

CO₂ 加氢制二甲醚 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x / HZSM-5 催化剂的性能研究

张宇¹, 王康军^{1,2*}, 张雅静^{1,2}, 杜杰¹, 李德豹¹, 任宝锦¹, 吴静¹

(1. 沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁精细化工协同创新中心, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 先采用溶胶凝胶法制备了 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x (y 代表 Zr/La+Zr 的摩尔比, 分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5), 接着采用研磨法将其与 HZSM-5 分子筛均匀混合形成 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x / HZSM-5 催化剂, 考察了不同 Zr 含量催化剂在 CO₂ 加氢合成二甲醚反应中的催化性能. 并以 XRD、N₂ 等温吸附脱附、H₂-TPR、NH₃-TPD 对催化剂结构进行表征, 研究了 Zr 含量对催化剂结构及表面酸性的影响. 结果表明, 催化剂性能与 Zr 含量有密切联系, 适量的 Zr 可以促进催化剂中活性组分的分散, 降低活性组分的晶粒尺寸, 加强了活性组分与其它组分之间的相互作用, 提供合适的表面酸性, 从而能促进 CO₂ 的转化, 提高二甲醚的选择性, 降低副产物 CO 的选择性. 此外还考察了反应温度、空速对催化剂反应性能的影响及催化剂的稳定性.

关键词: 钙钛矿; 二甲醚; 二氧化碳加氢

中图分类号: TQ 426, O643.3

文献标志码: A

随着全球工业化脚步的加快, 越来越多的 CO₂ 被排放到大气当中, 使得温室效应加剧, 从而导致了严重的环境问题, 因此, 应尽快采取有效措施对 CO₂ 加以有效的回收利用. 同时, 随着石油、煤、天然气等化石资源短缺, 能源供需矛盾日益突出, 寻找新型绿色的可代替燃料成为保证国民经济稳定、可持续发展的一项重要任务. 以 CO₂ 为原料, 通过催化加氢反应使其转化为醇^[1-3], 烃^[4], 酯^[5], 醚等^[6-8] 化学品被认为是降低环境污染和缓解能源危机的双赢战略. CO₂ 催化加氢合成甲醇的研究已得到人们的广泛关注^[9-10], 然而, 由于 CO₂ 加氢合成甲醇的反应受到热力学平衡的限制, 而二甲醚反应具有更大的热力学优势^[11], 近年来 CO₂ 催化加氢合成二甲醚也成为研究热点之一. CO₂ 加氢合成二甲醚反应的催化剂主要是由合成甲醇及甲醇脱水的催化剂进行复合, 形成的双功能催化剂. 合成甲醇的催化剂多数是 Cu-ZnO 基催化剂, 而甲醇脱水催化剂为 HZSM-5 分子筛和 γ -Al₂O₃ 等^[12]. 但是,

一些重要问题仍然存在, 例如, 催化剂的低活性和低稳定性, 这可能是由于副产物水蒸气的存在而加速了 Cu 的烧结导致的. 为了提高催化剂性能, 许多学者研究了 Al^[13]、Zr^[14]、Mn^[15] 和稀土元素对催化剂的改性来得到更高的 Cu 的分散度, 更低的还原条件和更好的吸附相应气体到活性中心的能力.

近期钙钛矿结构的催化剂由于其高活性和热稳定性而备受关注. 钙钛矿氧化物材料由于其结构可控、热稳定性好、催化效率高、价格低廉等优点, 逐渐成为现代工业催化领域研究的热点. A 位和 B 位阳离子的部分取代可以合成多组分的钙钛矿氧化物, 用 A_{1-y}A_y^IB_{1-x}B_x^{II}O₃ 形式表示, A 位金属可以起到稳定结构的作用, 而 B 位金属为活性位. 适当的 x 、 y 值可相应提高材料的催化性能^[16]. 贾丽珊等^[17] 用溶胶凝胶法制备钙钛矿结构 LaCr_{0.5}Cu_{0.5}O₃ 催化剂, 应用于 CO₂ 加氢制甲醇反应中, 可以极大的提高甲醇的选择性. 在 250 °C、2.0 MPa 和空速为 9 000 h⁻¹ 的条件下, CO₂ 转化率为 10.4%, 甲醇

收稿日期: 2015-09-29; 修回日期: 2015-10-30.

基金项目: 辽宁省教育厅项目 (No. L2013161), 国家自然科学基金项目 (No. 51301114, 21203125), 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目 LNET (LJQ2013044), 辽宁省自然科学基金 (2015020649) (National Nature Science Foundation of China (51301114, 21203125), Liaoning Educational Department Foundation (L2013161), and LNET (LJQ2013044), Natural Science Foundation of Liaoning Province (2015020649) for financial support).

作者简介: 张宇 (1988-), 男, 硕士研究生 (Zhang Yu (1988-), male, Master Degree Candidate).

* 通讯联系人, angle_79@163.com.

