含铝前驱体对Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂性能的影响

张凡^{1,2}, 刘媛¹, 狄伟¹, 徐晓颖¹, 杨盼盼¹, 缪平¹, 孙琦¹, 张玉龙^{1*}

1. 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102211

2. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: zhangyulong@nicenergy.com

收稿日期: 2017-06-30; 接受日期: 2017-08-29; 网络版发表日期: 2017-10-13

摘要 铝元素是Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂的重要组成部分, 本文研究了不同铝添加方式对Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂性能的影响. 实验采用一步共沉淀法和分步沉淀法, 制备了一系列不同含铝前驱体组成的催化剂样品, 通过X射线衍射(XRD)、热重-质谱(TG-MS)、荧光光谱仪(XRF)、N₂物理吸附、程序升温还原实验(TPR)和X射线光电子能谱(XPS)对这些样品进行了表征. 结果表明, 铝添加方式对样品碱式碳酸盐晶体中的Cu-Zn取代程度产生影响, 进而影响到催化剂的性能. 以氢氧化铝为含铝前驱体的催化剂表现出相对较高的Cu-Zn取代率, 同时前驱体含有相对较多的类孔雀石相和绿铜锌矿相. 结果表明, 以氢氧化铝为含铝前驱体的催化剂的活性和稳定性均优于共沉淀法制备的催化剂. 以氢氧化铝为含铝前驱体更适于制备Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂.

关键词 碱式碳酸盐, 分步沉淀, 类水滑石, Cu-Zn取代, 类孔雀石

1 引言

我国的煤炭储量丰富, 但由于煤炭直接燃烧带来的环境影响, 煤炭气化及其下游合成工业吸引了越来越多的学者关注^[1-3]. 将煤气化得到合成气并转化为甲醇的路线是一条优良的煤转化路径, 甲醇下游的延伸可以得到各种各样的化工产品^[4]. 随着甲醇制烯烃等产业的兴起, 甲醇在煤炭工业中的作用越来越重要. 工业上, 通常是在230~280℃和5~10 MPa的反应条件下以合成气为原料、采用Cu/ZnO/Al₂O₃作为催化剂合成甲醇. 一般认为, Cu/ZnO是催化剂的活性组分, 铝元素起结构助剂的作用^[5,6]. 铝元素的添加能够提高催化

剂的比表面积和铜分散度, 使催化剂的性能, 特别是稳定性显著提升, 氧化铝的存在能够阻止反应过程中铜颗粒的热烧结^[7,8]. 本研究的主要目的是筛选合适的结合铝元素和Cu/ZnO活性组分的方法.

传统一步共沉淀法常用于制备Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂, 具体的制备参数, 如沉淀温度、pH、老化时间等已有大量学者研究^[9,10]. 以碳酸盐作为沉淀剂, 在合适的条件下获得的催化剂前驱体包含碱式碳酸盐(孔雀石、类孔雀石和绿铜锌矿)和结构式通常表示为((Cu,Zn)_{1-x}Al_x)(OH)₂(CO₃)_{x/2}·mH₂O的类水滑石. 类孔雀石和绿铜锌矿通常认为是催化剂活性组分的来源, 而类水滑石的作用尚有争论. 有文献报道, 以铜基

引用格式: 张凡, 刘媛, 狄伟, 徐晓颖, 杨盼盼, 缪平, 孙琦, 张玉龙. 含铝前驱体对Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂性能的影响. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1326-1334
Zhang F, Liu Y, Di W, Xu X, Yang P, Miao P, Sun Q, Zhang Y. Influence of Al addition methods on the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol production. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1326-1334, doi: 10.1360/N032017-00103

类水滑石作为前驱体, 所得的催化剂在CO₂加氢制甲醇反应中表现出良好的稳定性和催化活性^[11-13]; 然而Behrens等^[14,15]的研究认为, 在制备Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂时需要避免大量类水滑石前驱体的形成。

