

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201228170

www.whxb.pku.edu.cn

CuO-ZnO-ZrO₂的柠檬酸燃烧法制备及其催化CO₂加氢合成甲醇的性能

郭晓明^{1,2} 毛东森^{2,*} 卢冠忠^{1,2,*} 王嵩²¹华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237; ²上海应用技术学院应用催化研究所, 上海 200235)

摘要: 采用柠檬酸燃烧法制备了CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZ)催化剂, 并将其用于CO₂加氢合成甲醇反应. 按推进剂化学原理对燃烧反应进行了分析, 并采用热重-差热分析(TG-DTA)技术记录了其燃烧行为. 采用X射线衍射(XRD)、氮吸附、程序升温还原(TPR)及氧化亚氮(N₂O)反应吸附技术对制得的催化剂进行了表征. 结果表明: 柠檬酸燃烧法的燃烧过程比较温和, 燃料用量对催化剂物化和催化性能的影响不大, 并结合燃烧反应的特点进行了解释. 此外, 还对三种燃料(柠檬酸、尿素和甘氨酸)的用量与CZZ性能之间的关系进行了比较, 表明柠檬酸作燃料具有更好的工艺可控性. 柠檬酸燃烧法是一种简单、快速且有效的制备CZZ催化剂的方法.

关键词: 燃烧合成; 柠檬酸; CuO-ZnO-ZrO₂; 二氧化碳加氢; 甲醇

中图分类号: O643

Preparation of CuO-ZnO-ZrO₂ by Citric Acid Combustion Method and Its Catalytic Property for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation

GUO Xiao-Ming^{1,2} MAO Dong-Sen^{2,*} LU Guan-Zhong^{1,2,*} WANG Song²¹Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P. R. China;²Research Institute of Applied Catalysis, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, P. R. China)

Abstract: CuO-ZnO-ZrO₂ (CZZ) catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation were prepared by a citric acid combustion method. The combustion reactions were analyzed in terms of propellant chemistry and the combustion behavior was recorded by thermo-gravimetric/differential thermal analysis (TG-DTA). The as-prepared CZZ powders were investigated with X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption, temperature-programmed reduction (TPR), and reactive N₂O adsorption techniques and the catalytic activities were evaluated for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. The results show that the influence of citric acid quantity on the physicochemical and catalytic properties of CZZ is subtle, and the reason is related to the characteristics of the combustion reaction. Furthermore, the relationship between the quantity of fuel (citric acid, urea, and glycine) and the properties of the catalysts was determined. The citric acid combustion method exhibits better controllability and it is a simple, fast, and valuable route for the preparation of the CZZ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation.

Key Words: Combustion synthesis; Citric acid; CuO-ZnO-ZrO₂; CO₂ hydrogenation; Methanol

Received: August 29, 2011; Revised: October 15, 2011; Published on Web: November 3, 2011.

*Corresponding authors. MAO Dong-Sen, Email: dsmao@sit.edu.cn; Tel: +86-21-60877221. LU Guan-Zhong, Email: gzhlu@ecust.edu.cn; Tel: +86-21-60873300.

The project was supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (08520513600), Leading Academic Discipline Project of Shanghai Education Committee, China (J51503), and Science and Technology Development Fund of Shanghai Institute of Science and Technology, China (KJ2010-05).

上海市科委科研项目(08520513600), 上海市教委重点学科建设项目(J51503)和上海应用技术学院科技发展基金(KJ2010-05)资助

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

1 引言

二氧化碳(CO₂)是最主要的温室气体,同时也是一种廉价且丰富的碳资源.近年来,随着全球气候变暖问题的日益严重和化石燃料的逐渐枯竭,如何实现CO₂的有效利用越来越受到人们的关注.甲醇是一种清洁能源,可作为化石燃料的潜在替代品,同时也是有机化工的基本原料.通过催化加氢合成甲醇是CO₂资源化利用的重要途径之一.¹基于该过程在环境和能源问题上的重要意义,诺贝尔化学奖获得者Olah教授提出了“甲醇经济”的概念.²