选择性为 90.8%。詹海娟等^[18]研究了掺杂不同元素(Y, Ce, Mg, Zr)形成的钙钛矿结构催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇的性能影响。结果表明:在 250 °C、5.0 MPa 和空速为 3 600 h⁻¹ 的条件下,加入适量 Zr 元素的 La_{0.8}Zr_{0.2}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x 催化剂呈现较高的催化活性,CO₂ 转化率为 12.6%,甲醇选择性为 52.5%。我们研究了 Zr 含量对 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 双功能催化剂对 CO₂ 加氢合成二甲醚反应催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

准确称取一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Zr(NO₃)₄·5H₂O,以及一定量的 La(NO₃)₃·nH₂O 用去离子水溶解,其中 Zr/La+Zr 摩尔比分别为 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5,将硝酸盐溶液置于 40 °C 恒温水浴中,加入一定量的柠檬酸(加入量与金属阳离子总量的摩尔比为 1:2),继续搅拌溶解。待完全溶解后,升温至 80 °C,将溶液蒸至溶胶状态,放入干燥箱中,在 150 °C 下干燥 4 h。将干燥好的催化剂移至马弗炉中程序升温焙烧,先在 400 °C 焙烧 2 h,接着在 800 °C 焙烧 4 h。将烧好的催化剂与 HZSM-5 分子筛(南开大学催化剂厂,硅铝比为 38,400 °C 煅烧 4 h)均匀混合(分子筛与钙钛矿催化剂的质量比为 1:2)。30 MPa 下压片 15 min,造粒,筛选,选取 0.900~0.450 mm 的催化剂备用。La_{1.0}Zr₀Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 简称为 La_{1.0}Zr₀Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H,其他催化剂也类似。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的评价在高压固定床管式反应器中进行,取 1.0 mL 催化剂装入反应管正中部,常压下通入 H₂(80 mL/min),在 350 °C 下还原 8 h。还原完成后,切换为体积比为 3:9:1 的 CO₂/H₂/N₂ 反应气,空速为 3 000 h⁻¹,在 3.0 MPa,260 °C 下反应。反应产物和尾气分析采用北分瑞利公司 SP-3420 型气相色谱仪,CO,CO₂ 采用 TCD 检测器检测(GDX-101 串联 Porapak T 色谱柱),CH₄,CH₃OH 和 CH₃OCH₃ 采用 FID 检测器(Porapak Q 色谱柱)。

1.3 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)测量采用 Rigaku D/max 2500pc 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,K α 射线,管电压 50 kV,管电流 300 mA。比表面积(BET)测定在

Quantachrome Autosorb 1-C 全自动物理化学吸附仪上进行,吸附质为 N₂,吸附温度为液氮温度。采用 Multi-BET 方法(相对压力 0.05~0.30 的吸附数据)计算比表面积,用 BJH 方法算出孔径分布,用 T-Plot 方法算出样品的微孔孔容,总孔容减去微孔孔容,可得介孔孔容。氢气程序升温还原(H₂-TPR)在康塔公司化学吸附仪上进行,称取 0.03 g 催化剂样品装入石英玻璃管中,400 °C 下通入 He(30 mL/min)吹扫 30 min,降至室温切换成 H₂:N₂=1:9 的标准混合气(30 mL/min),以 10 °C/min 升温至 400 °C。氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)在康塔公司化学吸附仪上进行,称取 0.10 g 催化剂样品装入石英玻璃管中,通入 He(30 mL/min),在 400 °C 条件下吹扫 1 h,降至室温,连续通入氨氮混合气吸附 30 min(氨气含量为 8%),切换成 He(30 mL/min)吹扫 1 h,然后以 10 °C/min 升温至 800 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价结果

不同 ZrO₂ 含量的 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂对 CO₂ 加氢合成 DME 的催化性能如表 1 所示。由表中可以看出,随着 Zr 含量的增加,复合催化剂的催化活性呈现峰型变化的趋势,当 Zr 含量从占 La 和 Zr 的总摩尔分数的 0% 增加到 30% 时,CO₂ 的转化率和 DME 的选择性都呈增长的趋势,继续增大 Zr 含量,反应物 CO₂ 的转化率、产物 DME 的选择性及收率均开始呈现下降的趋势。而对于产物甲醇和 CO,其选择性随着催化剂中 Zr 含量的增加先减小后增大,当 Zr 含量为 30% 的时候最低。CO₂ 的转化率,DME 的选择性以及收率在 Zr 摩尔分数为 30% 时均达到最大值,分别为 11.7%、41.3% 和 5.42%。催化剂的性能与催化剂的组成及结构密切相关,接下来的几节将表征催化剂的结构。

2.2 催化剂的比表面积、孔容和最可几孔径

不同 ZrO₂ 含量的 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂比表面积如表 2 所示。从表中可以看出,在一定范围内,随着 ZrO₂ 添加量的增大,催化剂的比表面积也逐渐增大,最大达到 209.5 m²/g(S_{BET})。随着催化剂中 ZrO₂ 添加量增大的不仅有比表面积,还有总孔容、微孔孔容和介孔孔容、最可几孔径。这说明加入 ZrO₂ 会使催化剂中复合氧化物部分产生更多的微孔和介孔,因为 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/

表 1 不同锆含量催化剂的性能评价结果
Table 1 The catalytic performances of the catalysts with different Zr content

