

文章编号: 1001-3555(2017)04-0365-07

## 尿素燃烧法制备 CuO-ZnO/HZSM-5 及其 催化 CO<sub>2</sub> 加氢合成二甲醚的性能

李春艳, 张雅静\*, 王康军, 杜杰, 王琦, 吴静

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 以尿素为燃烧剂, 先采用燃烧法制备 CuO-ZnO 催化剂, 接着采用研磨法将其与 HZSM-5 分子筛均匀混合形成 CuO-ZnO/HZSM-5 双功能催化剂. 采用固定床反应器, 在反应温度 260 °C、压力 3.0 MPa、空速 1 500 h<sup>-1</sup> 条件下, 考察了不同 Cu/Zn(摩尔比)催化剂在 CO<sub>2</sub> 加氢合成二甲醚反应中的催化性能. 通过 XRD、N<sub>2</sub> 等温吸附脱附、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD 对催化剂进行表征, 研究了不同 Cu/Zn 对催化剂结构及表面酸性的影响. 结果表明: 当 Cu : Zn = 6 : 4 时, 催化剂对 CO<sub>2</sub> 催化加氢直接合成二甲醚反应的催化活性和选择性最佳, CO<sub>2</sub> 的转化率、DME 的选择性分别为 11.95% 和 28.74%, 且在催化剂上具有更多的低温还原 Cu 和较强的酸中心, 从而提高了 CO<sub>2</sub> 加氢活性和二甲醚的选择性.

**关键词:** 燃烧法; 二甲醚; 二氧化碳加氢

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

CO<sub>2</sub> 是引起温室效应的主要气体之一, 其在大气中浓度的升高, 导致了全球性极端气候的出现, 造成严重的环境问题. 近年来, 将 CO<sub>2</sub> 作为碳资源进行化学利用的高新技术成为科学界的研究热点. 以 CO<sub>2</sub> 为原料, 可以合成二甲醚、有机酸、醇类、胺类、酯类、聚酯类以及烃类等诸多有机化工产品<sup>[1-5]</sup>. 其中, 对于 CO<sub>2</sub> 催化加氢制甲醇催化反应, 国内外学者做了大量的研究<sup>[6-7]</sup>. 但该反应受热力学平衡限制, CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇的转化率不高. 为提高 CO<sub>2</sub> 转化率, 人们把研究方向转向了 CO<sub>2</sub> 加氢直接合成二甲醚<sup>[8-11]</sup>, 但该研究目前还处于探索阶段. 为提高二甲醚合成中的转化率, 合成甲醇和甲醇脱水两个反应组合在一个反应器中完成, 其中涉及到的主反应主要是两个: CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O; 2CH<sub>3</sub>OH = CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. CO<sub>2</sub> 加氢合成二甲醚的催化剂目前主要是双功能型催化剂, 即合成甲醇催化剂与甲醇脱水催化剂复合. 双功能催化剂的催化性能与组成、制备方法以及双组分之间协同作用密切相关.

在目前的研究中, 合成甲醇以 Cu-Zn 基催化剂

研究的最多<sup>[12]</sup>, 所采用的铜锌比是以合成气为原料制备甲醇优化出来的, 针对 CO<sub>2</sub> 为原料加氢制备二甲醚反应中甲醇合成催化剂铜锌比研究较少; 甲醇脱水的催化剂一般为固体酸, 以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup> 和 HZSM-5 分子筛最为常用<sup>[14]</sup>.

