

溶胶-凝胶自燃烧法制备的 $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 及催化 二氧化碳加氢制甲醇的性能研究

孔秀琴^{1*}, 唐兴江^{1,2}, 许珊^{2*}, 王晓来²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 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)

摘要: 采用溶胶-凝胶自燃烧法, 以柠檬酸为燃料制备了多种 $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂. 利用 N_2 静态吸附 (BET)、X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线光电子能谱 (XPS) 和 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 等方法研究了柠檬酸与硝酸盐比例关系对催化剂物化性质、形貌和还原性能的影响. 并将其用于二氧化碳加氢制甲醇反应, 考察催化剂的 CO_2 转化率, 甲醇选择性以及甲醇时空收率等催化性能. 实验结果表明, 当柠檬酸用量等于化学计量比时, $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化性能最好, 当柠檬酸用量大于化学计量比时, 催化性能次之, 且变化不大, 但当柠檬酸用量小于化学计量比时, 催化性能明显降低. 这一结果与其物化性质和还原性能有关, 当柠檬酸用量等于或大于化学计量比时, 催化剂中 CuO 颗粒较小, 分散均匀, 且分散度高.

关键词: 溶胶-凝胶自燃烧法; 柠檬酸; $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$; 二氧化碳加氢; 甲醇

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着工业生产的迅速发展, 大气中二氧化碳含量在逐年增加, 从而导致环境污染及温室效应日益严重, 所以如何综合利用二氧化碳已受到世界各国越来越多的关注. 甲醇是重要的有机化工原料和产品, 作为一种新型环保清洁燃料具有广阔的应用前景, 由二氧化碳加氢合成甲醇不仅解决了二氧化碳废气的利用, 而且开发了生产甲醇原料的新途径, 是目前的研究热点问题^[1-2]. 但由于二氧化碳的惰性, 使其难以被活化, 因此该课题开发的关键是寻求一种适当的催化剂来提高二氧化碳的转化率和甲醇的收率.

传统合成气制甲醇的 $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对二氧化碳制甲醇表现出一定的催化性能^[3-8], 但其加氢活性和甲醇选择性都有待进一步提高. 研究表明, 提升 Cu 和 Zn 的晶粒分散度是提高其活性的关键. 目前有很多研究从制备方法上入手来提高活性组分在催化剂中的分散度, 如在制备过程中加入复杂的水热步骤, 反向微乳化步骤, 或者加入昂贵的有机试剂作为螯合助剂等^[9-14]. 虽然经过改进, 能够提高催化剂的加氢活性, 但这些制备方法大多

不能适应工业化的需求^[15].

溶胶-凝胶自燃烧法是九十年代发展起来的合成工艺, 它结合了溶胶-凝胶和自燃烧两种方法的优点. 溶胶-凝胶自燃烧法以溶胶-凝胶法为基础, 利用金属硝酸盐和络合剂反应, 在低温下即可实现原位氧化, 经自发燃烧快速合成产物. 此法具有反应迅速、工艺简单、成本低廉、能够严格保持配料比例和产物性能等优点, 近年来被广泛用于复合超细氧化物粉体材料的制备^[16-19]. 燃料类型对合成产物性能有很大影响, 它的选择应该遵循两个原则^[20]: 一是燃料与硝酸盐之间的燃烧反应要比较温和, 以免发生爆炸性反应; 二是为避免某些金属离子先生成沉淀, 燃料与金属离子要能形成较稳定的配合物. 常用的燃料有尿素、甘氨酸和柠檬酸, 其中柠檬酸又以其反应温和被大家所青睐. 我们就以柠檬酸作为燃料, 采用溶胶-凝胶自燃烧法制备组成相同的 $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并将其用于 CO_2 加氢合成甲醇反应, 重点考察柠檬酸用量对 $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 物化性质和催化性能的影响.

收稿日期: 2012-12-11; **修回日期:** 2013-02-18.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21103205).

作者简介: 唐兴江 (1984-), 男, 硕士.