Catalyst	Conversion of CO ₂ /%	Selectivity/%			DME yield /%
		DME	CO	MeOH	
La _{1.0} Zr ₀ Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	5.33	14.5	80.4	4.49	0.766
La _{0.9} Zr _{0.1} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	6.82	24.2	70.3	4.78	1.63
La _{0.8} Zr _{0.2} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	8.47	29.7	64.9	5.17	3.24
La _{0.7} Zr _{0.3} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	11.3	40.3	54.2	4.45	5.42
La _{0.6} Zr _{0.4} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	9.22	37.4	56.3	5.53	4.10
La _{0.5} Zr _{0.5} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	6.95	34.8	56.8	7.40	3.51

Reduction conditions: T = 350 ℃ ; pure H₂ ; t= 8 h
Reaction conditions: T = 260 ℃ , P=3 MPa, N₂:CO₂:H₂=1:3:9 (volume ratio) , GHSV=3 000 h⁻¹

表 2 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的比表面积、孔容和最可几孔径
Table 2 Specific surface areas, pore volume and average pore diameters of the catalysts with different Zr content

Catalyst	S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	V ₁	V ₂	V	D
		(Micropore volume)	(Mesopore volume)	(Total pore volume)	(BJH method pore diameter)
		/(cc · g ⁻¹)	/(cc · g ⁻¹)	/(cc · g ⁻¹)	/nm
La _{1.0} Zr ₀ Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	126.8	0.019	0.108	0.127	3.82
La _{0.9} Zr _{0.1} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	133.2	0.027	0.120	0.147	4.24
La _{0.8} Zr _{0.2} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	135.6	0.033	0.131	0.164	4.97
La _{0.7} Zr _{0.3} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	153.3	0.038	0.160	0.198	6.01
La _{0.6} Zr _{0.4} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	164.0	0.039	0.203	0.242	7.12
La _{0.5} Zr _{0.5} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	209.5	0.041	0.270	0.311	7.96

HZSM-5 复合催化剂中微孔由两部分组成, HZSM-5 分子筛的微孔和 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x 的微孔, 所有的复合催化剂中加入 HZSM-5 分子筛的质量相同, 因而分子筛提供的微孔容相同. 一般情况, 催化剂比表面积越大活性组分分散性越好, 催化活性越高^[19]. 结合表 1 结果可知催化剂的催化性能在并不是随着比表面积、孔容、孔径的增大而增大, 当 ZrO₂ 添加量到 50% 的时候, 催化剂的性能反而下降了, 这说明催化剂的性能还受到其他因素的影响.

2.3 催化剂 XRD 表征结果

不同量 Zr 改性的 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图见图 1. 从图中可以看出, 所有

催化剂的谱图中都出现了 HZSM-5 (23°附近) 的特征衍射峰和 La₂CuO₄ 钙钛矿结构氧化物的衍射峰 (25. 4°、31. 7°、34. 1°、39. 3°、41. 9°、43. 8°、47. 3°、54. 2°、56. 8°、58. 2°, PDF No. 70-0449)、CuO (35.4°, PDF No. 80-1917)、ZnO(36.8°, PDF No. 65-3411) 的衍射峰, 含 Zr 的催化剂 XRD 图谱中还出现了 La₂Zr₂O₇ (28. 6°、46. 7°, PDF No. 17-0450) 衍射峰. 虽然我们的催化剂中的甲醇合成组分是按照钙钛矿结构的化合物 ABO₃ 结构理论组成进行设计的, A 位是 La³⁺ 离子 (或者 Zr⁴⁺ 离子取代一部分 La³⁺ 离子), B 位是 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 离子, 实际中并不是单一的相结构, 这可能是由于 Zr⁴⁺ 离子半径 (0.086 nm) 比 La³⁺ 离子半径 (0.106 nm) 小的多,

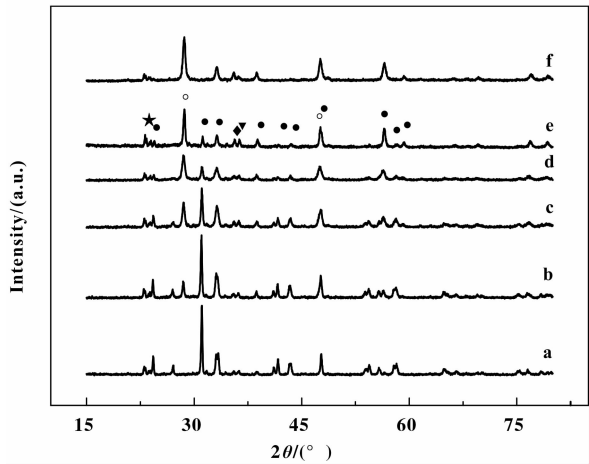


图 1 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts with different Zr content

- ★—HZSM-5 ●—La₂CuO₄ ○—La₂Zr₂O₇
▼—ZnO ◆—CuO
- a. La_{1.0}Zr₀Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; b. La_{0.9}Zr_{0.1}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H;
c. La_{0.8}Zr_{0.2}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; d. La_{0.7}Zr_{0.3}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H;
e. La_{0.6}Zr_{0.4}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; f. La_{0.5}Zr_{0.5}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H