有文献报道, 分步沉淀法被用来制备合成甲醇催化剂, 这种方法将Al³⁺和Cu²⁺、Zn²⁺分开进行沉淀。Bahmani等^[16]通过将Cu²⁺和Zn²⁺沉淀在含水氧化铝溶胶溶液内, 得到的催化剂样品中含类水滑石相较少, Cu和ZnO的相互作用得到增强, 铜纳米颗粒表现出良好的分散性。Chu等^[17]通过将Cu²⁺和Zn²⁺的浆料和Al₂O₃载体浆料混合, 所得的催化剂也表现出良好的性能。ZnAl₂O₄尖晶石结构具有耐高温性和机械稳定性, 一些学者将ZnAl₂O₄作为铜基甲醇催化剂的载体进行了研究, 认为其对催化剂稳定性有所帮助^[18-20]。ZnAl₂O₄可以通过分步沉淀法制备, 将部分Zn²⁺与Al³⁺沉淀得到锌铝水滑石, 高温焙烧之后即可得到ZnAl₂O₄尖晶石结构。

催化剂含铝前驱体如类水滑石、氢氧化铝和锌铝水滑石的形成对催化剂的结构和性能均会产生影响。本研究通过调节铝元素的添加方式合成了具有不同含铝前驱体组成的催化剂, 结合表征结果详细阐明了铝添加方式对催化剂结构、Cu、Zn之间的相互作用, 以及催化剂的物理化学和催化性能的影响。

2 实验

2.1 催化剂制备

表1显示了本实验中3种不同催化剂样品的制备方法。样品CZA采用一步共沉淀法制备, 含铝前驱体以类水滑石为主; 样品CZ采用分步沉淀法制备, 含铝前驱体主要为氢氧化铝; 样品ZA也是采用分步沉淀法制备, 但含铝前驱体以锌铝水滑石为主。在共沉淀过程中, 按实验设定比例将Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O和Al(NO₃)₃·9H₂O共同溶解在去离子水中, 制备了3种金属离子的混合溶液。将混合溶液滴加至含有100 mL去离子水的水浴烧瓶中, 同时滴入Na₂CO₃溶液, 控制沉淀母液的pH在7.5~8.5, 滴加过程伴随着剧烈搅拌。沉淀过程的温度为80℃, 通过水浴加热控制。在分步沉淀过程中, Al³⁺和/或部分Zn²⁺先滴加至烧瓶中, 然后再滴加Cu²⁺和Zn²⁺的混合溶液。沉淀母液的pH同样通过控制Na₂CO₃溶液的滴加速度来调节。实验中所用的化学试剂均为分析纯, 由北京国药试剂有限公司(中国)提

供。获得的沉淀老化2 h后过滤、洗涤, 以除去沉淀剂引入的Na⁺。通过测量洗涤水的电导率确保沉淀中几乎不含钠离子。洗净的沉淀在110℃下干燥12 h, 之后在空气气氛下的马弗炉中焙烧12 h (350℃, 2℃/min)。焙烧后的样品经过压片、研磨、筛分, 获得40~60目的样品颗粒, 用于催化剂的评价。

2.2 催化剂表征

X射线衍射分析(XRD)在Bruker D8X射线衍射仪(德国)上进行, 分析条件为40 kV/40 mA, 使用Cu K α 射线(1.5406 Å)。采用Rigaku ZSX Primus IIX-Ray荧光光谱仪(XRF, 美国)对催化剂的元素组成进行测量。采用Netzsch STA 449F3 Jupiter热重分析仪与MS403C Aeolos质谱仪(TG-MS, 德国)对催化剂前驱体的焙烧过程进行了分析, 实验条件为在30 mL/min的合成空气下, 温度以10℃/min上升至750℃。采用Micromeritics Tristar 3000分析仪在-196℃下对催化剂样品的比表面积、孔径和孔体积进行了分析, 在测试之前, 催化剂粉末样品均在300℃下脱气3 h^[21]。