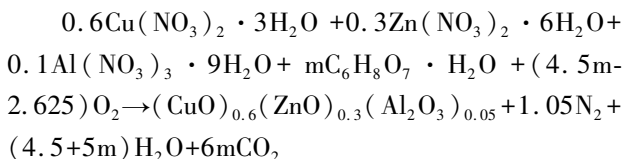
* 通讯联系人, E-mail: xqkong@yeah.net, xushan@licp.cas.cn.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

先将一定量摩尔比的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Al} = 6 : 3 : 1$) 溶于去离子水中, 制成混合金属离子的硝酸盐溶液. 搅拌下加入适量预先配制好的柠檬酸溶液到混合液中, 混合液在搅拌和 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热下回流 4 h, 以确保柠檬酸和金属离子完全螯合. 继续 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热使溶液的水分蒸发, 得到粘稠的深蓝色溶胶, 将溶胶放入烘箱 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 20 h, 成为多孔的聚合物干溶胶. 将干溶胶转移至已预热到 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉中, 起泡发生自燃烧, 同时释放出大量的气体, 燃烧持续几分钟后结束. 为了除去少量未分解的柠檬酸、硝酸盐和生成的中间体, 产物进一步在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 即得样品.

柠檬酸-硝酸盐燃烧反应的气体产物是 N_2 、 CO_2 和 H_2O , 根据推进剂化学的原理, 其化学方程式可表示如下:



当金属硝酸盐与柠檬酸恰好完全反应时, 生成 1 mol $\text{CuO-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂需要 0.583 mol 的柠檬酸, 使得 O_2 前的系数为零. 当柠檬酸量少于化学计量比时, O_2 前的系数为负值, 表示产物中会生成氧气, 对应的燃烧称为“贫燃反应”; 当柠檬酸量大于化学计量比时, 空气中的氧气会参与反应促使柠檬酸燃烧完全, 称为“富燃反应”^[21].

我们将研究柠檬酸用量少于、等于和大于化学计量比时样品的性质, 将柠檬酸的用量定为化学计量比的 50%、100% 和 150%, 所制备的催化剂分别表示为 50-CZA、100-CZA 及 150-CZA. 上述所用试剂均为分析纯, 由国药集团化学试剂有限公司生产.

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构采用 Panalytical X' Pert Pro 型多晶 X 射线衍射仪 (XRD) 分析, 采用 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA . 样品的晶粒大小利用 Scherrer 公式由最强衍射峰的半峰宽求得. 在 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型全自动物理化学吸附仪上采用液氮温度下 N_2 吸附法测定催化剂的比表面积 (BET), 测试前样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 真空

处理 4 h. H_2 程序升温还原实验 (H_2 -TPR) 在自制的装置上进行, 用上海天美公司生产的 GC-7890 II 型气相色谱仪的热导池检测器 (TCD) 检测耗氢量, 催化剂用量为 10 mg , 还原气为 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 5/95$ 混合气, 还原气流速为 50 mL/min , 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. 催化剂的形貌通过在 JSM-6710F 仪器上进行扫描电镜 (SEM) 来表征. 利用 X-射线光电子能谱 (XPS, VG ESCALAB 210) 分析催化剂的表面电子态, 以 $\text{Mg K}\alpha$ 为发射源测定. 结合能由污染碳 Cls (284.6 eV) 进行校正, 用于催化剂和标准化合物的对比.

1.3 催化剂的评价

催化剂的活性测试在微型不锈钢固定床流动反应系统 (不锈钢反应器 $\Phi 15\text{ mm}$) 中进行, 每次催化剂装量为 0.5 g (粒径 $0.90 \sim 0.45\text{ mm}$). 反应在温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 3.0 MPa , 原料合成气组份比为 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 69/23/8$, 相应空速为 $12\text{ 000 mL/h} \cdot \text{g}_{\text{-catal}}$ 的反应条件下进行. 反应前催化剂先在 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 5/95$ 混合气中于 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 6 h, 结束后降至反应温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 将气体切换为原料气开始反应. 碳分子筛填充柱和 TCD 用于 CO_2 , CO 的分离与检测; PoraPak Q 柱和氢火焰离子化检测器 (FID) 用于甲醇等有机物的分离和检测. 为避免甲醇等有机物冷凝, 连接反应器和色谱仪的管线均用加热带保温 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 以上. CO_2 的转化率由 N_2 -内标法测算, 醇、烃和 CO 等各类含碳产物的选择性和时空产率由 C-基归一法计算.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构性能

