

制备条件对 Cu-MnO_x 低温液相甲醇合成性能影响

杨光^{1,2}, 陈勇³, 李臣芝^{1,2}, 陈彤^{1*}, 王公应¹

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 后勤工程学院 国防建筑规划与环境工程系, 重庆 401311)

摘要: 采用并流共沉淀法制备 Cu-MnO_x 催化剂, 用于合成气 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 为原料的低温液相甲醇合成. 研究了制备条件对 Cu-MnO_x 结构及催化性能的影响, XRD、 H_2 -TPR、CO-TPD 表征显示, 制备过程中的沉淀 pH、煅烧温度等影响 Cu-MnO_x 中 CuO 的分散性、还原性能和对 CO 的吸附能力. 沉淀 pH 为 7、煅烧温度 450 °C 制备的铜锰摩尔比为 1 : 1 的 Cu-MnO_x 铜锰相互作用强, CuO 分散好, 形成的 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶相利于中间产物甲酸酯的生成, 并且其对 CO 的吸附能力强, H_2 还原温度适中, 利于在预还原条件下生成较多 Cu^+ , 因此, 表现出最好的催化性能. 在 170 °C、5 MPa 反应条件下, 以 K_2CO_3 为助剂、乙醇为溶剂, 碳转化率为 71.8%, 甲醇选择性 55.9%, 同时生成了较多的碳链增长产物, 说明 CO 在该催化剂上可发生解离吸附, 为乙醇等 C_{2+} 低碳醇的合成提供参考.

关键词: $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$; 低温液相; 甲醇; Cu-MnO_x ; K_2CO_3

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

甲醇是重要的化工原料, 消费量居第 4 位, 仅次于乙烯、丙烯和苯, 也是潜在的车用燃料和燃料电池燃料, 有非常广泛的用途^[1-2]. 目前工业合成甲醇采用合成气为原料, 在高温高压条件下进行反应, 受热力学限制 CO 单程转化率低于 20%. 合成气制甲醇是强放热反应, 低温对甲醇合成有利, 可大幅提高 CO 单程转化率^[2]. 由于全球石油资源的过度消耗及我国富煤贫油的现状, 如何实现高效、洁净的利用煤炭资源十分重要, 引起高度关注. 由煤制合成气低温合成甲醇、低碳醇是煤炭资源高效利用的典范, 也再度成为 C1 化学研究的热点.

低温液相甲醇合成工艺 (LTMS) 最早由美国布鲁克海文国家实验室 (BNL) 提出^[3], 反应以 CO/H_2 为原料, NaH 为羰化催化剂、 $\text{M}(\text{OAc})_2$ 为氢解催化剂在相对温和 (100 ~ 130 °C、1.0 ~ 5.0 MPa) 的条件下进行甲醇合成, 碳转化率高达 90%, 可以克服工业甲醇生产中反应条件苛刻, 单程碳转化率低的的问题, 但 NaH 对 CO_2 和 H_2O 敏感易失活, 限制了它的工业化应用. 目前, CO/H_2 为原料的低温液相甲醇合成的研究主要采用铜基催化剂 (Cu-Cr 、 Cu-Mg 、 Cu-Zn 等) 与碱金属羰化催化剂 (CH_3ONa 、 HCOONa 等) 共同构成催化体系. Chu 等^[4] 以 Cu-CrO_x 为氢

解催化剂, CH_3ONa 为羰化催化剂在 110 °C、5 MPa 下进行甲醇合成反应, 碳转化率和甲醇选择性均超过 90%, 但 CH_3ONa 遇 H_2O 、 CO_2 极易失活; HCOONa 作为羰化催化剂也具有较好的羰化活性, Baoshan Hu 等^[5-8] 研究了 Cu-MgO 与 HCOONa 构成的催化体系下甲醇的合成性能, 在 160 °C、5 MPa 下碳转化率达 80%, 甲醇选择性达 90%, 但羰化催化剂 HCOONa 遇 CO_2 会生成无活性的 NaOH , 因此, 仍需解决催化剂中羰化催化剂对 CO_2 中毒的问题. 近年来, Tsubaki 等^[9-12] 开始研究铜系催化剂对 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 为原料的低温液相甲醇合成性能, 以低碳醇为溶剂, HCOOK 等为促进剂, 发现在 150 ~ 170 °C、3 ~ 5 MPa 条件下 Cu-ZnO 和 Cu-MgO 具有较好的催化性能, 时空收率达 100 g/(mol · h); 对机理的研究显示^[11, 13-14], 提高 Cu 催化剂表面 CuO 的分散性和 Cu^+/Cu^0 比例, 可提高催化剂甲醇合成性能; Shi 等^[15-16] 也研究了 Cu-ZnO 的催化性能, 催化剂采用溶胶凝胶法制备不经 H_2 还原直接使用, 在 170 °C、5 MPa 下碳转化率达 65.2%, 催化剂加氢活性较差, 甲醇选择性低仅 10.6%. 孔秀琴等^[17] 将溶胶凝胶法制备的 $\text{Cu-ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂应用于 CO_2/H_2 为原料的甲醇合成研究, 250 °C、

收稿日期: 2015-02-12; 修回日期: 2015-04-02.

作者简介: 杨光 (1989-), 男, 硕士生, 541027636@qq.com.

* 通讯联系人, Tel: 028-85250005, E-mail: chentongw@sina.com.

