与 XRD 和 SEM/TEM 表

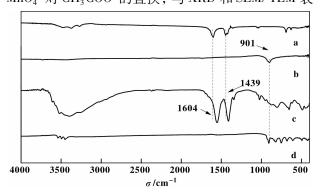
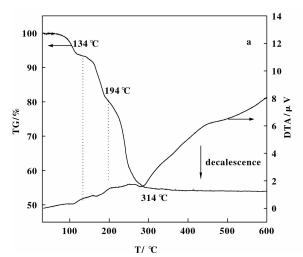


图 3 离子交换前后样品的 FT-IR 图谱
Fig. 3 FT-IR Spectra of sample before and after ion-exchanging
a: Cu(CH₃COO)₂; b: KMnO₄; c: Cu₂(OH)₃
(OCOCH₃)·H₂O; d: Cu₂(OH)₃MnO₄



征结果一致.

2.4 TG-DTA 分析

图 4 为碱式醋酸铜和碱式高锰酸铜的 TG-DTA 曲线(a碱式醋酸铜,b碱式高锰酸铜). 由 a 可知, 碱式醋酸铜的热分解变化分为三个阶段,第一阶段 是从室温到134℃,在此温区碱式醋酸铜层板间的 水基本逸出,在 DTA 曲线上对应一个吸热峰;第二 阶段是从 134 到 194 ℃,此时碱式醋酸铜分解为 Cu₂O(OH),和醋酸,在DTA曲线上对应一个微弱 的吸热峰; 第三阶段是从 194 到 314 ℃, 在此 Cu₂O (OH), 分解为氧化铜和水, 即 Cu₂O(OH)₂→2CuO + H₂O(g). 从热分析曲线上看出碱式醋酸铜的热稳 定性较差. 由 b 可知, 从室温到 1 000 ℃碱式高锰 酸铜的分解过程分为三个阶段,即 199 ℃处出现的 峰为 Cu₂(OH)₃MnO₄ 分解产生水时的吸热峰,在 400~600 ℃之间有一微弱的放热峰, 是 CuMn₂O₄ 的晶型逐渐完整变化过程而产生的, 在950~1000 $^{\circ}$ 温区主要是部分 CuO 变为 Cu₂O 导致的失重, 在 DTA 曲线上对应一个吸热峰. 通过以上分析可将前 体碱式高锰酸铜的焙烧温度设定为400,600,800 和1000℃.

2.5 催化剂样品的 XRD 分析

图 5 为不同焙烧温度样品及使用后样品的 XRD 图谱. 400-C 主相为 CuO, 晶粒度较小, 没有出现明显的锰氧化物的衍射峰, 说明锰氧化物充分分散在 CuO 晶相中. 600-C 和 800-C 除有晶相 CuO 外, 还出现了固熔相 CuMn₂O₄, 随焙烧温度的升高,衍射峰增强,晶粒度变大. 1 000-C 出现 Cu₂ O

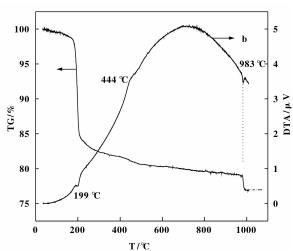


图 4 离子交换前后样品的 TG-DTA 曲线

Fig. 4 TG-DTA curves of sample before and after ion-exchanging

a: before exchanging; b: after exchanging

晶相, CuO 的晶粒度变小, 没有出现明显的锰氧化物的衍射峰, 说明锰氧化物没有在层间聚集, 而是充分分散在 CuO 和 Cu_2O 晶相中. 使用后各样品主相均为单质铜, 随焙烧温度的升高, 铜的晶粒度逐

渐变大(1 000-S 除外), 1 000-S 铜的晶粒度减小, 800-S 铜的晶粒度最大, 在 400 ~ 800 ℃还原样中还出现有逐渐增强的 MnO 的衍射峰.

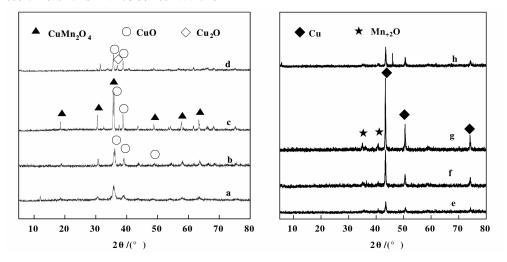


图 5 不同焙烧温度铜锰催化剂的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of copper-manganese catalysts with different baking temperature a:400-C; b:600-C; c:800-C; d:1 000-C; e:400-S; f:600-S; g:800-S; h:1 000-S

2.6 BET/BJH 分析

表1是碱式高锰酸铜焙烧和使用后样品的比表面积、孔容积和平均孔径数据.由表可见,随焙烧温度的升高,样品的比表面积、孔容积和平均孔径逐渐减小,使用后除400℃样品的比表面积大幅下降外,其余样品的比表面积均增加,增加幅度随焙

烧温度的增加而增加,1000 ℃样品增加幅度最大,约为79.2%,孔容积由焙烧样的0.0004 cm³/g变为0.0280 cm³/g,平均孔径由0.65 nm变为1.34 nm. 其原因为600、800和1000 ℃使用后样品的织构是在孔道结构基本完全坍塌的焙烧样品基础上重新构建的,故其织构参数出现增大现象.

