

Zr 对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 前驱体物相、催化剂结构及其合成甲醇性能的影响

李 忠* 刘 岩 范 辉 郑华艳

(太原理工大学煤化工研究所,煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

摘要: 采用并流共沉淀法,在 CuO/ZnO/Al₂O₃ 三元催化剂中加入第四组分 Zr,考察了沉淀温度对四元催化剂的前驱体物相组成及浆态床合成甲醇催化活性的影响。通过 XRD、DTG、TPR、FTIR、CO-TPD、XPS、HR-TEM 等对所制备催化剂及其前驱体的微观结构进行了表征。研究表明:Zr 促进了绿铜锌矿(Cu,Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ 物相的生成,使催化剂前驱体中绿铜锌矿含量增加,焙烧后的催化剂铜锌协同作用增强,CuO 分散度提高,CuO 晶粒平均直径只有 4.18 nm,同时还原温度显著降低为 150 ℃,CO 吸附能力增强,结果显著提高了浆态床合成甲醇催化活性和稳定性。与 CuO/ZnO/Al₂O₃ 三元催化剂相比,80 ℃沉淀制备的含 4% Zr 的 CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ 四元催化剂的甲醇时空收率提高了 8.67%,失活率降低了 65.12%。

关键词: 甲醇; CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂; 浆态床; 共沉淀。

中图分类号: O614.121; O614.24⁺

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)07-1245-07

Effect of Zr on CuO/ZnO/Al₂O₃ Precursor Composition, Structure and Catalysis for Methanol Synthesis

LI Zhong* LIU Yan FAN Hui ZHENG Hua-Yan

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: Zr was introduced in the preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst precursor by co-precipitation. The precursors composition, catalyst structure and catalytic activity were investigated at the precipitation temperature. The precursors and catalysts were characterized by XRD, DTG, TPR, FTIR, XPS, HR-TEM and CO-TPD. The results show that the precursor with Zr has more (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆ phase. The calcined catalyst with Zr has better CuO-ZnO synergy, smaller CuO crystal particle, more adsorption ability of CO and lower reduction temperature, resulting in better activity and stability for slurry methanol synthesis. In contrast to CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst, the CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst precipitated at 80 ℃ exhibits that space time yield(STY) raises by 8.67% and deactivation rate declines by 65.12%.

Key words: methanol; CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂; slurry; coprecipitation

CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂是重要的固定床合成甲醇工业催化剂,其制备工艺^[1-4]、组成和助剂^[5-9]对催化剂的活性和稳定性影响较大。将固定床合成甲醇的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂应用于浆态床合成甲醇时,催

剂稳定性差,失活速率为 4.6%/d^[7]。李忠等^[8-10]通过对共沉淀法制备 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的老化温度、焙烧温度等条件优化,显著提高了浆态床催化合成甲醇的稳定性,其失活速率降低到 0.43%/d。

收稿日期:2010-01-18。收修稿日期:2010-04-14。

国家重点基础研究发展计划(973 计划, No.2005CB221204)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn, Tel: (0351)6018526

第一作者:李 忠,男,46 岁,教授,研究方向:工业催化,碳一化工。

Fatemeh Meshkini 等^[5]对固定床合成甲醇的研究表明, CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中加入的第四组分 Mn、Mg、Zr 等元素影响了催化剂活性组分铜的分散度、晶粒大小以及表面组成等, 进而影响催化剂的活性和稳定性, 其中 Zr 有利于催化剂活性和稳定性的提高。Zuo 等^[11-12]研究认为 Zr 能够提高催化剂的比表面积和 CuO 的晶粒分散度, 促进 CuO-ZnO 固溶体的生成。对于浆态床合成甲醇的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, Zr 组分的影响未见文献报道。本文采用 XRD、FTIR 和 XPS 等表征手段, 通过 Zr 组分对催化剂前驱体物相组成和催化剂表面性质的影响分析, 探讨了 Zr 组分对提高浆态床催化合成甲醇活性和稳定性的作用。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂制备过程见参考文献^[8,9]。将配制的 1 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂-Zn(NO₃)₂-Al(NO₃)₃-ZrOCl₂(*n*_{Cu}:*n*_{Zn}:*n*_{Al}:*n*_{Zr}=16:8:1:1)混合水溶液, 与 1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 水溶液并流加入到烧杯中, 控制沉淀母液的温度, 调节 pH=7.0~8.0。然后将沉淀母液在 80 °C 水浴中搅拌老化、抽滤、水洗脱除 Na⁺, 于 110 °C 干燥 12 h 得到 CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ 四元催化剂前驱体, 标记为 CP₄-X, 其中 X 代表沉淀温度, 例如 CP₄-60 代表 60 °C 沉淀制备的 CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ 催化剂前驱体。将所制备的前驱体在空气中于 350 °C 焙烧 2 h 得 CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ 催化剂, 标记为 C₄-X, 其中 X 代表沉淀温度, 例如 C₄-60 代表 60 °C 沉淀制备的前驱体焙烧所得的催化剂。在同样实验条件下, 在 70 和 80 °C 下分别沉淀制备 CuO/ZnO/Al₂O₃ 三元催化剂前驱体并标记为 CP₃-70 和 CP₃-80, 作为对比前驱体; 将其在同样条件下焙烧制得的催化剂分别标记为 C₃-70 和 C₃-80, 作为对比催化剂。