Zr⁴⁺ 取代过多 La³⁺ 就无法形成钙钛矿结构造成的^[20-21]。随着催化剂中 Zr 含量增大, La₂CuO₄ 衍射峰的强度明显减弱, 同时衍射峰宽化, 甚至 Zr 含量为 0.5 的催化剂 XRD 谱图中 31.7° 度的衍射峰消失, 这说明 Zr 的加入使催化剂中钙钛矿相结晶度明显降低、含量减少、晶粒尺寸减小; 同时 Zr 含量由 0.1 增加到 0.5 时, La₂Zr₂O₇ 相对应的衍射峰强度逐渐增大, 意味着形成了越来越多的 La₂Zr₂O₇ 结构。结合表 1 的催化性能可知, 形成 La₂CuO₄ 结构和较小的晶粒尺寸是 Zr 含量为 0.3 的催化剂具有较好的催化性能的原因之一。

2.4 催化剂的 H₂-TPR 表征结果

图 2 为 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的 H₂-TPR 图。由图知, 在每条 TPR 曲线中均存在一

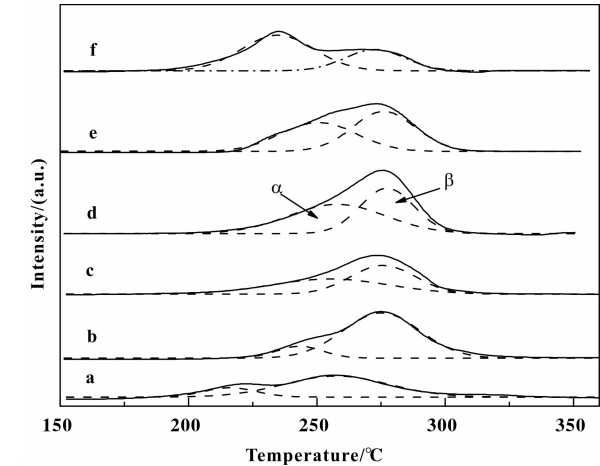


图 2 不同催化剂的 H₂-TPR

Fig. 2 TPR peak distribution of different catalysts

- a. La_{1.0}Zr₀Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; b. La_{0.9}Zr_{0.1}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H;
c. La_{0.8}Zr_{0.2}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; d. La_{0.7}Zr_{0.3}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H;
e. La_{0.6}Zr_{0.4}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; f. La_{0.5}Zr_{0.5}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H

个较宽的不对称的耗氢峰, 将该耗氢峰分为 α、β 两个高斯峰, 分别在 220 和 260 °C 附近。即说明催化剂中存在两种不同的状态的 Cu 物种, 一种是在表面较容易被还原 Cu 物种, 还原后是合成甲醇反应中与反应活性密切关联的物种, 另一种则是在催化剂体相较难被还原的 Cu 物种^[22], 在催化反应中起到次要作用。由表 3 可以看出, Zr 含量由 0 增加到 0.5 时, α、β 两个还原温峰温度都先逐渐升高然后降低, Zr 含量为 0.3 时的催化剂还原温度最高,

表 3 还原峰温度及峰面积分布

Table 3 Reduction temperature and peak area distribution of different catalysts

Samples	T _α /°C	T _β /°C	A _α /(A _α +A _β)/%
La _{1.0} Zr ₀ Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	217.9	258.7	18
La _{0.9} Zr _{0.1} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	245.1	274.0	13
La _{0.8} Zr _{0.2} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	254.8	274.7	49
La _{0.7} Zr _{0.3} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	256.4	276.2	54
La _{0.6} Zr _{0.4} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	249.5	274.6	56
La _{0.5} Zr _{0.5} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	235.1	274.7	67

这说明适量 Zr 的添加能够增大 Cu 物种与其它组分之间的相互作用,从而使活性组分变得难以还原^[23]. 另外,随着催化剂中 Zr 含量的增加,催化剂中容易还原铜物种的还原峰面积先减小后增大,这表明 Zr 加入还起到另外一个作用,即分散活性组分的作用. 两个作用互相竞争,催化剂的性能变化趋势可以帮助判断哪一个占主导作用,比如当 Zr 含量到 0.4 时,α、β 峰又向低温方向移动,这说明此时催化剂中 Zr 助剂促进分散作用占主导地位.

2.5 催化剂的 NH₃-TPD 表征结果

催化剂的酸性位是甲醇脱水的活性中心,酸性强度和酸性位的数量以及分布情况都会影响催化剂的脱水效果. 不同 Zr 含量的 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/ HZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 表征结果见图 3. 从图 3 中可以看出,催化剂具有 3 种酸性位,其中 118 ~ 137 °C 的氨脱附峰对应着弱酸中心, 250 ~ 260 °C 的氨脱附峰对应着中强酸中心, 433 ~ 466 °C 的氨脱附峰对应着强酸中心^[24]. 对比 6 条 NH₃脱附曲线,发现随着催化剂中 Zr 含量增加,弱酸中心和中强酸中心对应的脱附峰面积逐渐增大且弱酸的脱附峰有向高温区移动的趋势(表 4),说明弱酸性位的酸强度增强,弱酸以及中强酸酸量增加^[25]. 另外,催化

剂的强酸中心对应的脱附峰随着 Zr 含量的增加逐渐向低温移动,说明强酸位酸强度减弱. HZSM-5 的强酸位容易使产物二甲醚发生二次反应进而生成烃类化合物,进而降低二甲醚的选择性^[26]. 结合表 1 实验结果,可以看出合适的酸性可有效提高二甲醚的选择性.