表 1 样品的比表面积、孔结构和孔径
Tablel Surface area, pore volume and average pore diameter of samples

Sample	Surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$		Pore volume/(cm ³ · g ⁻¹)		Average pore diameter/nm	
	Calcined	Used	Calcined	Used	Calcined	Used
400 °C	29.1	12.5	0.0818	0.0428	11.25	13.73
600 ℃	14.9	15.7	0.0439	0.0332	11.04	7.96
℃ 008	3.3	5.5	0.0039	0.0132	4. 18	9.35
1 000 ℃	1.6	7.7	0.0004	0.0280	0.65	1.34

2.7 H₂-TPR 表征

图 6 为离子交换后不同焙烧温度样品的 H₂-TPR 结果. 由图可见,在实验温度范围内,不同焙烧温度样品都只出现了一个还原峰,且随着焙烧温度的提高,样品的还原向高温方向移动. 400-C 中

因只有 CuO 和高度分散的锰氧化物,且 CuO 晶型较差,所以起始还原温度(192 $^{\circ}$ C)较低;600-C ~800-C,随焙烧温度的提高,固熔相 CuMn $_{2}$ O $_{4}$ 晶型明显完整,由于体相晶体的生成导致了晶体之间发生团聚,使得能够与氢气反应的同化学环境位点被

包裹,氢气在体相中传质困难,因此,还原峰整体后移并且变宽. 晶相 CuO 的还原温度大约在 200~400 ℃之间,在样品中开始先还原大晶粒 CuMn₂O₄上的 CuO,再还原大晶粒 CuMn₂O₄^[19]. 1000-C 中除有 CuO 还原外,还有 Cu₂O 的还原,在还原过程中织构发生了重大变化(表 1). 由于各样品晶相不同,晶相之间的结合力不同,导致还原的难易程度不同.

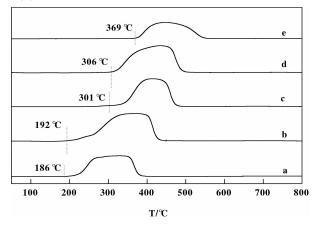
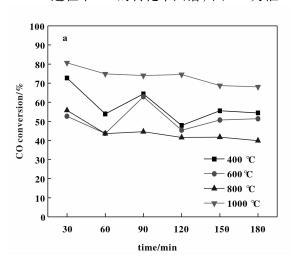


图 6 不同焙烧温度铜锰催化剂的 H₂-TPR 图谱 Fig. 6 H₂-TPR profiles of copper-manganese catalysts with different baking temperature a:Cu₂(OH)₃MnO₄; b:400-C; c:600-C; d:800-C; e:1000-C

2.8 催化活性测试

碱式高锰酸铜不同焙烧温度样品的变换反应活性测试结果见图 7(a,b). 图 7-a 为催化剂在 400 ℃恒温 180 min 过程中 CO 的转化率图谱;图 7-b 为催

化剂在 400 ℃恒温 180 min 后, 降温过程的 CO 转 化率图谱. 为比较起见, 碱式醋酸铜 600 ℃ 焙烧样 品与 Cu/Zn/Al 商用变换催化剂的活性测试结果也 在图 7-b 中表示. 由图可见, 经离子交换焙烧后样 品的活性较碱式醋酸铜焙烧样要好得多, 离子交换 600 ℃焙烧样经 400 ℃恒温 180 min 后, 250 ℃的活 性为45%左右,而碱式醋酸铜的活性几乎为0,说 明 MnO₄⁻置换了层间的 CH₃COO⁻后, 经焙烧形成的 铜锰催化剂, 锰氧化物起到骨架支撑作用, 并与 CuO产生协同作用, 因此有较好的活性. 1 000-C 在400 ℃恒温 180 min 过程中 CO 转化率维持在 70%~80%之间,其它样品在恒温过程中也表现出 较好的热稳定性, 其 CO 转化率恒温过程中基本维 持在40%~70%间不变. 在降温过程的活性测试 中, 当温度在250~350 ℃之间时, 1000-C 样品CO 转化率与 Cu/Zn/Al 商用催化剂相差不大, 当温度 低于 250 ℃时, 1 000-C 样品的 CO 转化率维持不 变, 而 Cu/Zn/Al 商用催化剂大幅下降, 到 200 ℃ 时, 1 000-C 的 CO 转化率比 Cu/Zn/Al 商用催化剂 高出近 50%, 当温度高于 350 ℃时, 1 000-C 的 CO 转化率下降幅度较小,而 Cu/Zn/Al 商用催化剂下 降幅度较大. 400 ℃时 1 000-C 高出 Cu/Zn/Al 催化 剂 30% 以上; 400-C 在 250~350 ℃范围内 CO 转化 率均低于 Cu/Zn/Al 商用催化剂, 但在 200 ℃低温、 400 ℃高温均高于 Cu/Zn/Al 商用催化剂; 而 600-C 和800-C在测试温度范围内活性均低于Cu/Zn/Al