3 MPa 条件下甲醇选择性超过 60%，连续反应下甲醇时空收率最高达 333 mg/(g · h)。

我们系统研究了 CO/CO₂/H₂ 为原料的 Cu 系催化剂 Cu-ZnO、Cu-MgO 和 Cu-MnO_x 等的低温液相甲醇合成性能，发现 Cu-MnO_x 显示出较好的催化性能^[18]。Cu-MnO_x 是合成气制甲酸甲酯的良好催化剂^[19]，而甲酸酯是低温液相甲醇合成的中间产物。因此，我们对 Cu-MnO_x 催化体系进行了深入研究，由 Cu-MnO_x、K₂CO₃ 和乙醇构成铜系催化剂体系，以 CO/CO₂/H₂ 为原料，在 170 °C、5 MPa 条件下合成甲醇，系统考察了制备条件对 Cu-MnO_x 结构及催化性能的影响，优化条件下碳转化率可达 71.8%，甲醇选择性 55.9%，同时生成乙醇等碳链增长产物，为低温液相 C₂₊ 低碳醇的合成提供参考。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

Cu-MnO_x 催化剂采用并流共沉淀法制备，将总浓度为 1 mol/L 一定铜锰摩尔比的硝酸铜和硝酸锰混合水溶液，与浓度为 1.5 mol/L 的碳酸钠水溶液同时滴入持续搅拌的去离子水中，温度 55 °C，滴定过程中保持沉淀 pH 值分别为 7、8、9。沉淀结束后于 55 °C 陈化 2 h 后趁热过滤，110 °C 干燥后于 350 °C 煅烧 3 h 即得到氧化态催化剂备用。催化剂活性评价前均在 10% H₂-90% N₂ 气氛下于 250 °C 还原 7 h。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价均在 GS 型磁力驱动高压反应釜中进行。3.0 g 氧化态催化剂经还原后加入装有 80 mL 乙醇溶剂与 0.4 g K₂CO₃ 的反应釜中，通入原料气(摩尔比 H₂/CO/CO₂ = 65/33/2)后密封反应釜，在 170 °C、5 MPa，搅拌速率 500 r/min 条件下进行活性评价。反应结束，反应釜经冷却后气相与液相产物由 GC-MS 定性，气相色谱定量。液相产物采用 FID 检测器，HP-5 毛细管柱，内标法定量，内标物为正丙醇。气相产物采用 TCD 检测器，TDX-01 柱，外标法定量。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)采用国产丹东浩元 DX-2800 X 射线衍射仪，辐射源 Cu K_α(λ = 0.154056 nm)，管电压 40 kV，管电流 40 mA，石墨单色滤光片，扫描范围 10°~80°，步长 0.03°，扫描速度 0.2°/S。

程序升温还原(H₂-TPR)采用天津先权 TP-

5080 多功能吸附仪，粉末状催化剂经压片后筛至粒径 0.45~0.28 mm 备用。催化剂用量 30 mg，先通 N₂ (27 mL/min)于室温吹扫 10 min，切换到混合气(30 mL/min, 10% H₂-90% N₂)，待系统稳定后，以 10 °C · min⁻¹ 升温至 600 °C，TCD 检测 H₂ 消耗情况。

CO 程序升温吸附-脱附(CO-TPD)采用天津先权 TP-5080 多功能吸附仪，粉末状催化剂经压片后筛至粒径 0.45~0.28 mm 备用。催化剂用量 200 mg，先通 He(20 mL/min)于室温吹扫 10 min，切换成 H₂(20 mL/min)于 350 °C 还原 1 h，再切换成 He 于 350 °C 吹扫 1 h 后降温至 50 °C，切换成 CO 在 50 °C 恒温吸附至饱和，再切换至 He 吹扫至基线平稳后，以 10 °C/min 升至 700 °C 脱附，TCD 检测 CO 脱附情况。

2 结果与讨论

2.1 沉淀 pH 对 Cu-MnO_x 催化性能影响

共沉淀法沉淀 pH 会影响催化剂前驱体组成及催化性能，因此，沉淀 pH 是共沉淀法催化剂制备的重要条件。选择不同沉淀 pH 制备铜锰摩尔比为 1:1 的 Cu-MnO_x，350 °C 煅烧。保持一定 pH 值滴定完成后需经 2 h 老化使之沉淀完全，老化过程中溶液 pH 值逐渐上升并达到稳定，沉淀 pH 值为 7 制备的前体老化 2 h 后溶液 pH 值由 7.0 上升至 7.9~8.0，高于 Mn²⁺ 的沉淀 pH 值 7.8 和 Cu²⁺ 的沉淀 pH 值 6，说明沉淀 pH 值 ≥ 7 即可保证 Mn²⁺、Cu²⁺ 完全沉淀。因此，选择沉淀 pH 值为 7、8、9 探讨 pH 值对 Cu-MnO_x 催化性能的影响。

不同沉淀 pH 催化剂低温液相甲醇合成性能如表 1 所示。低温液相甲醇合成反应分两步^[20-22]，首先 CO 与乙醇羰化生成甲酸乙酯，甲酸乙酯再进一步氢解生成甲醇，甲酸乙酯是低温液相合成甲醇的中间产物。如表 1 所示，不同沉淀 pH 制备 Cu-MnO_x 上产物相同，除甲醇、甲酸乙酯外，均生成了碳链增长产物乙酸乙酯。当沉淀 pH 值从 7 升至 9，碳转化率、甲醇选择性和乙酸乙酯选择性都逐渐降低，甲酸乙酯的选择性逐渐升高，pH 值为 7 制备的 Cu-MnO_x 羰化和加氢活性都最好，碳转化率 62.4%，甲醇选择性 53.8%。乙酸乙酯选择性随着 pH 的升高而逐渐降低，说明沉淀 pH 为 7 利于 Cu-MnO_x 对 CO 的解离吸附，增长碳链。综合碳转化率、甲醇选择性、乙酸乙酯选择性等结果，适宜的沉淀 pH 值选为 7。

表 1 沉淀 pH 对 Cu-MnO_x 催化性能的影响
Table 1 Catalytic performance of Cu-MnO_x prepared by co-precipitation with different pH

pH	Total conv. /%	Selectivity/%		
		Methanol	Ethyl formate	Ethyl acetate
9	50.9	32.4	8.6	15.7
8	55.6	46.2	7.2	18.2
7	62.4	53.8	3.4	25.8

