

# 柠檬酸辅助固相研磨法制备铜基催化剂及在 $\text{CO}_2$ 加氢合成甲醇反应中的性能研究

吕 鹏<sup>1,2,3</sup>, 徐 钊<sup>3</sup>, 申东明<sup>3</sup>, 韩 冰<sup>3</sup>, 盖希坤<sup>1,2,3</sup>, 邢 闯<sup>1,2,3</sup>, 刘赫扬<sup>1,2,3</sup>, 吕成学<sup>1,2,3</sup>, 杨瑞芹<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 浙江 杭州 310023;

2. 浙江省农业生物资源生化制造协同创新中心, 浙江 杭州 310023;

3. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 浙江 杭州 310023)

**摘要:** 通过柠檬酸辅助固相研磨法制备铜基催化剂, 采用 XRD、TPR、TG-DSC、SEM、BET、TEM、XPS、 $\text{CO}_2$ -TPD 等手段对催化剂性能进行表征. 结果表明室温固相研磨的前驱体在惰性气体  $\text{N}_2$  中焙烧使体系中的  $\text{CuO}$  绝大部分被原位还原成  $\text{Cu}^0$ , 不需外加  $\text{H}_2$  还原, 直接制得了  $\text{C}/\text{I-Cu}/\text{ZnO}$  催化剂, 催化剂具有中孔. 利用高压固定床连续反应装置对催化剂活性进行了评价, 结果表明, 柠檬酸用量、前驱体焙烧温度、焙烧升温速率等条件对催化剂活性产生影响, 当  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Cu}+\text{Zn})$  摩尔比为 1.2/1 并  $\text{Cu}/\text{Zn}$  摩尔比 1/1, 前驱体在  $\text{N}_2$  中以  $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  升温速率于 623 K 焙烧 3 h, 制得的  $\text{C}/\text{I-Cu}/\text{ZnO}$  催化剂比表面积最大,  $\text{Cu}^0$  粒径最小, 在  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇反应中表现出最佳的活性,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇选择性和产率分别达到了 28.28%、74.29% 和 21.01%. 与外加  $\text{H}_2$  还原的  $\text{C}/\text{H-Cu}/\text{ZnO}$  催化剂相比, 原位还原  $\text{C}/\text{I-Cu}/\text{ZnO}$  催化剂比表面积较大,  $\text{Cu}^0$  的粒径较小, 活性较高.

**关键词:** 柠檬酸; 固相研磨;  $\text{Cu}/\text{ZnO}$ ;  $\text{CO}_2$  加氢; 甲醇

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

甲醇是一种重要的有机化工原料和众多化工产品中间体, 又是新型代能源<sup>[1]</sup>.  $\text{CO}_2$  是主要的温室气体, 主要来源于化石燃料的燃烧排放, 严重地威胁着人类的生存环境. 此外, 石油资源的日益枯竭, 使得  $\text{CO}_2$  的回收、固定、利用、再资源化、变废为宝的问题, 成为目前世界各国特别是发达国家的普遍关注问题.  $\text{CO}_2$  催化加氢合成甲醇是  $\text{CO}_2$  的化学固定方法之一, 是合理利用  $\text{CO}_2$  的有效途径, 也成为甲醇合成的一个新研究方向, 具有化工、能源、资源、环保等多重意义, 受到国内外化学工作者的广泛关注<sup>[2-4]</sup>.

$\text{CO}_2$  加氢合成甲醇的催化剂大致可分为铜基催化剂、以贵金属为主要活性组分的负载型催化剂、以及其它催化剂(如  $\text{Co}$ 、 $\text{SnCl}_4$  等)等 3 类<sup>[5-9]</sup>. 在各种催化剂中, 铜基催化剂的研究最多, 综合性能最好. 近几年来对于甲醇合成催化剂的研究依然主

要集中在铜基催化剂和贵金属催化剂上, 更多的是对  $\text{Cu-Zn}$  基催化剂进行改性, 添加辅助元素和制成超细化的催化剂的研究.

催化剂制备方法对催化剂结构和催化效果有很大影响. 传统的铜基催化剂制备方法主要有共沉淀法、浸渍法和溶胶-凝胶法等, 近年来, 低温燃烧合成法、固相合成法等一些较新颖的制备方法也被应用于铜基催化剂的制备<sup>[8]</sup>. 洪中山等<sup>[10]</sup>采用草酸盐胶态共沉淀法制备了纳米  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 在  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇反应中显示了很高的反应活性和甲醇选择性. Corri, Deng, Arena 等<sup>[11-13]</sup>分别采用溶胶-凝胶等技术制备了超细  $\text{Cu-Zn}$  基催化剂, 对  $\text{CO}_2$  加氢生成甲醇具有很好的催化活性. 近年来, 某些研究者采用固相研磨法(固相合成法)制备金属氧化物. 采用金属盐的水合物和有机配体(或氢氧化物)为原料, 在室温下研磨发生复分解反

**收稿日期:** 2017-01-26; **修回日期:** 2017-03-10.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(21528302), 国家国际科技合作专项项目(2014DFE90040), 浙江省自然科学基金青年基金(LQ16B060002, LY14B030004) (National Nature Science Foundation of China(21528302), The International Science & Technology Cooperation Program of China (2014DFE90040), Natural Science Foundation of Zhejiang Provincial(LQ16B060002, LY14B030004)).

**作者简介:** 吕鹏(1986-), 男, 博士, 讲师, 电话/传真: 0571-85070382, E-mail: lvpeng0830@zust.edu.cn (Lu Peng (1986-), PhD, Lecturer, Tel/Fax: 0571-85070382, E-mail: lvpeng0830@zust.edu.cn).

\* 通讯联系人, 0571-85070396, E-mail: yruiqin@163.com.

应生成尺寸均匀的具有一定形状的金属配合物、金属簇合物,然后焙烧使金属配合物分解为氧化物.这种固相研磨法(固相反应)具有不使用溶剂、高选择性、高产率、无废液排放、能耗低及工艺过程简单等优点,已逐渐引起重视,并已成为制备新型固体材料的主要手段之一. Cao 等<sup>[14-15]</sup>采用这种方法制备了 CuO-ZnO 和 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂,并分别应用于甲醇的水蒸气重整和丙烷氧化反应.

我们采用柠檬酸辅助室温固相研磨制备铜基催化剂,用于 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇反应,采用 XRD、TPR、TG-DSC、SEM、BET 等手段对催化剂性能进行表征,采用固定床连续反应装置对催化剂活性进行评价,研究制备条件对催化剂性能的影响,尤其是催化剂前驱体焙烧阶段使用惰性气氛使氧化和还原反应同时进行,省去了传统的催化剂外加 H<sub>2</sub> 还原步骤.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

按 Cu/Zn 原子摩尔比为 1/1,准确称取一定量的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O 和 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 并在玛瑙研钵中固相研磨至物理混合均匀,然后按照 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比 1.2/1 的比例加入柠檬酸,室温固相研磨 0.5 h 至其反应完全,反应物由固体转变为浅蓝色糊状前驱体(金属配合物).前驱体于 393 K 干燥 12 h,在 N<sub>2</sub> 中以 3 K · min<sup>-1</sup> 速率升温至 623 K 焙烧 3 h,然后用 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 室温下钝化 5 h,直接得到原位还原催化剂,记为 C/I-Cu/ZnO. 将干燥的前驱体在空气中 623 K 焙烧 3 h,用 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 于 493 K 还原活化 10 h,然后用 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 室温钝化 5 h,得到外加 H<sub>2</sub> 还原的催化剂,记为 C/H-Cu/ZnO.