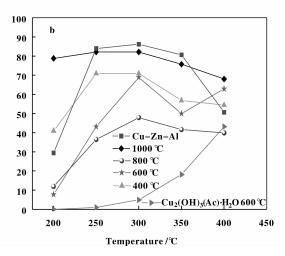


图 7 碱式醋酸铜和铜锰催化剂的 CO 转化率图

商用催化剂.

Fig. 7 CO conversion of copper-manganese catalysts and Cu₂(OH)₃(OCOCH₃) · H₂O with different baking temperature a; time on stream; b; decreasing temperatures process

由以上分析可知, 1000 ℃焙烧样中有主晶相 CuO 和少量 Cu₂O, 铜氧化物中的铜介于 Cu⁺与 Cu²⁺ 之间, 而少量的 Cu₂O 可以进行电子传递^[20],从而 使变换反应顺利进行,铜的高活性由此产生. 还原 后有微弱的 MnO 出现, 且在晶粒度细小的单质铜 中高度分散, 金属铜与锰产生良好的协同效应, 因 此有较好的活性. 600~800 ℃焙烧后样品出现固熔 相 CuMn₂O₄,还原后烧结严重,形成较大颗粒的单 质铜, 且有较为明显的 MnO 出现, 铜与锰没有产生 良好的协同效应, 因此活性相对较差. 比表面和孔 容分析可知,随焙烧温度升高,样品烧结严重,使 用过程中400 ℃焙烧样品的比表面积和孔容大幅度 下降,使用后比表面积和孔容分别下降 57.1% 和 47.7%, 其它样品的比表面积和孔容均不同程度增 加,1000℃样品比表面积和孔容分别增加79.2% 和98.6%. 说明1000 ℃焙烧样品在使用过程中, 导致原有孔结构坍塌,织构完全重组,孔容积大幅 度增加,织构变化剧烈导致活性位更多暴露,因此 有较好的活性.

3 结 论

水热法合成得到的碱式醋酸铜呈圆形颗粒状,粒径较为均一,单个颗粒均由多层层板堆积而成,其形状呈卷心菜状. 离子交换产物碱式高锰酸铜经不同温度焙烧后样品晶相、比表面积、孔容积、催化活性差别较大,400 ℃焙烧样品因起活还原容易,在整个活性温区范围内活性较好. 600~800 ℃样品的晶相为 CuO 和固熔相 CuMn₂O₄,且随焙烧温度的提高,导致了晶体之间发生团聚,使还原变得困难,800 ℃样品活性相对较差. 1 000 ℃焙烧样品除有 CuO 外,还出现了 Cu₂O 晶相,锰氧化物充分分散在 CuO 和 Cu₂O 晶相中. 使用后各样品主相均为单质铜,在温度为400~800 ℃范围内,随焙烧温度的升高,铜的晶粒度逐渐增加,1 000 ℃时铜的晶粒度减小. 1 000 ℃样品的催化活性显著高于其它焙烧温度的样品,且热稳定性良好.

参考文献:

- [1] Bareno J, Lei C H, Wen J G, et al. Local structure of layered oxide electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Adv Mater, 2010, 22(10): 1122-1127
- [2] Sun Ji-hong(孙继红), Cao Jing-hui(曹景慧), Xie Xian-mei(解鲜梅). Ion-exchange Property of Layered

