

研究论文

微通道反应过程对铜锌催化剂微结构的影响

陈玉萍¹, 蒋新¹, 卢建刚²

(¹浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310027; ²浙江大学控制科学与工程学系, 工业控制技术国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 采用微通道反应器制备了铜锌催化剂, 并利用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱(XPS)等手段进行了表征。HRTEM和XPS分析表明, 微反应器样品中CuO和ZnO之间的相互分散性更好, 两者之间的接触更为紧密, 液相合成气制甲醇实验表明其活性高于传统共沉淀法催化剂。对比微通道反应器和传统共沉淀法的反应历程表明, 微混合器内强烈的湍动和极小的空间, 使Cu²⁺、Zn²⁺的沉淀过程更为均匀, 增强了铜锌相互分散, 强化了铜锌相互作用; 同时, Cu²⁺和Zn²⁺在微反应器内经历了更为均匀一致的反应历程, 得到的催化剂在结构上更加均匀。通过研究稳定段长度的影响发现, 铜锌催化剂前驱体形成后需要经过30 s的停留时间, 其结构才能基本稳定。

关键词: 微反应器; 混合; 纳米材料; 催化剂微结构; 甲醇合成

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150121

中图分类号: O 643.3

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) 10—3895—08

Effects of reaction progress in microchannel on microstructure of Cu-Zn catalyst

CHEN Yuping¹, JIANG Xin¹, LU Jiangan²

(¹College of Chemical & Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; ²State Key Laboratory of Industrial Control Technology, Department of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The Cu/ZnO catalysts were prepared *via* microchannel reactor and characterized by TEM, XRD and XPS. It was difficult to find the individual CuO or ZnO region in HRTEM picture and XPS analysis indicated that the interaction between CuO and ZnO in microchannel samples was stronger than that in classical co-precipitation samples. The results of methanol synthesis from syngas in liquid manifested that the activity of microchannel catalysts was higher than that of classical co-precipitation catalysts. Comparing the precipitation in microchannel reactor with that of classical co-precipitation, it was found that the strong turbulent and tiny space resulted in a more uniform precipitation of Cu²⁺ and Zn²⁺, intensifying the dispersion and interaction between copper and zinc. In addition, the plug flow in the microchannel reactor made Cu²⁺ and Zn²⁺ undergo more uniform reaction course and form catalysts with more homogeneous structure. The research on tube length indicated that 30 s of the residence time was needed for the Cu-Zn precursors to reach the preliminary structural stability.

Key words: microreactor; mixing; nanomaterials; catalyst microstructure; methanol synthesis

2015-01-26 收到初稿, 2015-05-11 收到修改稿。

联系人: 蒋新。第一作者: 陈玉萍 (1990—), 女, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目(21276223); 国家高技术研究发展计划项目(2010AA064905); 浙江省重点科技创新团队计划项目(2009R50020)。

Received date: 2015-01-26.

Corresponding author: JIANG Xin, jiangx@zjuem.zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21276223) and the National High Technology Research and Development Program of China (2010AA064905).

引 言

铜基催化剂是 CO 加 H₂ 合成甲醇最主要的催化剂, 一般采用共沉淀法制备^[1-3]。传统共沉淀法是一个半分批的反应过程, 反应物溶液加入反应器的同时, 反应、成核、生长、团聚等过程也在反应器中同步进行。在反应器中已形成的催化剂前驱体不可避免地随后加入的未反应原料液混合, 不仅已形成的催化剂前驱体会对新加入的反应原料的反应、成核、生长、团聚等过程产生严重的影响, 而且后续加入的原料液及其反应产生的小粒子也会对已存在的前驱体的结构重排和熟化等过程产生影响。本质上, 传统共沉淀过程中不同时期加入的材料是在不同环境下反应, 其反应历程不尽相同, 制备得到的催化剂在微结构上就会变得更为复杂和多样。对于合成气制甲醇这类反应历程极为复杂的体系而言^[4-6], 催化剂结构的复杂和多样性更加增加了对催化过程机理认识的困难。

微通道反应器在传递过程和过程控制方面具有独特的优势^[7], 非常适合于快速反应体系和强热效应的反应体系^[8]。在微通道反应器, 流动类似于平推流, 反应物在混合段混合均匀后, 在随后的过程中往往可以较好地避免不同停留时间物料的混合。在用于纳米材料制备中, 这种流动特性不仅有利于形成高的过饱和度, 而且可以使得到的的小粒子有一个均匀一致的生长演变的历程。相对于微反应器制备纳米材料得到的广泛关注^[9-12], 与之相类似的用其制备催化剂的研究却鲜见报道。本文基于微通道反应器具有较为一致的反应历程这一特点, 探索微通道反应器中反应的特点及其制备得到的催化剂的特性, 同时也以催化剂的活性为依据更深入地探究微通道反应器中流动和反应历程。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