### 1.2 催化剂表征

催化剂比表面和孔结构在美国康塔 ASIQC0000-4 型全自动物理化学吸附仪上进行分析.样品质量为 0.1 g,先在 473 K 下对样品进行真空脱气 3 h,再用 N<sub>2</sub> 进行物理吸附,吸附温度为液氮温度.用 Brunauer-Emmett-Teller 方程计算比表面积,用 BJH 方法计算孔径分布.用 T-Plot 方法计算样品的孔体积.

催化剂热性能在德国耐驰同步热分析仪 STA 449 F3 上进行分析,试样用量 10 mg,空气流速为 20 mL · min<sup>-1</sup>,升温速度为 10 K · min<sup>-1</sup>,在 323 ~

1 073 K 范围内进行升温,得到 TG-DSC 曲线.

催化剂的组成及结构在德国布鲁克 D8 ADVANCE 型的 X-射线衍射仪(XRD)上进行测定,以 Cu Kα 为辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,测量范围在 10° ~ 80°,扫描步长为 0.02°,扫描速度为 18.2°/s.

催化剂还原性能(H<sub>2</sub>-TPR)在日本 Belcat-B3 全自动三站化学吸附仪上进行分析.将 0.02 g 样品装在还原管中,323 K 下用氩气吹扫 2 h;以流速为 30 mL · min<sup>-1</sup> 的 10% H<sub>2</sub>/Ar 为还原气,并以 10 K · min<sup>-1</sup> 的速率使还原温度从 323 升至 623 K,还原过程中 H<sub>2</sub> 的消耗量通过在线气相色谱(TCD)进行测定.

CO<sub>2</sub>-TPD 测试在日本 Belcat-B3 全自动三站化学吸附仪上进行,将 0.02 g 样品装在样品管中,573 K 下用氩气吹扫 1 h,降温至 373 K 并切换为 CO<sub>2</sub> 保持 1 h 使样品吸附饱和,以 10 K · min<sup>-1</sup> 的速率使温度从 373 升至 923 K,升温过程中 CO<sub>2</sub> 的脱附量通过在线气相色谱(TCD)进行测定.

催化剂表面形貌在日本电子株式会社(JEOL)的 JSM-6360LV 型扫描电镜(SEM)上进行测试,催化剂内部结构形态在日本电子株式会社 JEM-2100(UHR)型透射电镜分析仪上进行测试.

X 射线光电子能谱分析(XPS)在美国赛默飞世尔 ESCALAB250 型光电子能谱仪上进行,采用 Al Kα 为激发源,靶电压 30 eV,扫描间距 0.1 eV,表面氩气刻蚀 10 nm,测试结果采用 C 1s = 284.8 eV 进行校正.

### 1.3 催化剂活性评价

通过高压固定床连续反应装置对催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇反应中的活性进行评价.在不锈钢管式反应器中装入 0.5 g 催化剂,并用石英棉固定.将 20 mL 的 2-丁醇装入冷阱中,用来吸收冷凝生成的甲醇.气路连接好并试漏后,通入流速为 18 mL · min<sup>-1</sup> 的反应气(体积比 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 72/25/3),升温 and 升压至 523 K 和 3.0 MPa,并进行反应 4 h.反应过程中用六通阀定时取样,并通过装有 TCD 检测器的气相色谱(色谱柱 TDX-01)对气相产物进行在线分析.反应结束后,将冷阱中的液相产物用装有 FID 检测器的气相色谱(色谱柱 REST-EK Rtx-5ms)进行离线分析.计算 CO<sub>2</sub> 转化率、甲醇选择性和产率.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 分析

按照 Cu/Zn 原子摩尔比为 1/1 并 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比分别为 0/1、0.8/1、1/1、1.2/1、1.5/1、2/1 的原料进行固相研磨，前驱体干燥后在 N<sub>2</sub> 中以 3 K·min<sup>-1</sup> 速率升温至 623 K 并焙烧 3 h，钝化后制得 a-f 各种催化剂. 图 1 为催化剂样品的 XRD 图. 在不加柠檬酸的样品 a 中，在衍射角

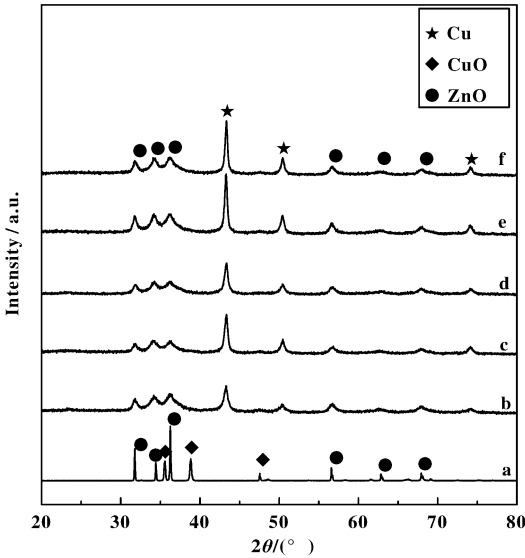


图 1 催化剂 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

(a-f : molar ratio of C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) = 0/1、0.8/1、1/1、1.2/1、1.5/1、2/1)

35.5°、38.7°、48.8°处有 CuO 的衍射峰，在衍射角 31.2°、34.4°、36.3°、56.7°、62.9°、68.0°处有 ZnO 的衍射峰，表明不加柠檬酸制得的样品 a 是 CuO/ZnO，无活性中心 Cu<sup>0</sup> 存在. 加入柠檬酸制得的 b-f 样品中，在衍射角 31.2°、34.4°、36.3°、56.7°、62.9°、68.0°处有 ZnO 的衍射峰，CuO 的衍射峰很难观察到，但在衍射角 43.2°、50.4°、74.5°处观察到了 Cu<sup>0</sup> 的衍射峰，表明样品 b-f 中含有 Cu<sup>0</sup> 和 ZnO. 随着柠檬酸用量增加，Cu<sup>0</sup> 的衍射峰强度逐渐增加，当 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比达到 1.2/1 时，CuO 的衍射峰几乎观察不到. 表明绝大部分 CuO 转化为 Cu<sup>0</sup>. 值得注意的是为了防止惰性气氛 N<sub>2</sub> 中已经被原位还原的催化剂中 Cu<sup>0</sup> 纳米颗粒在空气中自动深度氧化，催化剂制备过程中用 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 钝化了催化剂表面，致使催化剂表面有一层

氧化铜的薄膜. 然而，这层氧化铜的薄膜中氧化铜的衍射峰观察不到，可能是由于氧化铜粒子分散度很高，粒径太小，以及氧化铜的钝化膜非常薄，含量很少，造成了观察不到氧化铜的衍射峰. 这些结果表明，柠檬酸辅助研磨制得的前驱体在 N<sub>2</sub> 中焙烧过程中，发生分解反应放出了还原性气体 (H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 等)，使 CuO 直接被还原成了 Cu<sup>0</sup>. 因此，柠檬酸辅助研磨方法，不需外加 H<sub>2</sub>，可原位还原直接制得 C/I-Cu/ZnO 催化剂.