铜锌基催化剂的传统制备方法主要有共沉淀法、浸渍法和溶胶-凝胶法等, 其中共沉淀法的使用最普遍. 张雅静等<sup>[15]</sup> 用悬浮共沉淀法, 一步合成 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 双功能催化剂, 结果表明, 双功能加氢与脱水组分配比为 8 : 1 时, 对 CO<sub>2</sub> 加氢直接合成二甲醚有较高的催化活性: CO<sub>2</sub> 的单程转化率达 29.8%, 二甲醚的选择性和收率分别为 53.8% 和 16%. Da Silva 等<sup>[16]</sup> 通过浸渍法制备 Cu-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 由于 CuO 较低的还原温度和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 适宜的酸性位数量及酸强度, 致使催化剂的催化活性和选择性较高, 二甲醚的选择性达 35%. 郭金回等<sup>[17]</sup> 用溶胶-凝胶法制备了一系列 CuO-ZnO-SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 双功能催化剂, 研究结果表明, 添加适量的 SiO<sub>2</sub> 能很好的促进 CuO 和 ZnO 的分散, SiO<sub>2</sub> 含量在 3.5% 时效果比较好; HZSM-5 沸石分子筛在整个过程中起到了脱水作用, 当其含量为

收稿日期: 2017-05-23; 修回日期: 2017-06-26.

基金项目: 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(201602598, 2015020649)(National Nature Science Foundation of China(51301114, 21203125), and LNET(LJQ2013044), Natural Science Foundation of Liaoning Province(2015020649) for financial support).

作者简介: 李春艳(1993-), 女, 硕士研究生(Li Chunyan(1993-), female, master candidate).

\* 通讯联系人, yjzhang2009@163.com. 024-89383902.

10% 时所得的双功能催化剂催化活性较好。目前, 优化铜锌比成为提高催化剂活性的有效方法之一。赵彦巧等<sup>[18]</sup>用共沉淀法制备了  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  催化剂, 考察了铜锌比对催化剂性能的影响, 结果表明当  $\text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 2$  时, 催化剂的反应性能最佳。王继元等<sup>[19]</sup>采用沉淀沉积法制备了不同铜锌比的  $\text{Cu-ZnO}/\text{HZSM-5}$  双功能催化剂, 实验结果表明铜锌比为  $3 : 2$  的催化剂,  $\text{CO}_2$  的转化率和二甲醚的选择性最高。查飞等<sup>[20]</sup>通过均匀凝胶法制备了  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  催化剂, 在反应温度为 533 K, 反应压力为 3 MPa, 空速为  $1\ 600\ \text{h}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  与  $\text{CO}_2$  体积比为 3 的条件下, 考察  $\text{CuO}/\text{ZnO}$  对催化剂催化性能的影响, 当  $\text{CuO} : \text{ZnO} = 2 : 1$  时,  $\text{CO}_2$  的单程转化率达到 28.94%, 二甲醚的选择性和收率分别为 31.76% 和 8.76%。由此说明不同的制备方法, 催化剂最优的铜锌比不同。燃烧法因推进剂化学原理而发展起来, 其合成方法具有工艺简单、能够严格保持配料比例, 易于调控和周期短等优点。张素娟等<sup>[21]</sup>以柠檬酸为燃烧剂, 用固态研磨-燃烧法制备  $\text{CO}_2$  加氢合成二甲醚的催化剂  $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ , 并考察了燃烧剂柠檬酸量对催化剂性能及结构的影响, 研究结果表明: 加入适量的柠檬酸可以创造较为有利的燃烧环境, 从而获得比表面积较大、颗粒较小、较容易还原的  $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2$  催化剂。张雅静等<sup>[22]</sup>以尿素为燃烧剂, 通过溶液-燃烧法制备了  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 结果发现, 尿素含量对催化剂的结构及性质产生重要影响, 当尿素含量为化学计量数的 40% 时, 催化剂的催化性能最佳。在前期工作基础上, 我们以尿素为燃烧剂, 尿素用量为化学计量数的 40%, 采用燃烧法制备了  $\text{CuO-ZnO}$  催化剂, 并考察了不同的铜锌比对  $\text{CuO-ZnO}/\text{HZSM-5}$  双功能催化剂性能和结构的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