微通道反应器由 3 部分组成: 预热段, 微混合器, 稳定段。采用微通道反应器连续流制备催化剂的具体过程如下: 分别配制总浓度 0.3 mol·L⁻¹ 的硝酸铜 (AR 级, 国药集团化学试剂有限公司)-硝酸锌 (AR 级, 国药集团化学试剂有限公司) 混合溶液 (铜锌摩尔比为 1:1) 以及 0.3 mol·L⁻¹ 碳酸钠 (AR 级, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液, 用平流泵将上述溶液同时打入微反应器中, 反应液在

预热段加热到 70℃ 后, 在微混合器 (其内部结构如图 1 所示, 混合通道尺寸为 0.4 mm) 中混合, 随后经过一段 2 mm 内径的不锈钢管的稳定段 (无特殊说明长度为 30 m) 后流至三口烧瓶。再于 80℃ 下老化 2 h 后过滤、干燥、在 350℃ 条件下焙烧 4 h 后得到催化剂, 备用。微反应器出口处的总流速为 132 ml·min⁻¹, 通过调节两股反应液的流量比控制出口处溶液 pH 为 8.8。

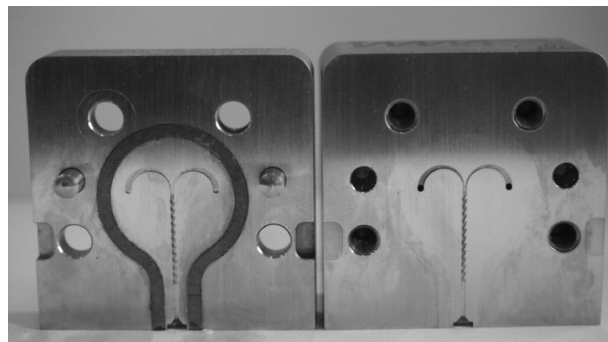


图 1 微混合器内部结构

Fig.1 Internal structure of micromixer

微通道反应器分段流法制备催化剂过程: 在紧接着微混合器出口的管道上引入惰性气体 N₂, 由于 N₂ 与出口的溶液不互溶且不发生反应, 管内的溶液被 N₂ 分隔, 由连续流变成分段流, 从而进一步抑制连续流中层流速度分布产生的返混, 使流体在细管内的停留时间分布更加均匀。实验中通过电磁阀和质量流量计来控制 N₂ 的频率和流量, 使细管内的气液分布更为可控。

传统共沉淀法制备催化剂过程: 配制与微反应器法制备中相同浓度的活性盐溶液和碱溶液, 由泵分别注入磁力搅拌的三口烧瓶中, 调节两股溶液的流量比例控制烧瓶中溶液 pH 为 8.8。原料液加完后再于 80℃ 下老化 2 h 后过滤、干燥, 并在 350℃ 条件下焙烧 4 h 后得到催化剂, 备用。制备过程中的加料流量和反应温度与相对应的微通道实验保持一致。

1.2 催化剂表征

透射电镜分析 (TEM) 采用日电公司的 JEM-1200EX 型透射电镜进行表征, 观测催化剂形貌和颗粒的形态、尺寸和分布状况 (20 万倍)。

高倍透射电镜分析 (HRTEM) 采用荷兰 Philips- FEI 公司的 Tecnai G2 F30 S-Twin 型仪器进行表征, 高分辨观察晶体的晶格 (100 万倍)。

X 射线粉末衍射分析 (XRD) 采用帕纳科公司型

X 射线多晶衍射仪进行表征。使用 CuK 辐射为射线源($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管流 40 mA, 扫描速率为 $5 (^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

X 射线光电子能谱(XPS)采用美国 Thermo ESCALAB 250 型号仪器进行表征, 单色 Al K $_{\alpha}$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$), 功率 150 W, 500 μm 束斑。

1.3 催化剂活性评价

在容积为 250 ml 的高压反应釜(GSA-0.25L 威化机械厂)中考评催化剂在液相中催化合成气制甲醇的反应活性。反应前, 将 0.2 g 催化剂和 50 ml 无水乙醇置于反应釜中, 用反应所用 H₂ 置换釜内气体 3 次, 然后充入 1 MPa CO 和 2 MPa H₂, 反应温度为 170 $^{\circ}\text{C}$, 在磁力搅拌下反应 4 h, 反应结束后置于冷水中冷却。待完全冷却后, 取 10 ml 反应后的液体, 离心后取上层清液, 使用福立 GC-9790 气相色谱定量分析甲醇和甲酸乙酯的产量, 计算单位质量催化剂单位时间的活性。

