

文章编号: 0253-2409(2005)03-0334-05

二氧化碳加氢直接合成二甲醚催化剂的研究

II 铜/锌对复合催化剂结构和性能的影响

赵彦巧, 陈吉祥, 张建祥, 张继炎

(天津大学化工学院 催化科学与工程系, 天津 300072)

摘要: 制备了具有不同铜/锌(氧化物质量比)的 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 复合型催化剂, 考察了其对 CO₂ 加氢直接合成二甲醚的催化性能, 并采用 H₂-TPR、XRD、BET、IR 及 XPS 等表征方法对催化剂的物化性质进行了表征。结果表明, 催化剂中的铜/锌对催化剂的反应性能、晶相结构以及还原难易程度等均有一定程度的影响。在所制备的四种不同铜/锌的复合催化剂中, 以 Cu/Zn = 1/2 的催化剂反应性能最为理想, 虽然它们的还原峰位置和比表面积相差不大, 但在反映催化剂各组元之间相互作用的 IR 谱图中则表现出较明显的差别。XPS 结果表明, 活性组分铜以 Cu⁺ 和 Cu⁰ 两种形态存在, 支持 Cu⁺ 和 Cu⁰ 共同组成合成甲醇活性中心的观点。

关键词: 二氧化碳; 加氢; 二甲醚; CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂; 铜/锌

中图分类号: O 643 **文献标识码:** A

现代工业的发展使 CO₂ 排放量急骤增加, 由此引起的环境问题也日益得到人们的重视。通过加氢合成甲醇^[1-2]是转化二氧化碳的有效途径, 然而由于受热力学限制, 甲醇的单程收率一直较低。引入脱水反应, 使生成的甲醇立即脱水生成二甲醚, 有利于打破反应平衡, 提高反应转化率。二甲醚是一种极具发展潜力的有机化工产品 and 洁净燃料^[3], 二氧化碳加氢合成二甲醚兼有化工、能源、环保等多重意义。在前期工作^[4]中, 已经研究了不同沉淀剂对所制备的 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 复合型催化剂的催化性能和物化性质的影响。郭宪吉等^[5]的研究表明, 并流法所制备的铜基甲醇合成催化剂最佳 Cu/Zn(摩尔比)为 5:4; 二步共沉淀法制备的铜基甲醇合成催化剂的研究中, $n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 4:5$ (摩尔比)的催化剂活性最高^[6]。本文将探讨两步共沉淀法所制备的甲醇合成组分中的铜/锌对二氧化碳加氢直接合成二甲醚复合催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 两步共沉淀法制备甲醇合成催化剂 烧杯中加入 100 mL 去离子水, 并置于 ~343 K 恒温水浴中, 在中速搅拌下将 Al(NO₃)₃ 和 Zn(NO₃)₂ 混合液及 Na₂CO₃ 溶液并流滴入烧杯中, 调节两溶液的滴加速度以保持体系的 pH 值为 8, 滴完后, 继续搅

拌 10 min, 老化 2 h。另取 Cu(NO₃)₂ 和 Zn(NO₃)₂ 混合液及 Na₂CO₃ 溶液, 在搅拌下并流滴入上述沉淀中, 调节滴加速度控制 pH 值为 8, 得到的沉淀经老化、抽滤、洗涤、烘干、焙烧后, 制得负载型 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂。

1.1.2 机械混合法制备复合催化剂 将用上述方法制得的合成甲醇催化剂组分与脱水催化剂组分 HZSM-5 分子筛(Si/Al 比为 25, 南开大学催化剂厂)按质量比 2:1 混合, 在研钵中仔细研磨使之充分混合后, 即得复合催化剂。本研究制备的催化剂样品中, Al₂O₃ 在混合氧化物中的质量分数为 10%, Cu/Zn 比(氧化物的质量比)分别为: Cat. 1, Cu/Zn = 1/2; Cat. 2, Cu/Zn = 4/5; Cat. 3, Cu/Zn = 5/4; Cat. 4, Cu/Zn = 2/1。催化剂经过还原后开始具有活性, 还原气为 1:10(体积比)H₂/N₂ 混合气, 空速 800 h⁻¹, 543 K 还原 2 h。