准确称取适量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (当  $\text{Cu} : \text{Zn} = 7 : 3$  时, 称取的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的量分别为 6.76 g 和 3.57 g), 用适量的蒸馏水溶解, 其中  $\text{CuO} : \text{ZnO}$  摩尔比分别为  $7 : 3$ ,  $6 : 4$ ,  $5 : 5$ ,  $4 : 6$  和  $3 : 7$ , 将硝酸盐溶液置于  $40\ ^\circ\text{C}$  恒温水浴中, 加入化学计量比为 40% 的尿素 (加入量由推进剂化学原理计算得

到, 5 组不同铜锌比的催化剂加入的尿素量均为 1.62 g), 继续搅拌溶解。将完全溶解的溶液移至已预热至  $300\ ^\circ\text{C}$  的马弗炉中燃烧, 恒温保持 10 min, 之后以  $2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升至  $400\ ^\circ\text{C}$  焙烧 4 h, 得到黑色蓬松粉末状固体, 即  $\text{CuO-ZnO}$  催化剂。将烧好的催化剂与  $\text{HZSM-5}$  分子筛 (南开大学催化剂厂, 硅铝比为 38,  $400\ ^\circ\text{C}$  煅烧 4 h) 以  $2 : 1$  的质量比机械混合均匀。将所得的粉末在 30 MPa 下压片 15 min, 过筛选取粒径  $0.900 \sim 0.450\ \text{mm}$  的催化剂备用。不同铜锌比的  $\text{CuO-ZnO}/\text{HZSM-5}$  催化剂用  $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{H}$  来表示, 其中  $x$ 、 $y$  分别表示  $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$  的摩尔数。

### 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, 常压下通入体积流量  $1 : 9$  的氢氮混合气对催化剂进行还原 ( $30\ \text{mL}/\text{min}$ ), 在  $300\ ^\circ\text{C}$  下还原 3 h。还原完成后, 切换为体积比为  $3 : 9 : 1$  的  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$  反应气, 空速为  $1\ 500\ \text{h}^{-1}$ , 在 3.0 MPa,  $260\ ^\circ\text{C}$  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,  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  采用 TCD 检测器检测 (GDX-101 串联 Porapak T 色谱柱),  $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  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,  $\text{Cu}$  靶,  $\text{K}\alpha$  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  $\text{N}_2$ , 吸附温度为液氮温度。采用 Multi-BET 方法 (相对压力  $0.05 \sim 0.30$  的吸附数据) 计算比表面积, 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 ( $\text{H}_2\text{-TPR}$ ) 在康塔公司化学吸附仪上进行, 称取 0.02 g 催化剂样品装入石英玻璃管中,  $400\ ^\circ\text{C}$  下通入  $\text{He}$  ( $30\ \text{mL}/\text{min}$ ) 吹扫 30 min, 降至室温切换成  $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 9$  的标准混合气 ( $30\ \text{mL}/\text{min}$ ), 以  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $500\ ^\circ\text{C}$ 。氮气程序升温脱附 ( $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ) 在康塔公司化学吸附仪上进行, 称取 0.20 g 催化剂样品装入石英玻璃管中, 通入  $\text{He}$  ( $30\ \text{mL}/\text{min}$ ), 在  $400\ ^\circ\text{C}$  条件下吹扫 1 h, 降至  $50\ ^\circ\text{C}$ , 连续通入氨氮混合气吸附 30 min (氨气含量为 8%), 切换成  $\text{He}$  ( $30\ \text{mL}/\text{min}$ ) 吹扫 1 h, 然后以  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $800\ ^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的性能评价

不同 Cu/Zn 的 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂催化 CO<sub>2</sub> 加氢合成 DME 的催化性能如表 1 所示. 由表

中可以看出, 随着 Cu/Zn 的增加, 复合催化剂的催化活性呈现峰型变化的趋势, 当 Cu : Zn 从 3 : 7 增加到 6 : 4 时, CO<sub>2</sub> 的转化率, 二甲醚的选择性和收率均呈增加趋势, 继续增加 Cu/Zn, CO<sub>2</sub> 的转化率, 二甲醚的选择性和收率开始呈下降趋势. 而对于产