Reaction conditions: Catalyst 3 g, Ethanol 80 mL, K₂CO₃ 0.4 g, T=170 ℃, P=5 MPa, t = 10 h

表 1 中数据显示，产物的选择性之和未达到 100%，因此，采用 GC-MS 对产物进行定性全分析。产物中除了乙醇、甲醇、甲酸乙酯及原料 CO、CO₂、H₂ 以外，还存在微量的丁醇和乙酸乙酯，为碳链增长产物，说明 CO 发生了解离吸附，未检测到其他副产物。推测乙酸乙酯可进一步加氢生成乙醇，采用沉淀 pH 值为 7、铜锰摩尔比为 1，在 350 ℃ 煅烧的 Cu-MnO_x 催化剂进行了验证实验：①在相同条件下进行乙酸乙酯加氢反应，用乙酸乙酯代替溶剂乙醇与原料气反应，发现生成了大量乙醇，原料气中 H₂ 转化率达 80%，说明乙酸乙酯在该条件下较易加氢生成乙醇，乙酸乙酯是合成乙醇的中间产物。②用甲醇代替乙醇作为溶剂在相同条件下反应，产物为乙醇、乙酸甲酯和甲酸甲酯，乙醇收率 10%，生成的甲醇无法定量。用异丁醇代替乙醇作为溶剂反应，产物为甲醇、乙醇、乙酸异丁酯、甲酸异丁酯和异丁酸异丁酯，其中乙醇收率 4.6%。说明该 Cu-MnO_x 催化体系确可以生成乙醇，乙酸甲酯/乙酸异丁酯为生成乙醇的中间产物。本研究中以乙醇为溶剂，新生成的乙醇量相对加入的乙醇溶剂很少无法定量。可以推测表 1 中选择性差异来自于未能定量的乙醇。本文通过碳转化率，甲醇选择性，及碳链增长产物乙酸乙酯的选择性综合评估催化性能。

在合成气低温液相甲醇合成中，发现有碳链增长产物生成尚属首次。在相关低温液相甲醇合成研究中^[5-9]，通常甲醇选择性超过 90%，均未见碳链增长产物的生成。与甲醇相比，乙醇等 C₂₊ 低碳醇具有更高附加值，是优良的清洁汽油添加剂，也是液体燃料和代油品^[23]。目前 C₂₊ 低碳醇的合成研究多采用固定床，在高温高压条件下进行反应，单程碳转化率低且副产物烷烃较多。Cu-MnO_x 体系催化

剂可在低温液相条件下生成碳链增长产物，说明本研究制备的 Cu-MnO_x 催化剂具有解离吸附能力，对 C₂₊ 低碳醇的合成有很好的参考价值。

图 1 为不同沉淀 pH 的 Cu-MnO_x 的 XRD 谱，均检测到 CuO 和 MnCO₃ 的特征衍射峰。随着 pH 值

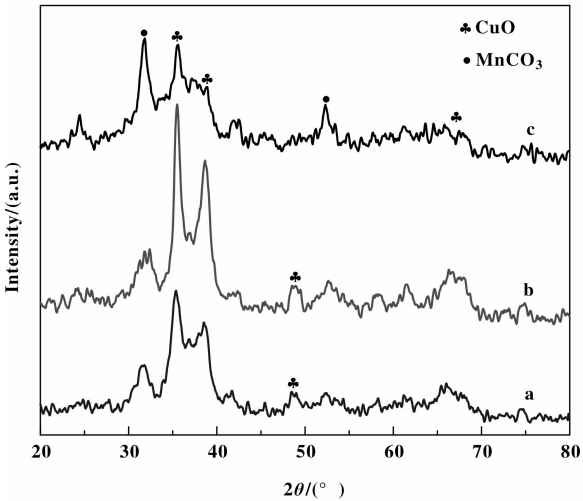


图 1 不同沉淀 pH 制备的 Cu-MnO_x 催化剂的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Cu-MnO_x catalysts prepared by co-precipitation with different pH
a. pH=7; b. pH=8; c. pH=9

从 7 升至 9，MnCO₃ 衍射峰逐渐增强，CuO 衍射峰先增强后减弱，沉淀 pH 值为 7 时，CuO 的衍射峰较弥散，CuO 在催化剂中分散性较好，利于铜锰组分间的相互作用，提高催化剂活性^[24]。pH 值为 8 时 CuO 的衍射峰变尖锐，说明 CuO 晶化程度提高，不利于铜锰间的相互作用。沉淀 pH 值为 9 时 MnCO₃ 的衍射峰明显强于沉淀 pH 值为 7 和 8 时，而且 CuO 的衍射峰最弥散，说明 MnCO₃ 显著提高了催化剂中 CuO 的分散。而催化剂中 MnCO₃ 组分

较多,也说明催化剂前驱体中 MnCO_3 分解不完全, MnO_x 物种相对较少,铜锰组分间的相互作用受到抑制,催化剂活性降低.

图 2 为不同沉淀 pH 的 Cu-MnO_x 样品的 H_2 -TPR 谱,均出现两个还原峰,低温还原峰(192 ~ 213 $^{\circ}\text{C}$)对应未与 MnO_x 作用的体相 CuO 的还原,

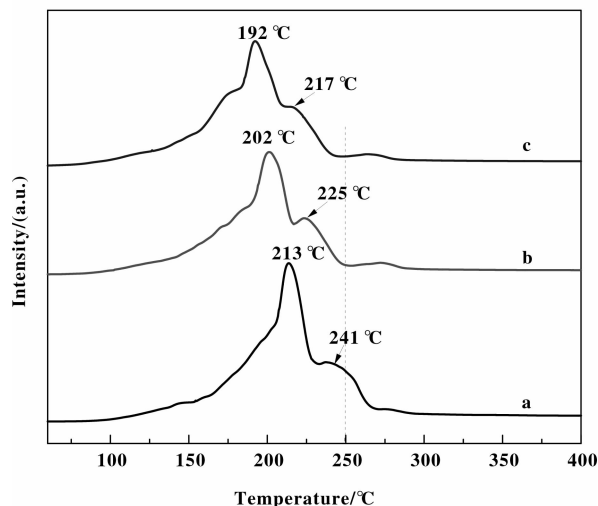


图 2 不同沉淀 pH 制备的 Cu-MnO_x 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 2 H_2 -TPR profiles of Cu-MnO_x prepared by co-precipitation with different pH
a. pH=7; b. pH=8; c. pH=9