2 结果与讨论

2.1 制备方法对催化剂的影响

在微反应器中制备催化剂时, 微混合器内的通道尺寸小, 且通道内还有用于强化混合的流道设计, 使得溶液在微混合器内的流型由层流变为过渡流甚至湍流, 混合程度极大, Cu²⁺、Zn²⁺与 CO₃²⁻的沉淀反应在混合段内即可迅速完成。由于混合器中的反应速率极快, 形成的沉淀物结构并不稳定, 紧接着就会发生结构重排、团聚以及小粒子溶解并在较大粒子表面生长的 Ostwald 熟化过程^[13]。这些过程的速率差别极大, 为保证其中的快速过程能在一个稳定一致的环境中进行, 实验中在微混合器后连接一段细管作为稳定段, 在此过程中流体流动状况类似于平推流, 可避免不同停留时间物料的混合, 且停

留时间分布较窄, 有利于形成粒径较为均一的粒子。而传统共沉淀法制备催化剂时, 新鲜原料与已反应的物料直接混合, 这种不同停留时间物料的混合, 导致反应沉淀过程与随后的结构重排等过程重叠, 不同时间加入的物料经历了不同的反应历程, 这使得形成的催化剂在粒径、微结构等方面变得更加不均一。图 2 是不同制备方法得到样品的 TEM 图, 从中可以看出, 传统共沉淀法制备的催化剂颗粒团聚较为严重, 颗粒粒径较大且分布不均匀, 而微反应器所制得的催化剂粒径较小、分布均匀且分散性好, 催化剂粒子轮廓清晰, 晶体生长较好。可见加强溶液的混合程度, 减小返混, 能得到粒径较小且分布较窄的催化剂。

考虑到微反应器连续法制备催化剂的过程中, 由于通道尺寸很小, 一般情况下作为稳定段的细管内流体流动状况是层流, 这会导致停留时间分布变宽, 产生返混。因此在进一步的实验中, 采用分段流的操作方式减小返混。分段流(segmented flow)是在微通道中另外注入一种不与溶液发生反应且不互溶的惰性气体或液体, 使反应物料被分成离散的段, 段与段之间不会形成对流混合, 且每一段在微反应器中以同一速度流动, 停留时间基本一致^[14]。实验中的具体操作是在紧接着微混合器出口的管道上引入 N₂, 这样原来的连续流就变为分段流。从图 2 可以看出, 分段流样品的颗粒粒径比由连续流的微反应器制得的催化剂颗粒更小一些。

图 3 是各催化剂的 XRD 图, 可以看出, 由微反应器制备的催化剂, 其出峰强度明显要比传统共沉淀法制备的催化剂强, 这也说明微反应器所制备的催化剂晶体生长得更好, 更多的 CuO 和 ZnO 以晶体形式存在。进一步观察发现, 微反应器制备的样品在 $2\theta = 34.3^{\circ}$ 和 $2\theta = 36.2^{\circ}$ 的 ZnO 衍射峰与在