1.2 催化剂的表征 X 射线衍射(XRD), 用日本理学 2048 型 X 射线衍射仪。CuK α 辐射源, 管电压 22.5 kV, 管电流 20 mA, 扫描范围 6° ~ 80°; 氢气程序升温还原(H₂-TPR), 在自装程序升温装置上进行, 催化剂用量 50 mg, 还原气为 1:10(体积比)H₂/N₂ 混合气, 气体流量 60 mL/min, 测量温度为室温至 420 °C, 升温速率 3 °C/min, TCD 检测耗氢量, 桥电流 120 mA; 比表面积测定(BET), 在 CHEMBET 3000 型脉冲化学吸附仪(美国)上进行, 用 BET N₂

收稿日期: 2004-09-02; 修回日期: 2005-04-28

联系作者: 张继炎, Tel 022-27890865, Fax 022-87892212, E-mail jyzhang@tju.edu.cn.

作者简介: 赵彦巧(1979-), 女, 河北邢台人, 博士研究生, 工业催化专业。E-mail: yanqiaozhao@eyou.com.

吸附法测催化剂比表面积。红外吸收光谱(IR) ,在日本日立 270-30 光栅型红外光谱仪上完成 ,将光谱纯 KBr 用玛瑙研钵磨成细粉 ,压成直径为 10 mm 的薄片 ,用滴管吸取少量待测样品的乙醇悬浮液滴在薄片上 ,用红外灯烘干 ,得红外光谱测定用的样品片 ;X 光电子能谱(XPS) ,用美国 PHI 1600 ESCA SYSTEM 型 X 射线光电子能谱仪上测定 ,MgK α 为射线源 ,阳极电压为 1 253. 6 eV ,真空度优于 $2. 7 \times 10^{-6}$ Pa ,以污染碳的 C_{1s} 电子结合能 284. 6 eV 校准电荷效应。

1.3 催化剂活性评价方法 催化剂的活性评价在管式加压固定床反应装置上进行 ,原料气 CO₂/H₂ 体积比为 1/3 ,催化剂装填量 5 mL ,反应条件 : 3.0 MPa ,533 K ,空速 1 600 h⁻¹。气相色谱仪采用 GDX-101 填充柱和 TCD 检测器 ,在线分析产物组成 ,使用物料衡算法计算 CO₂ 转化率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的反应性能 由表 1 可以看出 ,在所制备的四种不同铜/锌的甲醇合成催化剂组分制成的复合催化剂中 ,随着催化剂中 Cu/Zn 比从 1/2 增大到 2/1 时 ,副产物 CO 的选择性先由 32. 22% 增大 ,Cu/Zn = 5/4 时达最大值 53. 16% ,然后减小。从尽量减小副产物选择性考虑 ,Cu/Zn 比为 5/4 的催化剂 Cat. 3 并不是理想的催化剂 ,尽管它的反应活性很高(二氧化碳转化率为 27. 28%)。对于 Cat. 1(Cu/Zn = 1/2) ,虽然其活性不是最高(二氧化碳转化率 26. 48% ,略低于 Cat. 3) ,但是对于合成目标产物二甲醚和甲醇的催化反应性能最理想 ,二甲醚和甲醇的总收率最高 ,为 17. 95%。

表 1 铜/锌对复合催化剂反应性能的影响

Table 1 Effects of Cu/Zn ratio on catalytic performances of composite catalysts

Catalyst	x _{CO2} /%	s _{DME} /%	s _M /%	s _{CO} /%	y _{DME} /%	y _M /%	y _{DME+M} /%
Cat. 1	26. 48	26. 01	41. 77	32. 22	6. 89	11. 06	17. 95
Cat. 2	21. 38	34. 29	25. 05	40. 66	7. 33	5. 36	12. 69
Cat. 3	27. 28	30. 21	16. 63	53. 16	8. 22	4. 51	12. 74
Cat. 4	22. 89	42. 29	24. 19	33. 52	9. 68	5. 54	15. 22

reaction conditions : 533 K , 3. 0 MPa , 1 600 h⁻¹ ,H₂/CO₂ (mol ratio) = 3. 0 , reaction time 6 h.