高温还原峰(217 ~ 241 $^{\circ}\text{C}$)对应催化剂中与 MnO_x 相互作用的 CuO 的还原^[25-26]. 随着沉淀 pH 值从 7 升到 9,低温和高温还原峰均逐渐向低温方向移动,且低温和高温还原峰峰面积均减小,说明可还原物种减少,铜锰间相互作用减弱,pH 值为 7 的样品铜锰间相互作用最强,这与 XRD 表征结果一致. 研究表明 Cu^0 与 Cu^+ 共同构成合成气制甲醇的活性中心,提高 Cu^+/Cu^0 比例可以提高催化剂活性^[13-14]. 由图 2 中样品还原峰位置可知还原难易程度从难到易依次为 pH 7 > pH 8 > pH 9,同时 pH 值为 7 时样品的低温和高温还原峰面积最大,可还原物种最多,因此推测 pH 值为 7 时样品经 250 $^{\circ}\text{C}$ 还原后 Cu^+ 相对较多, Cu^+/Cu^0 较高,这些均有利于提高 Cu-MnO_x 催化剂的甲醇合成性能.

图 3 为不同沉淀 pH 的 Cu-MnO_x 样品的 CO-TPD 谱. 脱附峰面积反映样品对 CO 的吸附量,而脱附峰温度反应样品对 CO 的吸附强度^[27-29]. 所有样品在低温(184 ~ 204 $^{\circ}\text{C}$)和高温(585 ~ 605 $^{\circ}\text{C}$)各出现一个 CO 脱附峰,低温脱附峰对应弱化学吸附

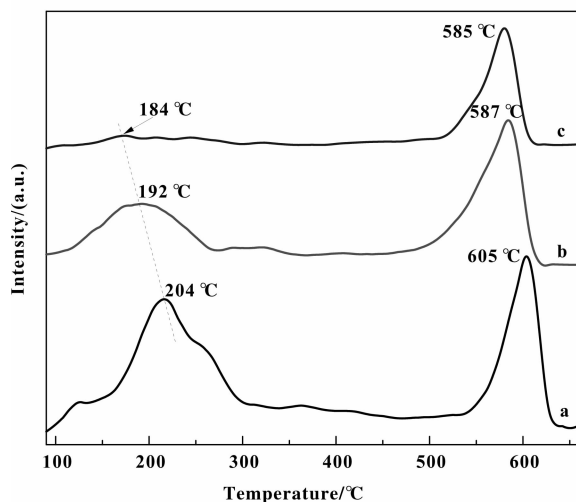


图 3 不同沉淀 pH 制备的 Cu-MnO_x 催化剂的 CO-TPD 谱

Fig. 3 CO-TPD profiles of Cu-MnO_x prepared by co-precipitation with different pH
a. pH=7; b. pH=8; c. pH=9

的 CO,高温脱附峰对应强化学吸附的 CO,随着沉淀 pH 值从 7 升至 9,低温和高温 CO 脱附峰面积均减小,到 pH 值为 9 低温脱附峰接近消失,说明样品对 CO 吸附量显著减小;随沉淀 pH 值从 7 升至 9,低温和高温 CO 脱附峰峰温均向低温方向移动,说明样品对 CO 吸附强度下降. 沉淀 pH 值为 7 时样品的低温及高温 CO 脱附峰面积最大、峰温最高,说明其对 CO 的吸附能力相对较强,这有利于 CO 分子在催化剂表面吸附与转化生成甲醇,也有利于 CO 解离吸附增长碳链.

2.2 铜锰摩尔比对 Cu-MnO_x 催化性能影响

在沉淀 pH 值为 7 制备了不同铜锰摩尔比的 Cu-MnO_x 催化剂,350 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧,不同铜锰摩尔比 Cu-MnO_x 催化性能如表 2 所示. 当催化剂中只有 CuO 组分时,活性极低,碳转化率仅 7.2%,产物为甲酸乙酯,没有甲醇生成,说明单独的 CuO 没有加氢活性;当催化剂中只有 MnO_x 时,碳转率为 25.1%,产物为甲酸乙酯及少量乙酸乙酯,无甲醇生成,说明单独的 MnO_x 也没有加氢活性,但能促进中间产物甲酸乙酯的生成,还能使 CO 发生部分解离吸附,生成碳链增长产物乙酸乙酯;铜锰双组分存在时,产物中均有甲醇生成,且甲酸乙酯选择性下降,说明 Cu-MnO_x 具有加氢活性,其加氢活性来源于铜锰组分间的相互作用. 此外, Cu-MnO_x 上的乙酸乙酯选择性也高于单独的 MnO_x ,说明铜锰组分间的相

互作用还可增加 CO 的解离吸附。

表 2 数据显示，随着铜锰摩尔比的降低，碳转化率逐渐升高；而甲醇选择性则随着铜锰摩尔比的降低，先升高后下降，当铜锰摩比为 1 : 1 时甲醇选择性最高。中间产物甲酸乙酯的选择性随着铜锰摩尔比的降低逐渐下降，说明催化剂中锰含量的增加利于甲酸乙酯的氢解。乙酸乙酯的选择性随着铜锰