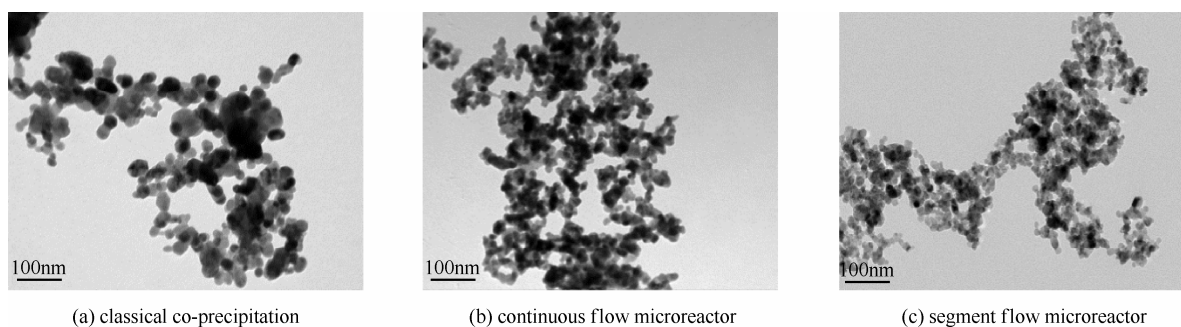


图 2 不同方法制备的催化剂的 TEM 图

Fig.2 TEM images of catalysts by different methods

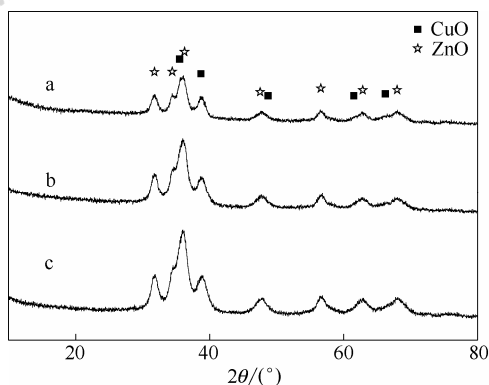


图 3 不同方法制备的催化剂的 XRD 图

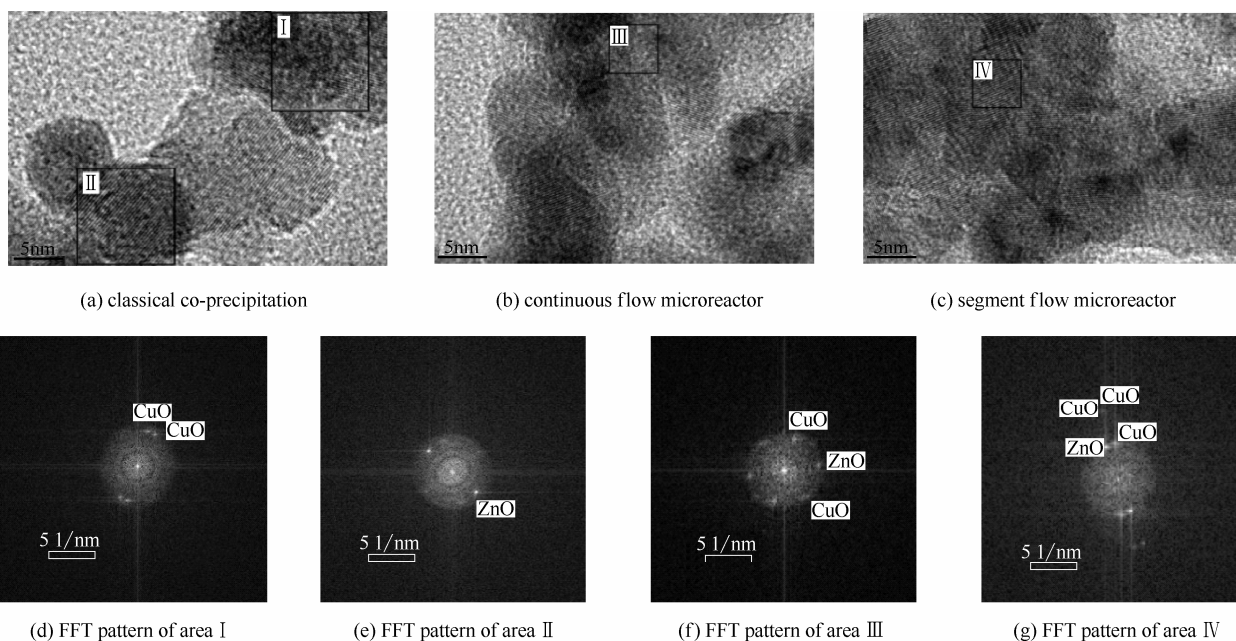
Fig. 3 XRD patterns of catalysts by different methods

a—classical co-precipitation; b—continuous flow microreactor;
c—segment flow microreactor

$2\theta=35.4^\circ$ 的 CuO 衍射峰的叠合程度要比传统共沉淀法的高, 表明 CuO 和 ZnO 的相互作用更强^[15]。由于 CuO、ZnO 衍射峰相互重叠, 为了从 XRD 谱图中得到更进一步的信息, 在 Matlab 平台上构建专用软件, 同时拟合 2θ 为 31.5° 、 34.4° 、 35.5° 、 36.3° 和 38.6° 处相互重叠的衍射峰, 并提取出 $2\theta = 38.6^\circ$ 处 (对应于 CuO 的 (111) 晶面) 的衍射峰信息, 进而利用 Scherrer 公式得到 CuO 的晶粒平均粒径。传统共沉淀法、连续微反应器、分段流微反应器样品中 CuO 的 (111) 晶面所对应的晶粒粒径分别为 7.4、6.1 和 5.8 nm, 可知由微反应器制备的催化剂中 CuO 的平均粒径要比由传统共沉淀法制备的小, 且采用

分段流进一步减小返混时, 粒径呈现进一步减小的趋势。从图 3 中还注意到传统共沉淀法的衍射峰强度较弱, 这可能是由于其颗粒粒径分布较宽、堆积较为紧密, 导致团聚体内部在陈化过程中形成锌孔雀石、绿铜锌矿等^[16]过渡态结构速率较慢, 因而最终样品中 CuO 结晶度较低。