研究表明,铜基催化剂尤其是CuO-ZnO-ZrO₂催化剂对CO₂加氢合成甲醇反应表现出优良的催化性能.³⁻⁶各种制备方法如共沉淀法、水热法、溶胶-凝胶法及反向微乳法等已被用于铜基催化剂的制备.⁶⁻¹²然而,这些制备方法还存在一些不足.¹³如共沉淀法要求严格的pH值控制,且洗涤过程长、组分易偏离原料配比;溶胶-凝胶法通常需要昂贵的金属有机试剂.基于推进剂化学原理而发展起来的燃烧合成方法具有工艺简单、能够严格保持配料比例和产物性能,易于调控等优点,近年来被广泛用于复合超细氧化物粉体材料的制备.¹⁴⁻¹⁸其中,燃料种类对燃烧合成产物性能的影响很大.Toniolo等¹⁹认为,燃料的选择应该遵循两个原则: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;二是燃料与金属离子能形成较稳定的配合物以避免某些金属离子生成沉淀.作者曾采用尿素和甘氨酸作燃料制备了组成相同的CuO-ZnO-ZrO₂催化剂,结果表明其催化性能随燃料用量的变化而变化,且其变化的规律大不相同.^{20,21}

柠檬酸是一种 α 羟基羧酸,可与金属离子形成多元螯合物,是燃烧法中最常用的燃料之一.本文采用柠檬酸燃烧法制备了CuO-ZnO-ZrO₂催化剂,并将其用于CO₂加氢合成甲醇反应.重点考察了柠檬酸用量对CuO-ZnO-ZrO₂物化和催化性能的影响,并结合柠檬酸燃烧反应的特点对该影响进行了解释.此外,还对三种燃料(柠檬酸、尿素和甘氨酸)的用量与CuO-ZnO-ZrO₂性能之间的关系进行了比较分析.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

称取一定量的Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O和Zr(NO₃)₄·5H₂O(Cu:Zn:Zr的摩尔比为5:2:3),加入

少量去离子水使其溶解.将配制好的柠檬酸溶液加入到上述混合金属离子的硝酸盐溶液中,滴加过程中溶液保持不断搅拌.生成的混合物经超声处理,得到蓝色透明的溶胶.将溶胶转移至已预热到350℃的马弗炉中.随着水分的蒸发,溶液转化为粘稠的凝胶,然后起泡发生燃烧,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、硝酸盐及它们的分解中间体,产物进一步在450℃焙烧3h.柠檬酸的用量设置为化学计量比(可根据推进剂化学原理计算,见3.1节)的50%、100%和150%,所制备的催化剂分别表示为50-CZZ、100-CZZ及150-CZZ.

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.

2.2 催化剂的表征

采用美国TA仪器公司生产的SDT Q-600型热分析仪对燃烧前驱体凝胶进行热重-差热分析(TG-DTA).实验气氛为空气,升温速率为10℃·min⁻¹.

催化剂的晶相结构测定在荷兰帕纳科公司生产的PW3040/60X Pert PRO型多晶X射线衍射仪上进行.采用石墨单色器,Cu K α 射线,工作电压40 kV,工作电流40 mA,2 θ 扫描范围为10°-70°,扫描速率6(°)·min⁻¹.

催化剂的BET比表面积在美国麦克公司生产的ASAP2020 M+C型多功能吸附仪上采用N₂吸附法在液氮温度下测得.测试前样品在200℃真空处理3h.

程序升温还原(TPR)实验在自制的装置上进行,用浙江温岭福立公司生产的GC 9750型气相色谱仪的热导池检测器(TCD)检测耗氢量.催化剂量为30 mg,还原气为10%(体积分数)H₂/N₂混合气,还原气流速为50 mL·min⁻¹,升温速率为5℃·min⁻¹.反应器出口装有5 A分子筛以除去反应中生成的水.

采用N₂O反应吸附法测定经还原后催化剂中金属Cu的表面积.²²首先,将大约0.2 g的催化剂在250℃、H₂/He气氛下还原1h,然后用He气吹扫并冷却至60℃,再切换到1%(体积分数)N₂O/He混合气,用德国Pfeiffer公司生产的质谱仪(Pfeiffer Vacuum Quadstar, 32-bit)记录生成的N₂信号.