2.2 催化剂还原性能分析 (H<sub>2</sub>-TPR)

图 2 为不同柠檬酸含量的前驱体在 N<sub>2</sub> 中焙烧后的样品 TPR 图. 未加柠檬酸的硝酸铜硝酸锌研

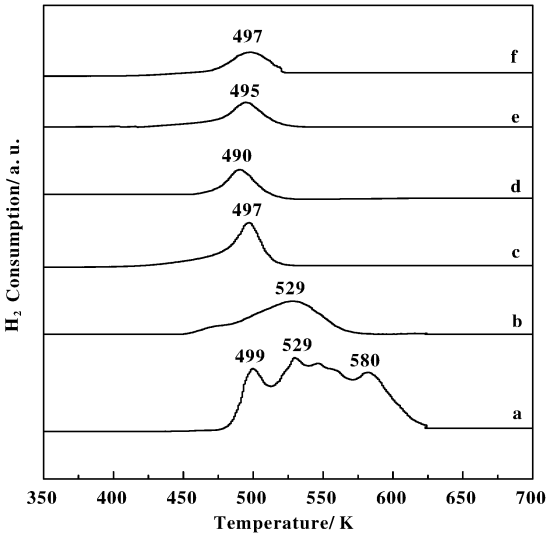


图 2 样品的 TPR 图

Fig. 2 TPR profiles of samples

(a-f : molar ratio of C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) = 0/1、0.8/1、1/1、1.2/1、1.5/1、2/1)

磨并 N<sub>2</sub> 中焙烧后的样品 a 在 499、529 和 580 K 处有 3 个还原峰，归属于不同分散度的 CuO 被还原，高分散的 CuO 还原温度较低，低分散的体相 CuO 还原温度较高<sup>[16]</sup>. 由于没有柠檬酸加入，硝酸铜硝酸锌研磨混合物经高温焙烧后 CuO 相和 ZnO 相是相互独立的，CuO 分散度较低且粒径较大，所需还原温度较高. 柠檬酸辅助研磨并 N<sub>2</sub> 中焙烧后制得的催化剂 b-f 中 CuO 的还原峰向低温位移，并且峰型变窄. 图 2 b 表明当 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比 0.8/1 时，还原峰带有肩峰，较低温度的肩峰归属于高度分散粒子较小的 CuO 被还原，高温峰为体相粒子较大的 CuO 被还原<sup>[16]</sup>. 这也充分表明柠檬酸含量较少时，前驱体在 N<sub>2</sub> 中焙烧时，分解放出的

还原性气体较少, 样品中的 CuO 没有全部被原位还原.  $C_6H_8O_7/(Cu+Zn)$  摩尔比增加到 1/1 时, 还原峰变为窄的单峰, 还原温度向低温位移, 峰强度变弱, 表明了柠檬酸促使了 CuO 和 ZnO 的相互作用, 使 CuO 粒径变小且分布趋于均匀, 大部分 CuO 已经在焙烧过程中被原位还原. 从  $C_6H_8O_7/(Cu+Zn)$  摩尔比 1.2/1 开始, 还原峰强度变弱, 且再增加  $C_6H_8O_7/(Cu+Zn)$  摩尔比, 催化剂的还原峰强度几乎不变. 因此, 在  $C_6H_8O_7/(Cu+Zn)$  摩尔比 1.2/1 ~ 2/1 的催化剂中仍然存在的还原峰为前驱体在  $N_2$  中焙烧后用 1%  $O_2$  钝化后的 CuO 膜所致, 这也可从图 2 的 XRD 中得到证实. 从钝化 CuO 膜的还

原温度可推测催化剂中粒子的分散度,  $C_6H_8O_7/(Cu+Zn)$  摩尔比 1.2/1 时, 还原峰温度最低, 表明了分散度好且粒子小的 CuO 被还原; 再增加柠檬酸用量, 还原峰向高温位移, 这表明柠檬酸用量增加, 体系中氧化还原反应放热剧烈, 使催化剂粒子团聚, 降低分散度, CuO 粒径增大, 还原温度升高. 综上, 样品 a 中全部是 CuO, 没有活性  $Cu^0$  存在, 样品 b 和 c 中, 由于柠檬酸用量少, 存在没有完全还原的 CuO, 所以催化剂活性较低. 样品 d 中, 柠檬酸用量最适宜 ( $C_6H_8O_7/(Cu+Zn) = 1.2/1$ ), CuO 绝大部分被原位还原成活性  $Cu^0$ ,  $Cu^0$  粒径较小, 催化剂活性较高. 与表 1 的活性数据相吻合.

表 1 催化剂的比表面积和孔参数

Table 1 Surface area and pore parameters of catalysts

| Sample     | Surface area/( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) | Pore volume/( $mL \cdot g^{-1}$ ) | Pore diameter/nm |
|------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| C/H-Cu/ZnO | 35.84                               | 0.11                              | 3.82             |
| C/I-Cu/ZnO | 54.59                               | 0.17                              | 3.83             |

2.3 催化剂孔结构和比表面积分析

催化剂的  $N_2$  吸附-脱附等温线见图 3, 结果表明

原位还原 C/I-Cu/ZnO 和外加氢气还原的 C/H-Cu/ZnO 催化剂的吸附等温线均为 IV 型等温线,  $N_2$  吸附

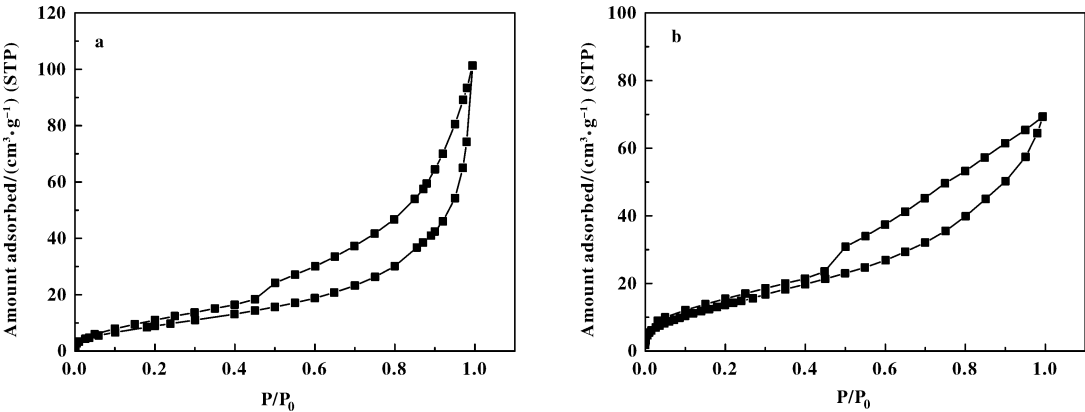


图 3  $N_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of catalysts

(a. C/I-Cu/ZnO, b. C/H-Cu/ZnO)

量随相对压力的增加而增加, 由于毛细管凝聚现象, 在较高的同等压力下, 脱附时催化剂上  $N_2$  的吸附量高于吸附时的吸附量, 脱附时得到的等温线与吸附时得到的等温线不重合, 等温线上存在滞后环, 这是中孔材料的吸附特征. 因此, C/I-Cu/ZnO 和 C/H-Cu/ZnO 催化剂都含有中孔, 孔径范围在 2 ~ 50 nm, 表 1 表明了催化剂孔径为 3.8 nm 左右. 原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂的比表面积和孔容均高于外加  $H_2$  还原的 C/H-Cu/ZnO 催化剂, 可能是由于 C/I-Cu/

ZnO 催化剂省去了外加  $H_2$  的长时间高温还原步骤, 减少了催化剂粒子高温烧结, 所以催化剂粒子分散的更好, 比表面积和孔容较大.