2.2 催化剂的还原性能 图 1 给出了具有不同铜/锌的复合催化剂的 H₂-TPR 谱图。铜/锌不同 ,四种催化剂 H₂-TPR 曲线中还原峰的峰顶温度位置相

近 ,但四种催化剂的 TPR 图谱形状有较大差异 ,Cat. 2 和 Cat. 3 右侧出现肩峰 ,且随着铜/锌的增加 ,催化剂的还原峰面积明显增大。复合催化剂的还原过程主要是催化剂中氧化铜的还原过程 ,这一区别表现了铜与锌氧化物间相互作用上的差异。

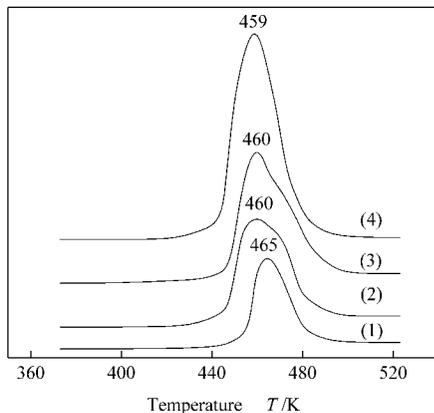


图 1 不同铜/锌的复合催化剂的 H₂-TPR 图谱
Figure 1 H₂-TPR profiles of composite catalysts with different Cu/Zn ratios
(1) Cat. 1 ; (2) Cat. 2 ; (3) Cat. 3 ; (4) Cat. 4

2.3 催化剂物相分析及比表面积分析 不同铜/锌复合催化剂的 XRD 表征结果如图 2 所示。由图可见 ,在四种催化剂的 XRD 谱图中 ,均有明显的 CuO (2 θ = 35. 6°、39. 1°、49. 0°)和 ZnO(2 θ = 31. 8°、34. 5°、36. 3°、47. 5°、56. 7°、62. 9°、68. 1°)两种物相的特征衍射峰。ZnO(2 θ = 34. 5°及 2 θ = 36. 3°)和 CuO(2 θ = 35. 6°)的衍射峰发生相互重叠。没有发现有 Al₂O₃ 晶相的特征衍射峰 ,这可能是因为 Al₂O₃ 的质量分数较小 ,且晶粒较小 ,所以其特征衍射峰不

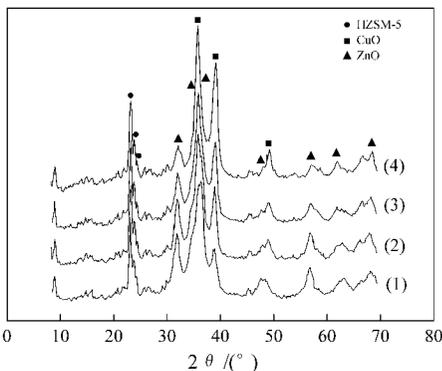


图 2 不同铜/锌的复合催化剂的 XRD 图谱
Figure 2 XRD patterns of composite catalysts with different Cu/Zn ratio
(1) Cat. 1 ; (2) Cat. 2 ; (3) Cat. 3 ; (4) Cat. 4

表2 不同铜/锌的复合催化剂的比表面积
Table 2 Specific surface areas of composite catalysts
with different Cu/Zn ratio

Catalyst	Cat. 1	Cat. 2	Cat. 3	Cat. 4
Specific surface area $A/(m^2 \cdot g^{-1})$	104.6	117.0	101.6	120.1