2.3 催化剂的评价

催化剂的活性测试在加压连续流动固定床不

表1 柠檬酸用量对燃烧反应性质的影响

Table 1 Effect of amounts of citric acid on characteristics of the combustion reaction

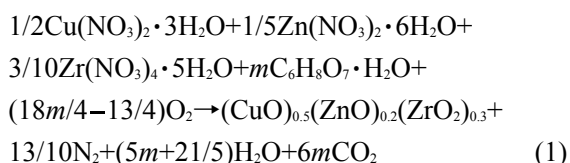
Catalyst	Moles of fuel/1 mol CZZ	ΔH^0 /(kJ·mol ⁻¹)	Moles of gas /1 mol CZZ	Duration time of combustion/s	Combustion type
50-CZZ	0.36	-148	9.5	80-90	smolder
100-CZZ	0.72	-773	13.4	90-100	smolder
150-CZZ	1.08	-1398	17.4	110-120	smolder

锈钢反应器中进行. 反应前催化剂先在 10% H₂/N₂ 混合气中于 300 °C 还原 3 h. 然后冷却到反应温度, 将气体切换至原料气(CO₂:H₂=1:3, 摩尔比). 反应产物用惠普上海分析仪器有限公司生产的带有气体自动进样阀的气相色谱仪(6820, Agilent)进行在线检测, 碳分子筛填充柱和 TCD 用于 CO₂、CO 的分离、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. 为避免反应产物的冷凝, 反应器出口至色谱仪进样口之间的连接管用加热带保温至 140 °C 以上. 根据所测定的反应尾气中各组分的含量, 以碳原子的摩尔数计算 CO₂ 的转化率和产物中各物质的选择性.

3 结果与讨论

3.1 燃烧反应分析和燃烧行为

柠檬酸-硝酸盐燃烧反应的气体产物是 N₂、CO₂ 和 H₂O, 根据推进剂化学的原理,²³ 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 CZZ 催化剂需要 13/18 mol 柠檬酸(即 $m=13/18$), O₂ 前的系数为零. 当柠檬酸的量少于化学计量比时, O₂ 前的系数为一负值, 表示产物中会生成氧气, 对应的燃烧反应称为“贫燃反应”. 当柠檬酸的量大于化学计量比时, 对应“富燃反应”的情况, 空气中的氧气参与反应以促使柠檬酸燃烧完全.

燃烧反应是一放热反应, 其燃烧焓可按下式进行计算:

$$\Delta H^0 = \left(\sum n \Delta H_f^0 \right)_{\text{products}} - \left(\sum n \Delta H_f^0 \right)_{\text{reactants}} \quad (2)$$

式中 n 表示摩尔数, ΔH_f^0 表示标准生成焓. 根据反应物和生成物的热力学数据²⁴ 计算出了燃烧反应的燃烧焓, 如表 1 所示. 由此可见, 随柠檬酸用量的增加, 燃烧热增加, 燃烧释放的气体体积也增加. 当柠檬酸的用量为化学计量比的 50% 时, 燃烧焓为 -148 kJ·

mol⁻¹, 释放的气体量为 9.5 mol, 当柠檬酸用量增加到化学计量比的 150% 时, 燃烧焓为 -1398 kJ·mol⁻¹, 气体量增加为 17.4 mol.

当改变柠檬酸的用量时, 燃烧现象没有明显区别. 如表 1 所示, 对测试的三个样品, 其燃烧反应均为闷燃, 没有白炽火焰出现, 燃烧的剧烈程度也相近. 此外, 由表 1 还可以看到, 燃烧持续的时间也差别不大, 样品 50-CZZ 对应的燃烧时间为 80-90 s, 样品 150-CZZ 的燃烧时间为 110-120 s.

图 1 是样品 100-CZZ 前驱体的 TG-DTA 图. 在 25-177 °C 之间约有 5% 的失重, 这对应着物理吸附水的气化及凝胶的脱水反应过程. 从 177 °C 开始, 失重加速, 但仍然较为平缓, 该过程一直延续到 307 °C 左右. 在 207 °C 有一小的放热峰, 这可能对应部分柠檬酸络合物的分解. 在 307-377 °C 范围内, 还有一快速的失重过程, 且伴随着一个大的放热峰出现. 显然, 这对应柠檬酸与硝酸盐之间发生的燃烧反应. 当温度超过 450 °C, 不再有失重发生. 因此, 本实验采用 350 °C 为燃烧反应的引燃温度, 采用 450 °C 作焙烧温度以确保燃烧反应的残留物完全分解.