表 1 不同 Cu/Zn 催化剂的性能评价结果

Table 1 The catalytic performances of the catalysts with different Cu/Zn

Catalyst	Conversion of		Selectivity/%			DME yield /%
	CO <sub>2</sub> /%	DME	CO	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
Cu <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> H	6.58	6.13	87.17	6.25	0.45	0.48
Cu <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> H	7.26	10.02	80.36	9.11	0.51	0.73
Cu <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> H	10.58	25.97	62.86	10.76	0.41	2.76
Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> H	11.95	28.74	58.00	12.74	0.52	3.34
Cu <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> H	9.33	17.68	62.84	18.89	0.59	1.65

Reduction conditions: T = 300 °C ; H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 9 ; t = 3 h ;

Reaction conditions: T = 260 °C , P = 3 MPa , N<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 3 : 9 ( volume ratio ) , GHSV = 1 500 h<sup>-1</sup>.

物 CO, 其选择性随 Cu/Zn 的增加先减小后增大, 在 Cu : Zn 为 6 : 4 时, CO 选择性最小. 产物中除二甲醚、CO 和甲醇外, 还含有少量的乙烯. CO<sub>2</sub> 的转化率, 二甲醚的选择性及收率在 Cu : Zn = 6 : 4 时均取得最大值, 分别是 11.95%、28.74% 和 3.34%. 随着 Cu/Zn 升高, 催化剂的催化性能先增大后减少, 这和第一步合成甲醇反应的合成机理有关; Kattel 等<sup>[23]</sup>通过实验提出 ZnO 在 Cu 表面的覆盖度增加, 催化活性增加, 而当 ZnO 满覆盖时, 催化活性降低, 由此表明 Cu-ZnO 界面为甲醇合成的主要活性位点, 只有合适的 Cu/Zn, 催化剂才具有较多的活性位点; 通过单晶模型和理论计算进一步表明在 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的甲酸路径中, 甲酸在 ZnO 的位点吸附适中, 生成甲醇的过程能垒更

低, 活性更高. 当 Cu : Zn = 6 : 4 时, 催化剂的催化活性最佳, 说明此时 ZnO 在 Cu 表面的覆盖度适当, 因而催化剂具有较多的活性位点, 且 ZnO 含量适中. 与共沉淀法相比, 尿素燃烧法制备的催化剂催化性能较低, 在以后工作中应该加入合适的助剂, 提高催化剂的性能. 王继元等<sup>[24]</sup>用碳酸钠共沉淀法制备了 Cu-ZnO/HZSM-5 催化剂, 结果表明当 Cu : Zn = 6 : 4 时, CO<sub>2</sub> 的转化率为 24%, 二甲醚的选择性为 52%. 燃烧法制备的催化剂的催化性能低很多, 这与催化剂的结构有关, 我们将在表征部分进一步讨论.

### 2.2 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

不同铜锌比的 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂比表面积如表 2 所示. 由表中数据可得, 随着 Cu/Zn 的

表 2 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 2 Specific surface areas, pore volume and average pore diameters of the catalysts with different Cu/Zn

Catalyst	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V	D
		(Micropore volume) (cc/g)	(Mesopore volume) (cc/g)	(Total pore volume) (cc/g)	(Average pore diameter) /nm
Cu <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> H	111.4	0.01	0.144	0.154	5.54
Cu <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> H	130.3	0.024	0.132	0.156	4.79
Cu <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> H	127.0	0.019	0.139	0.158	4.97
Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> H	131.9	0.021	0.144	0.165	5.02
Cu <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> H	153.0	0.029	0.134	0.163	4.27

增加, 催化剂的比表面积呈现不规则的变化趋势, 当 Cu : Zn = 7 : 3 时, 比表面积达到最大值 153.0  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 当 Cu : Zn = 3 : 7 时, 比表面积达最小值 111.4  $\text{m}^2/\text{g}$ . 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. 但当 Cu : Zn = 6 : 4 时, 催化剂的比表面积为 131.9  $\text{m}^2/\text{g}$ , 此时的值并不是最大值, 而催化性能最好, 由此表明, 催化性能并不受比表面积单一控制还受其他因素影响. 此外, 燃烧法制备的催化剂比表面积与共沉淀相当. 杜杰等<sup>[25]</sup>用草酸均匀共沉淀法制备了 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂, 其比表面积为 157.9  $\text{m}^2/\text{g}$ . 这说明燃烧法所制备催化剂催化性能较低, 比表面积并非主要影响因素.