催化剂的H₂程序升温还原实验(H₂-TPR)在Micromeritics Autochem II 2920自吸附装置(美国)上进行。首先将约100 mg样品在Ar气氛、300℃下脱气1 h, 冷却至50℃。之后以50 mL/min的流速向样品池中通入10 vol% H₂/Ar, 同时以2℃/min将温度匀速上升至300℃, 之后以10℃/min匀速上升至900℃, 进行还原反应。采用热导检测器对还原反应的氢气消耗量进行检测。

2.3 催化剂评价

评价实验在一个恒压固定床反应器内进行, 所用的催化剂评价装置如图1所示。首先采用1 g石英沙(40~60目)对催化剂(100 mg, 40~60目)进行稀释, 之后将催化剂和石英沙混合物置入不锈钢管式反应器中, 通过管式炉进行加热。采用热电偶监测反应器和管

表1 催化剂样品的设计元素比例和制备方法

样品名称	Cu ²⁺ :Zn ²⁺ :Al ³⁺ 原子比例	制备方法
CZA	6:3:1	共沉淀法
CZ	Step I	0:0:1
	Step II	6:3:0
ZA	Step I	0:0.5:1
	Step II	6:2.5:0

图1 合成甲醇催化剂评价装置图((1) 背压阀; (2) 质量流量计; (3) 流量和温度控制系统; (4) 气体净化罐; (5) 热电偶; (6) 管式反应器; (7) 多段式加热炉; (8) 石英沙(40~60目); (9) 石英棉; (10) 催化剂和石英沙混合物(40~60目); (11) 伴热带; (12) 液体收集器; (13) 水冷器; (14) 安全阀; (15) 气相色谱仪; (16) 气体流量计; (17) 数据采集系统)(网络版彩图)

式炉的温度。在反应开始前, 首先用5% H₂-95% N₂在常压条件和230℃下对催化剂进行还原。初始活性的测量在230℃、5 MPa和GHSV=10000 h⁻¹的条件下进行, 原料气组成为80% H₂、13% CO、2% CO₂和5% N₂ (Air Liquide)。在进入反应器前, 采用气体净化罐对原料气净化以除去可能残留的硫元素和氯元素。在初始评价24 h之后, 将反应器温度上升至320℃并恒温24 h, 对催化剂进行热处理。之后将温度降至230℃, 对热处理之后的催化剂活性进行评价。用加热带保持出口处产物的温度。之后通过冷凝器将产物中的甲醇和水分离到小瓶中。剩余气体由在线气相色谱仪检测。实验过程中的CO转化率通过内标法计算, 甲醇收率和选择性通过碳平衡计算。

3 结果与讨论

3.1 前驱体样品表征

本实验采用XRD和TG-MS对催化剂制备过程中

的一部分前驱体样品进行表征。前驱体样品的XRD结果如图2所示。通过XRD分析得到的催化剂组分信息见表2。在样品CZA中, 碱式碳酸盐(孔雀石、类孔雀石)和类水滑石均有发现。由于采用分步沉淀法, 样品CZ中仅观察到碱式碳酸盐(孔雀石、类孔雀石和绿铜锌矿)^[5]。在样品ZA中, 处于11.758°、23.643°和34.728°的衍射峰被认为来自铝锌水滑石, 同时也发现有碱式碳酸盐(孔雀石、类孔雀石)的存在。

类孔雀石可通过Zn²⁺取代孔雀石晶体结构中的Cu²⁺产生, 这种取代会导致XRD图中d (20 $\bar{1}$)位置的偏移(图2(b))^[16,22]。偏移程度随类孔雀石中包含的锌元素的含量线性增加^[22,23]。从图2可以看出, 样品CZ表现出更高的取代率, 而样品CZA中的取代程度相对较低。也就是说, 样品CZ中类孔雀石的锌元素比例高。类孔雀石和绿铜锌矿前驱体在焙烧后产生的CuO和ZnO晶粒紧密接触, 有利于活性组分的形成^[10,24]。