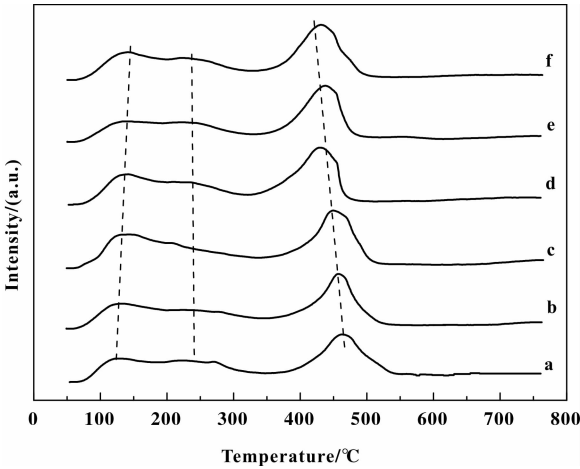


图 3 不同催化剂的 NH₃-TPD 谱图

Fig. 3 NH₃-TPD curves of the catalysts with Zr content

- a. La_{1.0}Zr₀Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; b. La_{0.9}Zr_{0.1}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H;
c. La_{0.8}Zr_{0.2}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; d. La_{0.7}Zr_{0.3}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H;
e. La_{0.6}Zr_{0.4}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H; f. La_{0.5}Zr_{0.5}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/H

表 4 催化剂的酸性位及酸量分析

Table 4 Analysis of NH₃-TPD profiles and acid sites distributions

Catalyst	Amount desorbed/ /(mmolg _{cat} ⁻¹)	Weak acid sites		Medium acid sites		Strong acid sites	
		T ₁ /°C	X ₁	T ₁ /°C	X ₁	T ₁ /°C	X ₁
La _{1.0} Zr ₀ Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	0.78	124	12.8	222	34.8	464	52.5
La _{0.9} Zr _{0.1} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	0.85	127	12.9	221	34.8	460	52.3
La _{0.8} Zr _{0.2} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	0.91	130	13.2	222	34.6	455	52.2
La _{0.7} Zr _{0.3} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	0.93	132	13.7	222	35.2	442	51.1
La _{0.6} Zr _{0.4} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	0.89	134	14.4	221	36.8	440	48.7
La _{0.5} Zr _{0.5} Cu _{0.7} Zn _{0.3} O _x /H	0.86	137	15.8	221	38.8	438	45.4

X₁, X₂ and X₃ represent fractional population of the corresponding sites, respectively.

2.6 反应温度对催化性能的影响

我们研究了反应温度对 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/ HZSM-5 催化剂催化性能的影响. 如图 4(A) 所示,随着反应温度的升高,CO₂ 的转化率随反应温度的升高而增大,而二甲醚的选择性降低,同时 CO 的

选择性升高. 甲醇的选择性随着反应温度升高而降低,但是除了 Zr 含量为 0.3 的催化剂,不同催化剂之间的甲醇选择性差距较小. 这是因为 CO₂ 加氢合成甲醇与逆水汽反应(RWGS)为平行反应,而 RWGS 反应的活化能比甲醇合成反应要大,因此随

着反应温度增加, CO 的选择性上升, 甲醇选择性下降, 且 CO 上升的速度比甲醇下降得快^[27], 见图 4(B). 对于所有催化剂, 当反应为 280 ℃, 二甲醚

和甲醇的收率达到最大值, 这意味着反应由动力学控制区进入热力学控制区^[28].

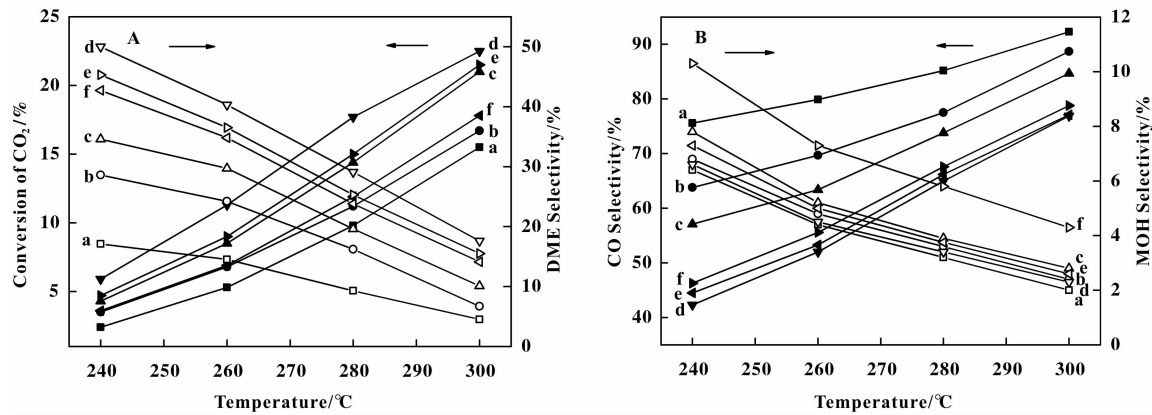


图 4 不同反应温度对催化剂性能的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the catalytic performance

a. $\text{La}_{1.0}\text{Zr}_0\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; b. $\text{La}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; c. $\text{La}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$;
d. $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; e. $\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; f. $\text{La}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$