### 2.3 催化剂 XRD 表征结果

图 1 是不同铜锌比的 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂经焙烧后的 XRD 谱图. 由催化剂的 XRD 表征结

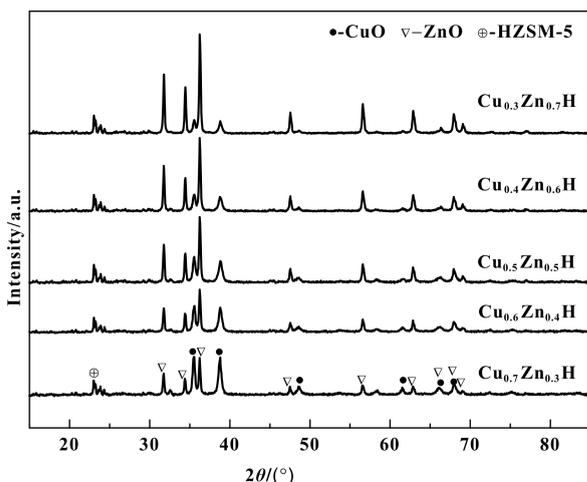


图 1 不同 Cu/Zn 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts with different Cu/Zn

果可知: 在所有的催化剂中, 均存在 CuO ( $2\theta = 35.5^\circ$ 、 $38.8^\circ$ 、 $48.7^\circ$ 、 $61.5^\circ$ 、 $65.8^\circ$ 、 $67.9^\circ$ , PDF No 45-0937)、ZnO ( $2\theta = 31.8^\circ$ 、 $34.4^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $47.5^\circ$ 、 $56.6^\circ$ 、 $62.8^\circ$ 、 $65.8^\circ$ 、 $67.9^\circ$ 、 $69.1^\circ$ , PDF No 36-1451) 和 HZSM-5 ( $2\theta = 23^\circ$ ) 的特征衍射峰. HZSM-5 分子筛特征峰的存在表明其在催化剂复合过程中, 晶体结构保持完整. 比较不同 Cu/Zn 催化剂的 XRD 谱图可知, 随着 Cu/Zn 的降低, CuO 在  $2\theta = 35.5^\circ$ 、 $38.8^\circ$  处的特征衍射峰的峰强度逐渐减弱, 这与催化剂中铜含量降低有关, 根据谢乐公式, 以 CuO 在  $2\theta = 38.8^\circ$  处的特征衍射峰计算得 CuO 的晶粒尺寸分别为 21.3、19.9、18.9、18.0 和

20.7 nm, 在 Cu : Zn = 6 : 4 时, CuO 晶粒尺寸较小. 与文献中共沉淀法<sup>[26]</sup>制备的催化剂的 CuO 晶粒 (8 ~ 11 nm) 相比, 燃烧法所制备催化剂 CuO 晶粒尺寸要大的多, 这可能是该方法制备催化剂催化性能较低的原因. 同理, 随着 Cu/Zn 的减少, ZnO 的特征峰的峰强度逐渐增强, 这是氧化锌的含量增加导致的.