3.2 催化剂的织构和结构性能

催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示. 在 2θ 为 35.6°、38.8° 和 48.9° 处的衍射峰是 CuO (JCPDS 80-1268) 的特征衍射峰. 显然, 柠檬酸用量对 CuO 衍射峰的强

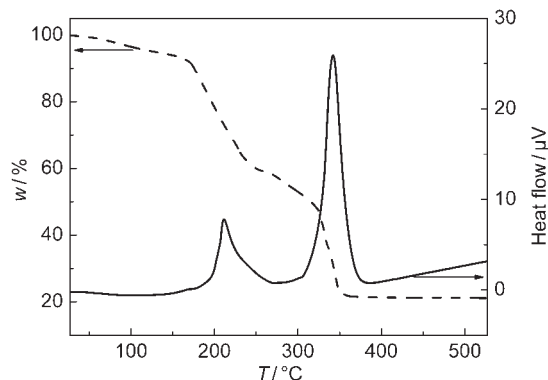


图1 CuO-ZnO-ZrO₂前驱体的TG-DTA曲线
Fig.1 TG-DTA profiles for the precursors of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts

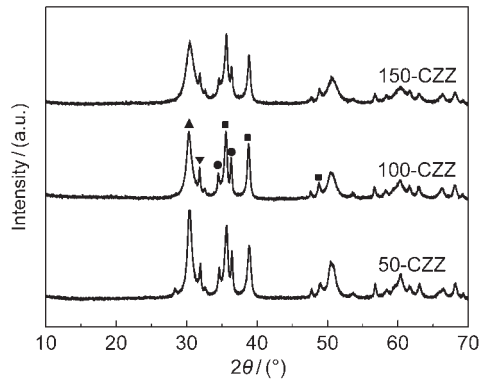


图2 不同柠檬酸用量制备的CuO-ZnO-ZrO₂的XRD谱
Fig.2 XRD patterns of CuO-ZnO-ZrO₂ prepared with different amounts of citric acid
(■) CuO; (●) ZnO; (▲) ZrO₂ (tetragonal); (▼) ZrO₂ (monoclinic)

度和峰形的影响均不大. 使用 Scherrer 方程及 CuO 的衍射峰($2\theta=35.6^\circ$)对 CuO 的晶粒尺寸进行了估算, 结果如表 2 所示. 由此可见, 随柠檬酸用量的增加, CuO 的晶粒尺度变化很小, 仅从 50-CZZ 样品的 17.2 nm 增加至 150-CZZ 的 18.3 nm. 在 2θ 为 34.5° 和 36.3° 的衍射峰对应着 ZnO 的物相(JCPDS 36-1451). 由图 2 可见, 柠檬酸用量对 ZnO 的衍射峰影响也不大. 上述结果说明催化剂制备过程中柠檬酸用量的变化对 CuO 和 ZnO 的物相结构没有大的影响. 此外, 所测试的三个样品中都出现了四方相 ZrO₂ (t -ZrO₂, $2\theta=30.3^\circ$) 和单斜相 ZrO₂ (m -ZrO₂, $2\theta=24.1^\circ$, 28.2° , 31.5°) 的衍射峰, 但以四方相 ZrO₂ 为主. 随柠檬酸用量的增加, 四方相和单斜相 ZrO₂ 衍射峰的程度略有减弱, 峰形略微宽化.

催化剂的 BET 比表面积如表 2 所示. 样品 50-CZZ、100-CZZ 和 150-CZZ 的 BET 比表面积分别为 15.7、16.3 及 14.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 这表明随柠檬酸用量的变化, BET 比表面积的变化不大. 表 2 还列出了金属铜的比表面积和铜的分散度测定结果. 由表 2 可见, 随着柠檬酸用量的变化, 金属铜表面积在 4.4–4.7

表 2 不同柠檬酸用量制备的 CuO-ZnO-ZrO₂ 的物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of CuO-ZnO-ZrO₂ prepared with different amounts of citric acid

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Cu}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	CuO crystallite size/nm	$D_{\text{Cu}}/(\%)$
50-CZZ	15.7	4.4	17.2	1.99
100-CZZ	16.3	4.7	18.4	2.12
150-CZZ	14.4	4.6	18.3	2.08

^a S_{Cu} represents specific surface area of metal Cu and was determined by reactive N₂O adsorption technique. ^b D_{Cu} represents dispersion of Cu and was calculated by exposed copper atoms/total copper atoms.

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围内变化, Cu 的分散度在 1.99%–2.12% 之间变化. 这些结果表明制备过程中柠檬酸的用量对催化剂的物化性质影响不大.