图 1 为催化剂的 XRD 图谱, 在 2θ 为 35.6° 、 38.8° 和 48.9° 处的衍射峰是 CuO 的特征衍射峰, 31.8° 、 34.5° 和 36.3° 处的衍射峰是 ZnO 的特征衍射峰. 图中没有看到 Al_2O_3 的特征衍射峰, 可能的原因是 Al_2O_3 处于无定形态或者粒子非常小, 导致它的衍射峰很弱以至于难以辨认. 如图所示, 随着柠檬酸用量的增加, CuO 衍射峰的强度和峰型没有太大变化, 但 ZnO 衍射峰的强度和峰型随之逐渐变小.

燃烧产物的比表面积取决于两个方面^[22], 一是颗粒的大小分布及其团聚状态; 二是产物中的空隙率和空隙大小的分布. 空隙率和空隙大小的分布取决于反应体系中作为燃料的还原剂, 即柠檬酸的空间分布状况和燃烧过程中所释放气体量的多少.

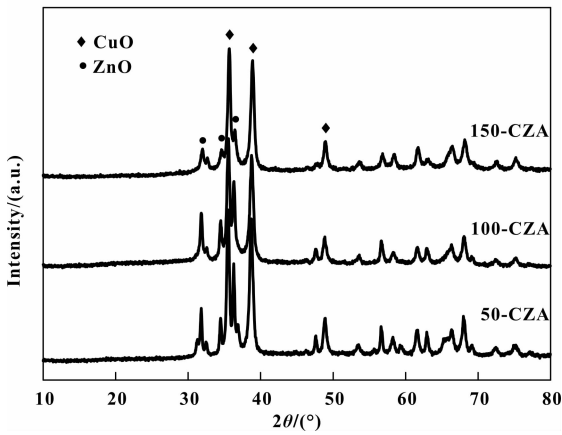


图1 不同柠檬酸用量制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of CuO-ZnO/Al₂O₃ prepared with different amounts of citric acid

如果柠檬酸以分子状态分散在体系中，并在加热过程中分解释放气体，则生成与柠檬酸特征尺寸相当的均匀分布的空隙。在实际反应过程中，柠檬酸与硝酸盐往往发生氧化还原反应，造成所形成的空隙大于柠檬酸的特征尺寸。不同用量柠檬酸制备催化剂的 BET 比表面积如表 1 所示，50-CZA，100-CZA 和 150-CZA 的 BET 表面积分别为 6.9、24.3 及 26.4 m²/g，这表明当柠檬酸用量小于化学计量时，样品的比表面积较小；当柠檬酸用量等于或大于化学计量时，样品的比表面较大，并且随柠檬酸用量的增加变化不大。表 1 还列出了 CuO 和 ZnO 的晶粒尺寸，这是使用 Scherrer 方程及 CuO 和 ZnO 的衍射峰计算的结果。随柠檬酸用量的增加，CuO 的晶粒尺度变化很小，50-CZA 样品时为 19.2 nm，100-CZA 样品时为 18.2 nm，150-CZA 样品时为 18.3 nm。但 ZnO 的晶粒大小有明显的减少，从 50-CZA 样品时

的 42.0 nm 减小到 150-CZA 样品的 27.5 nm。以上结果说明催化剂制备过程中，柠檬酸用量的变化对 CuO 物相结构影响不大，但对 ZnO 的颗粒大小有一定影响。

表 1 不同柠檬酸用量制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of CuO-ZnO/Al₂O₃ prepared with different amounts of citric acid

Catalysts	Surface area /(m ² ·g ⁻¹)	CuO crystallite size/nm	ZnO crystallite size/nm
50-CZA	6.9	19.2	42.0
100-CZA	24.3	18.2	31.3
150-CZA	26.4	18.3	27.5