摩尔比的降低而上升，说明 Mn 含量的增加有利于乙酸乙酯的生成，归于 Mn 对 CO 的强吸附使其发生解离，增长碳链^[23-24]。如从碳链增长产物的生成考虑，铜锰摩尔比为 0.6 : 1 时最好，乙酸乙酯选择性高达 34.6%。而从甲醇合成考虑，适宜的铜锰摩尔比为 1 : 1，此时碳转率为 62.4%，甲醇选择性为 53.8%。

表 2 铜锰摩尔比对 Cu-MnO_x 催化性能的影响
Table 2 Effect of the molar ration of Cu to Mn on the catalytic performance of Cu-MnO_x

Ratio of Cu to Mn/(mol/mol)	Total conv. /%	Selectivity/%		
		Methanol	Ethyl formate	Ethyl acetate
Cu	7.2	0	94.4	0
1 : 0.6	51.2	41.2	9.8	7.8
1 : 0.8	52.3	42.6	8.6	11.5
1 : 1	62.4	53.8	3.4	25.8
0.8 : 1	63.1	46.8	2.7	31.4
0.6 : 1	67.1	38.5	2.2	34.6
MnO _x	25.1	0.0	88.8	3.2

Reaction conditions: Catalyst 3 g, Ethanol 80 mL, K₂CO₃ 0.4 g, T=170 ℃, P=5 MPa, t = 10 h

2.3 煅烧温度对 Cu-MnO_x 催化性能影响

在沉淀 pH 值为 7 下制备了铜锰摩尔比为 1 : 1 的 Cu-MnO_x 催化剂，不同温度下煅烧，催化性能如表 3 所示。随着煅烧温度的升高，Cu-MnO_x 上碳转化率和甲醇选择性先增大后减小，450 ℃煅烧 Cu-MnO_x 甲醇合成性能最好。甲酸乙酯的选择性随煅烧温度升高先减小后增加，在 450 ℃煅烧时甲酸乙酯选择性最低，也显示 450 ℃煅烧 Cu-MnO_x 表现出最优的加氢活性，更多的甲酸乙酯中间体加氢生

成甲醇。乙酸乙酯的选择性随煅烧温度的升高逐渐减小，450 ℃煅烧的 Cu-MnO_x 乙酸乙酯选择性略有下降，但碳转化率明显提高，故乙酸乙酯收率最高，说明在 450 ℃煅烧的 Cu-MnO_x 对 CO 的解离吸附能力相对较强，生成了更多碳链增长产物。综合碳转率、甲醇和乙酸乙酯选择性等结果，适宜的煅烧温度选 450 ℃，此时 Cu-MnO_x 催化剂碳转化率 71.8%，甲醇选择性 55.9%，乙酸乙酯选择性 24.0%。

表 3 煅烧温度对 Cu-MnO_x 催化剂性能影响
Table 3 Effects of calcination temperatrue on the catalytic performance of Cu-MnO_x

Calcination temperature/℃	Total conv. /%	Selectivity/%		
		Methanol	Ethyl formate	Ethyl acetate
350	62.4	53.8	3.4	25.8
450	71.8	55.9	2.2	24.0
550	70.4	51.9	3.3	20.6
650	55.8	54.3	6.5	19.4

Reaction conditions: Catalyst 3 g, Ethanol 80 mL, K₂CO₃ 0.4 g, T=170 ℃, P=5 MPa, t = 10 h

图 4 为不同温度煅烧 Cu-MnO_x 样品的 XRD 谱, 均检测到 CuO 的特征衍射峰. 随煅烧温度从

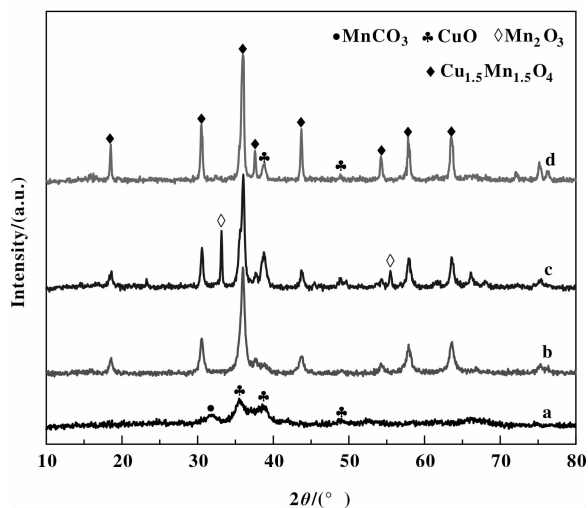


图 4 不同煅烧温度下制备 Cu-MnO_x 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of Cu-MnO_x with different calcination temperature

a. 350 °C ; b. 450 °C ; c. 550 °C ; d. 650 °C

350 °C 升至 650 °C, CuO 的特征峰逐渐尖锐, 350 °C 时最为弥散, 主要因为未完全分解的 MnCO₃ 作为载体提高了 CuO 的分散度. 350 °C 煅烧的样品中还检测到 MnCO₃ 的衍射峰, 但无 MnO_x 和铜锰复合氧化物晶相生成, 说明 350 °C 煅烧的 Cu-MnO_x 催化剂中铜锰复合氧化物以无定型态存在^[24, 30]. 当煅烧温度达 450 °C 时样品未检测到 MnCO₃ 衍射峰, 表明前驱体已完全分解; 同时出现了 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶相, 说明铜锰间相互作用力显著提高, Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶相可促进中间产物甲酸乙酯的生成^[19]. 煅烧温度为 550 °C 时出现 Mn₂O₃ 晶相, 同时, CuO 晶化程度提高, 特征峰变尖锐. 当继续提至 650 °C 时, Mn₂O₃ 特征峰消失, CuO 的特征衍射峰趋于弥散, 可能由于 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 的晶相较完整, 可作载体促进 CuO 和 Mn₂O₃ 的分散, 但 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶化程度的提高会使活性位点减少.