2.7 反应空速对催化性能的影响

我们研究了空速变化对 $\text{La}_{1-y}\text{Zr}_y\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{HZSM-5}$ 催化剂催化性能的影响. 如图 5 所示, CO_2 的转化率随空速的升高而减小, 而二甲醚的选择性则随着反应空速的升高而增大. 这是因为提高空

速, 会减少反应物和催化剂的接触时间, 一部分的 CO_2 来不及反应就离开了床层, 使得 CO_2 的转化率降低; 同时, 合成二甲醚是总反应是放热反应, 速的增加有利于热量的导出, 避免副产物生成, 提高了二甲醚的选择性.

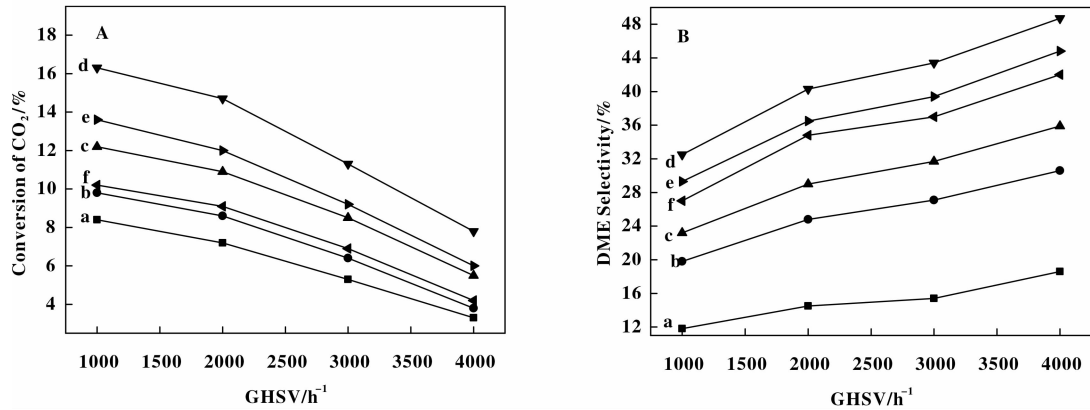


图 5 不同反应空速对催化剂性能的影响

Fig. 5 Effect of reaction GHSV on the catalytic performance

a. $\text{La}_{1.0}\text{Zr}_0\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; b. $\text{La}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; c. $\text{La}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$;
d. $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; e. $\text{La}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$; f. $\text{La}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_x/\text{H}$

2.8 催化剂的稳定性测试

为了研究催化剂的稳定性, 我们对 $\text{La}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{CZO}_x$ 催化剂做了 100 h 稳定性测试. 结果

显示: CO_2 的转化率和主产物二甲醚的选择性有小幅波动, 但整体趋势平稳, 没有明显的升高或下降, 在测试时间内 CO_2 的转化率保持在 11%、二甲

醚的选择性稳定在 40%, 这说明该催化剂的稳定性良好。

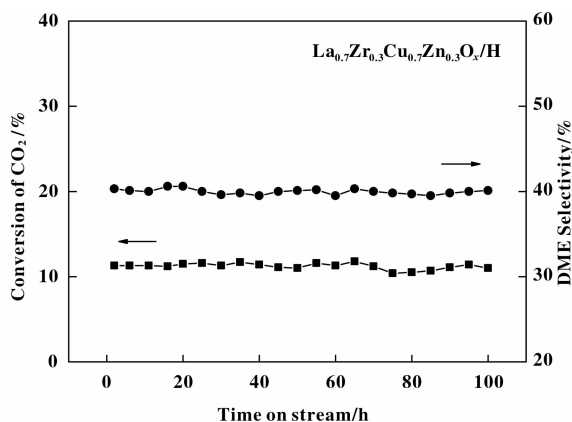


图 6 La_{0.7}Zr_{0.3}CZO_x/H 催化剂 100 h 稳定性测试

Fig. 6 The stability test of La_{0.7}Zr_{0.3}CZO_x/H catalyst for 100 h

Reaction conditions: T=260 °C, P=3 MPa,

N₂:CO₂:H₂=1:3:9 (体积比), GHSV=3 000 h⁻¹

3 结论

3.1 Zr 改性的 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 双功能催化剂性能与助剂锆的添加量有密切联系, 适量锆的加入使表面酸性更为合适, 提高二甲醚的选择性, 降低副产物 CO 的选择性。

3.2 表征结果表明, 加入 Zr 可以促进 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂中活性组分的分散, 降低活性组分的晶粒尺寸, 加强了活性组分与其它组分之前的相互作用, 从而有利于提高催化剂的活性。当 Zr 加入量为 0.3 时候, 催化剂展现较好的 CO₂ 加氢合成二甲醚性能, 反应温度为 260 °C, 压力为 3 MPa, 空速为 3 000 h⁻¹, CO₂ 转化率、DME 的选择性以及收率分别为 11.7%、41.3% 和 5.42%。