### 2.4 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 表征结果

不同铜锌比的 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图如图 2 所示. 由图可知, 每个 TPR 曲线中均

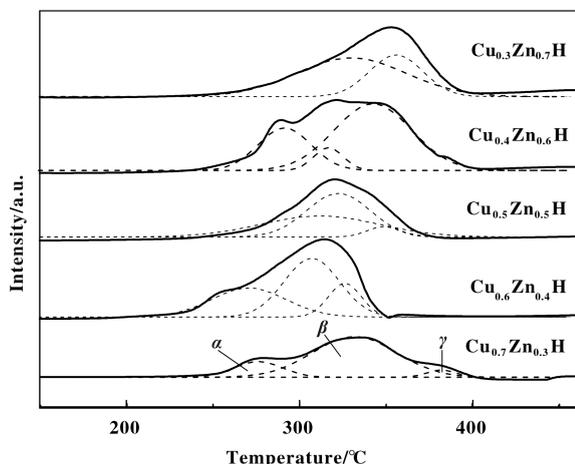


图 2 不同 Cu/Zn 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR

Fig. 2 The TPR peak distribution of catalysts with different Cu/Zn

存在不对称的耗氢峰, 温度范围为 271 ~ 382  $^\circ\text{C}$ . 当 Cu : Zn = 3 : 7 时, 催化剂有两个还原峰, 其他铜锌比的催化剂均有 3 个耗氢峰. 催化剂中的 3 个耗氢峰分别称为  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  峰, 根据文献报道<sup>[27]</sup>,  $\beta$  和  $\gamma$  峰为两种不同类型的 CuO 物种: 低温峰  $\beta$  属于分散的 CuO 的还原, 而高温峰  $\gamma$  则归因于较大颗粒的 CuO 的还原. 当 Cu : Zn 大于 3 : 7 时, 在低温处存在的另一个峰 ( $\alpha$  峰) 是由于高度分散的 CuO 的还原, 表明增加铜锌比可以提高铜的分散性. 图中各还原峰的温度和峰面积的数据列于表 3. 随着 Cu/Zn 的增加,  $\alpha$  还原峰和  $\gamma$  还原峰的峰面积大体呈现减小趋势;  $\beta$  还原峰的峰面积大体呈现增加趋势; 而  $\alpha$  和  $\beta$  峰峰面积则大体呈现增加趋势. 此外, 随着 Cu/Zn 的增加, 各个还原峰的  $T_{\text{max}}$  变化不规则,  $\alpha$  还原峰的  $T_{\text{max}}$  整体趋于下降趋势,  $\beta$  还原峰的  $T_{\text{max}}$  整体趋于先减后增的趋势, 而对于  $\gamma$  还原峰的  $T_{\text{max}}$  则呈现上升的趋势. 同时, 随着 Cu/Zn 的增

表3 还原峰温度及峰面积分布

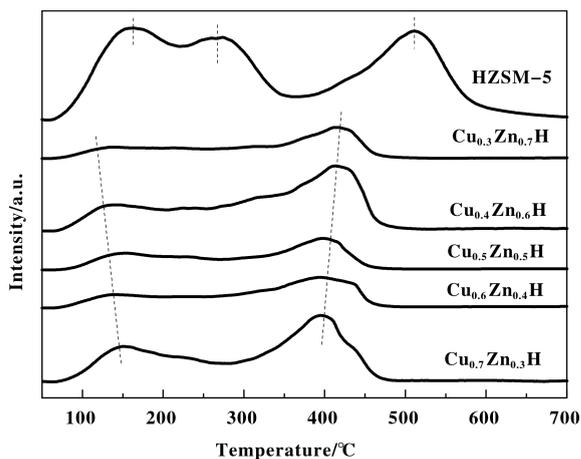
Table 3 Reduction temperature and peak area distribution of different catalysts

Catalysts	$\alpha$ peak		$\beta$ peak		$\gamma$ peak	
	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	A	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	A	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	A
Cu <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> H			330	0.66	356	0.34
Cu <sub>0.4</sub> Zn <sub>0.6</sub> H	292	0.28	317	0.08	343	0.64
Cu <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> H	312	0.44	322	0.50	348	0.06
Cu <sub>0.6</sub> Zn <sub>0.4</sub> H	271	0.33	307	0.50	327	0.17
Cu <sub>0.7</sub> Zn <sub>0.3</sub> H	276	0.17	331	0.78	382	0.05

加, 催化剂还原峰的温度区间变大, 由此表明催化剂中 CuO 颗粒大小分布变宽、趋于不均匀, 且 CuO 颗粒增大. 对比可知, Cu/Zn 为 6 : 4, 催化剂具有较低的还原温度, 表明其 CuO 组分分散性较好, 颗粒尺寸较小.

