

反相微乳液法制备甲醇合成的铜基催化剂

杨盼盼^{1,2}, 张凡¹, 刘媛¹, 徐晓颖¹, 邱正璞¹, 孔劫琛¹, 孙琦¹, 张玉龙^{1*}, 韩一帆²
(1. 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209; 2. 华东理工大学, 上海 200237)

摘要:反相微乳液法是一种合成金属纳米颗粒的有效方法,以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、正戊醇、环己烷、金属盐溶液构建反相微乳液体系,制备了一系列用于合成甲醇的纳米铜基催化剂,并分别对其结构、形貌和活性进行了表征。结果表明,催化剂制备过程中的老化温度、碱浓度、 $H_2O/CTAB$ 的摩尔比以及盐溶液的浓度对催化剂的粒径和活性均有一定的影响,为甲醇合成催化剂的新型制备方法提供了借鉴。

关键词:反相微乳液;甲醇合成;铜基催化剂;CTAB

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0133-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.029

Preparation of Cu based catalysts for methanol synthesis using reverse microemulsion method

YANG Pan-pan^{1,2}, ZHANG Fan¹, LIU Yuan¹, XU Xiao-ying¹, QIU Zheng-pu¹, KONG Jie-chen¹,
SUN Qi¹, ZHANG Yu-long^{1*}, HAN Yi-fan²

(1. National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102209, China;

2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Reverse microemulsion method is an effective way to prepare metal nanoparticles. In this study, a reverse microemulsion system is set up by using hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB), *n*-pentyl alcohol, cyclohexane and metal salt solutions, and is then used to prepare a series of Cu based catalysts for methanol synthesis. Characterization of structure, morphology and catalytic activity of these catalysts are studied respectively. The results indicate that the aging temperature, alkali concentration and the molar ratio of $H_2O/CTAB$ in preparation process have substantial influences on the particle sizes and activity of the catalysts, which provides a new preparation method of methanol synthesis catalysts.

Key words: reverse microemulsion; methanol synthesis; Cu based catalysts; CTAB

微乳液法在 20 世纪 80 年代初首次应用于合成铂、钯、钌等贵金属的纳米颗粒^[1],因其具有粒径可控、粒径分布窄等优势,近年来成为广泛应用于制备不同纳米微粒的方法^[2-3]。反相微乳液体系是通过表面活性剂的作用将不溶的水油两相分割成油包水的微型反应器,纳米微粒在这种“水核”中生长,因此其粒径大小受“水核”大小的限制。而影响这种微型反应器大小的因素较多,一般可以通过调控水相和油相的浓度以及种类来控制“水核”半径 $R^{[4]}$ 。此外,水相、油相和表面活性剂之间的配比也会影响纳米粒子的大小^[5-6]。肖文等^[7]在以乙二醇辛基苯基醚/正丁醇/正庚烷/水溶液构成的反相微

乳液体系中合成了氧化镁颗粒,通过减少水相/表面活性剂质量比、增加陈化时间和降低煅烧温度的方法得到粒径大小可控且分布均匀的纳米颗粒。刘飞等^[8]分别研究了 CTAB 用量、水含量和反应物浓度对碘化亚铜晶相组成和微观形貌的影响,并合成了六边形薄片状的碘化亚铜。殷慧敏等^[9]通过反相微乳液法制备了纳米级 ZIF-8 晶体,结果发现,ZIF-8 晶体的储存随着 $2Ml/Zn^{2+}$ 摩尔比的增加而逐渐降低,并不随反应时间的延长而发生明显的变化。

合成甲醇的铜基催化剂具有高活性和高选择性的优点,元素组成主要包括 Cu、Zn、Al 等,一般

收稿日期:2018-09-12;修回日期:2019-03-12

基金项目:神华集团研发基金项目(CF9300162131)

作者简介:杨盼盼(1989-),男,博士研究生,研究方向为催化化学,yangpanpan@nicenergy.com;张玉龙(1962-),男,博士,教授级高工,研究方向为煤转化过程的催化研究,通讯联系人,zhangyulong@nicenergy.com。