CuO and ZnO crystallite size from XRD data using Scherrer equation

图 2 给出了 3 种样品的 SEM 图像，从图中可以看出，不同柠檬酸用量制备的 CZA 催化剂结构上存在明显的差异。50-CZA 样品的颗粒较大，颗粒大小不均匀，且出现了明显的团聚现象；而 100-CZA 样品形态规整，颗粒大小均匀；150-CZA 样品也出现了一些团聚现象，但颗粒大小介于前两者之间。这种现象的出现是因为柠檬酸用量等于化学计量时，则会在极短的时间内释放大量的热和气体，一方面促使各反应物间的质量传输和扩散，克服反应势垒，促使反应进行；另一方面有利于引燃附近的未反应物，维持反应的自燃烧过程^[23]，最终生成的催化剂样品具有比表面积高，分散度好，颗粒细小，无明显聚集现象。这充分说明不同用量的柠檬酸燃料影响铜基催化剂的微孔结构和粒径分布，从而使其催化性能存在较大的差异。

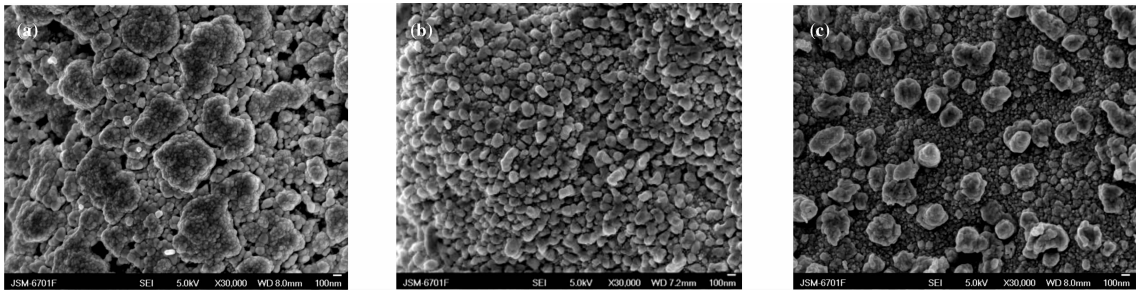


图2 不同柠檬酸用量制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 的 SEM

Fig.2 SEM micrographs of CuO-ZnO/Al₂O₃ prepared with different amounts of citric acid

(a)50-CZA (b) 100-CZA (c)150-CZA

2.2 催化剂的还原性能

氢气程序升温还原 (H_2 -TPR) 实验结果如图 3 所示, 3 种不同用量的柠檬酸制备的催化剂均在 130 ~ 285 $^{\circ}C$ 的温度范围内被还原. TPR 曲线呈现一个宽的还原峰, 将该还原峰分解为两个高斯峰, 分别用 α 和 β 表示. 因为 ZnO 和 Al_2O_3 在此温度范围内不会被还原^[24], 所以出现的两个峰均为 CuO 在催化剂中的两种存在方式. 高温峰(β 峰)相应于体相 CuO 的还原, 低温峰(α 峰)为表面高度分散的 CuO 还原^[25]. 表 2 列出了两种还原峰的峰温, 随柠檬酸用量的变化, α 峰的峰温变化不大, 都在 222 $^{\circ}C$ 附近; β 峰的峰温有所不同, 其中 100-CZA 的峰温最低为 239 $^{\circ}C$, 而 50-CZA 和 150-CZA 的峰温都是 244 $^{\circ}C$, 说明当柠檬酸的用量等于化学计量比时, 体相中的 CuO 更容易被还原. 3 种 CuO-ZnO/ Al_2O_3 样品的 CuO 还原峰温度远小于非负载 CuO 的还原峰温度 300 $^{\circ}C$ ^[26], 这说明 ZnO 和 Al_2O_3 的添加大大促进了 CuO 的还原. 此外, 表 2 还列出了 α 峰的面积在总的还原峰面积中所占的比例, 从中得到当柠檬酸用量等于化学计量时比值达到最高值 64.8%, 说明此时高分散的 CuO 含量最高, 这也与 SEM 结果一致. 此外, 结合 Sherrer 公式计算的 CuO 和 ZnO 颗粒尺寸, 表明虽然 CuO 颗粒尺寸变化不大, 但 ZnO 颗粒尺寸有明显变化, 从而与 CuO 颗粒的相互作用也会发生改变, 进而影响表面 CuO 的暴露状态与还原性质, 这也是催化剂还原峰温度和面积有差异的原因之一.