图 4 是传统共沉淀法和微反应器在连续流和分段流条件下得到样品的高倍电镜图, 图 4(d)~(g) 是对图 4(a)~(c) 中选定区域经快速傅里叶转换 (FFT) 后呈现的衍射图样。通过测量和计算图 4(a)~(c) 不同区域的 FFT 衍射图中晶粒的晶格间距, 可以确定其所对应的晶相。传统共沉淀法样品区域 I 和 II 的傅里叶衍射图中 [图 4(d) 和 (e)], 晶格间距分别为 0.25 和 0.28 nm, 对应于 CuO 的 (-1 1 1) 晶面和 ZnO 的 (1 0 0) 晶面, CuO 和 ZnO 的区分明显; 区域 III 衍射图的晶格间距为 0.25、0.27 和 0.26 nm, 对应于 CuO 的 (0 0 2) 晶面、(1 1 0) 晶面和 ZnO 的 (0 0 2) 晶面; 区域 IV 衍射图的晶格间距为 0.13、0.25 和 0.26 nm, 对应于 CuO 的 (2 2 1) 晶面、(-1 1 1) 晶面和 ZnO 的 (0 0 2) 晶面, 这说明 CuO、ZnO 混合在一起。对图 4(a)~(c) 更多区域的分析表明, 在传统共沉淀法的样品照片中, 右上角的深色区域是 CuO 晶粒, 而中间和右边区域的粒子都呈现 ZnO 的晶相, CuO 和 ZnO 晶粒在微观层面是相互分开的; 而在微反应器制得的样品照片中, 不论是连续流还是分段流, 即使选择非常小的区域进行快速傅里叶转换分析, 仍然能够



(d) FFT pattern of area I

(e) FFT pattern of area II

(f) FFT pattern of area III

(g) FFT pattern of area IV

图 4 不同方法制备的催化剂的高倍电镜图

Fig. 4 HRTEM images of catalysts by different methods

同时看到 CuO 和 ZnO 晶相, 整个电镜图中都很难找到 CuO 或 ZnO 单独存在的区域, 这表明在微反应器中制备的催化剂中, CuO 和 ZnO 相互分散更加均匀。对更多不同条件下制备样品的 HRTEM 照片分析表明传统共沉淀法和微反应器样品在微结构上的差异是客观存在的, 这可能与形成沉淀时的反应历程相关: 制备 Cu-Zn 催化剂的沉淀过程是一个极快速的瞬间反应过程, 过程的进度是由反应物料的混合过程决定。Behrens 等^[16]在对 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 与 Na_2CO_3 反应的沉淀过程进行研究时发现, Cu^{2+} 开始沉淀的 pH 为 3, 而 Zn^{2+} 开始沉淀的 pH 为 5。这表明, 不论在传统共沉淀法的烧瓶中, 还是在微反应器中, 微观层面上该反应过程都不是一个空间均匀的过程。在微观混合阶段, 两种反应物通过相互扩散实现混合和反应, 由此在微尺度上必然存在浓度分布(如 pH 差异)。由于 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 形成沉淀的条件不同, 因此在微观层面上不同区域形成的沉淀中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的比例并不等于原料配比, 也就是沉淀中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的含量存在着空间分布。由于微反应器的尺度小, 且微混合器中还有用于强化混合的流道设计, 可以很好地压缩不同物料间的扩散距离, 使 Cu^{2+} 丰富区域和 Zn^{2+} 丰富区域尽可能接近。因而, 虽然两种制备方法得到的样品在 XRD 晶粒粒径上并没有表现出显著的差异, 但在微反应器中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的沉淀过程更为均匀, CuO 和 ZnO 之间的相互分散性更好, 两者之间的接触也更为紧密。

对不同方法制备所得催化剂进行 XPS 表征, 以进一步地探究铜锌之间的相互作用。图 5 为催化剂中 Cu 元素的 XPS 谱图, 其中曲线 a、b、c 分别表

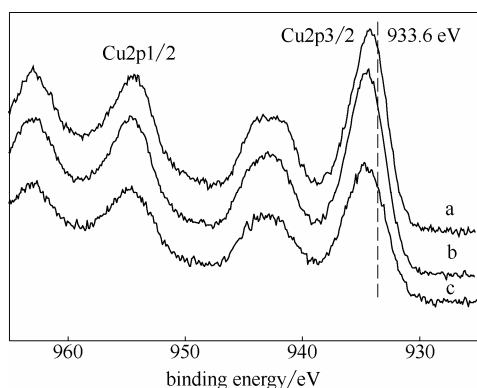


图 5 不同方法制备的催化剂的 XPS 谱图

Fig.5 XPS spectra of catalysts by different methods

a—classical co-precipitation; b—continuous flow microreactor;
c—segment flow microreactor

示由传统共沉淀法以及微反应器在分段流和连续流条件下制备得到的催化剂的 Cu 元素结合能, 拟合得到 Cu 2p3/2 峰的结合能分别为 934.11、934.39 和 934.44 eV, 相比于纯 CuO 中的结合能 933.6 eV (图中竖线位置), 都向高位发生了位移, 并且由分段流制得的催化剂中 Cu 元素的结合能的位移最大, 而传统共沉淀法所得的位移最小。XPS 对 Cu 元素表征的相关研究^[17]表明, 当催化剂中 Cu 元素的结合能偏移量越大, CuO 在 ZnO 相中的分散性就越好, Cu 与 Zn 之间的相互作用就越强。这一现象再次证明微反应器中, 尤其是在分段流条件下, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的沉淀过程更为均匀, CuO 和 ZnO 的分散性更好, 铜锌之间的相互作用力也更强。