前驱体样品的TG-MS分析结果如图3所示。可以看出, 样品的失重速率峰伴随着CO₂和/或H₂O的析出。

表2 催化剂前驱体的PDF编号及在XRD图中的主峰位置

名称	主峰位置 (2 θ (°))	PDF 编号
孔雀石, Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂	14.715, 17.496, 24.029, 29.470	75-1163
类孔雀石, (Cu,Zn) ₂ CO ₃ (OH) ₂	14.637, 17.467, 24.075, 29.591	35-0502
绿铜锌矿, (Cu,Zn) ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	13.028, 24.032, 27.857, 32.655	38-0152
HTlc, (Cu,Zn) ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	11.750, 23.579, 34.617, 39.258	38-0487
HT, Zn _{0.63} Al _{0.37} (OH) ₂ (CO ₃) _{0.185} ·xH ₂ O	11.758, 23.643, 34.728, 39.365	48-1024

图2 催化剂前驱体样品的XRD图(网络版彩图)

图3 催化剂前驱体样品的DTG-MS结果(10°C/min, 空气气氛)(网络版彩图)

在样品CZA中, 位于125和541°C的失重速率峰被归为类水滑石的脱水 and 高温碳酸盐的分解^[13,15]; 位于364和451°C的失重速率峰被归为碱式碳酸盐的分解。孔雀石的分解只有一步, 一般在400°C以前完成, 而类孔雀石和绿铜锌矿的分解分为两步: (1) 400°C之前的脱H₂O和脱CO₂过程; (2) 500°C左右高温碳酸盐的分解过程^[25,26]。因此样品CZ中位于304和492°C的失重速率峰, 以及样品ZA中位于345和451°C的失重速率峰也被归为碱式碳酸盐的分解。样品ZA中位于131°C左右的脱

水峰被认为是锌铝水滑石的脱水造成的。

前驱体XRD结果以及将要详述的焙烧样品的TPR分析表明, 样品CZ中碱式碳酸盐成分以类孔雀石和绿铜锌矿为主, 含有较少的孔雀石; 样品ZA中碱式碳酸盐中以类孔雀石为主, 同时含有比样品CZ略多的孔雀石。样品中碱式碳酸盐的组成不同, 导致其分解温度也产生少量差异。在样品CZ中, 高取代率的类孔雀石和绿铜锌矿的生成导致初步分解温度降低(~304°C), 而第二步分解温度升高(~492°C)。样品CZA和ZA的碱式碳酸盐中低的Cu-Zn取代率, 使初始分解温度升高, 而第二步高温碳酸盐的分解温度降低。

3.2 焙烧后样品表征

前驱体样品经过焙烧即获得焙烧后的催化剂样品。采用XRD、XRF、BET、TPR和XPS方法对焙烧后样品的组成、结构和还原性进行了表征。图4显示了焙烧后样品的XRD结果。宽泛的CuO衍射峰表明, 焙烧导致样品碱式碳酸盐和类水滑石分解, 形成的CuO以微晶的形式存在。采用Scherrer公式对CuO的晶粒大小进行了分析, 结果见表3。可以看出, 样品CZ中的CuO晶粒较小, 而样品CZA中的CuO晶粒略大。结合前驱体的XRD和TG-MS结果, 可以推断, 碱式碳酸盐中高的Cu-Zn取代率有利于小晶粒的CuO形成。焙烧样品的元素分析结果也列在表3中。通过XRF分析得到的Cu²⁺:Zn²⁺:Al³⁺原子比基本上与表1中设计的原子比一致。比表面积、孔体积和平均孔径的结果同样列在表3中, 样品CZ的比表面积高于样品CZA和ZA, 与CuO的晶粒大小结果一致。

焙烧样品的H₂-TPR测试结果如图5所示。所有样品的还原均在100~200°C完成, 表现出宽泛的还原峰伴随着一个肩峰。由于ZnO和Al₂O₃不能在200°C之前还原, H₂消耗应全归属于CuO的还原。样品中的CuO主

图4 焙烧后催化剂样品的XRD结果(网络版彩图)