450 °C 煅烧的 Cu-MnO_x 未检测到 Mn₂O₃ 晶相, CuO 衍射峰较弥散, 有利于铜锰组分间相互作用; 同时, 样品存在 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶相, 这些均有利于提高 Cu-MnO_x 催化剂甲醇合成性能. MnCO₃ 分解完全有利于催化性能的提高, 该结果与 pH 影响的结论一致.

图 5 为不同温度煅烧 Cu-MnO_x 的 H₂-TPR 谱.

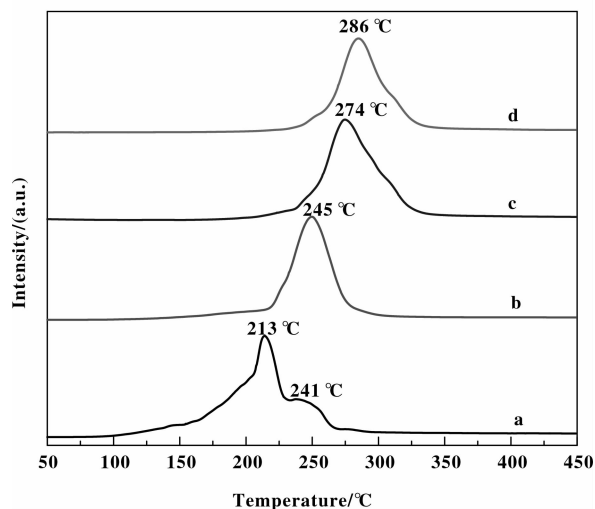


图 5 不同煅烧温度下制备 Cu-MnO_x 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 5 H₂-TPR profiles of Cu-MnO_x catalysts with different calcination temperature

a. 350 °C ; b. 450 °C ; c. 550 °C ; d. 650 °C

随着煅烧温度升高还原峰向高温方向移动. 350 °C 煅烧样品有两个还原峰, 低温(213 °C)还原峰对应催化剂中未与 MnO_x 作用的体相 CuO 的还原, 而高温(241 °C)还原峰对应与 MnO_x 相互作用的 CuO 的还原^[30-31]. 450 °C 以上煅烧的样品均只有一个还原峰, 峰温均高于 350 °C 样品的高温还原峰, 且随煅烧温度升高峰温逐渐向高温移动, 显示铜锰之间的相互作用增强, 这与 XRD 结果一致, 在 450 °C 以上出现 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶相, 铜锰间相互作用增强.

催化剂 H₂ 预还原温度为 250 °C. 从图 5 上显示, 350 °C 的样品在低温 213 °C 可还原物种较多, 在 250 °C 还原条件下, Cu 物种易被过度还原生成较多 Cu⁰; 而 550 和 650 °C 煅烧样品的还原温度分别为 274、286 °C, 在 250 °C 还原条件下, 可能导致还原程度不够. 450 °C 煅烧样品的还原温度为 245 °C, 且还原峰面积较大, 在 250 °C 还原条件下, 利于生成较多 Cu⁺, 且有较多的可还原物种, 有利于甲醇合成的氢解过程^[13-14].

图 6 为不同温度煅烧 Cu-MnO_x 的 CO-TPD 谱, 所有样品在低温(204 ~ 211 °C)和高温(594 ~ 603 °C)各出现一个 CO 脱附峰, 说明催化剂表面均存在两种吸附强度不同的 CO 吸附中心. 随着煅烧温度升高, 高温、低温脱附峰的峰面积均先增大后减小, 450 °C 煅烧样品的脱附峰面积最大, 对 CO 的化学吸附量最大. 随着煅烧温度升高, 低温脱附峰

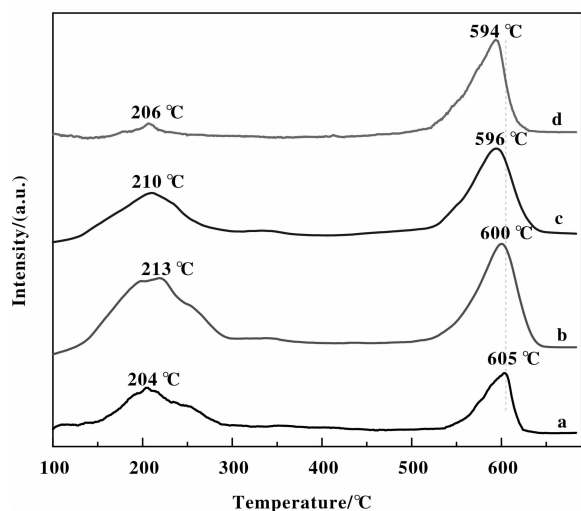


图6 不同煅烧温度下制备 Cu-MnO_x 催化剂的 CO-TPD 谱

Fig. 6 CO-TPD profiles of Cu-MnO_x catalysts with different calcination temperature
a. 350 °C; b. 450 °C; c. 550 °C; d. 650 °C

温也先升高后降低, 在 450 °C 低温脱附峰峰温最高; 高温脱附峰温随煅烧温度升高小幅下降, 450 °C 煅烧样品的高温脱附峰温略有下降, 但其峰面积明显高于其他样品。因此可知, 450 °C 煅烧的 Cu-MnO_x 具有较好的 CO 吸附能力, 利于 CO 在催化剂表面的吸附与转化, 提高甲醇合成性能, 同时, 较强的 CO 吸附能力也有利于 CO 在催化剂上解离吸附, 生成碳链增长产物。

3 结论

采用并流共沉淀法制备了 Cu-MnO_x 催化剂, 具有较好的低温液相甲醇合成性能, 同时, CO 在 Cu-MnO_x 上有较好的解离吸附能力, 可生成乙醇等碳链增长产物。