## 2.5 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 表征结果

催化剂的酸性位是甲醇脱水的活性中心, 酸性的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. 催化剂表面酸性主要是由甲醇脱水组分 HZSM-5 分子筛提供的, 由图 3 中 CuO-ZnO/HZSM-5 催化剂以及 HZSM-5 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 图

图3 不同 Cu/Zn 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 图Fig. 3 NH<sub>3</sub>-TPD curves of the catalysts with different Cu/Zn

可知, HZSM-5 具有 3 个氨脱附峰, 其中 158 °C 脱附峰对应着弱酸中心, 259 °C 脱附峰对应着中强酸中心, 498 °C 对应着强酸中心. 不同 Cu/Zn 的复合催化剂均存在两个 NH<sub>3</sub> 脱附峰. 其中, 138 ~ 150 °C 的氨脱附峰对应着弱酸中心, 394 ~ 414 °C 的氨脱附峰对应着强酸中心. 对比 5 条不同铜锌比催化剂的 NH<sub>3</sub> 脱附曲线发现, 5 种不同铜锌比催化剂均具有

比 HZSM-5 分子筛弱的弱酸中心和强酸中心, 说明复合催化剂在复合的过程中会覆盖一部分分子筛的酸性中心. 5 种不同铜锌比催化剂相比, 随着 Cu/Zn 的降低, 强酸中心则呈现略向高温区移动趋势, 这表明催化剂的强酸中心强度升高. 黄玉辉等也发现 CuO/ZnO 催化剂中, 催化剂的酸性随着 Cu/Zn 的降低而升高, 均低于纯 ZnO 及纯的 CuO 的酸性, 认为 CuO 和 ZnO 之间存在着一种相互作用, 从而改变了催化剂的酸性位<sup>[28]</sup>. 强酸中心是甲醇脱水反应的主要酸性中心, 合适的酸性有利于提高二甲醚的选择性. 如果强酸中心过强, 会导致生成烃类等副产物, 如果强酸中心过弱, 甲醇的选择性升高. 结合催化剂的性能评价结果可知, 随着 Cu/Zn 比的增加, 产物中甲醇的选择性逐渐增大, 这与强酸中心强度逐渐变弱有关. 这说明催化剂的 Cu/Zn 比会影响复合催化剂的酸性.

## 3 结论

以尿素为燃烧剂, 采用燃烧法制备了 CuO-ZnO/HZSM-5 双功能催化剂, 研究表明, 催化剂的 Cu/Zn 比影响催化剂的晶粒尺寸、还原性和表面性质. 根据研究结果, 我们得出如下总结:

(1) 由催化活性评价结果知, 当 Cu : Zn = 6 : 4 时, 催化剂对 CO<sub>2</sub> 催化加氢直接合成二甲醚反应的催化活性和选择性最好. 在反应温度为 260 °C, 压力为 3.0 MPa, 空速 1 500 h<sup>-1</sup> 下, CO<sub>2</sub> 的转化率、DME 的选择性和 DME 的收率均达最大值, 分别为 11.95%、28.74% 和 3.34%.

(2) 表征结果表明, 具适当 Cu/Zn 的催化剂, 能够提供较多的活性中心, CuO 晶粒尺寸较小, 活性组分的分散性较好, 有利于催化作用, 从而能促进 CO<sub>2</sub> 的转化, 降低副产物 CO 的选择性, 提高二