1.2 催化剂活性评价

采用自制 500 mL 浆态床高压搅拌反应装置进行催化剂活性评价。将 5 g 催化剂和 250 mL 液体石蜡加入到反应器中, 通入 H₂:N₂=1:9(V/V) 的还原气体进行还原, 然后在合成原料气体积组成为 27% CO、68% H₂ 和 5% CO₂, 反应温度 240 °C, 反应压力 4.0 MPa, 气体质量空速 1 620 L·kg⁻¹·h⁻¹ 的条件下进行活性测试。尾气和液相产物组成均由 GC9610 型气相色谱仪分析其组成。反应尾气和液相产物均由 GC9610 型气相色谱仪分析其组成。采用热导池检

测器(TCD)检测, TDX201 色谱柱(Φ 3×0.5×2 000 mm 不锈钢柱)恒温分析不凝性气体产物, 氩气为载气, 流量 20 mL·min⁻¹, 柱温 50 °C, 桥流 60 mA, 进样量 1.0 mL。用氢火焰离子化检测器(FID)检测, PEG20M 毛细管柱(Φ0.32 mm×0.33 μm×30 m, 石英毛细管柱)恒温分析甲醇、乙醇、丙醇及烃类等液相产物组分, 氮气为载气, 流量 30 mL·min⁻¹, H₂ 流量 20 mL·min⁻¹, 空气流量 200 mL·min⁻¹, 柱温 150 °C, 进样量 0.8 μL, 分流比为 60:1。样品进样器和检测器温度均为 200 °C, 采用外标法定量计算。

1.3 催化剂表征

催化剂程序升温还原(H₂-TPR)实验以及程序升温脱附实验(CO-TPD)采用美国 Micromeritics 公司 Aurochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪进行分析。在 He 气流速 50 mL·min⁻¹, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 600 °C 进行 H₂ 还原测试。在 H₂/Ar 流速为 50 mL·min⁻¹ 下升温至 270 °C, 然后经 CO/He 连续吸附 30 min, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 600 °C 进行升温脱附测试。X 射线衍射(XRD)测试采用日本 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪, Cu Kα 射线(λ=0.154 18 nm), Ni 滤波, 扫描速度(2θ)8°·min⁻¹, 石墨单色管, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 100 mA, 步长 0.01°。采用德国耐驰(NETZSCH)公司 STA409C 型热分析仪器作热重-微分热分解(TG-DTG)实验。N₂ 流速 40 mL·min⁻¹, O₂ 流速 10 mL·min⁻¹, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。红外吸收光谱(FTIR)实验在 Nicolet Nexus FTIR 上进行, 采用 MCT 检测器, 扫描范围 400~4 000 cm⁻¹, 扫描次数为 64, 分辨率为 4 cm⁻¹, 样品与 KBr 混合压片制得。XPS 实验采用英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab 220i-XL 型光电子能谱仪分析, 激发源为 Al KαX 射线, 功率约为 300 W。分析时的基础真空为 3×10⁻⁴ Pa, 电子结合能用污染碳的 C1s 峰(284.6 eV)作为内标校正。HR-TEM 分析采用 GG314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜, 加速电压 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性及稳定性测试

沉淀温度对催化剂合成甲醇的时空收率、选择性以及失活率的影响见表 1。随着沉淀温度的升高, 四元催化剂的甲醇时空收率(STY)先升高后降低。C₄-80 的甲醇 STY 最大, 达到 305 g·kg⁻¹·h⁻¹, C₄-90 次之。C₄-60 的活性最低, 甲醇 STY 只有 234.41 g·kg⁻¹·

表 1 沉淀温度对催化剂催化性能的影响^a

Table 1 Effects of precipitation temperature on catalytic performance

Catalyst	STY / (g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹)	Deactivation rate / (%·d ⁻¹) ^b	Selectivity for methanol / %
C ₄ -60	234.41	0.40	99.22
C ₄ -70	241.29	0.11	99.38
C ₄ -80	305.00	0.15	99.49
C ₄ -90	294.64	0.20	99.36
C ₄ -100	273.51	0.30	99.31
C ₃ -70	280.67	0.43	99.32
C ₃ -80	265.88	0.55	99.21