研究制备条件对 Cu-MnO_x 结构及催化性能的影响, XRD、H₂-TPR 和 CO-TPD 表征显示, 制备过程中的沉淀 pH、煅烧温度等影响 Cu-MnO_x 中 CuO 的分散性和铜锰组分间的相互作用, 从而影响催化剂的 H₂ 还原性能和 CO 吸附能力, 改变催化剂性能。Cu-MnO_x 上甲醇合成的催化剂最优制备条件为 Cu/Mn 摩尔比为 1、沉淀 pH 为 7、煅烧温度为 450 °C。该条件下制备的催化剂铜锰相互作用强, CuO 分散好, 形成的 Cu_{1.5}Mn_{1.5}O₄ 晶相有利于中间产物甲酸酯的生成; 对 CO 有较强的化学吸附能力, 利于 CO 在催化剂表面吸附转化; 并且其 H₂ 还原

温度适中, 利于在预还原条件下生成较多 Cu⁺, 提高甲醇合成性能。优化条件下制备的 Cu-MnO_x 碳转化率为 71.8%, 甲醇选择性为 55.9%, 乙酸乙酯选择性为 24.0%。

与 CuO 相互作用的 MnO_x 是增长碳链的主要活性物质, 提高 Mn 含量可以促进乙酸乙酯的生成, 当铜锰摩尔比为 0.6 : 1 时, 乙酸乙酯选择性可达 34.6%, 显示该 Cu-MnO_x 催化剂体系对 C₂₊ 低碳醇的合成有很好的参考价值。

参考文献:

- [1] a. Li Chen-zhi (李臣芝), Yang Guang (杨光), Chen Tong (陈彤), *et al.* Progress in catalysts for methanol sythesis at low-temperature in liquid phase[J]. *Nat Gas Chem Ind* (天然气化工), 2013, **38**(6): 78-83.
b. Chen H P, Liang Y H, Zheng X M, *et al.* Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over Fe-Zr-O catalyst[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 556-565.
c. Zhang Y J, Deng J L, Zhang S J, *et al.* Investigation on CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether fromn CO₂ hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 235-241.
d. Wang Y, Liao W P, Suo Z H. Methanol electrocatalytic oxidation performance of carbon black-supported Fe-Pe bimetallic catalyst[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(4): 356-361.
e. Xu H M, He C L, Xiong W J, *et al.* Preparation of (R)-o-chlorom andelic acid via dynamic kinetic resolution of o-chloromandelonitrile by whole cells of alealigenes faecalis CGMCC1.2006[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 174-181.
- [2] Chu Wei (储伟), Wu Yu-tang (吴玉塘), Luo Shi-zhong (罗仕忠), *et al.* Investigation on the catalysts and reaction process for the methanol synthesis at lower-temperature in liquid phase[J]. *Pro Chem(China)* (化学进展), 2001, **13**(2): 128-134.
- [3] Devinder Mahajan, Richard S. Sapienza, William A. Slegier, *et al.* US[P]. 4935395, 1990.
- [4] Chu Wei, Zhang Tao, He Chuan-hua, *et al.* Low-temperature methanol synthesis (LTMS) in liquid phase on novel copper-based catalysts[J]. *Catal Lett*, 2002, **79** (1/4): 129-132.
- [5] Hu Bao-shan, Yamaguchi Y, Fujimoto K. Low temperature methanol synthesis in alcohol solvent over copper-based catalyst[J]. *Catal Comm*, 2009, **10**(12): 1620-