2.4 催化剂 TG-DSC 分析

图 4 为  $C_6H_8O_7/(Cu+Zn)$  摩尔比 0/1、1/1、1.2/1 和 1.5/1 时制备的干燥前驱体的 TG-DSC 图. 图 4 a 表明不加柠檬酸, 只有硝酸铜和硝酸锌混合物的样品在 TG 曲线上 488 ~ 572 K 温度区间失重并在 DSC 曲线上 516 和 556 K 处伴有吸热峰, 表明了

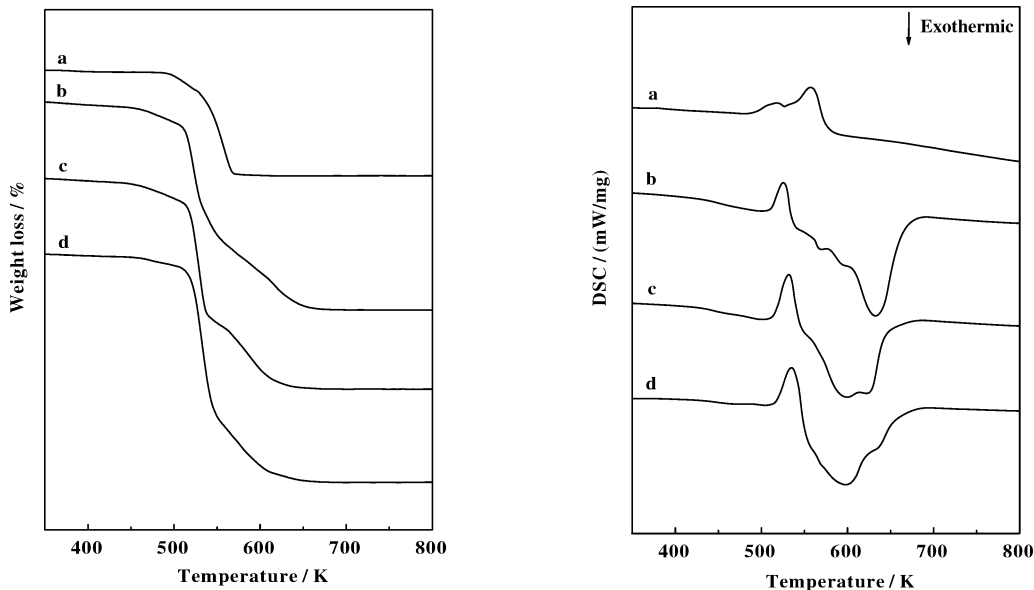


图 4 干燥的前驱体在空气中 TG-DSC 图

Fig. 4 TG-DSC curves of dried precursors in Air

(a-d : molar ratio of C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) = 0/1、1/1、1.2/1、1.5/1)

硝酸铜和硝酸锌的分解. 图 4 b-d 为 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比分别为 1/1、1.2/1 和 1.5/1 的前驱体热分析结果, 前驱体样品 b-d 的 TG 曲线上 438 ~ 536 K 区间内出现失重, 并在 DSC 曲线上 531 K 处伴有吸热峰, 这可能是前驱体中未整合的硝酸盐分解以及游离的柠檬酸开始分解所致<sup>[17]</sup>. 前驱体样品 b-d 的 TG 曲线上 536 ~ 668 K 区间出现失重, 并在 DSC 曲线上 549 ~ 676 K 区间有宽的放热峰, 在 569 K 处的放热肩峰是柠檬酸铜锌的配合物分解, 分解过程中产生的中间产物为 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、其它有机物以及 CuO 和 ZnO, 这些气体和大部分有机物在空气气氛中被 O<sub>2</sub> 氧化放热产生 H<sub>2</sub>O 和

CO<sub>2</sub><sup>[18-19]</sup>. 若柠檬酸配合物分解气氛为钝性气体, 则生成的还原性气体 (CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO) 将使 CuO 还原成 Cu<sup>0</sup><sup>[19]</sup>. 在 595 和 634 K 处的放热峰为剩余柠檬酸和配合物热分解产生的有机物和碳在空气中进一步氧化所致<sup>[20]</sup>.

2.5 催化剂 XPS 分析

为了确定催化剂制备过程中铜的化学状态, 分别对 CuO、原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂、空气中焙烧并外加 H<sub>2</sub> 还原的 C/H-Cu/ZnO 催化剂表面进行 XPS 分析, 并采集了 Cu 2p 和 Cu LMM 图谱, 如图 5 所示. 采用氩离子清洁处理将金属催化剂表面的氧化层去除, 观察真实的金属表面. 结果表明图

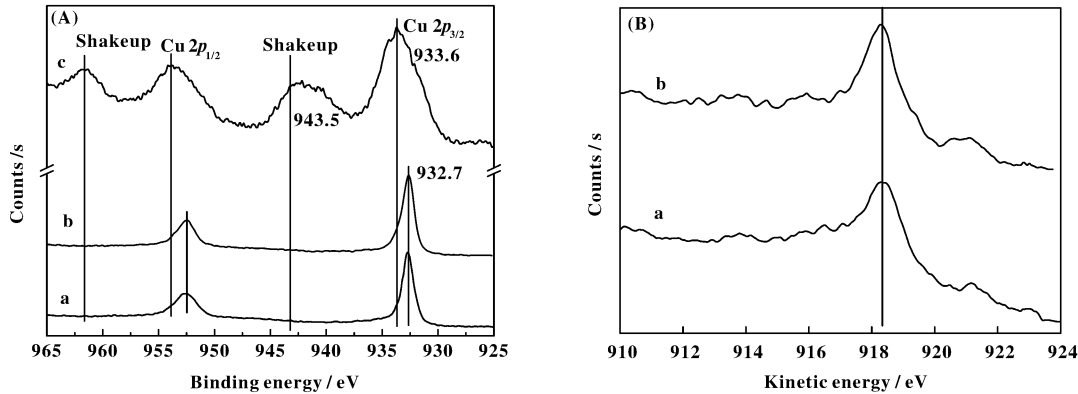


图 5 催化剂的 Cu 2p 图(A)以及 Cu LMM 图(B)

Fig. 5 XPS spectra of catalysts

(a-c: C/I-Cu/ZnO, C/H-Cu/ZnO and CuO)

5 中曲线 a (C/I-Cu/ZnO) 和曲线 b (C/H-Cu/ZnO) 峰型和峰位几乎相同. 在图 5A 中, 曲线 c (CuO) 中观察到 4 个  $\text{Cu}^{2+}$  的峰, 尤其在 Cu 2p 结合能位于 943.5 eV 时可以看出有明显的 Shakeup 峰, 而曲线 a (C/I-Cu/ZnO) 和曲线 b (C/H-Cu/ZnO) 中未观察到 Shakeup 峰, 说明 a 和 b 催化剂中没有  $\text{Cu}^{2+}$ .  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^0$  的 Cu 2p<sub>3/2</sub> 结合能在 (932.6±0.1) eV 附近, 需要通过具有更大化学位移的 Cu LMM 俄歇峰进行区分. 图 5B 中  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^0$  的 Cu LMM 俄歇峰动能值峰分别位于 916.3 和 918.3 eV, a 和 b 催化剂仅检测出 918.3 eV 峰, 说明 a 和 b 催化剂中的 CuO 被还原为  $\text{Cu}^{0[21-23]}$ . 这些结果表明前驱体在  $\text{N}_2$  中焙烧后, 可使体系中的 CuO 被还原为  $\text{Cu}^0$ , 成功制得原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂. 与外加  $\text{H}_2$  还原的 C/H-Cu/ZnO 催化剂相比, 原位还原的 C/I-Cu/ZnO 催化剂, 省去了  $\text{H}_2$  还原步骤, 节省了  $\text{H}_2$  资源.