^aReaction conditions: 240 °C, 4.0 MPa, V_{H₂}-V_{CO₂}: V_{CO}+V_{CO₂}=2:1, 1 620 L·kg⁻¹·h⁻¹, 750 r·min⁻¹;^bDeactivation rate is the percentage of catalyst activity loss per day divided by the initial activity

h⁻¹, C₄-70 次之。

同样条件下制备的 CuO/ZnO/Al₂O₃ 三元催化剂中, C₃-70 的活性和稳定性最好, 为 280.67 g·kg⁻¹·h⁻¹, C₃-80 次之。由表 1 可以看出, C₃-70 和 C₃-80 的甲醇 STY 低于 C₄-80 和 C₄-90, 而失活率分别为 0.43%·d⁻¹ 和 0.55%·d⁻¹, 高于 C₄-X。与三元催化剂 C₃-70 相比, 四元催化剂 C₄-80 的甲醇 STY 提高了 8.67%, 失活率降低了 65.12%, 说明加入 Zr 有助于催化剂活性和稳定性的提高, 尤其是对稳定性提高明显, 同时甲醇的选择性基本不变。

2.2 催化剂前驱体的 XRD 表征

不同沉淀温度制备的催化剂前驱体 XRD 图如图 1 所示。CP₄-60 和 CP₄-70 的 XRD 图中未出现任何晶相的衍射峰; 当沉淀温度升高到时, CP₄-80 出现了孔雀石物相 Cu₂CO₃(OH)₂ 和水锌矿物相 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 的特征衍射峰, 并发生同晶取代出现锌孔雀石物相 (Cu,Zn)₂CO₃(OH)₂ 以及绿铜锌矿物相 (Cu,Zn)₅

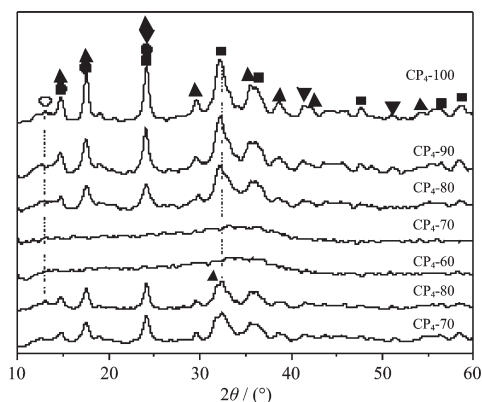
(CO₃)₂(OH)₆ 的衍射峰; 当沉淀温度继续升高时, CP₄-90 和 CP₄-100 的衍射峰变得尖锐, 晶相的结晶度增强^[4,13-15]。

对比 CP₃-70 和 CP₄-70 的衍射图, 说明 70 °C 沉淀时, Zr 的存在阻碍了催化剂前驱体的结晶和同晶取代过程。CP₄-80、CP₄-90 和 CP₄-100 在 2θ=32.2° 的绿铜锌矿衍射峰强度较 CP₃-70 和 CP₃-80 的增强, 房德仁等的研究^[16]表明适当升高沉淀温度更有利于发生 Cu²⁺取代水锌矿中 Zn²⁺生成绿铜锌矿, 说明 Zr 的加入抑制了 70 °C 下的同晶取代过程, 使其主要发生较高温度下 Cu²⁺取代 Zn²⁺的过程。此外, 三元催化剂前驱体在 80 °C 沉淀时就出现了水滑石物相 (CP₃-80, 2θ=13°), 而四元催化剂前驱体在 100 °C 沉淀时才出现此物相 (CP₄-100, 2θ=13°)。可见, Zr 的加入还有助于抑制水滑石物相的生成。水滑石是在较高母液沉淀温度下生成的能降低催化剂合成甲醇活性的物相^[9]。

2.3 催化剂前驱体的 FTIR 表征

不同沉淀温度下制备的催化剂前驱体的红外吸收光谱如图 2 所示, 其中 1 520~1 390 cm⁻¹ 和 1 100~1 050 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别为 C-O 不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰; 820 cm⁻¹ 附近和 744 cm⁻¹ 附近的吸收峰分别归属于 O-C-O 平面不对称弯曲振动和平面对称弯曲振动吸收峰; 872 cm⁻¹ 附近吸收峰归属于 Zn-OCO₂ 中 Zn-O 的伸缩振动吸收峰, 600 cm⁻¹ 以下归属于 Cu-OCO₂ 中 Cu-O 的伸缩振动吸收峰及 Zr-OCO₂ 中的 Zr-O 伸缩振动吸收峰。

由图 2 可见, CP₄-60 和 CP₄-70 只在 1 520~1 390 cm⁻¹ 和 835 cm⁻¹ 处出现吸收峰, CP₄-80、CP₄-90 和 CP₄-100 在指纹区都有特征吸收峰出现。与 CP₄-80 在 1 508 和 1 396 cm⁻¹ 处的吸收峰相比, CP₄-