明显。Cat. 1 中 CuO 的各衍射峰最为弥散,说明铜在催化剂中分散均匀。随铜的质量分数增加,CuO 的特征衍射峰的强度增强,催化剂中铜的分散度降低。

不同铜/锌复合催化剂的 BET 测试结果见表 2。由表 2 可以看出,不同铜/锌复合催化剂的比表面积相差不大,其中 Cat. 3 最小,Cat. 4 最大。

2.4 催化剂红外光谱分析 图 3 给出了不同铜/锌复合催化剂的 IR 谱图。由图 3 可知,各催化剂的红外特征吸收峰的数目和位置基本一致,在波数为 1630 cm^{-1} 、 1217 cm^{-1} 、 1101 cm^{-1} 、 790 cm^{-1} 、 540 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 附近均存在吸收峰,其中 1630 cm^{-1} 处为催化剂表面吸附水的羟基振动峰, 1217 cm^{-1} 处的吸收峰可归属为 HZSM-5 分子筛的骨架振动^[7], 1101 cm^{-1} 处的强吸收峰是 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动峰, 790 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O-Si 键的对称伸缩振动峰。至于 540 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 附近的两个吸收峰的归属比较复杂:Si-O 键的弯曲振动吸收峰在 460 cm^{-1} 附近,ZnO 在 $550\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$ 处也有三个特征吸收峰^[8], Al_2O_3 则在 580 cm^{-1} 、 640 cm^{-1} 、 720 cm^{-1} 处有吸收峰^[9],CuO 分别在 583 cm^{-1} 和 531 cm^{-1} 出现吸收峰^[10],因此,对于 540 cm^{-1} 和 450 cm^{-1} 两个吸收峰尚没有明确的归属,可能是

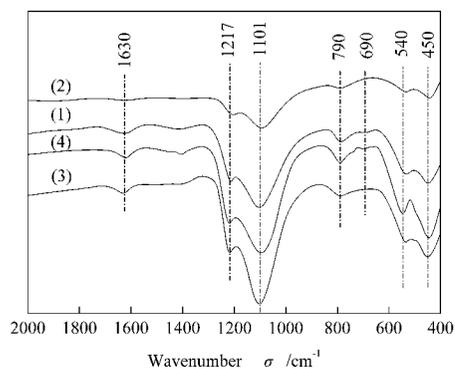


图3 不同铜/锌复合催化剂的 IR 谱图

Figure 3 IR spectra of composite catalysts with different Cu/Zn ratio

(1) Cat. 1 ; (2) Cat. 2 ; (3) Cat. 3 ; (4) Cat. 4

HZSM-5 分子筛和 Cu-Zn-Al 复合氧化物共同作用的结果。

除上述吸收峰外,Cat. 1 的红外吸收谱图中还可以看到在 690 cm^{-1} 处的极弱吸收峰,可归属为 Al_2O_3 的吸收,这表明催化剂中的铜、锌、铝组分之间存在一定的相互作用,使 Al_2O_3 的 IR 特征吸收峰发生红移(从 720 cm^{-1} 移至 690 cm^{-1}),而 CuO 和/或 ZnO 的 IR 特征吸收峰发生蓝移(CuO 的从 531 cm^{-1} 移至 540 cm^{-1} ,ZnO 的约在 $550\text{ cm}^{-1} \sim 400\text{ cm}^{-1}$)。从 Cat. 4 的 IR 谱图能看到 690 cm^{-1} 附近弱吸收峰的迹象,但在另外两种催化剂 Cat. 2 和 Cat. 3 的 IR 谱图中则看不出此吸收峰,不能肯定这两种催化剂中不存在铜、锌、铝之间的相互作用。Cat. 3 的 IR 谱图中, 1101 cm^{-1} 处吸收峰的强度明显高于其他三种催化剂,因为在 Cat. 3 中 Cu-Zn-Al 氧化物与 HZSM-5 分子筛之间的相互作用比较弱,使得 HZSM-5 分子筛中 Si-O-Si 键的反对称伸缩振动的 IR 特征吸收峰加强,这与 Cat. 3 反应性能是一致的。