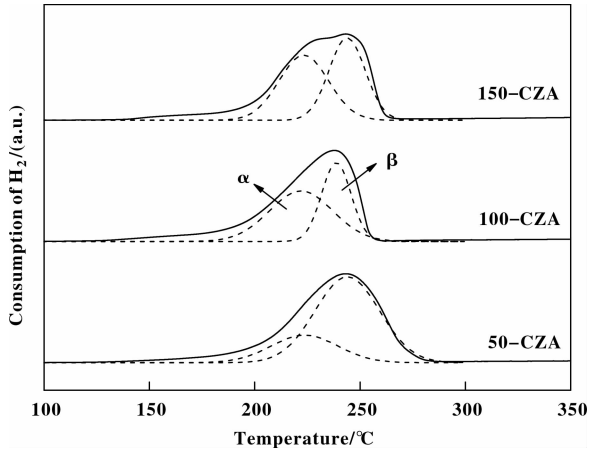


图 3 不同柠檬酸用量制备的 CuO-ZnO/ Al_2O_3 的 H_2 -TPR
Fig. 3 H_2 -TPR profiles of CuO-ZnO/ Al_2O_3 prepared with different amounts of citric acid

表 2 催化剂的还原峰温度及还原峰在 TPR 图中所占的面积比例

Table 2 Temperatures of reduction peaks and their contributions to the TPR profiles over catalysts			
Catalysts	$T_{\alpha} / ^{\circ}C$	$T_{\beta} / ^{\circ}C$	$A_{\alpha} / (A_{\alpha} + A_{\beta}) / \%$
50-CZA	223	244	28.1
100-CZA	222	239	64.8
150-CZA	223	244	57.7

A_{α} and A_{β} represent the areas of α and β peaks, respectively

2.3 催化剂的 XPS 分析

Cu 2p 的 XPS 图谱如图 4 所示. 所测试的 3 个催化剂中 Cu 2p_{3/2} 的结合能约为 934 eV, 同时在高位端 940 ~ 945 eV 有强卫星伴峰出现, 表明 Cu 在催化剂表面以 Cu²⁺形式存在^[27]. 催化剂 100-CZA, 150-CZA 和 50-CZA 中 Cu 2p_{3/2} 的结合能分别是 933.9, 933.7 和 933.4 eV, 说明了催化剂中 Cu 物种所处的能量状态和化学环境发生了改变. 这是由于 CuO-ZnO 协同作用导致结合能的偏移^[28], 与催化剂 TPR 结果相吻合.

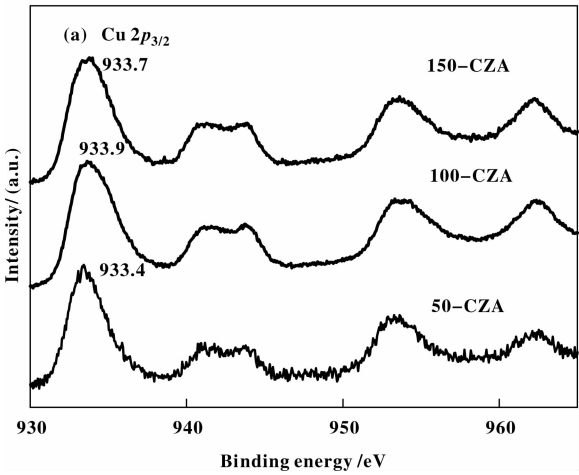


图 4 催化剂的 Cu 2p_{3/2} 的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of Cu 2p_{3/2} of catalysts

表 3 列出了 3 种催化剂的表面 Cu 物种和 Zn 物种的相应面积与经面积因子校正后的相对面积, 由相对面积得出表面 Cu/Zn 比. 从表 4 可以看出, 催化剂表面上单位面积中, 50-CZA 的 Cu/Zn 比值最高, 具有相对最多的 Cu, 其次是 100-CZA, 最低的是 150-CZA, 但和其具有的比表面积相关联, 我们会发现 100-CZA 的表面 Cu/Zn 比最大.