●: (Cu, Zn)₂CO₃(OH)₂; ■: (Cu, Zn)₅(CO₃)₂(OH)₆; ●: Cu₂CO₃(OH)₂;
▼: Zn₅(CO₃)₂(OH)₆; ○: (Cu,Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·H₂O

图 1 不同沉淀温度制备催化剂前驱体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different catalyst precursors

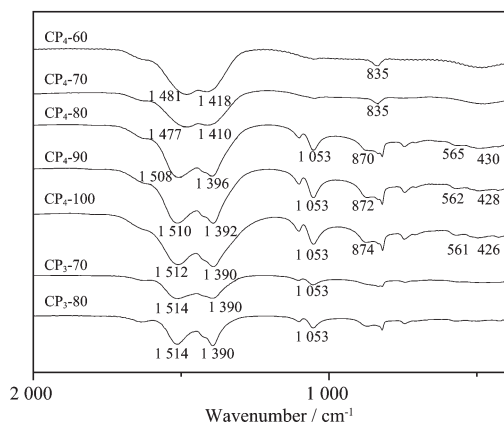


图 2 不同沉淀温度制备催化剂前驱体的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of different catalyst precursors

90 和 CP₄-100 的 C-O 不对称伸缩振动峰分别在高波数段蓝移至 1510、1512 cm⁻¹, 在低波数段红移至 1392、1390 cm⁻¹, 说明它们前驱体中发生 Zn²⁺取代 Cu²⁺, 生成较多的锌孔雀石结构。CP₃-70 和 CP₃-80 的相应吸收峰分别移到 1514 和 1390 cm⁻¹, 说明它形成更多的锌孔雀石结构^[4,13-14]。

80、90 和 100 °C 沉淀制备前驱体分别在 870、872 和 874 cm⁻¹ 出现 Zn-OCO₂ 吸收峰, 并且依次向高波数方向移动, 这也说明了 90 和 100 较 80 °C 沉淀制备前驱体发生更多 Zn²⁺取代 Cu²⁺, 形成锌孔雀石结构。在 600 cm⁻¹ 以下范围, CP₄-60 和 CP₄-70 没有出现吸收峰, 说明此二者几乎没有发生同晶取代。CP₄-80、CP₄-90 和 CP₄-100 分别在 565、562、561 和 430、428、426 cm⁻¹ 出现了 Cu-OCO₂ 吸收峰, 与 CP₄-90 和 CP₄-100 相比, CP₄-80 的吸收峰向高波数方向移动, 说明其前驱体发生更多的 Cu²⁺取代 Zn²⁺, 因而它形成更多的绿铜锌矿物结构^[13-14]。CP₃-70 和 CP₃-80 在此范围没有出峰, 表明 Zr 的加入有利于催化剂促进前驱体中发生 Cu²⁺取代 Zn²⁺生成更多的绿铜锌矿。

2.4 催化剂前驱体 DTG 表征

不同沉淀温度制备催化剂前驱体的 DTG 曲线如图 3 所示。Millar 等^[17]的研究表明, 锌孔雀石的失重温度为 280 °C 左右, 绿铜锌矿的失重温度在 360~370 °C 范围, 碳酸盐的分解温度在 400 °C 以上。由谱图可知, CP₄-60 和 CP₄-70 在 400 °C 以内失重峰较宽泛, 此温度下并没有发生同晶取代, 因而几乎没有生成绿铜锌矿和锌孔雀石物质, 只在 430 °C 附近出现明显的碳酸盐的分解峰; CP₄-80 只在 360 °C 有明显的失重峰, 说明其前驱体主要生成绿铜锌矿物相; CP₄-90、CP₄-100 分别在 280、370 和 502 °C 附近出现

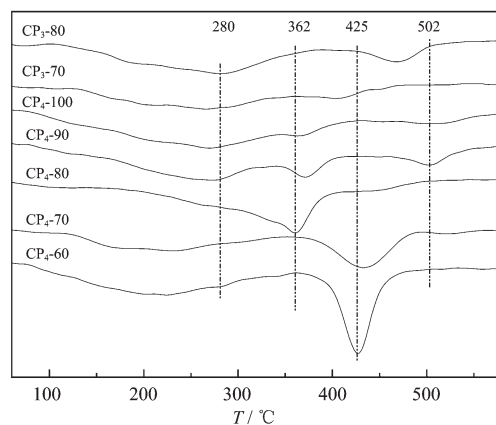


图 3 不同沉淀温度制备催化剂前驱体的 DTG 曲线

Fig.3 DTG curves of different catalyst precursors

3 个小的失重峰, 表明它们比 CP₄-80 含有较多的锌孔雀石物相和较少的绿铜锌矿物相, 由于沉淀温度升高使前驱体物相结晶度增大, 二者的绿铜锌矿和碳酸盐的分解峰向高温方向移动。