3.3 催化剂稳定性测试结果表明, 催化剂在反应 100 h 后稳定性良好。

参考文献:

- [1] a. Saito M, Murata K. Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction [J]. *Catal Surv Asia*, 2004, **8** (4): 285-294.
- b. Chen Hong-ping (陈红萍), Liang Ying-hua (梁英华), Zheng Xiao-man (郑小满), et al. Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over Fe-Zr-O catalyst (铁锆复合氧化物催化甲醇与 CO₂

直接合成 DMC 反应性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 556-565.

c. Zhang Ya-jing (张雅静), Deng Ju-lei (邓据磊), Wu Jing (吴静), et al. Influence of precipitators on catalysts for synthesis of dimethyl ether prepared by suspended co-precipitation method (沉淀剂对悬浮共沉淀法制备二甲醚催化剂的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 43-48.

d. Zhang Ya-jing (张雅静), Deng Ju-lei (邓据磊), Zhang Su-juan (张素娟), et al. Investigation on CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation (CO₂ 加氢制备二甲醚 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 235-241.

[2] a. Arena F, Barbera K, Italiano G, et al. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *J Catal*, 2007, **249**: 185-194.

b. Zhang Ya-jing (张雅静), Li De-bao (李德豹), Jiang Dan (姜丹), et al. Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation (助剂 Mn 对 CO₂ 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 344-350.

c. Li Bing-jie (李炳杰), Wu Zhi-jian (吴志坚), Chen Shu (陈澍), et al. Preparation and photocatalytic CO₂ reduction activity of Ni/Zn/Cr composite metal oxides (Ni/Zn/Cr 系复合金属氧化物的制备及其光催化还原二氧化碳性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(3): 268-274.

d. Long Xiang-dong (龙向东), Li Ze-long (李泽龙), Gao Guang (高广), et al. Recent advances in the hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone (乙酰丙酸催化加氢制备 γ-戊内酯的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 384-392.

[3] a. Bansode A, Tidona B, Rohrb P R V, et al. Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**(3): 767-778.

b. Chen Shu-qing (陈术清), Lv Gong-xuan (吕功煊). The photocatalytic and thermal catalytic reduction of CO₂ with H₂ over Pt/TiO₂ catalysts (光照和加热条件下 Pt/TiO₂ 催化二氧化碳加氢) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 436-449.

c. He Xue-zhi (贺学智), Li Bing-jie (李炳杰), Wu Zhi-jian (吴志坚), et al. The preparation of layered

- double metals hydroxides Zn(Cu)/Al-LDHs and the photocatalytic reduction of CO₂ (层状双金属氢氧化物 Zn(Cu)/Al-LDHs 的制备及其光催化还原二氧化碳的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (1): 70–75.
- d. Zhang Su-juan (张素娟), Wu Jing (吴静), Feng Xiao-bing (冯小兵), *et al.* Preparation of CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether by solid grinding-combustion method (固态研磨-燃烧法制 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 二甲醚合成催化剂) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (5): 445–451.
- [4] Suo Z H, Kou Y. Synthesis of light hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen over Fe/ZrO₂ or Fe/TiO₂ catalyst [J]. *J Nat Gas Chem*, 2000, **9** (4): 283–290.
- [5] Chen Song-cong (陈松丛), Liu Jian-hua (刘建华), Wang Yan (汪妍), *et al.* Indirect utilization of carbon dioxide: recent progress in the application of ethylene carbonate (二氧化碳的间接利用: 碳酸乙烯酯应用研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24** (6): 556–567.
- [6] Zha F, Ding J, Chang Y, *et al.* Cu-Zn-Al oxide cores packed by metal-doped amorphous silica-alumina membrane for catalyzing the hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51** (1): 345–352.
- [7] Sun K P, Lu W W, Qiu F Y, *et al.* Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance [J]. *Appl Catal A: General*, 2003, **252** (2): 243–249.
- [8] Wang S, Mao D S, Guo X M, *et al.* Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1367–1370.
- [9] Liu Zhi-jian (刘志坚), Liao Jian-jun (廖建军), Tan Jing-pin (谭经品), *et al.* The progress in studies on catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂ (二氧化碳加氢合成甲醇催化剂研究进展) [J]. *Chem Engin OIL&GAS* (石油与天然气化工), 2001, **30** (4): 169–171.
- [10] Wang Dan-jun (王丹君), Tao Fu-rong (陶芙蓉), Zhao Hua-hua (赵华华), *et al.* Preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol by CO₂ assisted aging (CO₂ 辅助老化制备的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2011, **32** (9): 1452–1456.
- [11] Zhao Yan-qiao (赵彦巧), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Ji-yan (张继炎). Thermodynamics of balanceable reaction system for hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether (二氧化碳加氢直接合成二甲醚反应体系的热力学) [J]. *J Tianjin Univer* (天津大学学报) 2006, **39** (4): 408–413.
- [12] Venugopal A, Palgunadi J, Deog J K, *et al.* Dimethyl ether synthesis on the admixed catalysts of Cu-Zn-Al-M (M=Ga, La, Y, Zr) and γ-ZrO₂: the role of modifier [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **302** (1/2): 20–27.
- [13] Kong Xiu-qin (孔秀琴), Tang Xing-jiang (唐兴江), Xu Shan (许珊), *et al.* Preparation of CuO-ZnO/Al₂O₃ by sol-gel auto-combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation (溶胶-凝胶自燃烧法制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 及催化二氧化碳加氢制甲醇的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* 分子催化, 2013, **27** (2): 159–165.
- [14] Arena F, Barbera K, Italiano G, *et al.* Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *J Catal* 2007, **249**: 185–194.
- [15] Yin Xiu-li (阴秀丽), Chang Jie (常洁), Wang Jun-feng (汪俊峰), *et al.* Methanol synthesis from CO/CO₂ hydrogenation over Cu/Zn/Al/MnO_x catalyst (Cu/Zn/Al/MnO_x 催化剂上 CO/CO₂ 加氢合成甲醇特性研究) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2004, **32** (4): 492–497.
- [16] Mudua F, Arstad B, Bakken E, *et al.* Perovskite-type oxide catalysts for low temperature, anaerobic catalytic partial oxidation of methane to syngas [J]. *J Catal*, 2010, **275** (1): 25–33.
- [17] Jia L S, Gao J, Fang W P, *et al.* Carbon dioxide hydrogenation to methanol over the pre-reduced LaCr_{0.5}Cu_{0.5}O₃ catalyst [J]. *Catal Commun*, 2009, **10** (15): 2000–2003.
- [18] Zhan Hai-juan (詹海娟), Li Feng (李峰), Gao Peng (高鹏), *et al.* Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over La-M-Cu-Zn-O (M = Y, Ce, Mg, Zr) catalysts derived from perovskite-type precursors (La-M-Cu-Zn-O (M = Y, Ce, Mg, Zr) 钙钛矿结构催化剂用于 CO₂ 加氢合成甲醇特性研究) [J]. *J Power Sour* (能源杂志), 2014, **251**: 113–121.
- [19] Wang Ji-yuan (王继元), Zeng chong-yu (曾崇余). Effects of solid acids on hybrid catalysts for dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation (固体酸对二氧化碳加氢合成二甲醚催化性能的影响) [J]. *J Mod Chem Indus* (现代化工), 2006, **26** (1): 35–36.
- [20] Phelan W A, Kangas M J. Crystal growth, structure, and physical properties of LnCu₂(Al, Si)₅ (Ln = La and