通过共沉淀法制备。为了得到性能更为优异的铜基催化剂,相继开发出不同的制备方法^[10-11]。最近,Behrens 等^[12]通过研究工业催化剂的制备过程和内部结构对活性的影响,提出优异的铜基催化剂需要较高的铜物种的比表面积、金属和载体之间通过紧密接触产生的强相互作用以及铜物种表面的缺陷位。这意味着铜基催化剂需要得到更小的粒径,以及铜物种需要和载体如 ZnO、Al₂O₃ 进行更紧密的接触。因此,设想将微乳液法用于制备甲醇合成所需的铜基催化剂,以期实现粒径可控和各组分间的紧密接触,为甲醇合成的铜基催化剂的新型制备方法提供借鉴。

笔者通过油包水反相微乳液法合成了铜锌铝催化剂,其中,CTAB、环己烷和正戊醇分别作为表面活性剂、有机溶剂和助表面活性剂,通过控制一系列参数研究其对催化剂粒径大小和合成甲醇活性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

CTAB、环己烷、正戊醇、硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、硝酸锌(Zn(NO₃)₂·6H₂O)、硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O)、碳酸钠(Na₂CO₃),均为分析纯,国药集团生产。

X 射线粉末衍射仪,D8 型,布鲁克公司生产;扫描电镜,JSM-5900LV 型,日本生产;2920 自动物理化学吸附仪,麦克默瑞提克公司生产。

1.2 制备方法

首先制备硝酸盐溶液的微乳液:配制一定浓度的含铜锌铝的硝酸盐溶液 I,其次按一定比例将 CTAB 溶于环己烷中,再加入一定量正戊醇,搅拌 0.5 h,得到溶液 II,最后将溶液 I 用泵以一定速度滴入溶液 II 中,并不断搅拌 0.5 h,得到铜锌铝的硝酸盐微乳液。采用同样的方法制备一定浓度的 Na₂CO₃ 的微乳液。

在烧瓶中提前加入 10 mL 环己烷,并预热至 70℃。用泵将上述 2 种微乳液分别加入烧瓶中,并连续搅拌,控制 pH 在一定范围之内,滴加结束后,于 70℃ 老化 1 h,之后将得到的沉淀物以抽滤方式进行水洗和醇洗,以除去 CTAB 和残余的 Na⁺ 离子,并测定滤液电导率。将洗涤后的沉淀物在 110℃ 下烘干过夜,马弗炉中 350℃ 焙烧 4 h,即得到所需催化剂,分别命名为 RM-X(X 为 1、2、

3 等)。

1.3 催化剂评价

合成甲醇的催化剂的活性评价在具有 16 通道的高通量反应装置上进行,将 60~100 目的催化剂样品 0.8 g 和 60~100 目的石英砂 1.6 g 混合均匀后装入反应管,首先在 235℃ 下用 5% H₂/N₂ 还原催化剂样品,之后通入合成甲醇的原料气体(体积百分比:CO/CO₂/H₂/Ar = 12.75%/1.75%/78.5%/7%),并计算反应 24 h 的 CO 转化率。

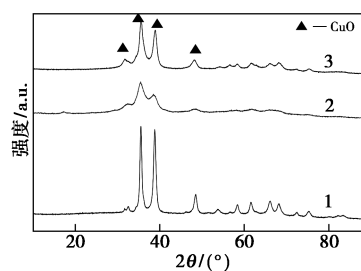
2 结果与讨论

2.1 老化温度和浓度对体系的影响

通过改变老化温度和碱浓度等条件合成不同粒径的铜锌铝催化剂。通过反相微乳液法合成的不同催化剂的合成条件、粒径以及用于合成甲醇时 CO 的转化率如表 1 所示。RM-1 催化剂在将盐溶液的微乳液和 Na₂CO₃ 的微乳液混合后,选择在室温进行老化 3 h。样品 RM-1、RM-2、RM-3 的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,焙烧后的样品呈现 CuO (2θ = 32.5、35.5、38.7、48.7°) 的晶相^[13]。同时可以看出,RM-1 的峰较尖锐,其粒径相对较大,通过计算得到其粒径大小为 13 nm。在高通量反应装置上对其进行合成甲醇的活性评价,反应 24 h 后,CO 转化率仅为 1.4%。