图 6 为不同方法制备的催化剂液相催化形成甲酸乙酯和甲醇的反应活性。由图可以看出, 微反应器制备的两种催化剂的活性都有明显提高, 且分段流状态下制备的催化剂较连续流状态下制得的催化剂活性提高得更多。影响 CO 加氢合成甲醇催化剂活性的因素比较复杂, 从催化剂结构上分析, 主要的影响因素为催化剂中活性组分铜的晶粒尺寸、分散程度以及铜锌间的协同作用强弱^[18-19]。铜的晶粒粒径越小、铜锌之间的相互作用越强, 催化剂的活性也相对越高。这与表征的结果是一致的, 因此可以认为, 制备过程中的混合程度越强、返混越小、停留时间分布越窄, 所制得的催化剂的颗粒粒径越小、铜锌组分分散度越高、铜锌之间相互作用力越强, 使得催化剂的活性有所提高。为验证这一点, 在分段流的微反应器制备催化剂的基础上, 改变其他的制备条件, 进一步探索停留时间和混合程度对产品结构及催化剂活性的影响。

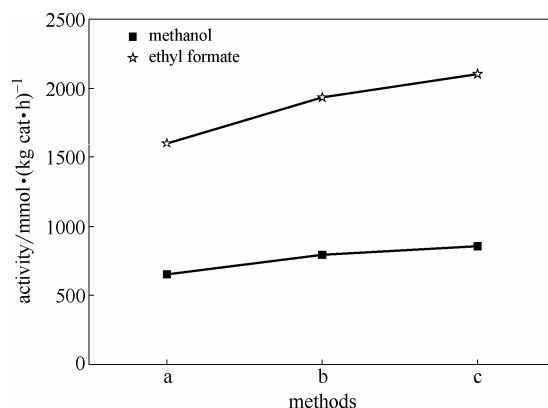


图 6 不同方法制备的催化剂活性

Fig.6 Activity of catalysts by different methods

a—classical co-precipitation; b—continuous flow microreactor;
c—segment flow microreactor

2.2 稳定段细管长度对催化剂的影响

微混合器后面的稳定段可以保证快速形成的沉淀中的不稳定结构,能够在接近一致的条件(尤其是在分段流状况下)完成结构重排和生长,从而得到结构较为均一的催化剂前驱体。目前文献中没有这方面的深入工作,也没有用于估计稳定段所需最短停留时间的公式,因此本文对这一点展开研究。实验中通过改变稳定段细管的长度来研究停留时间变化的影响,分别考察了细管长度为 10、20 及 30 m 时(停留时间分别为 15、30、45 s)催化剂的特性。

由不同细管长度制得的催化剂的甲醇合成反应活性如图 7 所示。可以看出,细管长度由 10 m 增加到 20 m 时,甲醇和甲酸乙酯的活性都有一定的提高,而当细管长度由 20 m 增加到 30 m 时,甲醇的活性增长幅度较小。可见,随着粒子在稳定段内停留时间的延长,催化剂的活性明显提高,继续延长对催化剂的活性影响不大。这说明两点:其一,微混合器中快速反应形成的不够稳定的产物存在一个结构重排过程,稳定段提供的较为一致的反应环境对形成具有较好活性的催化剂结构是有利的;其二,这一结构重排是一个较为快速的过程,在稳定段较短的停留时间下就能基本完成,只要停留时间超过某一临界值,不同停留时间物料在产物烧瓶中的返混对其结构的影响已经不大。

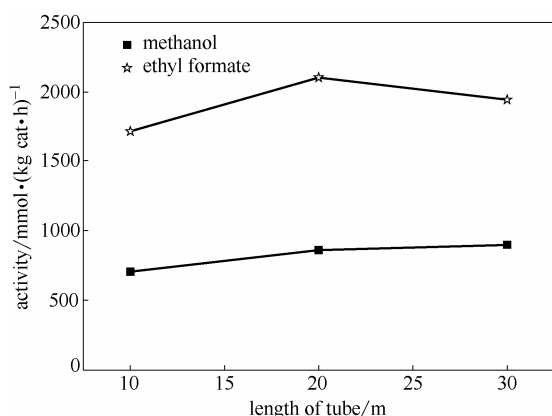


图 7 不同细管长度条件下的催化剂的活性

Fig. 7 Activity of catalysts prepared at different length of tube

如图 8 中 XRD 图所示,细管长度为 10 m 的催化剂出峰强度明显要比 20 m 和 30 m 细管条件下的催化剂的小,而细管长度为 20 m 和 30 m 条件下的催化剂 XRD 图基本没有差别。CuO 的晶粒拟合粒径分别为 6.3、5.8 和 5.6 nm。当细管长度仅为 10 m 时,颗粒在细管内的停留时间太短,粒子或团聚体的结构还没有达到稳定,进入三口烧瓶中后与不同