## 2.6 催化剂 $\text{CO}_2$ -TPD 分析

按照  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Cu}+\text{Zn})$  摩尔比 1.2/1 并 Cu/Zn 原子摩尔比为 1/1 制备催化剂. 图 6 为催化剂 C/I-Cu/ZnO (a) 和 C/H-Cu/ZnO (b) 吸附  $\text{CO}_2$ -TPD 图, 由图 6 可知, 在所研究的温度范围内, a 和 b 催化剂分别在低温区 433 K 左右以及高温区 623 和 733 K 左右出现明显的脱附峰. 在 433 K 低温区的脱附峰代表 Cu 与  $\text{CO}_2$  的线型吸附, 在 623 和 733 K 高温区的脱附峰代表 Cu 与  $\text{CO}_2$  的桥式吸附. 在铜基催化剂表面主要存在两种 Cu 的活性中心, 即表面 Cu 物种以及与 Zn 相互作用的 Cu 物种, 不同的 Cu 活性中心吸附  $\text{CO}_2$  温度不同, 导致高温区出现两个  $\text{CO}_2$  的脱附峰<sup>[24-27]</sup>. 与外加  $\text{H}_2$  还原的 C/H-Cu/ZnO 催化剂相比, 原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂粒

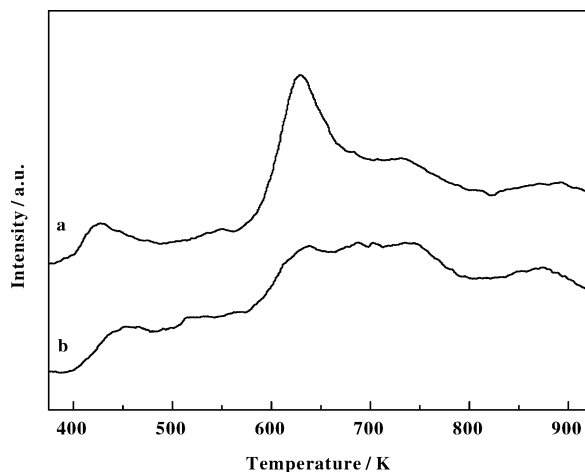


图 6 催化剂的  $\text{CO}_2$ -TPD 图

Fig. 6  $\text{CO}_2$ -TPD profiles of catalysts

(a. C/I-Cu/ZnO b. C/H-Cu/ZnO)

子分散较好, 比表面积较大, 可吸附更多的  $\text{CO}_2$ , 导致原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂在高温区  $\text{CO}_2$  的脱附峰强度更大, 表明了 C/I-Cu/ZnO 催化剂活性较高, 这与 BET 分析结果相符合. 这些结果表明 a 和 b 催化剂都对  $\text{CO}_2$  显示了良好的吸附能力, 原位还原的催化剂对  $\text{CO}_2$  的吸附能力更好, 催化活性更高.

## 2.7 催化剂 SEM 分析

按照  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Cu}+\text{Zn})$  摩尔比 1.2/1 并 Cu/Zn 原子摩尔比为 1/1, 干燥的前驱体在  $\text{N}_2$  中于 623 K 焙烧 3 h 后制得 C/I-Cu/ZnO 催化剂, 前驱体和催化剂的 SEM 分析结果如图 7 所示. 图 7 表明干燥后的前驱体样品中存在不规则块状物, 粒径分布不均匀. 这表明柠檬酸辅助硝酸铜硝酸锌研磨后进行了固相反应, 生成了柠檬酸铜锌配合物. 图 7 的 C/I-

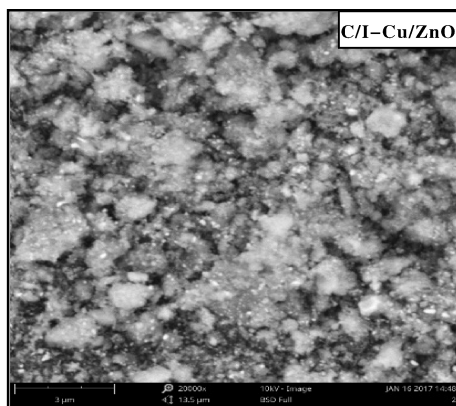
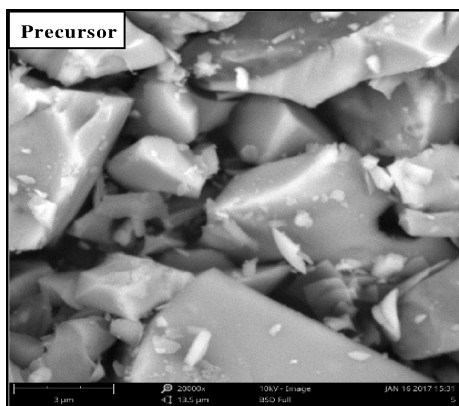


图 7 前驱体和 C/I-Cu/ZnO 催化剂的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of precursor and C/I-Cu/ZnO catalyst

Cu/ZnO 催化剂 SEM 中可见前驱体的不规则块状物消失，形成了细碎的颗粒并有球状的小粒子存在，表明了前驱体在 N<sub>2</sub> 中焙烧后原位还原生成了 C/I-Cu/ZnO 催化剂。

2.8 催化剂 TEM 分析

图 8 为 C/H-Cu/ZnO(a) 和 C/I-Cu/ZnO(b) 的 TEM 测试图。结果表面在 C/H-Cu/ZnO 催化剂中粒

子分散较差，有粒子聚集现象。这主要是由于经过 H<sub>2</sub> 长时间还原，导致 C/H-Cu/ZnO 催化剂粒子高温团聚和烧结等现象发生。原位还原的 C/I-Cu/ZnO 催化剂由于焙烧过程中原位还原，没用外加 H<sub>2</sub> 还原步骤，粒子分散明显更为均匀，粒径尺寸大部分在 15 ~ 25 nm 之间，这与 XRD 结果中由 Scherrer 公式算出的粒径尺寸相符合。

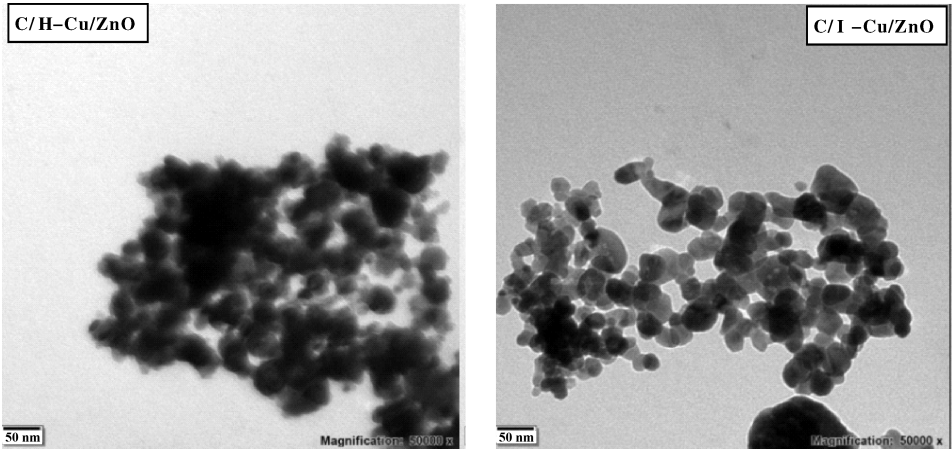


图 8 催化剂的 TEM 图  
Fig. 8 TEM images of catalysts

2.9 催化剂活性评价

2.9.1 柠檬酸用量对 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响 按 Cu/Zn 摩尔比为 1/1 和 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比 0/1、0.8/1、1/1、1.2/1、1.5/1、2/1，前驱体于 393 K 干燥 12 h，在 N<sub>2</sub> 中以 3 K · min<sup>-1</sup> 速率