表 3 不同柠檬酸用量制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 的 XPS 数据

Table 3 XPS datas of CuO-ZnO/Al₂O₃ prepared with different amounts of citric acid

Catalysts	Area of Cu 2p		Area of Zn 2p		Cu/Zn
	P	N	P	N	
50-CZA	113899	0.12	151519.7	0.22	0.55
100-CZA	42534.1	0.04	63091.9	0.09	0.44
150-CZA	85731.2	0.09	165297.2	0.24	0.38

2.4 催化剂的催化性能和稳定性

二氧化碳加氢制甲醇的活性评价在微型固定床反应装置上进行, 甲醇和 CO 是主要的含碳产物, 还有非常少量的 CH₄. 催化剂活性如表 4 所示, 100-CZA 具有最高的 CO₂ 转化率, 50-CZA 具有最高的甲醇选择性. 而基于单位时间单位面积催化剂上甲醇的生成量最大的是 50-CZA, 这说明就单位面积上有效活性位点的密度来说, 其 50-CZA 是最高, 这

与 XPS 结果吻合, 但由于 3 个催化剂的比表面积不同, 所以基于单位时间单位质量催化剂上甲醇的生成量而言, 100-CZA 最大, 150-CZA 次之, 而 50-CZA 的 CO₂ 转化率和单位时间单位质量催化剂上甲醇的生成量有大幅降低. 这说明柠檬酸用量等于或大于化学计量比时, 催化剂的催化活性变化不大, 但如果柠檬酸用量小于化学计量比时, 催化剂的催化活性有明显降低.

表 4 不同柠檬酸用量制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 的催化性能

Table 4 Catalytic properties of CuO-ZnO/Al₂O₃ prepared with different amounts of citric acid

Catalysts	Conversion of CO ₂	Selectivity of CH ₃ OH	Yield of CH ₃ OH	STY of CH ₃ OH	STY of CH ₃ OH
	/%	/%	/%	/ (mg · m ⁻² · g ⁻¹ · h ⁻¹)	/ (mg · g ⁻¹ · h ⁻¹)
50-CZA	7.2	68.2	4.9	28.4	196
100-CZA	13.7	61.2	8.4	13.7	333
150-CZA	12.5	61.6	7.7	11.5	304

选取了催化性能最好的催化剂 100-CZA 进行了稳定性测试, 如图 5 所示. 在反应条件下, 该催化

剂在微型固定床中连续运行 50 h. 相对于初始值, CO₂ 的转化率和甲醇的选择性分别下降了约 1.1% 和 1.5%. 结果表明采用溶胶-凝胶自燃烧法, 以柠檬酸为燃料制备的 CZA 催化剂具有较好的稳定性.

3 结 论

我们采用溶胶-凝胶自燃烧法制备了一系列 CuO-ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 研究了柠檬酸与硝酸盐比例关系对催化剂物性的影响. 我们发现当柠檬酸用量合适时, 可以得到颗粒小, 比表面大和还原温度低的优良催化剂. 在二氧化碳加氢制甲醇的反应中, 当柠檬酸用量等于或大于化学计量比时, 都能得到较好的催化活性和甲醇产率. 综上所述, 溶胶-凝胶自燃烧法是一种简单、快速且有效的制备 CuO-ZnO/Al₂O₃ 催化剂的方法. 当柠檬酸用量等于或大于化学计量比时, 对催化剂催化性能的影响不大, 而且柠檬酸的燃烧反应温和, 制备过程中工艺可控性更高, 因此将更适于工业化催化剂的制备.

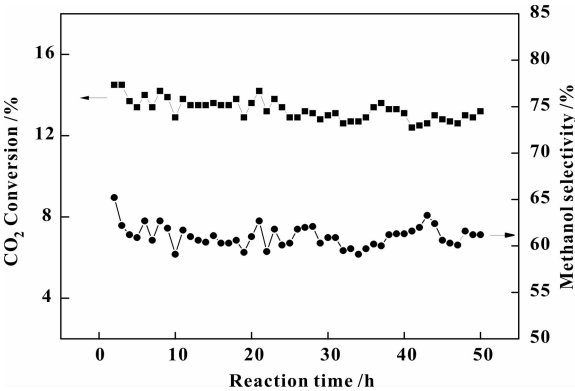


图 5 100-CZA 催化剂 CO₂ 转化率和甲醇选择性随反应时间的变化

Fig. 5 Variation of CO₂ conversion and methanol selectivity with reaction time over 100-CZA catalyst.