表 1 样品 RM-1~RM-4 的合成条件、粒径及活性

催化剂	合成条件	CO 转化率/ %	粒径/ nm
RM-1	室温老化 3 h	1.4	13.0
RM-2	室温老化 3 h,提高 Na ₂ CO ₃ 浓度	8.7	6.4
RM-3	70℃ 老化 3 h	47.7	9.3



1—RM-1;2—RM-2;3—RM-3

图 1 样品 RM-1、RM-2、RM-3 的 XRD 图谱

在 RM-1 样品合成的基础上,通过将 Na_2CO_3 的浓度从 2.6 mol/L 增加至 3 mol/L,得到了 RM-2 样品,值得注意的是, RM-2 样品的粒径有了明显的降低,其 XRD 谱图的 CuO 晶相中峰高较矮,其粒径大小为 6.4 nm。通过 X 射线荧光分析得到 RM-2 的元素组成,其中 Cu 元素的质量分数为 50.4%, Zn 元素的质量分数为 23.1%, Al 元素的质量分数为 6.7%,与催化剂制备的投料摩尔比 ($\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al} = 6/3/1$) 相接近, Al 元素有所流失。此外,还检测到了 9.5% 的 C 元素,这是由于 CTAB 没有在水洗的过程中完全除掉所导致。由于粒径的减小, RM-2 样品的催化活性有所提高,但 CO 的转化率仍然只有 8.7%。为了在 RM-2 的基础上进一步提高催化剂活性,将合成 RM-3 样品的老化温度提高至 70°C ,此时 CO 的转化率提高至 47.7%,如表 1 所示。同时, RM-3 样品的比表面积为 $88.2 \text{ m}^2/\text{g}$,高于 RM-2 样品的 $63.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。然而,老化温度的提高同样对其粒径产生了影响,其粒径增加至 9.3 nm,这一结果说明微乳液法制备的铜基催化剂合成甲醇的活性会受到制备过程中的老化温度以及催化剂粒径的影响,而 RM-3 样品虽然粒径较大,却活性最高,进一步说明老化温度对这一系列样品的催化活性的影响更为显著。

通过上述 3 个样品的制备条件对粒径和活性的影响可以看出,反相微乳液法可以在室温下合成粒径较小的铜锌铝金属氧化物,而提高老化温度有利于合成甲醇的反应活性,同时碱浓度也会对样品的粒径产生影响。

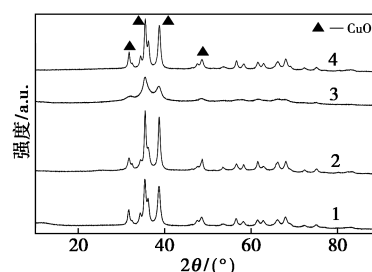
2.2 水/CTAB 摩尔比对催化剂的影响

在反相微乳液体系中,通过表面活性剂的作用来形成油包水的体系,因此, $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 的摩尔比往往会影响催化剂的粒径的大小^[14-15]。 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比对催化剂粒径及活性的影响如表 2 所示。4 个催化剂焙烧后的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出,改变 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比对催化剂的晶相结构没有明显的影响。其中 RM-6 的峰较矮,其余样品的峰较为尖锐。通过计算可以看出, RM-4 的粒径为 12 nm,增大 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比为 13, RM-5 样品的粒径继续增大至 15.4 nm。而当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比为 20 时,催化剂的粒径明显降低,为 7.5 nm 左右。继续增加 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比为 30,催化剂的粒径再次上升至 13.2 nm 左右。同时,通过对催化剂进行活性测试发现, RM-6 催化剂的活性最好,

反应 24 h 后的初始 CO 转化率为 22.9%,而其余 3 个催化剂的 CO 转化率均较低,在 1% 左右,这一结果与其粒径大小的结果相吻合。因此,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比为 20 时,样品的粒径最小且活性最高,催化剂的粒径随 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比的变化呈现波浪形变化。