CP₃-70 前驱体在 280 和 410 °C 有较明显的锌孔雀石和碳酸盐失重峰, CP₃-80 的相应失重峰出现在 281 和 460 °C, 向高温方向移动。但是二者在 360~370 °C 范围却没有出现失重峰, 表明三元催化剂 CP₃-70、CP₃-80 前驱体含有较少的绿铜锌矿物相而含有较多的锌孔雀石和碳酸盐物相。结合前驱体分析进一步证明了 Zr 的存在抑制了 Zn²⁺取代 Cu²⁺, 而促进了 Cu²⁺取代 Zn²⁺。

2.5 催化剂 XRD 表征

不同沉淀温度下制备催化剂 XRD 谱图如图 4 所示。表 2 为 Scherrer 公式计算 CuO 晶粒平均粒径的结果 ($2\theta \approx 38.6^\circ$)。由图 4 可知焙烧后的催化剂均

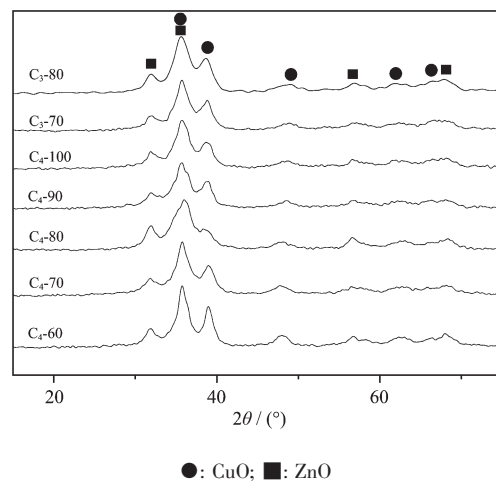


图 4 不同沉淀温度制备催化剂 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of different catalysts

表 2 催化剂中 CuO 晶相在 $2\theta \approx 38.6^\circ$ 衍射峰的分析结果Table 2 Analytic results of the CuO crystal($2\theta \approx 38.6^\circ$) in the catalysts

Catalyst	$2\theta / (^\circ)$	FWHM / $(^\circ)$	Max Height / $(\text{counts} \cdot \text{s}^{-1})$	Average diameter / nm
C ₄ -60	38.57	1.36	121.12	6.12
C ₄ -70	38.57	1.62	118.23	5.15
C ₄ -80	38.62	1.99	84.49	4.18
C ₄ -90	38.58	1.77	90.92	4.71
C ₄ -100	38.61	1.59	114.03	5.24
C ₃ -70	38.56	1.65	116.87	5.05
C ₃ -80	38.60	1.54	121.09	5.71

只出现了 CuO 和 ZnO 物相的特征衍射峰,没有出现 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 物相的特征衍射峰,这是由于 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 含量较少,均以无定形态均匀分散在催化剂中。沉淀温度较低时同晶取代较难进行,导致焙烧后的催化剂中 CuO 和 ZnO 协同作用差,使 C₄-60 和 C₄-70 的 CuO 衍射峰较尖锐,晶粒平均粒径较大,达到 5.15 nm;当沉淀温度升高到 80 ℃时,发生同晶取代,C₄-80 催化剂的 CuO 衍射峰变宽,CuO 晶粒最小,

仅为 4.18 nm;沉淀温度继续升高时,前驱体结晶度高,使 C₄-90 和 C₄-100 的 CuO 衍射峰又逐渐变得尖锐,CuO 晶粒粒径又逐渐增大。C₄-80 和 C₄-90 的 HR-TEM 形貌图见图 5。从图 5(a)和(b)可以看出催化剂 C₄-80 中的 ZnO 晶粒较 C₄-90 更均匀地分散于 CuO 晶粒周围。由图 5(c)和(d)可以得出,C₄-80 的平均粒子大小为 4.2 nm,C₄-90 的平均粒子大小为 4.8 nm,同 XRD 表征计算得出的 CuO 晶粒大小相近。