3.3 催化剂的还原性能

图 3 给出了催化剂的 TPR 曲线. 在 167–237 °C 的温度范围内, 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. 由于 ZnO 和 ZrO₂ 在此温度范围内不会被还原,^{17,25,26} 因此 α 和 β 峰归因于两种不同类型的 CuO 的还原. 低温峰 (α 峰) 归属于高度分散 CuO 的还原, 高温峰 (β 峰) 则是由于体相 CuO 的还原.^{25,27} 表 3 列出了还原峰的峰温和 α 峰的面积在总的还原峰面积中所占的比例. 由表 3 可见, 随柠檬酸用量的变化, 还原峰温度在一个较小的范围内变化, 这说明不同样品中 CuO 的颗粒大小接近.^{25,28} CZZ 中 CuO 的还原峰温度远低于非负载 CuO 的还原峰温度(约为 300 °C),³ 这表明 ZrO₂ 和 ZnO 大大促进了 CuO 的还原. 此外, α 峰的比例(代表高分散 CuO 的比例)变化不大, 仅从 29.0 变为 36.5%, 这表明催化剂中 CuO 的分散度相差不大. 显然, TPR 的结果与 XRD 及铜的比表面测试结果是一致的.

3.4 物理化学性能与燃烧反应之间的关系

对燃烧法而言, 燃烧产物的物化性能与燃烧温

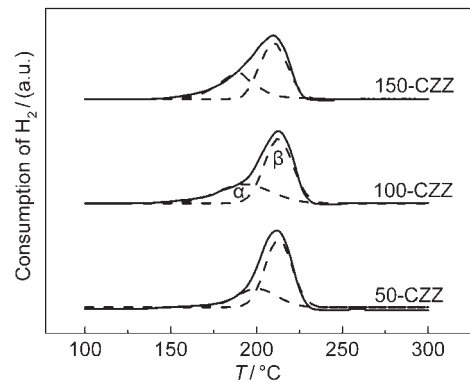


图 3 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的 H₂-TPR 曲线
Fig.3 H₂-TPR profiles of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts

表 3 不同柠檬酸用量制备 CuO-ZnO-ZrO₂ 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 3 Temperatures of reduction peaks and their contributions to the TPR pattern over CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts prepared with different amounts of citric acid

Catalyst	$T_{\alpha}/^\circ\text{C}$	$T_{\beta}/^\circ\text{C}$	$A_{\alpha}/(A_{\alpha}+A_{\beta})/\%$
50-CZZ	197	213	29.0
100-CZZ	193	212	35.9
150-CZZ	191	210	36.5

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

度的高低密切相关. 通常, 燃烧温度越高, 产物的粒径越大, BET比表面越小, 催化剂中活性组分的分散度也越小. 在催化剂的制备过程中, 燃烧反应并非一绝热反应, 其燃烧温度由以下三个因素决定.

(1) 燃烧焓: 随着燃料量的增加, 燃烧反应所释放的反应热也相应增加. 大的反应热导致高的燃烧温度.

(2) 燃烧反应释放的气体量: 燃烧反应过程中释放的气体能够带走燃烧热从而有利于阻止燃烧温度的上升. 此外, 气体的放出能阻止催化剂颗粒之间的相互接触, 抑制颗粒的增长.²⁹

(3) 燃烧持续的时间: 在相同燃烧焓的条件下, 燃烧持续的时间越短, 燃烧的温度越高.³⁰ 这是因为燃烧的时间短, 则消散的热量有限, 大部分的热量用于加热燃烧产物. 随着燃烧时间的延长, 消散的热量增加.

显然, 燃烧温度是上述三个因素的综合结果. 如表1所示, 随着柠檬酸用量的增加, 燃烧热增加了近10倍. 与此同时, 反应释放的气体也增加了约1倍, 该因素在一定程度上减小了燃烧热的增加对燃烧温度的影响. 尤为重要的是, 柠檬酸燃烧反应的时间较长(在100 s左右), 远大于甘氨酸等作燃料时燃烧持续的时间(如甘氨酸用量为化学计量比时, 燃烧持续的时间仅为2–4 s).²⁰ 较长的燃烧持续时间, 使燃烧热得以充分有效地消散, 从而缓冲了因燃烧热的增加而导致的燃烧温度的上升. 因此, 从贫燃反应到富燃反应, 燃烧反应较温和, 燃烧强度相差不大, 燃烧类型均为焖燃. 由以上分析可知, 对柠檬酸作燃料的燃烧反应而言, 燃料用量对燃烧反应温度的影响不大, 因而生成的CuO-ZnO-ZrO₂催化剂的织构、结构及还原性质差别不大.