升温至 623 K 焙烧 3 h，然后用 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 钝化 5 h，得到 6 种原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂。使用 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar(72/25/3) 为反应气，于 523 K 和 3.0 MPa 下进行 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇反应 4 h，柠檬酸用量对催化剂性能的影响如表 2 所示。

表 2 柠檬酸用量对 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响  
Table 2 Influence of citric acid dosage on C/I-Cu/ZnO catalyst performances

| C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> /(Cu+Zn) | CO <sub>2</sub> | CO      | CH <sub>3</sub> OH | CH <sub>3</sub> OH | Surface area                         | Cu <sup>0</sup> particle<br>size/nm |
|-------------------------------------------------------|-----------------|---------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
|                                                       | conv. /%        | sel. /% | sel. /%            | yield/%            | /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) |                                     |
| 0/1                                                   | 0.78            | 100     | 0                  | 0                  | 9.74                                 | —                                   |
| 0.8/1                                                 | 22.14           | 31.66   | 68.34              | 15.13              | 32.70                                | 25.2                                |
| 1/1                                                   | 26.35           | 27.75   | 72.25              | 19.04              | 37.93                                | 22.5                                |
| 1.2/1                                                 | 28.28           | 25.71   | 74.29              | 21.01              | 54.59                                | 17.1                                |
| 1.5/1                                                 | 27.16           | 27.04   | 72.96              | 19.82              | 36.80                                | 18.5                                |
| 2/1                                                   | 24.64           | 30.75   | 69.25              | 17.06              | 35.84                                | 19.6                                |

Reaction temperature = 523 K, catalyst weight = 0.5 g, reaction gasH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 72/25/3, flow rate = 18 mL · min<sup>-1</sup>, reaction time = 4 h

由表 2 可知，随柠檬酸用量增加，CO<sub>2</sub> 转化率、甲醇选择性和产率逐渐增加，当 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比为 1.2/1 时，CO<sub>2</sub> 转化率、甲醇选择性和产率达到最大，再增加柠檬酸的用量，CO<sub>2</sub> 转化率、甲醇选择性和产率下降。图 1 和图 2 的 XRD 和 TPR 分析结果已经表明不加柠檬酸或用量太少，前

驱体中的 CuO 不能被还原或不能被全部还原产生活性 Cu<sup>0</sup>，所以催化剂活性非常低。随着柠檬酸用量的增加，催化剂的比表面积逐渐增大，主要是由于柠檬酸用量增加，使得催化剂表面积增大，Cu<sup>0</sup> 的粒径减小，催化剂活性增加。但柠檬酸用量过高，在焙烧过程中过量的柠檬酸和配合物分解释放

过多的还原性气体,使氧化还原反应速率过快,剧烈放热,从而导致催化剂粒子团聚和金属粒子烧结等现象发生,使催化剂比表面积减小并  $\text{Cu}^0$  的粒径增大,催化剂活性降低. 当  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Cu}+\text{Zn})$  摩尔比为 1.2/1 时,催化剂比表面积最大,  $\text{Cu}^0$  的粒径最小,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇的选择性和产率最高. 因此,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Cu}+\text{Zn})$  最佳摩尔比为 1.2/1.

表 3 焙烧温度对 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响

Table 3 Influence of calcination temperature on C/I-Cu/ZnO catalyst performances

| Calcination temperature/K | $\text{CO}_2$ conv. / % | CO sel. / % | $\text{CH}_3\text{OH}$ sel. / % | $\text{CH}_3\text{OH}$ yield/ % | Surface area /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\text{Cu}^0$ particle size/nm |
|---------------------------|-------------------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| 573                       | 22.98                   | 30.36       | 69.64                           | 16.00                           | 44.77                                              | 16.6                           |
| 623                       | 28.28                   | 25.71       | 74.29                           | 21.01                           | 54.59                                              | 17.1                           |
| 673                       | 26.68                   | 27.51       | 72.49                           | 19.34                           | 43.18                                              | 21.2                           |
| 723                       | 25.92                   | 29.11       | 70.89                           | 18.38                           | 30.09                                              | 25.0                           |

Reaction temperature = 523 K, reaction pressure = 3.0 MPa, catalyst weight = 0.5 g, reaction gas  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$  = 72/25/3, flow rate =  $18 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , reaction time = 4 h

表 3 表明随焙烧温度增加,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇选择性和产率增加,当焙烧温度增加至 623 K 时,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇选择性和产率达到最高,焙烧温度继续增加,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇选择性和产率下降. 随焙烧温度增加,催化剂中  $\text{Cu}^0$  的粒径增加,可能是由于焙烧温度升高导致催化剂粒子团聚和活性金属烧结所致. 催化剂中  $\text{Cu}^0$  的粒径越小,催化剂活性越大. 当焙烧温度为 573 K 时,  $\text{Cu}^0$  的粒径最小,但焙烧温度太低前驱体分解及  $\text{CuO}$  原位还原都可能不完全,导致焙烧温度为 573 K 时制得的催化剂

2.9.2 焙烧温度对原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Cu}+\text{Zn})$  摩尔比为 1.2/1,焙烧温度分别为 573、623、673 和 723 K,催化剂其它制备条件与 2.5.1 相同,制得四种原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂. 焙烧温度对 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响如表 3 所示.

中活性中心  $\text{Cu}^0$  的数量减少,催化剂活性降低. 当焙烧温度增加至 623 K 时,催化剂中  $\text{Cu}^0$  的粒径较小,催化剂活性最大. 最佳焙烧温度为 623 K.

2.9.3 焙烧升温速率对原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7/(\text{Cu}+\text{Zn})$  摩尔比为 1.2/1,焙烧温度 623 K,焙烧升温速率分别为 1、3、5 和  $8 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,催化剂其它制备条件与 2.5.1 相同,制得四种原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂. 焙烧升温速率对 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响如表 4 所示.

表 4 焙烧升温速率对 C/I-Cu/ZnO 催化剂性能的影响

Table 4 Influence of calcination heating rate on C/I-Cu/ZnO catalyst performances

| Heating rate / $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ | $\text{CO}_2$ conv. / % | CO sel. / % | $\text{CH}_3\text{OH}$ sel. / % | $\text{CH}_3\text{OH}$ yield/ % | Surface area /( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\text{Cu}^0$ particle size/nm |
|-------------------------------------------------|-------------------------|-------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1                                               | 21.02                   | 35.92       | 64.08                           | 13.47                           | 39.47                                              | 23.6                           |
| 3                                               | 28.28                   | 25.71       | 74.29                           | 21.01                           | 54.59                                              | 17.1                           |
| 5                                               | 27.03                   | 27.40       | 72.60                           | 19.63                           | 45.95                                              | 21.0                           |
| 8                                               | 24.50                   | 30.53       | 69.47                           | 17.02                           | 35.85                                              | 24.3                           |

Reaction temperature = 523 K, reaction pressure = 3.0 MPa, catalyst weight = 0.5 g, reaction gas  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{Ar}$  = 72/25/3, flow rate =  $18 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , reaction time = 4 h

表 4 表明随升温速率增加,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇选择性和产率增加,升温速率达到  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  时,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇选择性和产率达到最大,升温速率再增加,  $\text{CO}_2$  转化率、甲醇选择性和产率下降. 随升温速率增加,催化剂比表面积增加,  $\text{Cu}^0$  粒径

减小,升温速率超过  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  后,再增加升温速率,催化剂比表面积下降,  $\text{Cu}^0$  粒径增大. 催化剂活性变化趋势和比表面积变化趋势及  $\text{Cu}^0$  粒径变化趋势是一致的,表明催化剂比表面积越大、  $\text{Cu}^0$  粒径越小,催化剂活性越大. 焙烧升温速率  $3 \text{ K} \cdot$

min<sup>-1</sup>较适宜.