2.5 催化剂中甲醇合成的活性中心 甲醇合成催化剂的活性中心是 Cu^0 还是 Cu^+ ,目前的认识尚不统一:以 ICI 为代表的观点认为金属铜是低温低压甲醇合成催化剂中唯一有效的成分^[11]。Natta 认为对于甲醇合成,真正起催化作用的是氧化态的铜,而不是金属铜^[12]。Okamoto 等^[13]提出二元 Cu/ZnO 催化剂中二维 $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$ 物种是低温低压甲醇合成的活性物种。本研究中,采用 XPS 方法对催化剂的表面进行了分析,发现还原后催化剂中活性组分铜以 Cu^+ 和 Cu^0 存在。Cat. 4 还原前后的 XPS 谱见图 4,还原前 Cu 的主峰位置为 $2p_{1/2}\ 954\text{ eV}$ 、 $2p_{3/2}\ 934\text{ eV}$,且伴有副峰,为 Cu^{2+} ^[14]。催化剂经还原后,Cu 的结合能有明显的变化,副峰完全消失,说明 Cu^{2+} 发生了明显的还原。但由于 Cu^+ 和 Cu^0 的电子结合能非常接近且峰形相似,需借助俄歇峰来加以说明。图 5 所示为催化剂还原前后 X 光激发的 CuLMM 俄歇谱。曲线 (1) 表示样品还原前的 CuLMM 俄歇谱,曲线 (2) 为样品还原后的 CuLMM 俄歇谱。 Cu^{2+} 、 Cu^+ 和 Cu^0 的 CuLMM 俄歇谱峰分别在 336 eV 、 337 eV 和 335 eV 。催化剂经还原后, Cu^{2+} 完全还原成 Cu^+ 和 Cu^0 ,且 Cu^+ 占很大部分。这说明活性组分铜以 Cu^+ 和 Cu^0 存在。本结果支持 Cu^+ 和 Cu^0 共同组成甲醇合成活性中心。

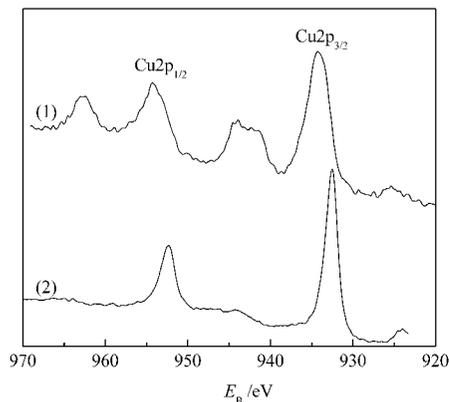


图4 Cat. 4 中氧化物还原前后的 XPS 谱图

Figure 4 XPS spectra of metal-oxide before and after reduction

(1) before reduction; (2) after reduction

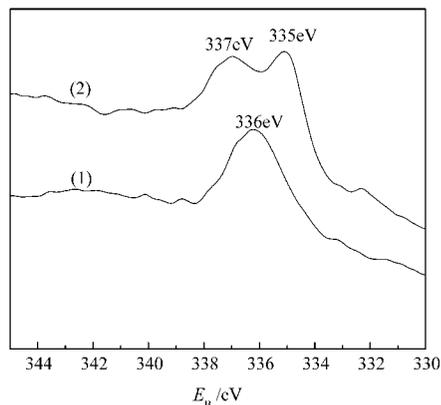


图5 Cat. 4 中氧化物还原前后的 XAES CuLMM 谱图

Figure 5 X-ray excited CuLMM Auger spectra of metal-oxide before and after reduction