表 2 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比对催化剂粒径及活性的影响

催化剂	$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CTAB})$	CO 转化率/%	粒径/nm
RM-4	10	1.5	12.0
RM-5	13	0.8	15.4
RM-6	20	22.9	7.5
RM-7	30	1.8	13.2



1—RM-4; 2—RM-5; 3—RM-6; 4—RM-7

图 2 不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比合成的催化剂的 XRD 图谱

由于 RM-6 样品的粒径较小且活性较高,因此,继续对该样品进行了一系列的表征,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, RM-6 催化剂样品主要呈不规则的片状,其粒径大小约在 7~10 nm 之间,与 XRD 分析的结果相吻合。进一步通过能谱与 (EDS) 对其表面的元素分布进行表征,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,铜锌铝的分布较为均匀,3 种元素之间紧密接触,铜锌之间的界面接触较为明显,这也符合高活性的甲醇合成催化剂的特征。此外, RM-6 催化剂样品的比表面积为 $83.5 \text{ m}^2/\text{g}$,与 RM-3 样品的比表面积相接近。

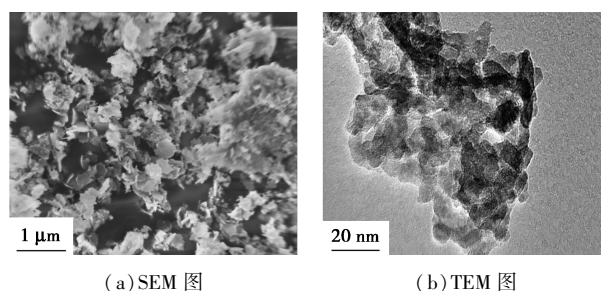


图 3 RM-6 样品的 SEM 和 TEM 照片

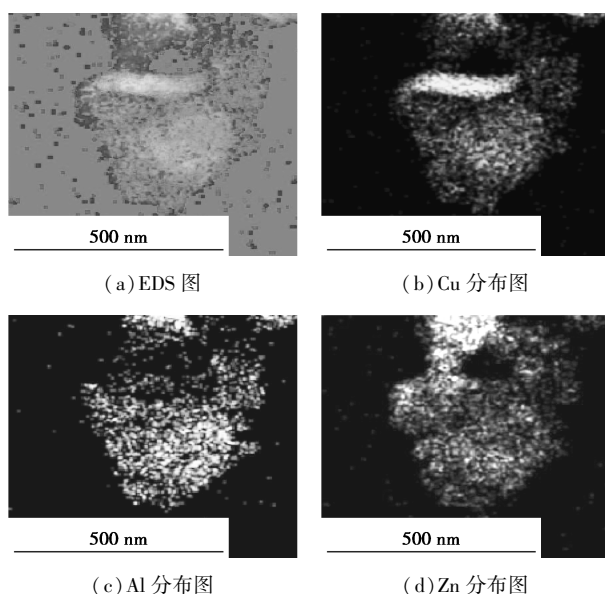


图 4 RM-6 样品的 EDS 表征

2.3 Cu^{2+} 浓度对催化剂的影响

铜物种是甲醇合成催化剂的主要活性中心,而微乳液法制备过程中无机盐的浓度同样对催化剂粒径和反应活性产生影响^[16],结果如表 3 所示。分别在前驱体溶液中配制 Cu^{2+} 浓度为 0.5、1.0 mol/L 和 2.0 mol/L,其余制备条件一致。由表 3 可以看出,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,焙烧后的样品的粒径呈现逐渐增加的趋势,这是由于当 Cu^{2+} 浓度较大时,“水核”中含有较多的 Cu 离子,导致晶粒不断长大。