表3 焙烧后催化剂样品的元素比例和结构表征结果

样品名称	Cu ²⁺ :Zn ²⁺ :Al ³⁺ 原子比例 ^{a)}	CuO晶粒(nm) ^{b)}	BET (m ² /g)	孔体积 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
CZA	0.58:0.27:0.15	8.02	71.46	0.3905	13.64
CZ	0.61:0.29:0.10	5	115.96	0.4049	10.28
ZA	0.61:0.29:0.10	7.2	87.29	0.3726	14.47

a) 通过XRF分析结果确定; b) 通过谢勒公式计算 ($2\theta=35.495^\circ$)

图5 催化剂样品的TPR结果及分峰结果(2℃/min, 氢气气氛) (网络版彩图)

要来自于碱式碳酸盐的分解。孔雀石的分解易产生大的CuO颗粒, 需要较高的还原温度^[27,28]。类孔雀石和绿铜锌矿分解产生的CuO颗粒分散性好, 容易在较低温度下还原^[16,27]。在样品CZA中, 部分CuO来自于类水滑石的分解, 这部分CuO被认为是镶嵌在无定形的氧化物结构中, 需要相对较高的还原温度^[14,15]。

因此, 本实验将样品CZ和ZA的还原峰分解为两个高斯峰, 而样品CZA的还原峰被分解为3个高斯峰。各个峰的位置和相对比例见表4。样品CZ和ZA的还原温度低于样品CZA, 可能是不同的沉淀方法造成的。 α 峰被归为高分散性的CuO颗粒的还原; β 峰被归为大的CuO颗粒的还原形成的; 样品CZA中的 γ 峰认为是类水滑石结构中的CuO颗粒还原形成的。可以看出,

样品CZ中的高分散性的CuO比例高于样品CZA和ZA, 而相应的大颗粒CuO的比例较低。这表明样品CZ中的类孔雀石和绿铜锌矿的含量相对较高, 与前驱体的XRD结果一致。碱式碳酸盐中类孔雀石和绿铜锌矿比例高, 得到的催化剂活性要高于碱式碳酸盐以孔雀石组分为主的催化剂^[10]。类孔雀石和绿铜锌矿焙烧形成的CuO与ZnO紧密接触, 有利于反应过程中Cu与ZnO的协同作用^[29]。

焙烧后催化剂样品的XPS分析结果如表5和图6所示。从Cu2p_{3/2}和Zn2p_{3/2}的结合能可以看出, 焙烧后催化剂表面的铜元素和锌元素以Cu²⁺和Zn²⁺的形式存在。样品表面铜元素比例比设计值略低, 而锌元素比例升高。其中样品CZA和ZA表现更加明显, 可能是由于水滑石特殊的双层结构造成的。除了污染碳源(284.6和286.3 eV), 结合能为289.1 eV的碳源认为是催化剂内残留的CO₃²⁻。可以看出, 样品ZA的残余CO₃²⁻相对浓度略低, 可能原因是其碱式碳酸盐中Cu取代率比样品CZ低, 因此来自碱式碳酸盐的残留的CO₃²⁻减少, 同时锌铝水滑石较类水滑石更易于分解, 因而来自水滑石前驱体的CO₃²⁻量降低。

3.3 催化性能评价

在催化剂评价过程中, 反应温度最初在230℃停留24 h (stage I), 之后上升至320℃保持24 h (stage II, 热处理), 最后降至230℃恒温24 h (stage III)。每阶段各样品的平均CO转化率、甲醇选择性和甲醇收率列于表6中。主要反应为CO和CO₂加氢反应, 以及水汽变换反应,

表4 催化剂样品的TPR图分峰结果^{a)}

样品名称	Peak α	Peak β	Peak γ
CZA	156.6 (63.8%)	164.7 (22.2%)	172.9 (14.0%)
CZ	147.9 (81.0%)	156.3 (19.0%)	—
ZA	146.8 (75.0%)	155.4 (25.0%)	—

a) TPR峰(℃)和相对比例, 括号内数字为各峰面积的相对比例

表 5 催化剂样品的XPS分析结果

样品名称	结合能 (eV)		表面相对浓度 (at.%)			
	Cu2p _{3/2}	Zn2p _{3/2}	Cu	Zn	Al	CO ₃ ²⁻ /(Cu+Zn+Al)
CZA	933.51	1021.42	54.46	37.01	8.53	8.97%
CZ	933.38	1021.48	57.12	33.46	9.42	7.57%
ZA	933.39	1021.53	54.13	36.48	9.39	6.80%