- Metal Oxides (层状金属氧化物的离子交换性能研究) [J]. Journal of Taiyuan University of Technology(太原理工大学学报), 1996, **27**(1):50-53
- [3] Costantino U, Bugatti V, Gorrasi G, et al. New polymeric composites based on poly(-caprolactone) and layered double hydroxides containing antimicrobial species [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2009, 1(3): 668-677
- [4] Fan Ming-de (樊明德), Chen Tian-hu (陈天虎), Liu Jing-li (刘景丽), et al. Removal of zinc from wastewater by Zn-Mg-Al-Ldh prepared in-situ (即时合成 Zn-Mg-Al 层状双氢氧化物处理含 Zn²⁺废水实验研究)[J]. Acta Minalogica Sinica (矿物学报), 2006, **26**(3):261-266
- [5] Gou Guo-Jing(苟国敬), Xu Hong-ping(许红平), Bao Feng-juan(鲍凤娟). Ion exchange reaction of layered double hydroxide with sodium sulfate(层状复合氢氧化物对硫酸钠的阴离子交换作用)[J]. Journal of Salt Lake Research(盐湖研究),2008,16(4):9-14
- [6] Brock S L, Duan N, Tian Z R. A review of porous manganese oxide materials [J]. Chem Mater, 1998, 10: 2619-2628
- [7] Zhu Xiao-yan(朱晓燕), Ye Ying(叶 瑛), Shen Zhong-yue(沈忠悦). Application prospects and investigation progress on manganese nodules used in functional material (大洋锰结核在功能性材料领域的应用前景与研究进展)[J]. Non-Ferrous Metal(有色金属), 2004, 56 (4): 61-65
- [8] Buciuman F C, Patcas F, Hahn T. Synergy effect between copper and manganese oxides in hopcalite catalysts [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2001, 138; 315-322
- [9] Agarwal S K, Spivey J J. Economic effects of catalyst deactivation during VOC oxidation [J]. Environmental Progress, 1993, 12 (3): 182-185
- [10] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, **251**(1): 7-20
- [11] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen[J]. *Appl. Catal. B*: *Environmental*, 2006, 66 (3/4): 168–174
- [12] Papavasiliou J, Avgouropoulos G, Ioannides T. Steam reforming of methanol over copper-manganese spinel oxide catalysts [J]. Catal. Comm, 2005, 6(7): 497-501
- [13] Gottschalk F M, Hutching G J. Manganese oxide watergas shift catalysts initial optimization studies [J]. *Appl.*

- Catal, 1989, **51**(1): 127-139
- [14] Tanaka Y, Utaka T, yuji K, et al. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide [J]. Catal., 2003, 215 (2):271-278
- [15] Tanaka Y, Takeguchi T, Kikuchi R, et al. Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels[J]. Appl. Catal. A: General, 2005, 279 (1/2): 59-66
- [16] Gottschalk F, Hutchings G. Manganese oxide water-gas shift catalysts initial optimization studies [J]. Appl. Catal, 1989, 51:127-139
- [17] Tanaka Y, Utaka T, Kikuchi R, et al. Water gas shift reaction for the reformed fuels over Cu/MnO catalysts prepared via spinel-type oxide [J]. Catal, 2003, 215:

271 - 278

- [18] Tanaka Y, Takeguchi T, Kikuchi R, et al. Influence of preparation method and additive for Cu-Mn spinel oxide catalyst on water gas shift reaction of reformed fuels [J]. Appl. Catal. A; General, 2005, 279:59-66
- [19] Zhou Chen-liang(周晨亮). Master dissertion of Inner Mongolia University of Technology(内蒙古工业大学硕士论文)(D), 2009
- [20] He Run-xia(何润霞), Liu Quan-sheng (刘全生), Zhi Ke-duan(智科端), et al. Effect of adding rate of precipitator on the texture and activity of the copper-manganese mixed oxide catalyst for water gas shift reaction(沉淀剂加入速度对 Cu-Mn 复合氧化物结构和变换反应活性的影响)[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报), 2008, 36(6): 767-771

Copper-Manganese Catalysts Prepared by Precursor Method for Water-Gas Shift Reaction

HE Run-xia, ZHI Ke-duan, LIU Quan-sheng, WU Fang, ZHOU Chen-liang, ZHANG Peng-bo (Department of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Inner Mongolia Key Laboratory of Industrial Catalysis, Hohhot 010051, China)

Abstract: Using basic copper acetate ($Cu_2(OH)_3(OCOCH_3) \cdot H_2O$) which was prepared by hydrothermal method as Precursor, Copper-Manganese catalysts were prepared by ion exchange and calcinations. The asprepared catalyst samples were characterized by XRD, SEM/TEM, FT-IR, TG/DTA and low temperature N_2 adsorption/desorption, TPR, and tested for water gas shift (WGS) reaction. The results show that the synthesis of basic copper acetate were typical layered compounds and its interlayer distance was 0.93 nm. After MnO_4^- exchanging, the interlayer distance became 0.74 nm. The exchanges of products were calcined at different temperatures, which main crystalline phases were Cu after the WGS reaction. With the increased Calcinations temperature, the crystallinity of copper gradually increased, but it decreases at 1 000 $^{\circ}C$. The activity of samples at calcinations temperature of 1 000 $^{\circ}C$ was significantly higher than other calcined samples and its thermal-stability was good.

Key words: precursor method; basic copper acetate; ion-exchange; copper-manganese catalysts; water-gas shift reaction