(Reaction conditions: T=250 ℃, P=3.0 MPa, SV=12 000 mL/h · g_{catal})

参考文献:

- [1] Lu Zhen-ju (卢振举), Lin Pei-zi (林培滋), Feng Xi-yun (冯喜云), *et al.* Production of oxygenates from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 制含氧化合物的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1993, **7**(2): 156–158.
- [2] Olah G A, Goepfert A, Surya-Prakash G K. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons [J]. *J Org Chem*, 2009, **74**(2): 487–498.
- [3] Wang Mei-sheng (王梅生), Zhao Jin-tu (赵金土), Ren Jia-ying (任家瑛), *et al.* XRD and EXAFS study of catalyst $\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CuO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 和 EXAFS 研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1993, **7**(3): 212–218.
- [4] Wang Dan-jun (王丹君), Tao Fu-rong (陶芙蓉), Zhao Hua-hua (赵华华), *et al.* Preparation of $\text{Cu/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst via coprecipitation-amonia evaporation for methanol synthesis from CO_2 and H_2 ($\text{Cu/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 124–129.
- [5] Denise B, Sneed R P A, Hamon C. Hydrocondensation of carbon dioxide: IV [J]. *J Mol Catal*, 1982, **17**(2/3): 359–366.
- [6] An X, Ren F, Li J L, *et al.* A highly active $\text{Cu/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanofiber catalyst for methanol synthesis through CO_2 and CO hydrogenation [J]. *Chin J Catal*, 2005, **26**(9): 729–730.
- [7] Fujitani T, Saito M, Kanai Y, *et al.* Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen over $\text{Cu-Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. *Catal Lett*, 1994, **25**: 271–276.
- [8] Kiennemann A, Idriss H, Hindermann J P, *et al.* Methanol synthesis on $\text{Cu/Zn-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Influence of carbon monoxide pretreatment on the formation and concentration of formate species [J]. *Appl Catal A: General*, 1990, **59**(1): 165–180.
- [9] Joo O S, Jung K D, Rozovskii A Y, *et al.* Carbon dioxide hydrogenation to form methanol via a reverse-water-gas-shift reaction [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, **38**(5): 1808–1812.
- [10] Wu J G, Luo S C, Toyir J, *et al.* Optimization of preparation conditions and improvement of stability of Cu/ZnO -based multicomponent catalysts for methanol synthesis from CO_2 and H_2 [J]. *Catalysis Today*, 1998, **45**(1/4): 215–220.
- [11] Sun Qi, Zhang Y L, Chen H Y, *et al.* A novel process for the preparation of Cu/ZnO and $\text{Cu/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ultra-fine catalyst: Structure, surface properties, and activity for methanol synthesis from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ [J]. *J Catal*, 1997, **167**: 92–105.
- [12] Agrell J, Boutonnet M, Melian-Cabrera I, *et al.* Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts part I: Catalyst preparation and characterisation [J]. *Appl Catal A: General*, 2003, **253**: 201–211.
- [13] Sloczynski J, Grabowski R, Kozłowska A, *et al.* Catalytic activity of the $M/(3\text{ZnO-ZrO}_2)$ system ($M=\text{Cu, Ag, Au}$) in the hydrogenation of CO_2 to methanol [J]. *Appl Catal A: General*, 2004, **248**: 11–23.
- [14] Melian-Cabrera I, Granados M L, Fierro J L G. Effect of Pd on Cu-Zn catalysts for the hydrogenation of CO_2 to methanol: Stabilization of Cu metal against CO_2 oxidation [J]. *Catal Lett*, 2002, **79**(1/4): 165–170.
- [15] Pontzen F, Liebner W, Gronemann V, *et al.* CO_2 -based methanol and DME-efficient technologies for industrial scale [J]. *Catalysis Today*, 2011, **171**: 242–250.
- [16] Yue Z X, Zhou J, Li L T, *et al.* Synthesis of nanocrystalline NiCuZn Ferrite powders by sol-gel, to-combustion method [J]. *J Magn Magn Mater*, 2000, **208**: 55–60.
- [17] Bhagwat M, Shah P, Ramaswamy V. Synthesis of nanocrystalline SnO_2 powder by amorphous citrate route [J]. *Mater Lett*, 2003, **57**: 1604–1611.
- [18] Wang Q G, Peng R R, Xia C R, *et al.* Characteristics of YSZ synthesized with a glycine-nitrate process [J]. *Ceram Int*, 2008, **34**: 1773–1778.
- [19] Ribeiro N F P, Souza M M V M, Schmal M. Combustion synthesis of copper catalysts for selective CO oxidation [J]. *J Pow Sour*, 2008, **179**: 329–334.
- [20] Toniolo J C, Lima M D, Takimi A S, *et al.* Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process [J]. *Mater Res Bull*, 2005, **40**: 561–571.
- [21] Guo Xiao-ming (郭晓明), Mao Dong-sen (毛东森), Lu Guan-zhong (卢冠忠), *et al.* Preparation of CuO-ZnO-ZrO_2 by citric acid combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO_2 hydrogenation (CuO-ZnO-ZrO_2 的柠檬酸燃烧法制备及其催化 CO_2 加氢合成甲醇的性能) [J]. *Acta Phys-Chim Sin (China)* (物理化学学报), 2012, **28**(1): 170–176.
- [22] Hu Fang-ren (胡芳仁), Ge Chang-chun (葛昌纯). Effect of molar ratio of $\text{NO}_3^-/\text{citric acid}$ on low temperature combustion (硝酸根与柠檬酸的摩尔比对低温燃烧合成钛酸钡的影响) [J]. *Aero Mater Tec (China)* (宇航材料工艺), 2001, **4**: 57–60.