图 6 焙烧后催化剂样品的XPS结果(a)及碳物种分析结果(b) (网络版彩图)

表 6 各阶段催化剂样品的平均CO转化率、甲醇选择性和收率结果

样品名称	CO 转化率 (%)			甲醇选择性 (mol%)			MeOH收率 (g g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
CZA	66.54	29.41	50.38	99.65	60.87	99.16	1.23	0.33	0.93
CZ	80.52	34.02	67.31	98.6	50.51	99.26	1.48	0.32	1.24
ZA	70.99	33.43	58.03	97.85	49.03	99.11	1.29	0.3	1.07

如R1~R3所示.

CO转化率是催化剂活性的一个重要指标, 各催化剂在每阶段的CO转化率如图7所示. 各阶段的温度变化也显示在图中.

第一阶段, 样品CZ表现出最高的甲醇收率, 之后是样品ZA和样品CZA. 液体副产物比例小, 主要成分为水, 包含少量的乙醇和二甲醚等. 由于CO/CO₂加氢合成甲醇为放热反应, 如R1~R3所示. 温度升高至320℃, 有利于副反应如生成乙醇和二甲醚的进行, 但由于催化剂的关系, 副产物的生成量低, 这部分增加的CO消耗量不能够弥补甲醇生成速率降低带来的CO消耗量的下降, 因此各催化剂样品的CO转化率和甲醇选择性

均有下降, 导致甲醇收率大幅降低. 热处理之后, 各样品的甲醇选择性相似, 但CO转化率相比第一阶段有不同程度的降低. 如图7所示, 样品CZ、ZA和CZA的CO转化率在热处理后分别下降了16.41%、18.26%和24.28%, 样品CZ下降幅度最低. 这些结果表明, 以氢氧化铝为含铝前驱体的样品CZ表现出比其他样品更高的催化活性和热稳定性, 而样品CZA催化性能相对较差. 评价结果同时表明, 锌铝水滑石前驱体并没有提高催化剂的稳定性.

在Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂中ZnO的作用主要有两个: (1) 以纳米颗粒的形式分隔铜颗粒, 保持多孔结构的稳定性; (2) 附着在铜颗粒表面构成Cu/ZnO活性组分^[24,30], 如图8所示. 根据这一研究, 碱式碳酸盐晶体中过低的Cu-Zn取代对催化剂的活性和稳定性都是不利的.

图7 催化剂样品在评价实验中的CO转化率随时间变化结果 (5 MPa, GHSV=10000 h⁻¹, 80% H₂, 13% CO, 2% CO₂和5% N₂) (网络版彩图)

图8 不同Cu取代程度的碱式碳酸盐前驱体焙烧后结构差异^[9,30] (网络版彩图)

在样品CZA中,共沉淀法形成了类水滑石结构,其产生的CuO颗粒大部分镶嵌在无定形氧化物结构中,铜比表面积低,被认为不利于催化剂的活性^[14,15]。同时表征结果表明,共沉淀法会导致碱式碳酸盐中Cu-Zn取代率偏低,对其活性和稳定性均造成不利影响。在样品ZA中,碱式碳酸盐中的Cu-Zn取代率低于样品CZ,原因可能是一部分Zn²⁺沉淀在了第一步。而在样品CZ中观察到结构式通常表示为(Cu_{0.4}Zn_{0.6})₅(CO₃)₂(OH)₆^[23,26]的绿铜锌矿,表明Cu²⁺和Zn²⁺具有良好的相互分散性。表征结果也同样表明,样品CZ中的碱式碳酸盐Cu-Zn