停留时间的物料混合,继续发生结构重排和小粒子溶解并在较大粒子表面生长的 Ostwald 熟化过程,得到粒径不一的颗粒;而当细管长度增加到 20 m 后,颗粒在管内的停留时间(30 s)已经足够长,颗粒的生长已经基本达到稳定,进入烧瓶后变化不大,因而继续增加细管长度对 CuO 的晶粒粒径影响不大。这一变化规律与前面催化特性的变化规律是一致的。

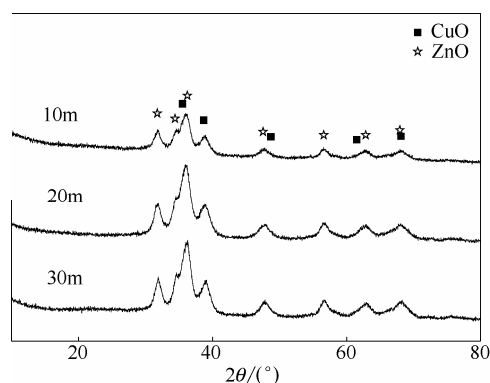


图 8 不同细管长度条件下催化剂的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of catalysts at different length of tube

2.3 流速对催化剂的影响

由于通道的横截面积一定,增大溶液流量时,溶液的流速也随之提高。流速的增大会引起两方面的改变,一是会提高通道内流场的湍动性,增大微反应器内的混合强度;二是会缩短流体在细管内的停留时间。实验中通过细管长度的影响实验,确定了停留时间变化影响较大的临界时间,本节的研究都在此临界时间以上展开,以尽量抑制流速变化时由于停留时间改变带来的影响。

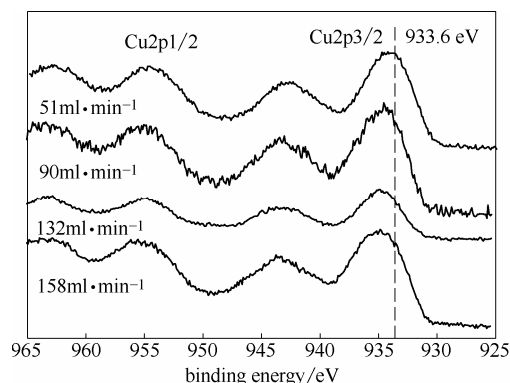


图 9 不同溶液流速条件下催化剂的 XPS 图

Fig. 9 XPS spectra of catalysts at different flow rate

对不同溶液流速条件下的催化剂进行 XPS 表征,结果如图 9 所示。Cu 2p3/2 结合能通过拟合分别为 934.20、934.36、934.44 和 934.53 eV,随着流

速的增大, Cu 元素的结合能位移依次增大。由前分析可知, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的沉淀反应是一个极快速的瞬间反应过程, 过程的进度由反应物料的混合过程决定。在微观混合阶段, 两种反应物通过相互扩散实现混合和反应, 由此在微尺度上必然存在浓度分布。增大流体的流速, 微混合器中湍动性随之增大, 可以更好地压缩不同物料间的扩散距离, 使 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 沉淀区域尽可能接近, 使 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的沉淀过程更为均匀, 从而导致铜锌之间相互作用增强。

图 10 为不同溶液流速条件下催化剂的活性, 随着溶液总流速的增加, 甲醇及甲酸乙酯的活性随之增加。这一现象表明, 混合强度增加导致 Cu、Zn 更为均匀的沉淀以及它们之间更强的相互作用力, 有利于得到高活性的催化剂。类似的现象在超重力法制备催化剂的研究中也有体现^[20-21]。

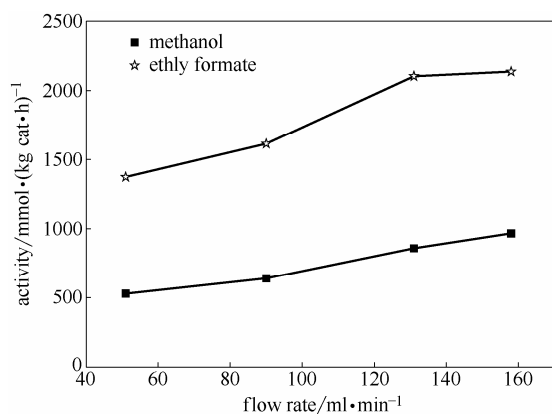


图 10 不同溶液流速条件下催化剂的活性

Fig.10 Activity of catalysts at different flow rate

3 结 论

采用微通道反应器制备出晶粒粒径小且铜锌相互作用强的铜锌催化剂, 将其用于低温液相合成甲醇反应中, 表现出了比传统共沉淀法在类似条件下制备所得催化剂更高的甲醇和甲酸乙酯活性。HRTEM 和 XPS 表征均表明, 微反应器中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的沉淀过程更为均匀, CuO 和 ZnO 之间的相互分散性更好, 两者之间的接触也更为紧密。微混合器中强烈的湍动和极小的空间, 压缩了不同物料间的扩散距离, 使 Cu^{2+} 丰富区域和 Zn^{2+} 丰富区域尽可能接近, 是增强铜锌之间相互作用并提高催化活性的主要原因。分段流实验和稳定段管长实验表明, 微反应器可以避免不同停留时间物料过早地混合, 使所有的物料在至关重要的早期的成核、团聚、结构重排等阶段经历均匀一致的反应历程, 有利于得到细