- [23] Su Xin-tai, Yan Qing-zhi, Ge Chang-chun. Recent developments of low-temperature combustion synthesis of ultrafine ceramic powder (低温燃烧合成超细陶瓷微粉的最新研究) [J]. *Pro Chem (China) (化学进展)*, 2005, **17**(3): 430–436.
- [24] Samei E, Taghizadeh M, Bahmani M. Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by colloidal silica and metal oxides for methanol synthesis from a CO₂-rich feed [J]. *Fuel Pro Tec*, 2012, **96**: 128–133.
- [25] Fang De-ren (房德仁), Liu Zhong-min (刘中民), Xu Xiu-feng (徐秀峰), *et al.* Influence of aging time on the properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis (老化时间对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 合成甲醇催化剂性能的影响) [J]. *J Fuel Chem Tec (China) (燃料化学学报)*, 2006, **34**(1): 96–99.
- [26] Bonura G, Arena F, Mezzatesta G, *et al.* Role of the ceria promoter and carrier on the functionality of Cu-based catalysts in the CO₂-to-methanol hydrogenation reaction [J]. *Catalysis Today*, 2011, **171**: 251–256.
- [27] Dai W L, Sun Q, Deng J F, *et al.* XPS studies of Cu/ZnO/Al₂O₃ ultra-fine catalysts derived by a novel gel oxalate co-precipitation for methanol synthesis by CO₂ + H₂ [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **177**: 172–179.
- [28] Li Zhong (李忠), Zheng Hua-yan (郑华艳), Xie Ke-chang (谢克昌). Surface properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis in slurry reactor (浆态床合成甲醇 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的表面性质) [J]. *Chin J Catal (催化学报)*, 2008, **29**(5): 431–435.

Preparation of CuO-ZnO/Al₂O₃ by Sol-gel Auto-combustion Method and Its Catalytic Property for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation

KONG Xiu-qin^{1*}, TANG Xing-jiang^{1,2}, XU Shan^{2*}, WANG Xiao-lai²

(1. College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Various CuO-ZnO/Al₂O₃ catalysts have been synthesized by citric acid sol-gel auto-combustion method and their performances for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation have been investigated. The effects of citric acid/nitrate ratio on physicochemical, morphologies and catalytic properties were studied by BET, XRD, SEM, XPS and H₂-TPR. Catalytic activities of the prepared catalysts for methanol synthesis were tested in fixed-bed flow reactor. The results indicated that when 100% of stoichiometric amount of citric acid was used, the CuO-ZnO/Al₂O₃ catalyst exhibited an optimum catalytic behavior. The catalyst showed relatively smaller particle size, higher surface area and more uniform Cu dispersion.

Key words: sol-gel auto-combustion; citric acid; CuO-ZnO/Al₂O₃; CO₂ hydrogenation; methanol