取代率以及类孔雀石比例要高于其他样品。这可能是样品CZ的催化性能优于其他样品的原因。

前驱体中碱式碳酸盐的组成对催化剂的性能非常重要,并容易受到铝添加方式的影响。通过共沉淀法添加Al元素,一部分Zn²⁺参与到类水滑石的形成中,导致碱式碳酸盐中的Cu-Zn取代率下降,同时类孔雀石比例降低。合成Zn-Al水滑石前驱体,催化剂的热稳定性并没有明显提高,原因可能是Zn-Al水滑石消耗了一部分Zn²⁺,在固定Cu/Zn/Al原子比的条件下,和Cu²⁺共沉淀的Zn²⁺数量下降,同样不利于类孔雀石的生成和形成高的Cu-Zn取代率。此外,锌铝水滑石的生成使催化剂中Al₂O₃数目的减少,导致CuO颗粒的分散性和催化剂的比表面积降低,也对催化剂的催化性能造成不利影响。在不改变催化剂中Al₂O₃数目以及第二步沉淀过程中Cu/Zn原子比的条件下,ZnAl₂O₄对催化剂稳定性的作用可能才会有所体现。该项工作有待继续研究。总体而言,Al(OH)₃排除了铝元素添加对碱式碳酸盐组成的干扰,以Al(OH)₃为含铝前驱体合成的催化剂性能优于以和铜或锌元素结合的含铝前驱体合成的催化剂。

4 结论

本研究采用不同的铝添加方式合成了具有不同前驱体组成的Cu_{0.6}Zn_{0.3}Al_{0.1}合成甲醇催化剂。表征结果表明,以氢氧化铝为含铝前驱体时,碱式碳酸盐晶体中的Cu-Zn取代率优于以类水滑石和锌铝水滑石为含铝前驱体的样品。碱式碳酸盐中类孔雀石和绿铜锌矿比例高,有效减少了前驱体孔雀石的形成。获得的催化剂具有相对较高的比表面积和较小的CuO晶粒。评价结果表明,碱式碳酸盐中的Cu-Zn取代程度与催化剂的性能有直接的关系,以氢氧化铝为含铝前驱体的催化剂活性和热稳定性均优于以类水滑石或锌铝水滑石为含铝前驱体的样品。以氢氧化铝为主的含铝前驱体,消除了铝元素对碱式碳酸盐中Cu-Zn取代的不利影响,因而获得的催化剂催化性能更优。以氢氧化铝为含铝前驱体的制备方法适合于制备Cu/ZnO/Al₂O₃合成甲醇催化剂。