综上, C/I-Cu/ZnO 催化剂制备的最佳条件是 Cu/Zn 摩尔比为 1/1 和 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn)摩尔比为 1.2/1, N<sub>2</sub> 气氛下焙烧温度 623 K, 焙烧升温速率 3 K · min<sup>-1</sup>, 焙烧时间 3 h.

2.9.4 还原方式对催化剂性能的影响 上述最佳

表 5 还原方式对催化剂性能影响

Table 5 Influence of reduction way on catalyst performances

| Sample     | CO <sub>2</sub> | CO sel. | CH <sub>3</sub> OH | CH <sub>3</sub> OH | Surface area                         | Cu <sup>0</sup> particle |
|------------|-----------------|---------|--------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------------|
|            | conv. / %       | / %     | sel. / %           | yield/ %           | /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> ) | size/nm                  |
| C/H-Cu/ZnO | 23.26           | 21.82   | 78.18              | 18.18              | 35.84                                | 25.3                     |
| C/I-Cu/ZnO | 28.28           | 25.71   | 74.29              | 21.01              | 54.59                                | 17.1                     |

Reaction temperature = 523 K, reaction pressure = 3.0 MPa, catalyst weight = 0.5 g, reaction gas H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/Ar = 72/25/3, flow rate = 18 mL · min<sup>-1</sup>, reaction time = 4 h

表 5 表明, 与外加 H<sub>2</sub> 还原的 C/H-Cu/ZnO 催化剂相比, 原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂比表面积较大, Cu<sup>0</sup> 的粒径较小, CO<sub>2</sub> 转化率和甲醇的产率较高. 可能是由于 C/H-Cu/ZnO 催化剂用 5% H<sub>2</sub> 长时间在较高的温度下还原造成催化剂粒子团聚和 Cu<sup>0</sup> 粒子烧结, 使催化剂比表面积降低和 Cu<sup>0</sup> 的粒径增大, 降低了 C/H-Cu/ZnO 催化剂的活性. 因此, 原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇反应中活性较高, CO<sub>2</sub> 转化率、甲醇的选择性和产率分别达到了 28.28%、74.29% 和 21.01%.

3 结论

3.1 通过柠檬酸辅助室温固相研磨法制备铜基催化剂, 采用 XRD、TPR、TG-DSC、SEM、BET 等手段对催化剂性能进行表征. 结果表明, 柠檬酸为螯合剂, 室温固相研磨的前驱体在惰性气体 N<sub>2</sub> 中焙烧, 分解放出的还原性气体可以原位还原绝大部分 CuO 成活性金属 Cu<sup>0</sup>, 不需外加 H<sub>2</sub> 还原, 直接制得了 C/I-Cu/ZnO 催化剂, 催化剂粒子分散均匀, 具有中孔.

3.2 催化剂最佳制备条件是 C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) 摩尔比为 1.2/1 并 Cu/Zn 摩尔比 1/1, 焙烧气氛为 N<sub>2</sub>, 焙烧温度 623 K, 焙烧升温速率 3 K · min<sup>-1</sup>, 焙烧时间 3 h. 最佳条件下制得的 C/I-Cu/ZnO 催化剂比表面积最大, Cu<sup>0</sup> 粒径最小, 用于 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇反应表现出最佳的活性. CO<sub>2</sub> 转化率、甲醇选择性和产率分别达到了 28.28%、74.29% 和 21.01%.

条件下制得原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂; 最佳条件下制得的前驱体在空气中 573 K 焙烧 3 h 后用 5% H<sub>2</sub> 在 493 K 下还原 10 h 得到 C/H-Cu/ZnO 催化剂. 两种催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇反应中性能比较如表 5 所示.

3.3 与外加 H<sub>2</sub> 还原的 C/H-Cu/ZnO 催化剂相比, 原位还原 C/I-Cu/ZnO 催化剂比表面积较大, Cu<sup>0</sup> 的粒径较小, 在 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇反应中活性较高.

参考文献:

[1] a. Liu Yan-wei (刘延伟). Development prospect analysis of methanol and methanol industry chain (甲醇及甲醇产业链最新发展前景分析) [J]. *Coal Proce Compre Utiliz*(煤炭加工与综合利用), 2016, (6): 1-4.  
b. Yang Guang(杨光), Chen Yong(陈勇), Li Chen-zhi(李臣芝), et al. Effect of preparation conditions on catalytic performance of Cu-MnO<sub>x</sub> for low-temperature methanol synthesis(制备条件对 Cu-MnO<sub>x</sub> 低温液相甲醇合成性能影响) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2015, **29**(2): 143-151.  
c. Zhang Tie-nan(张铁男), Wang Yan(王艳), Jiang Dan(姜丹), et al. Heterologous expression of pmoB in escherichiacoli and catalytic oxygenation of methane to methanol(大肠杆菌异源表达 pmoB 及催化甲烷氧化生成甲醇的研究\*) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(2): 177-181.

[2] a. Wang Yu-ying(王玉瑛), Hou Li-bo(侯立波). Carbon dioxide market trend and resource utilization (二氧化碳资源化利用及市场分析) [J]. *Chem Indus*(化学工业), 2016, **4**(4): 41-57.  
b. Du Jie(杜杰), Zhang Ya-jing(张雅静), Zhang Yu(张宇), et al. Effect of SiO<sub>2</sub> promoter on performance of CuO-ZnO /HZSM-5 catalysts for synthesis of DME from CO<sub>2</sub> hydrogenation(SiO<sub>2</sub> 助剂对 CuO-ZnO/HZSM-5 催化 CO<sub>2</sub> 加氢制 DME 性能的影响) [J]. *J Mol*

- Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(4): 346–353.
- [3] Jia L S, Gao J, Fang W P, *et al.* Carbon dioxide hydrogenation to methanol over the pre-reduced  $\text{LaCr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$  catalyst [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(15): 2000–2003.
- [4] Guo X M, Mao D S, Wang S, *et al.* Combustion synthesis of  $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2$  catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(13): 1661–1664.
- [5] Lei Hong (雷虹). Methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation (二氧化碳加氢合成甲醇) [J]. *Chem Catal Meth Technol* (化工催化剂及甲醇技术), 2009, (1): 19–20.
- [6] Fan Yu-jia (樊钰佳), Wu Su-fang (吴素芳). Advances in copper - based catalyst for the methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  hydrogenation (二氧化碳加氢合成甲醇反应铜基催化剂研究进展) [J]. *Chem Indus Engineer Pro* (化工进展), 2016, **35**(1): 159–166.
- [7] Gao Cheng-guang (高成广), Fan Feng-lan (范凤兰), Jia Li-hua (贾丽华), *et al.* Effect of promoters on performance of  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  catalyst for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol (助剂对  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  催化  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇性能的影响) [J]. *Nat Gas Chem Indus* (天然气化工), 2013, **38**(4): 42–46.
- [8] Guo Xiao-ming (郭晓明), Mao Dong-sen (毛东森), Lu Guan-zhong (卢冠忠), *et al.* Progress in catalysts for methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  hydrogenation ( $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇催化剂的研究进展) [J]. *Chem Indus Engineer Pro* (化工进展), 2012, **31**(3): 477–488.
- [9] Zhang Xiao-yang (张晓阳), Hu Zhi-biao (胡志彪), Ling Hua-zhao (凌华招), *et al.* Research and development of the catalyst and process for hydrogenation of carbon dioxide to methanol (二氧化碳加氢合成甲醇催化剂及工艺研究开发) [J]. *Nat Gas Chem Indus* (天然气化工), 2011, **36**(6): 41–45.
- [10] Hong Zhong-shan (洪中山), Cao Yong (曹勇), Sun Qi (孙琦), *et al.* The effect of calcination conditions on  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  methanol synthesis catalysts (焙烧条件对  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  甲醇催化剂的影响) [J]. *J Fudan Univer (Nat Sci)* (复旦学报 自然科学版), 2002, **41**(3): 330–334.
- [11] Corrie L C, Kenneth J K. The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, **194**(1/2): 227–236.
- [12] Ma Y, Sun Q, Wu D, *et al.* A practical approach for the preparation of high activity  $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2$  catalyst for methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  hydrogenation [J]. *Appl Catal A: Gener*, 1998, **171**(1): 45–55.
- [13] Arena F, Barbera K, Italiano G, *et al.* Synthesis, characterization and activity pattern of  $\text{Cu-ZnO/ZrO}_2$  catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *J Catal*, 2007, **249**(2): 185–194.
- [14] Wang L C, Liu Y M, Chen M, *et al.* Production of hydrogen by steam reforming of methanol over  $\text{Cu/ZnO}$  catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis [J]. *J Catal*, 2007, **246**(1): 193–204.
- [15] Liu Q, Wang L C, Chen M, *et al.* Dry citrate-precursor synthesized nano-crystalline cobalt oxide as highly active catalyst for total oxidation of propane [J]. *J Catal*, 2009, **263**(1): 104–113.
- [16] Guo Xiao-ming (郭晓明), Mao Dong-sen (毛东森), Lu Guan-Zhong (卢冠忠), *et al.* Preparation of  $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2$  by citric acid combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  hydrogenation ( $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2$  的柠檬酸燃烧法制备及其催化  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇的性能) [J]. *Acta Phys-Chim Sin* (物理化学学报), 2012, **28**(1): 170–176.
- [17] Zhang Zhi-hong (张智宏), Wang Yu-feng (王玉峰), Zhang Shao-yu (张少瑜). Nickel oxide prepared by solid state reaction with citric acid (用柠檬酸通过固相反应法制备氧化镍) [J]. *Mater Mech Engineer* (机械工程材料), 2010, **34**(1): 49–51.
- [18] Lin Y, Xie T, Cheng B C, *et al.* Ordered nickel oxide nanowire arrays and their optical absorption properties [J]. *Chem Phys Lett*, 2003, **380**(5/6): 521–525.
- [19] Shi L, Tao K, Yang R Q, *et al.* Study on the preparation of  $\text{Cu/ZnO}$  catalyst by sol-gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2011, **401**(1/2): 46–55.
- [20] Juarez R E, Lamas D G, Lascalea G E, *et al.* Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route [J]. *J Euro Cera Soc*, 2000, **20**(2): 133–138.
- [21] Li Xiao-li (李晓莉), Xie Fang-yan (谢方艳), Gong Li (龚力), *et al.* Effect of argon ion bombardment on copper oxide studied by X-ray photoelectron Spectroscopy (氩离子刻蚀还原氧化铜的 XPS 研究) [J]. *J Instru Anal*, 2013, **32**(5): 535–540.
- [22] Mark C B, Leo W M L, Andrea R G, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn [J]. *Appl Surf Sci*, 2010, **257**(7): 887–898.
- [23] Lei S, Dong S, Yuxin W, *et al.* Formic acid assisted

- synthesis of highly efficient Cu/ZnO catalysts: effect of HCOOH/Cu molar ratios [J]. *Catal Sci & Technol*, 2016, **6**(13): 4777-4785.
- [24] Li Zhi-Xiong (李志雄), Na Wei (纳薇), Wang Hua (王华), *et al.* Direct synthesis of Cu-Zn-Zr/SBA-15 mesoporous catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol (Cu-Zn-Zr/SBA-15 介孔催化剂的制备及 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的催化性能) [J]. *Chem J Chin Univer*, 2014, **35**(12): 2616-2623.
- [25] Jia Miao-yao (贾淼尧), Gao Wen-gui (高文桂), Wang Hua (王华), *et al.* Effect of promoter silica on performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation (助剂二氧化硅对 CO<sub>2</sub> 加氢制备甲醇 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂性能的影响) [J]. *Chem Indus Engineer Pro*, 2015, **34**(2): 407-412.
- [26] Li Ji-tao (李基涛), Zhang Wei-de (张伟德), Chen Ming-dan (陈明旦), *et al.* TPD and TPSR studies of CO<sub>2</sub> adsorption on Cu-based catalysts (铜基催化剂上 CO<sub>2</sub> 吸附的 TPD 和 TPSR 研究) [J]. *Nat Gas Chem Indus*, 1998, **23**(5): 14-17.
- [27] Zhang Jian-li (张建利), Shao Guang-tao (邵光涛), Ma Li-hai (马利海), *et al.* Low-temperature methanol synthesis from CO hydrogenation over Cu/MgO catalyst (Cu/MgO 催化剂 CO 加氢低温甲醇合成研究) [J]. *Coal Conver*, 2013, **36**(1): 93-96.

## Preparation of Cu-based Catalyst by Solid-phase Grinding Method with Citric Acid Assisting and Performance Research in Methanol Synthesis Reaction from CO<sub>2</sub> Hydrogenation

LU Peng<sup>1,2,3</sup>, XU Ding<sup>3</sup>, SHEN Dong-ming<sup>3</sup>, HAN Bing<sup>3</sup>, GAI Xi-kun<sup>1,2,3</sup>,  
XING Chuang<sup>1,2,3</sup>, LIU He-yang<sup>1,2,3</sup>, LU Cheng-xue<sup>1,2,3</sup>, YANG Rui-qin<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Zhejiang Provincial Key Lab for Chem. & Bio. Processing Technology of Farm Product, Hangzhou 310023, China;

2. Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of Agricultural Biological Resources Biochemical Manufacturing, Hangzhou 310023, China;

3. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science & Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract:** The Cu-based catalyst was direct prepared by a solid state grinding method with citric acid assisting. The catalysts were characterized by the means of XRD, TPR, TG-DSC, SEM, BET, TEM, XPS, CO<sub>2</sub>-TPD etc. The results showed that when the precursor obtained by solid state grinding at room temperature was calcined in N<sub>2</sub> inert atmosphere, the C/I-Cu/ZnO catalyst with mesoporous structure was obtained directly since most of CuO had been reduced in-situ to Cu<sup>0</sup> without further H<sub>2</sub> reduction. The catalyst activity was tested by using high pressure fixed bed continuous reaction device. The results showed that the catalyst activity was affected by the citric acid amount, precursor calcination temperature and calcination heating rate. When C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>/(Cu+Zn) molar ratio was 1.2/1 (Cu/Zn=1/1, molar ratio), the precursor was calcined in N<sub>2</sub> atmosphere at 623 K for 3 h with calcination heating rate of 3 K · min<sup>-1</sup>, the C/I-Cu/ZnO catalyst was obtained with the maximum surface area and smallest particle size of Cu<sup>0</sup>. This catalyst showed the best catalytic activity in the methanol synthesis reaction from CO<sub>2</sub> hydrogenation, and the CO<sub>2</sub> conversion, the selectivity and yield of methanol up to 28.28%, 74.29% and 21.01%, respectively. The in-situ reduction C/I-Cu/ZnO catalyst showed a large surface area, small Cu<sup>0</sup> particle size and high catalytic activity compared with the traditional catalyst reduced by additional H<sub>2</sub>.

**Key words:** citric acid; solid state grinding; copper/zinc oxide; CO<sub>2</sub> hydrogenation; methanol