- Ce)[J]. *Inorg Chem*, 2012, **51**(2): 920–927.
- [21] Hedberg K, Vernon Plato. Electron-diffraction investigation of zirconium tetraborohydride, Zr(BH₄)₄[J]. *Inorg Chem*, 1971, **10**(3): 590–594.
- [22] Yasuhiro Shiraishi, Tomoko Naito, Takayuki Hirai. Vanadosilicate molecular sieve as a catalyst for oxidative desulfurization of light oil [J]. *Japan Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(24): 6034–6039.
- [23] Arena F, Italiano G, Barbera K, *et al.* Basic evidences for methanol-synthesis catalyst design[J]. *Catal Today*, 2009, **143**(1/2): 80–85.
- [24] Guo X M, Mao D S, Wang S, *et al.* Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(13): 1661–1664.
- [25] Mao D S, Xia J C, Zhang B, *et al.* Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO-ZnO-Al₂O₃ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite[J]. *Energy Conver Manage*, 2010, **51**(6): 1134–1139.
- [26] Zhang L X, Zhang Y C, Chen S Y. Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Appl Catal A: Gener*, 2012, **415/416**: 118–123.
- [27] Mao D S, Yang W M, Xia J C, *et al.* Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component[J]. *J Catal*, 2005, **230**(1): 140–149.
- [28] Guo X M, Mao D S, Lu G Z, *et al.* Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *J Catal*, 2010, **271**(2): 178–185.
- [29] Xiao J, Mao D S, Guo X M, *et al.* Effect of TiO₂, ZrO₂, and TiO₂-ZrO₂ on the performance of CuO-ZnO catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **338**: 146–153.

Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂ Hydrogenation over La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 Catalysts

ZHANG Yu, WANG Kang-jun*, ZHANG Ya-jing, DU Jie, LI De-bao,
REN Bao-jin, WU Jing

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
2. Liaoning Co-Innovation Center of Fine Chemical Industry, Shenyang 110142, China)

Abstract: Catalysts derived from perovskite-type precursors for dimethyl ether synthesis from hydrogenation of CO₂ were prepared by a sol-gel method, using citric acid as complexing agent. The catalytic performance of the catalyst was studied. The influence of Zr loading was investigated. XRD, N₂ isothermal adsorption-desorption, H₂-TPR and NH₃-TPD were employed to investigate the surface structure and performance of the catalysts. The results indicated La_{0.7}Zr_{0.3}Cu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 catalyst could provide a suitable surface acidity, exhibited higher DME selectivity and lower CO selectivity due to Zr addition can promote disperse of Cu species and decrease the grain size of Cu species and therefore improve the activity of the catalyst. In addition, the influence of reaction temperature and space velocity on the performance was also investigated. The stability of the catalyst was tested.

Key words: CO₂ hydrogenation; La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x(y=0/0.1/0.2/0.3/0.4/0.5)/HZSM-5 catalyst; perovskite; dimethyl ether