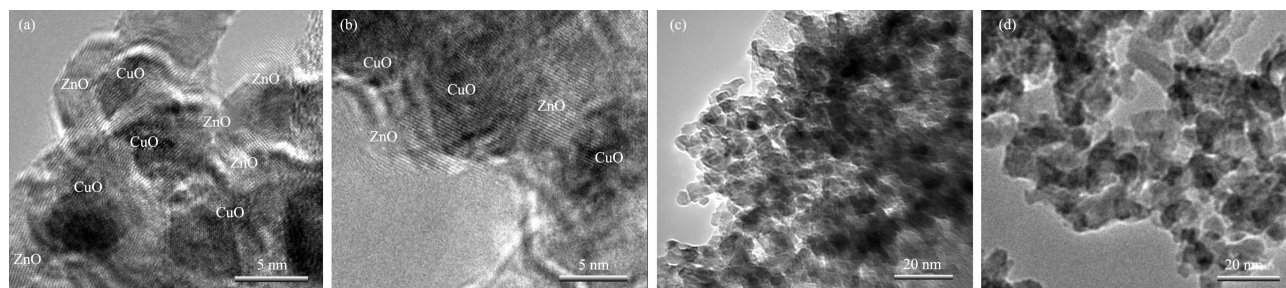
(a) and (c) C₄-80; (b) and (d) C₄-90

图 5 不同沉淀温度制备的催化剂的 HR-TEM 图

Fig.5 HR-TEM patterns of different catalysts

由表 2 可见,C₃-70 和 C₃-80 的晶粒粒径分别达到 5.05 和 5.71 nm,四元催化剂 C₄-80 和 C₄-90 比三元催化剂 C₃-70 和 C₃-80 具有更小的 CuO 晶粒,可见引入 Zr 组分主要促使 Cu²⁺取代 Zn²⁺生成绿铜锌矿,焙烧分解后生成较好的 CuO-ZnO 固溶体,同时由于 ZrO₂ 的供电子体作用使得固溶体中铜锌间协同作用更强,表现为 $2\theta=31.9^\circ$ 、 35.8° 和 38.5° 三处衍射峰相互叠加且宽泛^[13,17-19]。

2.6 催化剂的 XPS 表征

不同沉淀温度制备催化剂的 XPS 谱图如图 6 所示,其数据分析见表 3。由图 6 可知,催化剂 C₄-80、C₄-90 和 C₃-70 都在 932~933 eV 之间出现 Cu2p_{3/2} 主峰,同时在高位端 939~944 eV 有强卫星伴峰出现,表明铜在催化剂表面以 Cu²⁺的形式存在。C₄-80

和 C₄-90 在 182 eV 附近出现 Zr3d_{5/2} 主峰,表明四元催化剂表面 Zr 以 Zr⁴⁺的形式存在^[20]。由表 3 可见,C₄-80、C₄-90 和 C₃-70 的 Cu2p_{3/2} 结合能分别为 932.9、932.7 和 932.3 eV,依次降低;三者的 Zn2p_{3/2} 结合能分别为 1021.3、1021.5 和 1021.7 eV,依次升高;并且 C₄-80 和 C₄-90 的 Cu2p_{3/2} 主峰发生不对称宽化。可见 ZrO₂ 的引入,使催化剂中 Cu 和 Zn 组分所处的化学环境和能量状态发生了变化。ZrO₂ 的特殊供电子体作用使四元催化剂前驱体 CP₄-80 和 CP₄-90 焙烧生成的 CuO-ZnO 固溶体中铜锌间协同作用更加强烈,表现为铜最外层电子向锌偏移,使铜的电子云密度减小,电子结合能增大,同时锌的电子云密度增大,电子结合能减小^[20-22]。另外,Zr 组分也促使催化剂表面 $X_{\text{Cu}}/X_{\text{Zn}}$ 增大。

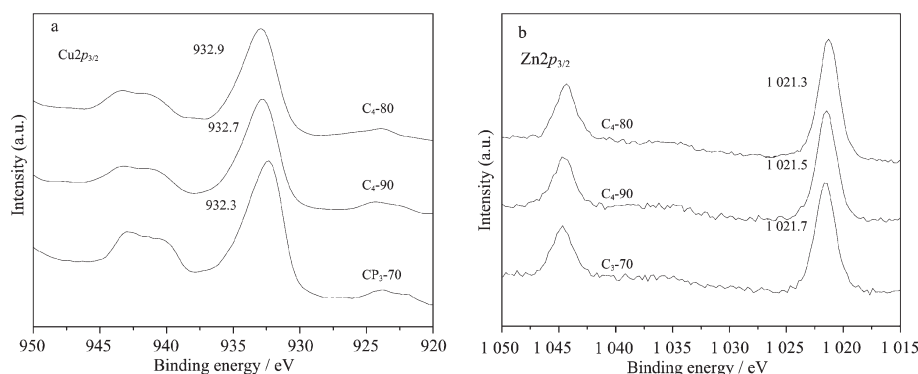


图 6 不同沉淀温度制备催化剂的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of different catalysts