- 1624.
- [6] Hu Bao-shan, Fujimoto K. Promoting behaviors of alkali compounds in low temperature methanol synthesis over copper-based catalyst[J]. *Appl Catal B*, 2010, **95**(3/4): 208–216.
- [7] Hu Bao-shan, Fujimoto K. Low temperature methanol synthesis in slurry phase with a hybrid copper-formate system[J]. *Catal Lett*, 2009, **129**(3/4): 416–421.
- [8] Hu Bao-shan, Fujimoto K. High-performance Cu/MgO-Na catalyst for methanol synthesis via ethyl formate[J]. *Appl Catal A*, 2008, **346**(1/2): 174–178.
- [9] Tsubaki N, Ito M, Fujimoto K. A new method of low-temperature methanol synthesis[J]. *J Catal*, 2001, **197**(1): 224–227.
- [10] Zhao Tian-sheng, Zhang Kun, Chen Xu-ri, *et al.* A novel low-temperature methanol synthesis method from CO/H₂/CO₂ based on the synergistic effect between solid catalyst and homogeneous catalyst[J]. *Catal Today*, 2010, **149**(1/2): 98–104.
- [11] Tang Xiao-bo, Tsubaki N, Xie Hong-juan, *et al.* Effect of modifiers on the performance of Cu-ZnO-based catalysts for low-temperature methanol synthesis[J]. *J Fuel Chem Tec*, 2014, **42**(6): 704–709.
- [12] Reubroycharoen P, Vitidsant T, Yoneyama Y, *et al.* Development of a new low-temperature methanol synthesis process[J]. *Catal Today*, 2004, **89**(4): 447–454.
- [13] Fang Wang, Yingwei Liu, Yuhua Gan, *et al.* Study on the modification of Cu-based catalysts with cupric silicate for methanol synthesis from synthesis gas[J]. *Fuel Process Technol*, 2013, **110**: 190–196.
- [14] Jones S D, Neal L M, Helena E, *et al.* Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina[J]. *Appl Catal B*, 2008, **84**(3/4): 631–642.
- [15] Shi Lei, Tao Kai, Yang Rui-qin, *et al.* Study on the preparation of Cu/ZnO catalyst by sol-gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis[J]. *Appl Catal A*, 2011, **401**(1/2): 46–55.
- [16] Shi Lei, Tan Yi-sheng, Tsubaki N. A solid-state combustion method towards metallic Cu-ZnO catalyst without further reduction and its application to low-temperature methanol synthesis[J]. *Chem Cat Chem*, 2012, **4**(6): 863–871.
- [17] Kong Xiu-qin(孔秀琴), Tang Xing-jiang(唐兴江), Xu Shan(许珊), *et al.* Preparation of CuO-ZnO/Al₂O₃ by sol-gel auto-combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 159–165.
- [18] Li Chen-zhi(李臣芝), Chen Yong(陈勇), Zhang Hua(张华), *et al.* Low-temperature methanol synthesis on Cu-based catalysts[J]. *Chem Res Appl* (化学研究与应用), 2013, **25**(8): 1155–1160.
- [19] Yang Ying-chun(杨迎春), Ye Zhi-xiang(叶芝祥), Xie Hong-ping(谢洪平), *et al.* Study on the active component and center of Cu-Mn catalyst for the synthesis of methyl formate[J]. *J Sichuan Teacher Coll* (四川师范学院学报), 2001, **22**(02): 139–143.
- [20] Yang Rui-qin, Yu Xiao-cai, Zhang Yi, *et al.* A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts from CO/CO₂/H₂[J]. *Fuel*, 2008, **87**(4/5): 443–450.
- [21] Yang Rui-qin, Fu Yi-lu, Zhang Yi, *et al.* In situ DRIFT study of low-temperature methanol synthesis mechanism on Cu/ZnO catalysts from CO₂-containing syngas using ethanol promoter[J]. *J Catal*, 2004, **228**(1): 23–35.
- [22] Yang Rui-qin, Zhang Yi, Iwama Y, *et al.* Mechanistic study of a new low-temperature methanol synthesis on Cu/MgO catalysts[J]. *Appl Catal, A*, 2005, **288**(1/2): 126–133.
- [23] Li De-bao(李德宝), Ma Yu-gang(马玉刚), Qi Hui-jie(齐会杰), *et al.* Progress in synthesis of mixed alcohols from CO hydrogenation[J]. *Pro Chem(China)* (化学进展), 2004, **16**(04): 584–592.
- [24] Zhao Ning(赵宁), Chen Xiao-ping(陈小平), Wei Wei(魏伟), *et al.* Effect of component of Cu/Mn/Ni/ZrO₂ catalyst for higher alcohols synthesis[J]. *J Fuel Chem Tec(China)* (燃料化学学报), 2001, **29**(S1): 146–149.
- [25] Robinson W R A M, Mol J C. Support effects in methanol synthesis over copper-containing catalysts[J]. *Appl Catal*, 1991, **76**(1): 117–129.
- [26] Zhou RX, Yu T M, Jiang X Y, *et al.* Temperature-programmed reduction and temperature-programmed desorption studies of CuO/ZrO₂ catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 1999, **148**(3/4): 263–270.
- [27] Shi Li-min(士丽敏), Chu Wei(储伟), Xu Hui-yuan(徐慧远), *et al.* Effect of Ce addition on the structure and properties of CuCo oxide catalyst[J]. *Rare Met Mat Eng(China)* (稀有金属材料与工程), 2009, **38**(8): 1382–1385.
- [28] Shi Li-min(士丽敏), Chu Wei(储伟) and Deng Si-yu(邓思玉). Studies on higher alcohols from syngas over

- the La promoted CuCo catalysts [J]. *J Fuel Chem Tec* (China)(燃料化学学报), 2012, **40**(4): 436-440.
- [29] Chen Ching-Shiun, Cheng Wu-Hsun, Lin Shou-Shium. Study of reverse water gas shift reaction by TPD, TPR and CO₂ hydrogenation over potassium-promoted Cu/SiO₂ catalyst[J]. *Appl Catal, A*, 2003, **238**(1): 55-67.
- [30] Zhao Ning(赵宁), Yang Cheng(杨成), Wei Wei(魏伟), *et al.* Effect of calcination temperature on Cu/Mn/Ni/ZrO₂ catalyst for synthesis of higher alcohols [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2002, **23**(06): 571-574.
- [31] Wu Gui-sheng(吴贵升), Chen Xiao-ping(陈小平), Ren Jie(任杰), *et al.* Influence of calcination temperature on performance of Cu/MnO₂/ZrO₂ [J]. *J Fuel Chem Tec*(China)(燃料化学学报), 1999, **27**(S1): 91-94.

Effect of Preparation Conditions on Catalytic Performance of Cu-MnO_x for Low-temperature Methanol Synthesis

YANG Guang^{1,2}, CHEN Yong³, LI Chen-zhi^{1,2}, CHEN Tong^{1*}, WANG Gong-ying¹

(1. *Chengdu Institute of Organic Chemistry Chinese Academy of Sciences Chengdu 610041, China;*

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Department of National Defence Architectural Planning and Environmental Engineering, Logistic Engineering University, Chongqing 401311, China)

Abstract: Cu-MnO_x catalyst was prepared by co-precipitation method and was used for low-temperature methanol synthesis from syngas(CO/CO₂/H₂). The effect of preparing conditions of Cu-MnO_x catalyst on the structure and catalytic performance were studied by XRD, H₂-TPR and CO-TPD. The results showed that the Cu/Mn molar ratio, the precipitation pH and the calcination temperature affected the CuO dispersion, the reducibility and the adsorption capacity of CO of Cu-MnO_x. Using ethanol as solvent and K₂CO₃ as additive at 170 °C and 5MPa, the highest carbon conversion of 71.8% along with a methanol selectivity of 55.9% was obtained over the Cu-MnO_x with Cu/Mn molar ratio of 1 prepared at the pH value of 7 and the calcination temperature of 450 °C. For the Cu-MnO_x prepared under the optimum preparation conditions, a strong interreaction between Cu and Mn, highly dispersed CuO, a strong adsorption capacity of CO and a suitable reduction temperature were obtained. Therefore, more Cu⁺ would be attained on the catalyst reduced by H₂, and Cu⁺ was favourable for the low-temperature methanol synthesis. In addition, ethyl acetate was obtained over Cu-MnO_x, which indicated that CO was dissociated on the catalyst and would provide a reference for higher alcohols synthesis.

Key words: CO/CO₂/H₂; low-temperature; methanol; Cu-MnO_x; K₂CO₃