表 3 Cu^{2+} 浓度对催化剂的影响

催化剂	Cu^{2+} 浓度/(mol·L ⁻¹)	粒径/nm
RM-6	0.5	7.5
RM-8	1.0	8.1
RM-9	2.0	11.7

3 结论

以 CTAB、正戊醇、环己烷、金属盐溶液组成油包水体系,通过反相微乳液法制备用于甲醇合成的铜锌铝催化剂。催化剂制备过程的老化温度、碱浓度、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比以及 Cu^{2+} 浓度均会对催化剂的粒径大小和反应活性造成影响。结果表明,室温下通过提高碱浓度即可合成粒径较小的铜锌铝纳米颗粒,而提高老化温度则有利于合成甲醇的反应活性。此外,当 $\text{H}_2\text{O}/\text{CTAB}$ 摩尔比为 20 时,催化剂的粒径最小且活性最高,铜锌铝元素分

布均匀且紧密接触,提高 Cu^{2+} 浓度会使催化剂粒径进一步增大。

参考文献

- [1] Boutonnet M, Kizling J, Stenius P, *et al.* The preparation of mono-disperse colloidal metal particles from microemulsions [J]. *Colloidal Surf*, 1982, 5: 209-225.
- [2] 宋华, 汪淑影, 李锋, 等. 微乳液法制备 Pt/ Al_2O_3 催化剂及其催化氯代硝基苯选择加氢活性 [J]. *化工进展*, 2011, 30: 771-776.
- [3] 胡荣, 任志敏, 陈超, 等. 超声微乳液法制备 Ag/AgCl 复合纳米颗粒及其光催化性能研究 [J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2012, 26: 27-29.
- [4] 勾华, 张朝平, 罗玉萍, 等. 微乳液和反相微乳液在合成和制备纳米铁系化合物上的应用 [J]. *贵州大学学报 (自然科学版)*, 2001, 18: 143-145.
- [5] Chen D, Wu S. Synthesis of Nickel nanoparticles in water-in-oil microemulsions [J]. *Chem Mater*, 2000, 12: 1354-1360.
- [6] Chiang S, Liaw B, Chen Y. Preparation of NiB nanoparticles in water-in-oil microemulsions and their catalysis during hydrogenation of carbonyl and olefinic groups [J]. *Appl Catal A: General*, 2007, 319: 144-152.
- [7] 肖文, 钟世安, 付邦. 反相微乳液法制备纳米氧化镁颗粒及其反应机理研究 [J]. *现代化工*, 2010, 30: 61-63.
- [8] 刘飞, 祝博, 王晓丹, 等. 微乳液法制备六边形薄片状 γ -CuI 晶体的研究 [J]. *材料导报 B: 研究篇*, 2012, 26: 5-8.
- [9] 殷慧敏, 李良清, 李佳佳, 等. 基于反相微乳液法 ZIF-8 纳米晶体的制备及表征 [J]. *现代化工*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2172.TQ.20180725.1710.040.html>.
- [10] 张明宇, 王华, 高文桂. 真空冷冻干燥法制备 CuO-ZnO-ZrO₂ 甲醇合成催化剂 [J]. *化工进展*, 2013, 32(6): 1290-1295.
- [11] Chu Z, Chen H, Yu Y, *et al.* Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/ Al_2O_3 catalyst for methanol synthesis from syngas [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 366: 48-53.
- [12] Zander S, Kunkes E, Schuster M, *et al.* The role of the oxide component in the development of copper composite catalysts for methanol synthesis [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52: 6536-6540.
- [13] Zhang F, Zhang Y, Liu Y, *et al.* Synthesis of Cu/Zn/Al/Mg catalysts on methanol production by different precipitation methods [J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 441: 190-198.
- [14] 吴其晔, 方颀, 崔隄兰, 等. 两步连续反相微乳液法原位合成铁钴镍/聚苯胺核-壳型纳米复合微粒 [J]. *青岛科技大学学报*, 2003, 24: 37-41.
- [15] 何晓晓, 石碧华, 王柯敏, 等. 基于反相微乳液法的尺寸可控性二氧化硅纳米颗粒制备研究 [J]. *湖南大学学报 (自然科学版)*, 2010, 37: 62-66.
- [16] 马维平, 孙洪巍, 苗芳, 等. 十六烷基三甲基溴化铵/正丁醇/环己烷/水微乳液制备纳米粉体的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27: 645-653. ■