表 3 不同沉淀温度制备催化剂的 XPS 数据分析

Table 3 XPS analysis of different catalysts

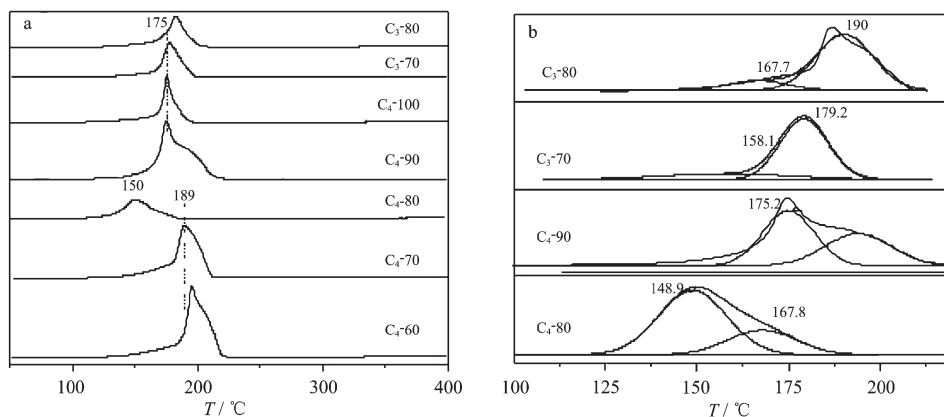
Catalyst	Surface Atom / %			$X_{\text{Cu}} / X_{\text{Zn}}$	FWHM / eV (Cu2p _{3/2})	Eb(Cu2p _{3/2}) / eV	Eb(Zn2p _{3/2}) / eV	Eb(Zr3d _{5/2}) / eV
	Cu	Zn	Zr					
C ₄ -80	12.6	8.75	1.8	1.44	3.3	932.9	1021.3	182.0
C ₄ -90	12.6	9.0	1.9	1.40	3.1	932.7	1021.5	182.2
C ₃ -70	12.6	9.6	—	1.31	2.8	932.3	1021.7	—

2.7 催化剂的 TPR 表征

不同沉淀温度制备催化剂的 H₂-TPR 图及其高斯拟合图如图 7(a)和 7(b)所示。由图 7(a)可知,随着沉淀温度升高,含 Zr 催化剂的 CuO 还原温度先降低后升高。CP₄-60 和 CP₄-70 为无定形物相,焙烧后 C₄-60 和 C₄-70 的 CuO-ZnO 协同作用弱,还原温度较高,分别为 195 和 189 °C;C₄-80 中 CuO-ZnO 协同作用最强,还原温度最低,仅为 150 °C;CP₄-90 和 CP₄-100 中各物相结晶度高,焙烧后 C₄-90 和 C₄-100 催化剂的 CuO 晶粒大,分散性差,导致还原温度升高。

三元催化剂 C₃-70 和 C₃-80 的还原温度分别为 177 和 183 °C, 高于四元催化剂 C₄-80、C₄-90 和 C₄-

100 的还原温度。由高斯拟合图 7(b)可见,C₄-80、C₄-90 以及 C₃-70、C₃-80 都有 2 个还原峰,其中低温峰对应表面分散氧化铜的还原峰,高温峰对应体相氧化铜的还原峰^[10,23]。明显可以看到 C₃-70 和 C₃-80 的低温还原峰很小,而 C₄-80 和 C₄-90 的低温还原峰很大。这是由于引入 Zr 使得 CP₄-80 和 CP₄-90 含有更多的绿铜锌矿物相,绿铜锌矿是一个三角双锥八面体斜方晶系,Cu²⁺铜离子位于八面体中心,Zn²⁺位于三角双锥的顶点上,氧原子紧密排列四周,此结构焙烧分解后形成的 CuO-ZnO 固溶体能够使 ZnO 更好地分散到 CuO 周围,提高了 CuO 的分散性,防止 CuO 的晶粒长大^[2,17],导致了催化剂表面分散铜含量

图 7 不同沉淀温度制备催化剂的 H₂-TPR 图(a)及其高斯拟合图(b)Fig.7 H₂-TPR profiles(a) and gaussian fitting figures(b) of different catalysts

增加和还原温度降低。结合前面前驱体的分析,还可以将低温还原峰对应于由绿铜锌矿分解形成的 CuO-ZnO 固溶体中 CuO 的还原峰,高温还原峰对应于由锌孔雀石分解形成的 CuO-ZnO 固溶体中 CuO 的还原峰^[16]。结合 XPS 分析,Zr 的引入使焙烧后催化剂中 CuO-ZnO 固溶体协同作用更好,因而含 Zr 四元催化剂还原温度更低。

2.8 催化剂的 CO-TPD 表征

不同沉淀温度下制备催化剂的 CO-TPD 图如图 8 所示。Lin 等^[24]的研究表明铜基催化剂吸附 CO 能力主要取决于固溶在 ZnO 中的 Cu 含量。C₄-60 和 C₄-70 同晶取代量少,几乎没有生成 CuO-ZnO 固溶体,因而吸附 CO 能力弱,没有明显的 CO 脱附峰;C₄-80 出现很大的 CO 脱附峰,由于 CP₄-80 同晶取代量大,并且含有较多的绿铜锌矿,焙烧后生成很好的 CuO-ZnO 固溶体,因而吸附 CO 能力强;C₄-90 和 C₄-100 也有较大的脱附峰出现。与四元催化剂 C₄-80、C₄-90 和 C₄-100 相比,三元催化剂 C₃-70 的 CO 脱附峰较为扁小,说明不含 Zr 的催化剂固溶在 ZnO 中的 Cu 含量少,吸附 CO 能力比较弱。催化剂吸附 CO 能力与 CO 加氢合成甲醇速率相关^[25],吸附 CO 能力越强则催化剂的活性越高,这与活性评价数据一致。