小均匀的催化剂颗粒。实验还首次发现反应液混合后需要经历一个最短的停留时间, 铜锌催化剂前驱体的结构才能基本稳定。

References

- [1] Hu Ju(胡菊), Pan Yalin(潘亚林), Li Hansheng(黎汉生), Wu Qin(吴芹), Wang Jinfu(王金福). Preparation and properties of cerium modified Cu-based catalysts for methanol synthesis [J]. *CIESC Journal(化工学报)*, 2014, **65**(7): 2770-2775.
- [2] Behrens Malte, Girgsdies Frank. Structural effects of Cu/Zn substitution in the malachite-rosasite system [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2010, **636** (6): 919-927.
- [3] Kasatkin Igor, Kurr Patrick, Kniep Benjamin, Trunschke Annette, Schloegl Robert. Role of lattice strain and defects in copper particles on the activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis [J]. *Angew. Chem.*, 2007, **46**(38): 7324-7327.
- [4] Marsden Warwick L, Walnwright Mark S, Friedrich Jan B. Zinc-promoted raney copper catalysts for methanol synthesis [J]. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19** (4): 551-556.
- [5] Bulko John B, Herman Richard G, Kiler Kamil, Simmons Gary W. Optical properties and electronic interactions of microcrystalline copper/zinc oxide (Cu/ZnO) catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979, **83** (24): 3118-3122.
- [6] Denise B, Sneeden R P A, Beguin B, Cherifi O. Supported copper catalysts in the synthesis of methanol: N₂O-titrations [J]. *Applied Catalysis*, 1987, **30** (2): 353-363.
- [7] Zheng Yafeng(郑亚锋), Zhao Yang(赵阳), Xin Feng(辛峰). Research and prospects of microreactors [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*, 2004, **23** (5): 461-467.
- [8] Chen Guangwen, Yuan Quan, Li Hengqiang, Li Shulian. CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, **101** (1/2/3): 101-106.
- [9] Lin Xuezhong, Terepka Alexander D, Yang Hong. Synthesis of silver nanoparticles in a continuous flow tubular microreactor [J]. *Nano Letters*, 2004, **4** (11): 2227-2232.
- [10] Edel Joshua B, Fortt Robin, deMello John C, deMello Andrew J. Microfluidic routes to the controlled production of nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2002, (10): 1136-1137.
- [11] Yen Brian K H, Stott Nathan E, Jensen Klavs F. et al. A continuous-flow microcapillary reactor for the preparation of a size series of CdSe nanocrystals [J]. *Advanced Materials*, 2003, **15** (21): 1858-1862.
- [12] Wagner J, Köhler J M. Continuous synthesis of gold nanoparticles in a microreactor [J]. *Nano Letters*, 2005, **5** (4): 685-691.
- [13] Xiang Yang(向阳). Theoretical and experimental study on micromixing-precipitation process of novel reactors and their application [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009.
- [14] Nightingale Adrian M, deMello John C. Segmented flow reactors for nanocrystal synthesis [J]. *Advanced Materials*, 2013, **25**: 1813-1821.
- [15] Fang Deren(房德仁), Liu Zhongmin(刘中民), Xu Xiufeng(徐秀峰), Zhang Huimin(张慧敏). Influence of aging time on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology(燃料化学学报)*, 2006, **34** (1): 96-99.
- [16] Behrens Malte, Schloegl Robert. How to prepare a good Cu/ZnO

- catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2013, **639**(15): 2683-2695.
- [17] Garbassi Fabio, Guido Petrini. XPS study on the low-temperature CO shift reaction catalyst (I): The unreduced copper-zinc system [J]. *Journal of Catalysis*, 1984, **90** (1): 106-112.
- [18] Millar Graeme J, Holm Ivan H, Uwins Philippa J R, Drennan John. Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1998, **94** (4): 593 - 600.
- [19] Li J L, Inui T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, **137** (1): 105-117.
- [20] Hou Jin(侯晋). Study on preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst by high gravity co-precipitation method [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [21] Hou Jin(侯晋), Zhang Pengyuan(张鹏远), Huang Weili(黄伟莉), Chen Jianfeng(陈建峰). Preparation of a copper-based catalyst by a high gravity co-precipitation method [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学学报), 2008, **35**(4): 18-23.