3.5 催化剂的催化性能

催化反应产物中的含碳化合物仅有甲醇和CO, 当温度高于240 °C时会有极少量的甲烷产生. 表4列出了催化剂的催化活性和甲醇选择性. 如表4

表4 不同柠檬酸用量制备CuO-ZnO-ZrO₂的催化性能
Table 4 Catalytic properties of CuO-ZnO-ZrO₂ prepared with different amounts of citric acid

Catalyst	CO ₂ conversion/%	CH ₃ OH selectivity/%	CH ₃ OH yield/%
50-CZZ	14.3	56.7	8.10
100-CZZ	14.4	56.0	8.06
150-CZZ	14.3	56.9	8.13

reaction temperature: 240 °C, $p=3.0$ MPa, gas hourly space velocity (GHSV)=3600 h⁻¹

所示, CO₂的转化率及甲醇的选择性都极其接近, 甲醇收率均为8.1%左右. 这表明在柠檬酸燃烧法中, 燃料柠檬酸的用量对催化剂性能的影响很小. 对CO₂加氢合成甲醇用铜基催化剂而言, 经还原后金属铜的比表面是影响催化活性的重要因素.^{31,32} 前文的结果已表明柠檬酸用量的变化对CuO的粒径、金属铜的比表面等性质影响不大, 因而对催化剂的催化性能影响也很小. 此外, TPR的结果显示, 柠檬酸用量的改变对催化剂的还原行为影响甚微, 这也为催化性能随柠檬酸量的变化而保持相对稳定提供了依据.

在相同的反应条件下, 采用碳酸盐共沉淀法制备的相同组成的CZZ催化剂, 其甲醇的收率为7.7%.²¹ 可见, 采用柠檬酸燃烧法制备的CZZ催化剂具有较高的催化活性. 这可归因于燃烧法制备过程中有一短暂的高温过程, 该过程相当于一个淬火过程,³³ 能促进CuO、ZnO和ZrO₂之间的相互作用, 从而提高了催化剂的催化活性.

3.6 不同燃料制备CuO-ZnO-ZrO₂催化剂的比较

燃料用量是燃烧合成法中的重要参数. 然而, 有关燃料用量对产物性能影响的报道并不一致. 例如有作者发现, 随着燃料用量的增加, 产物粒径也增加;^{16,34} 然而, Zhang和Gao³⁵报道产物粒径随燃料用量的增加而减小; 还有很多研究者认为, 产物粒径随燃料量的变化呈现火山形变化趋势.^{19,36} Deganello等³⁴认为这些不同的变化规律可能是因为不同的研究者采用了不同的燃料和不同的金属离子所导致, 然而并未给出系统的研究报告.

本文作者^{20,21}前期的研究工作表明, 采用尿素和甘氨酸作燃料, 燃料用量对CuO-ZnO-ZrO₂性能的影响很大. 而本文的结果表明, 柠檬酸用量对CuO-ZnO-ZrO₂性能的影响很小. 下面以催化剂中CuO的粒径和相同反应条件下甲醇的收率为例对不同燃料进行讨论. 如图4所示, 采用甘氨酸为燃料时, CuO的粒径随燃料用量的增加呈火山型变化; 采用尿素燃烧法制备的催化剂, 其中CuO的粒径随燃料量的增加持续增大; 而CuO的粒径随柠檬酸用量的增加则变化很小. 图5是甲醇收率与燃料用量之间的关系. 可以看到, 甲醇收率与甘氨酸用量呈现倒火山型的变化趋势; 甲醇收率则随尿素用量的增加而减小; 柠檬酸用量几乎对甲醇收率不产生影响. 上述结果证实, 燃烧法中燃料种类不同, 产物性能随燃料量变化的规律也不相同.

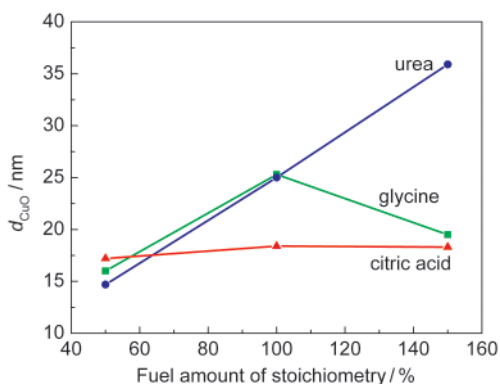


图4 CuO粒径与燃料用量之间的关系

Fig.4 Relationship between the particle size of CuO and the fuel amount

The data of urea and glycine come from Refs.20 and 21, respectively.