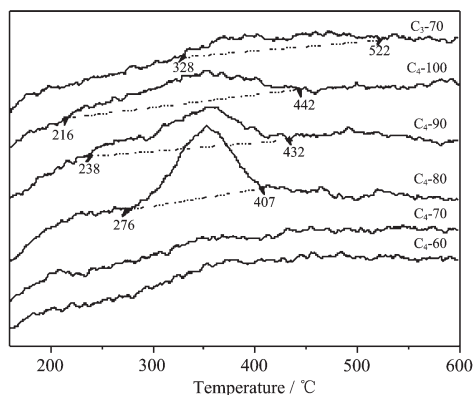


图 8 不同沉淀温度制备催化剂的 CO-TPD 图

Fig.8 CO-TPD profiles of different catalysts

从图中还可以看出,四元催化剂 C₄-80 和 C₄-90 的脱附峰范围较窄,这是由于 Zr 的存在使 CP₄-80 和 CP₄-90 焙烧后协同作用更好,固溶在 ZnO 中的 Cu 含量多,生成丰富的“Cu⁺-O-Zn²⁺”结构,这种结构单元增强了催化剂吸附 CO 的能力^[24],C₄-80 主要以这种结构单元与 CO 结合,因而脱附峰比较集中。由于三元催化剂 C₃-70 的铜锌协同作用差,缺乏此类结构单元,可能是以其它形式与 CO 结合,因而脱附峰宽泛,并且还向高温方向移动。

参考文献:

- [1] Yang R, Yu X, Zhang Y, et al. *Fuel*, **2008**,**87**(4/5):443-450
- [2] Baltes C, Vukojevic S, Schüth F. *J. Catal.*, **2008**,**258** (2): 334-344
- [3] Turco M, Bagnasco G, Cammarano C, et al. *Appl. Catal. B*, **2007**,**77**(1/2):46-57
- [4] Hales M C, Frost R L. *Polyhedron*, **2007**,**26**(17):4955-4962
- [5] Meshkini F, Taghizadeh M, Bahmani M. *Fuel*, **2010**,**89**(1): 170-175
- [6] Słoczyński J, Grabowski R, Kozłowska A, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**,**249**:129-138
- [7] ZHAI Xu-Fang(翟旭芳), SHE Ben-Chun(社本纯), JIE Hong-Juan(解红娟), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28** (1):51-56
- [8] Zhang X, Zhong L, Guo Q, et al. *Fuel*, **2010**,**89** (7):1348-1352
- [9] LI Zhong(李 忠), GUO Qi-Hai(郭启海), ZHANG Xiao-Bing(张小兵), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**(11):2215-2221
- [10] LI Zhong(李 忠), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), XIE Ke-Chang(谢克昌). *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2008**,**29**(5):431-435
- [11] An X, Zuo Y, Zhang Q, et al. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2009**,**17** (1):88-94
- [12] An X, Li J, Zuo Y, et al. *Catal. Lett.*, **2007**,**118**:264-269
- [13] Frost R L, Hales M C, Jagannadha R B. *Polyhedron*, **2007**, **26**(13):3291-3300
- [14] Stoilova D, Koleva V, Vassileva V *Spectrochim. Acta: Part A*, **2002**,**58**(9):2051-2059
- [15] Kawamura Y, Yamamoto K, Ogura N, et al. *J. Power Sources*, **2005**,**150**:20-26
- [16] FANG De-Ren(房德仁), LIU Zhong-Min(刘中民), ZHANG Hui-Min(张慧敏), et al. *Nat. Gas Chem. Ind. (Tianranqi Huagong)*, **2004**,**29**(4):28-32
- [17] Graeme J M, Ivan H H, Philippa J R, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**,**94**(4):593-600
- [18] Guo X, Li L, Liu S, et al. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2007**,**35** (3):329-333
- [19] Fujitani T, Nakamura J. *Appl. Catal. A*, **2000**,**191**(1/2):111-129
- [20] Bae J W, Kang S H, Lee Y J, et al. *Appl. Catal. B*, **2009**,**90** (3/4):426-435
- [21] Dai W, Sun Q, Deng J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**,**177**(3): 172-179
- [21] Suh Y W, Moon S H, Rhee H K. *Catal. Today*, **2000**,**63**:447-452
- [23] Yang C, Ma Z, Zhao N, et al. *Catal. Today*, **2006**,**115**:222-227
- [24] Lin R, Yang Y, Yuan Y, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2001**,**10** (4):308-349
- [25] Rhodes M D, Bell A T J. *Catal.*, **2005**,**233**(1):198-209