(1) before reduction; (2) after reduction

参考文献：

- [1] 钟顺和,王希涛,宓立新,等. SnO₂- SiO₂ 负载 Cu、Ni 催化剂的 CO₂ 加氢反应性能[J]. 燃料化学学报, 2001, **29**(2):154-158. (ZHONG Shun-he, WANG Xi-tao, MI Li-xin, *et al.* CO₂ hydrogenation over SnO₂- SiO₂ supported Cu-Ni alloy catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, **29**(2):154-158.)
- [2] 阴秀丽,常杰,汪俊峰,等. Cu/Zn/Al/Mn 催化剂上 CO/CO₂ 加氢合成甲醇特性研究[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(4):492-497. (YIN Xiu-li, CHANG Jie, WANG Jun-feng, *et al.* Methanol synthesis from CO/CO₂ hydrogenation over Cu/Zn/Al/Mn catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(4):492-497.)
- [3] 王铁军,常杰,祝京旭,等. 生物质气化重整合成二甲醚[J]. 燃料化学学报, 2004, **32**(3):297-300. (WANG Tie-jun, CHANG Jie, ZHU Jing-xu, *et al.* Dimethyl ether synthesis from syngas derived from biomass gasification and reforming [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, **32**(3):297-300.)
- [4] 张建祥,赵彦巧,陈吉祥,等. 二氧化碳加氢直接合成二甲醚催化剂的研究: I 沉淀剂对催化剂结构和性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(5):444-448. (ZHANG Jian-xiang, ZHAO Yan-qiao, CHEN Ji-xiang, *et al.* Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide: [Effects of precipitation agent on structure and properties of catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, **31**(5):444-448.)
- [5] 郭宪吉,叶长明,赵蕾,等. 铜基甲醇合成催化剂的 TPR 研究[J]. 工业催化, 2002, **10**(3):25-28. (GUO Xian-ji, YE Chang-ming, ZHAO Lei, *et al.* TPR study on copper-based methanol synthesis catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2002, **10**(3):25-28.)
- [6] 化明利,郭宪吉,鲍改玲,等. 两步共沉淀法制备的铜基甲醇合成催化剂的研究[J]. 天然气化工, 2003, **28**(6):1-4. (HUA Ming-li, GUO Xian-ji, BAO Gai-ling, *et al.* Study on copper-based catalyst for methanol synthesis prepared by two-step coprecipitation [J]. Journal of Chemical Technology of Natural Gas, 2003, **28**(6):1-4.)
- [7] 辛勤,梁长海. 固体催化剂的研究方法 第八章 红外光谱法(中) [J]. 石油化工, 2001, **30**(2):157-167. (XIN Qin, LIANG Chang-hai. The investigation method of solid catalyst. Chapter eight Infrared spectroscopy (Second) [J]. Petrochemical Technology, 2001, **30**(2):157-167.)
- [8] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上卷) [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 640. (WU Jin-guang. Modern Fourier Transform Infrared Spectrometry Technology and Applications (First) [M]. Beijing: Technology Literature Press, 1994. 640.)
- [9] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(下卷) [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994. 461. (WU Jin-guang. Modern Fourier Transform Infrared Spectrometry Technology and Applications (Second) [M]. Beijing: Technology Literature Press, 1994. 461.)
- [10] 郭宪吉,齐化多,徐三魁,等. 铜基甲醇合成催化剂的表征及铜、锌组分间的相互作用[J]. 天然气化工, 2000, **25**(5):36-39. (GUO Xian-ji, QI Hua-duo, XU San-kui, *et al.* Characterization of Cu-based catalyst for methanol synthesis and interaction between copper component and zinc component [J]. Journal of Chemical Technology of Natural Gas, 2000, **25**(5):36-39.)
- [11] ANDREW S P S. Plenary lecture(paper 12) Investigation on the catalysts for methanol synthesis at lower temperature and pressure[A]. Post congress symposium 7th intern congr on catalysis[C]. Osaka, 1980.
- [12] NATTA G. Catalysis Vol. III [M]. New York: Reinhold, 1995. 349.
- [13] OKAMOTO Y, FUKINO K, IMANAKA T, *et al.* Surface characterization of copper (II) oxide-zinc oxide methanol-synthesis catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy: 2 Reduced catalysts[J]. J Phys Chem, 1983, **87**(19):3747-3754.
- [14] 染野檀,安盛岩雄. 郑伟谋译. 表面分析[M]. 北京: 科学出版社, 1980. 307. (SOMENO Mayumi, YASUMORI Iwao. Translated by ZHENG Wei-mou. Surface analysis[M]. Beijing: Science Press, 1980. 307.)

Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide

II Effects of Cu/Zn ratio on structure and properties of catalysts

ZHAO Yan-qiao, CHEN Ji-xiang, ZHANG Jian-xiang, ZHANG Ji-yan

(Department of Catalysis Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In order to systemically investigate the effects of Cu/Zn ratio on physical-chemical properties and catalytic performance of catalyst, a series of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 composite catalysts with different Cu/Zn ratios (Cu/Zn = 1/2, 4/5, 5/4 and 2/1, weight ratio of oxides) were prepared. And their catalytic performance for hydrogenation of CO₂ was evaluated in a laboratory fixed-bed reactor system. The physical-chemical properties of these catalyst samples were also studied by means of H₂-TPR, XRD, BET, IR and XPS. The results showed that Cu/Zn ratio in catalyst could affect the catalytic activity, the crystal phase structure and the reduction property of the catalyst to a certain extent. Among the concerned catalysts with different Cu/Zn ratios, the catalyst with Cu/Zn = 1/2 showed better catalytic performance for dimethyl ether and methanol synthesis. The TPR profiles of different catalysts showed some difference. With the increase of Cu content, the areas of the reduction peaks increased and the reductive peak temperature decreased slightly. The XRD results indicated that the degree of copper dispersion was decreased with the increase of Cu content in the catalysts. There was no evident difference between the catalysts in BET specific surface areas, and there was also no obvious relation between BET specific surface area and catalytic performance. The IR results of the catalysts presented that there was a corresponding relation between the catalytic activity and the intensity of absorption peak at 1101 cm⁻¹, which indicated the interaction between the metal oxides and HZSM-5. The XPS characterization proved that the active sites could be in two forms, i. e., Cu⁺ and Cu⁰, which supported the viewpoint that the Cu⁺ and Cu⁰ both were active species during methanol synthesis.

Key words: carbon dioxide; hydrogenation; dimethyl ether; CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalyst; Cu/Zn ratio

Corresponding author: ZHANG Ji-yan, Tel 022-27890865, Fax 022-87892212, E-mail jyzhang@tju.edu.cn.

Author introduction: ZHAO Yan-qiao(1979-), female, Ph. D. student, major in industrial catalysis.

E-mail: yanqiaozhao@eyou.com.

2003 年中国科技期刊 CSD 影响因子 50 名排行表

位次	期刊名称	影响因子	位次	期刊名称	影响因子	位次	期刊名称	影响因子
1	草业学报	2.1290	18	植物生态学报	1.1701	35	稀有金属材料与工程	0.8638
2	岩石学报	2.0647	19	矿床地质	1.1471	36	地质科学	0.8632
3	地理学报	1.8125	20	自然灾害学报	1.1270	37	土壤学报	0.8535
4	中国科学·D	1.6797	21	岩石力学与工程学报	1.0338	38	摩擦学学报	0.8326
5	冰川冻土	1.6683	22	高原气象	1.0235	39	Cell Res	0.8118
6	地球物理学报	1.5803	23	地理科学进展	1.0000	40	地震学报	0.8052
7	干旱区地理	1.4925	24	燃料化学学报	0.9756	41	高等学校化学学报	0.8029
8	水土保持学报	1.4220	25	地球化学	0.9745	42	催化学报	0.7726
9	地理科学	1.4213	26	地质论评	0.9590	43	生物多样性	0.7692
10	地质学报	1.3893	27	第四纪研究	0.9514	44	分析化学	0.7321
11	Chin Phys	1.3412	28	Chin Phys Lett	0.9376	45	应用生态学报	0.7314
12	自然资源学报	1.2967	29	生态学报	0.9234	46	J Geograph Sci	0.7258
13	物理学报	1.2233	30	新型炭材料	0.9154	47	科学通报	0.7238
14	海洋与湖沼	1.2162	31	中华烧伤杂志	0.9107	48	地球科学进展	0.7137
15	地理研究	1.2022	32	中国电机工程学报	0.9102	49	遗传学报	0.7087
16	中国沙漠	1.1917	33	石油勘探与开发	0.9098	50	色谱	0.6885
17	干旱区研究	1.1791	34	大气科学	0.8882			

此表数据由中国科学引文数据库(CSD)提供。

2005-04-26