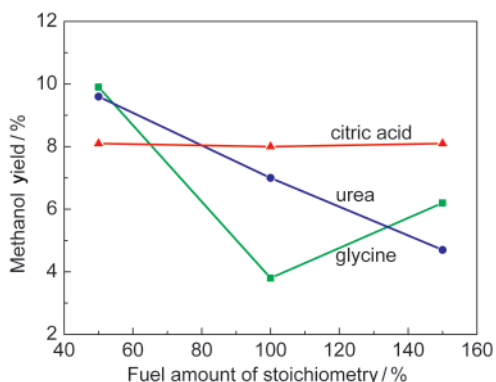


图5 甲醇收率与燃料用量之间的关系

Fig.5 Relationship between the yield of methanol and the fuel amount

$T_k=240\text{ }^\circ\text{C}$, $p=3.0\text{ MPa}$, $GHSV=3600\text{ h}^{-1}$. The data of urea and glycine come from Refs. 20 and 21, respectively.

当燃料用量均为化学计量比时,甘氨酸和尿素的燃烧反应都有明火出现,^{20,21}而采用柠檬酸作燃料时,其燃烧类型表现为焖燃形式.显然,柠檬酸的燃烧反应比甘氨酸和尿素的燃烧反应更温和.Chandramouli³⁷和Li³⁸等从燃料自身的组成对这种现象进行了解释.他们认为,如果燃料的结构中含有氨基,那么在较低的温度下氨基就可分解成氨气释放出来.同时,金属硝酸盐会部分分解产生氮氧化物.氨气与氮氧化物发生反应并释放热量,从而使燃烧反应加剧.由于柠檬酸不含氨基,因此相应的燃烧反应更温和.

由于柠檬酸用量对产物性能的影响较小且其燃烧反应更趋温和,因此,相对于尿素和甘氨酸作燃料的燃烧法,柠檬酸燃烧法具有更好的工艺可控性.

4 结论

柠檬酸燃烧法是一种简单、快速且有效的制备

Cu-ZnO-ZrO₂催化剂的方法.柠檬酸用量对Cu-ZnO-ZrO₂物理化学和催化性能的影响不大,其原因在于燃烧反应持续时间较长,使得反应热得到很好的消散,从而缓冲了燃料量不同导致的燃烧强度的差异.柠檬酸、尿素和甘氨酸作燃料制备Cu-ZnO-ZrO₂的比较结果表明,燃料种类不同,产物性能随燃料量变化的规律也不相同.由于柠檬酸的燃烧反应相对温和,柠檬酸用量对产物性能影响不大,因此制备过程中工艺可控性更高.柠檬酸燃烧法适于复合氧化物催化剂的制备.

References

- (1) Zhang, J. X.; Zhao, Y. Q.; Chen, J. X.; Wang, R. J.; Zhang, J. Y. *Natural Gas Chem. Ind.* **2004**, *29*, 43. [张建祥, 赵彦巧, 陈吉祥, 王日杰, 张继炎. 天然气化工, **2004**, *29*, 43.]
- (2) Olah, G. A. *Catal. Lett.* **2004**, *93*, 1.
- (3) Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *J. Catal.* **2007**, *249*, 185.
- (4) Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Lachowska, M.; Skrzypek, J.; Stoch, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *249*, 129.
- (5) Ma, Y.; Sun, Q.; Wu, D.; Fan, W. H.; Zhang, Y. L.; Deng, J. F. *Appl. Catal. A-Gen.* **1998**, *171*, 45.
- (6) Raudaskoski, R.; Niemelä, M. V.; Keiski, R. L. *Top. Catal.* **2007**, *45*, 57.
- (7) Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P.; Stoch, J.; Skrzypek, J.; Lachowska, M. *Appl. Catal. A-Gen.* **2004**, *278*, 11.
- (8) Zhuang, H. D.; Bai, S. F.; Liu, X. M.; Yan, Z. F. *J. Fuel Chem. Technol.* **2010**, *38*, 462. [庄会栋, 白绍芬, 刘欣梅, 阎子峰. 燃料化学学报, **2010**, *38*, 462.]
- (9) Zhu, P. F.; Li, J.; Zuo, S. F.; Zhou, R. X. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 2903.
- (10) Zhu, Y. Q.; Ma, Y. F.; Lin, X. P.; Wang, Z. H. *Chin. J. Catal.* **1998**, *19*, 393. [朱毅青, 马延风, 林西平, 王占华. 催化学报, **1998**, *19*, 393.]
- (11) Cong, Y.; Tin, K. C.; Wang, N. B.; Xu, C. H.; Zhang, T.; Sun, X. Y.; Guan, W.; Liang, D. B. *Chin. J. Catal.* **2000**, *21*, 247. [从昱, 田金忠, 黄宁表, 徐长海, 张涛, 孙孝英, 关文, 梁东白. 催化学报, **2000**, *21*, 247.]
- (12) Agrell, J.; Boutonnet, M.; Melian-Cabrera, I.; Fierro, J. L. G. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *253*, 201.
- (13) Wang, L. C.; Liu, Y. M.; Chen, M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Wu, G. S.; Dai, W. L.; Fan, K. N. *J. Catal.* **2007**, *246*, 193.
- (14) Su, X. T.; Yan, Q. Z.; Ge, C. C. *Prog. Chem.* **2005**, *17*, 430. [宿新泰, 燕青芝, 葛昌纯. 化学进展, **2005**, *17*, 430.]
- (15) Patil, K. C.; Aruna, S. T.; Mimani, T. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 507.
- (16) Wang, Q. G.; Peng, R. R.; Xia, C. R.; Zhu, W.; Wang, H. T.