致谢 感谢内蒙古大学苏海全教授和李建立老师的帮助和支持。

参考文献

- 1 Popa T, Fan M, Argyle MD, Dyar MD, Gao Y, Tang J, Speicher EA, Kammen DM. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 464-465: 207-217
- 2 Zhang F, Fan M, Huang X, Argyle MD, Zhang B, Towler B, Zhang Y. *Fuel Processing Tech*, 2017, 161: 145-154
- 3 Jiao F, Li J, Pan X, Xiao J, Li H, Ma H, Wei M, Pan Y, Zhou Z, Li M, Miao S, Li J, Zhu Y, Xiao D, He T, Yang J, Qi F, Fu Q, Bao X. *Science*, 2016, 351: 1065-1068
- 4 Xu X, Liu Y, Zhang F, Di W, Zhang Y. *Catal Today*, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.05.070
- 5 Simson G, Prasetyo E, Reiner S, Hinrichsen O. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 450: 1-12
- 6 Baltes C, Vukojevic S, Schuth F. *J Catal*, 2008, 258: 334-344
- 7 Kurtz M, Bauer N, Büscher C, Wilmer H, Hinrichsen O, Becker R, Rabe S, Merz K, Driess M, Fischer RA, Muhler M. *Catal Lett*, 2004, 92: 49-52
- 8 Figueiredo RT, Martínez-Arias A, Granados ML, Fierro JLG. *J Catal*, 1998, 178: 146-152
- 9 Behrens M. *Catal Today*, 2015, 246: 46-54
- 10 Li JL, Inui T. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 137: 105-117
- 11 Gao P, Li F, Zhan H, Zhao N, Xiao F, Wei W, Zhong L, Sun Y. *Catal Commun*, 2014, 50: 78-82
- 12 Xiao S, Zhang Y, Gao P, Zhong L, Li X, Zhang Z, Wang H, Wei W, Sun Y. *Catal Today*, 2017, 281: 327-336
- 13 Gao P, Li F, Zhan H, Zhao N, Xiao F, Wei W, Zhong L, Wang H, Sun Y. *J Catal*, 2013, 298: 51-60
- 14 Behrens M, Kasatkin I, Kühl S, Weinberg G. *Chem Mater*, 2010, 22: 386-397
- 15 Kühl S, Tarasov A, Zander S, Kasatkin I, Behrens M. *Chem Eur J*, 2014, 20: 3782-3792
- 16 Bahmani M, Vasheghani Farahani B, Sahebdehfar S. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 520: 178-187
- 17 Chu Z, Chen H, Yu Y, Wang Q, Fang D. *J Mol Catal A-Chem*, 2013, 366: 48-53
- 18 Maniecki TP, Mierczyński P, Maniukiewicz W, Gebauer D, Jozwiak WK. *Kinet Catal*, 2009, 50: 228-234
- 19 Conrad F, Massue C, Kühl S, Kunkes E, Girgsdies F, Kasatkin I, Zhang B, Friedrich M, Luo Y, Armbrüster M, Patzke GR, Behrens M. *Nanoscale*, 2012, 4: 2018-2028
- 20 Maniecki TP, Mierczyński P, Józwiak WK. *Kinet Catal*, 2010, 51: 843-848
- 21 Di W, Cheng J, Tian S, Li J, Chen J, Sun Q. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 510: 244-259
- 22 Behrens M. *J Catal*, 2009, 267: 24-29
- 23 Zander S, Seidlhofer B, Behrens M. *Dalton Trans*, 2012, 41: 13413
- 24 Fujitani T, Nakamura J. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 191: 111-129
- 25 Millar GJ, Holm IH, Uwins PJR, Drennan J. *Faraday Trans*, 1998, 94: 593-600
- 26 Schumann J, Tarasov A, Thomas N, Schlögl R, Behrens M. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 516: 117-126
- 27 Wang L, Liu Y, Chen M, Cao Y, He H, Wu G, Dai W, Fan K. *J Catal*, 2007, 246: 193-204
- 28 Lei H, Hou Z, Xie J. *Fuel*, 2016, 164: 191-198
- 29 Kuld S, Thorhaug M, Falsig H, Elkjaer CF, Helveg S, Chorkendorff I, Sehested J. *Science*, 2016, 352: 969-974
- 30 Zander S, Kunkes EL, Schuster ME, Schumann J, Weinberg G, Teschner D, Jacobsen N, Schlögl R, Behrens M. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 6536-6540

Influence of Al addition methods on the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol production

Fan Zhang^{1,2}, Yuan Liu¹, Wei Di¹, Xiaoying Xu¹, Panpan Yang¹, Ping Miao¹, Qi Sun¹, Yulong Zhang^{1*}

¹ National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China

² School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: zhangyulong@nicenergy.com)

Abstract: Aluminum is an important ingredient in the ternary Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas. The objective of this work is to investigate the effect of Al addition methods on the property of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. A series of Cu_{0.6}Zn_{0.3}Al_{0.1} catalysts with various Al-containing precursors were prepared by co-precipitation and fractional-precipitation methods. The catalyst samples were characterized by XRD, TG-MS, XRF, N₂ physisorption and TPR. Results show that the Al addition methods have strong effect on the substitution of Cu by Zn in the subcarbonate lattice, leading to various performances of the obtained catalysts. Al addition with fractional precipitation performed higher substitution of Cu than that with the traditional co-precipitation method. And thus, it can be a promising method for preparing the Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalyst.

Keywords: subcarbonates, fractional precipitation, hydrotalcite-like compounds, Cu-Zn substitution, rosalite

doi: [10.1360/N032017-00103](https://doi.org/10.1360/N032017-00103)