- Ceram. Int.* **2008**, *34*, 1773.
- (17) Ribeiro, N. F. P.; Souza, M. M. V. M.; Schmal, M. J. *Power Sources* **2008**, *179*, 329.
- (18) Avgouropoulos, G.; Ioannides, T. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *244*, 155.
- (19) Toniolo, J. C.; Lima, M. D.; Takimi, A. S.; Bergmann, C. P. *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 561.
- (20) Guo, X. M.; Mao, D. S.; Lu, G. Z.; Wang, S.; Wu, G. S. *J. Catal.* **2010**, *271*, 178.
- (21) Guo, X. M.; Mao, D. S.; Wang, S.; Wu, G. S.; Lu, G. Z. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1661.
- (22) Chinchén, G. C.; Hay, C. M.; Vandervell, H. D.; Waugh, K. C. *J. Catal.* **1987**, *103*, 79.
- (23) Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. R. *Combust. Flame* **1981**, *40*, 71.
- (24) Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed.; McGraw-Hill: New York, 1985; pp 9–14, 9–19, 9–25, 9–66, 9–67, 9–93.
- (25) Zhang, Y. P.; Fei, J. H.; Yu, Y. M.; Zheng, X. M. *Energy Conv. Manage.* **2006**, *47*, 3360.
- (26) Melián-Cabrera, I.; López Granados, M.; Fierro, J. L. G. *J. Catal.* **2002**, *210*, 273.
- (27) Lin, M. G.; Yang, C.; Wu, G. S.; Wei, W.; Li, W. H.; Shan, Y. K.; Sun, Y. H.; He, M. Y. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 591. [林明桂, 杨成, 吴贵升, 魏伟, 李文怀, 单永奎, 孙予罕, 何鸣元. 催化学报, **2004**, *25*, 591.]
- (28) Yang, Z. Q.; Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Gu, L. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3278. [杨志强, 毛东森, 郭强胜, 顾蕾. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3278.]
- (29) Purohit, R. D.; Sharma, B. P.; Pillai, K. T.; Tyagi, A. K. *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 2711.
- (30) Andrade de Jesus, F. A.; Silva, R. S.; Hernandez, A. C.; Macedo, Z. S. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 125.
- (31) Chinchén, G. C.; Waugh, K. C.; Whan, D. A. *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 101.
- (32) Sun, Q.; Zhang, Y. L.; Chen, H. Y.; Deng, J. F.; Wu, D.; Chen, S. Y. *J. Catal.* **1997**, *167*, 92.
- (33) Zhang, Z. L.; Zhang, Y. X.; Mu, Z. G.; Yu, P. F.; Ni, X. Z.; Wang, S. L.; Zheng, L. S. *Appl. Catal. B-Environ.* **2007**, *76*, 335.
- (34) Deganello, F.; Marci, G.; Deganello, G. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 439.
- (35) Zhang, J. R.; Gao, L. *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 2730.
- (36) Singh, K. A.; Pathak, L. C.; Roy, S. K. *Ceram. Int.* **2007**, *33*, 1463.
- (37) Chandramouli, V.; Anthonysamy, S.; Vasudeva Rao, P. R. *J. Nucl. Mater.* **1999**, *265*, 255.
- (38) Li, F.; Hu, K. A.; Li, J. L.; Zhang, D.; Chen, G. *J. Nucl. Mater.* **2002**, *300*, 82.