甲醚的选择性,使催化剂具有较优的催化性能。

### 参考文献:

- [1] Sakakura T, Choi J C, Yasuda H. Transformation of carbon dioxide [J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(6): 2365–2387.
- [2] Sun Hong-zhi (孙洪志), Wang Qian (王倩), Song Ming-xiu (宋名秀), *et al.* Progress in the chemical utilization of carbon dioxide (CO<sub>2</sub> 化学利用的研究进展) [J]. *Chem Indus Engineer Pro* (化工进展), 2013, **32**(7): 1666–1672.
- [3] Michele Aresta, Angela Dibenedetto, Antonella Angelini. The changing paradigm in CO<sub>2</sub> utilization [J]. *J CO<sub>2</sub> Utiliz*, 2013, **3/4**: 65–73.
- [4] Song C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing [J]. *Catal Today*, 2006, **115**(1): 2–32.
- [5] Zhang Juan-li (张娟利), Yang Tian-hua (杨天华). Chemical utilization of carbon dioxide as a resource (二氧化碳的资源化化工利用) [J]. *Coal Chem Indus* (煤化工), 2016, **44**(3): 1–5.
- [6] Toyir J, de la Piscina P R, Fierro J L G, *et al.* Highly effective conversion of CO<sub>2</sub> to methanol over supported and promoted copper-based catalysts; influence of support and promoter [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2001, **29**(3): 207–215.
- [7] Dong X, Li F, Zhao N, *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by precipitation-reduction method [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2016, **191**: 8–17.
- [8] Zhao Bo (赵博), Liu En-zhou (刘恩周), Fan Jun (樊军), *et al.* Recent advances in catalyst for one-step synthesis of dimethyl ether by carbon dioxide hydrogenation (CO<sub>2</sub> 加氢一步合成二甲醚催化剂的研究进展) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2012, **41**(10): 1207–1213.
- [9] Qin Zu-zeng (秦祖赠), Liu Rui-wen (刘瑞雯), Ji Hong-bing (纪红兵), *et al.* Recent advances in the activation of carbon dioxide and the synthesis of dimethyl ether by the catalytic hydrogenation of carbon dioxide (二氧化碳的活化及其催化加氢制二甲醚的研究进展) [J]. *Chem Indus Engineer Prog* (化工进展), 2015, **34**(1): 119–126.
- [10] Zhang Yu (张宇), Wang Kang-jun (王康军), Zhang Ya-jing (张雅静), *et al.* Synthesis of dimethyl ether CO<sub>2</sub> hydrogenation over La<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>O<sub>x</sub>/HZSM-5 catalysts (CO<sub>2</sub> 加氢制二甲醚 La<sub>1-y</sub>Zr<sub>y</sub>Cu<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>O<sub>x</sub>/HZSM-5 催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 525–533.
- [11] Li L, Mao D, Xiao J, *et al.* Facile preparation of highly efficient CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst for one-step CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether; Influence of calcination temperature [J]. *Chem Engineer Res Design*, 2016, **111**: 100–108.
- [12] Lei H, Nie R, Wu G, *et al.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to CH<sub>3</sub>OH over Cu/ZnO catalysts with different ZnO morphology [J]. *Fuel*, 2015, **154**: 161–166.
- [13] Li Z, Li J, Dai M, *et al.* The effect of preparation method of the Cu-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid catalysts on one-step synthesis of dimethyl ether from syngas [J]. *Fuel*, 2014, **121**: 173–177.
- [14] Li Han-sheng (黎汉生), Xu Hang (徐航), Wu Qin (吴芹). Progresses in study of solid acid catalysts for dimethyl ether synthesis through methanol dehydration (用于甲醇脱水制二甲醚的固体酸催化剂的研究进展) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2010, **39**(9): 1052–1058.
- [15] Zhang Ya-jing (张雅静), Deng Ju-lei (邓据磊), Zhang Su-juan (张素娟), *et al.* Investigation on CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation (CO<sub>2</sub> 加氢制备二甲醚 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 235–241.
- [16] Da Silva R J, Pimentel A F, Monteiro R S, *et al.* Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu · ZnO supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. *J CO<sub>2</sub> Utiliz*, 2016, **15**: 83–88.
- [17] Guo Jin-hui (郭金回), Xie Shi-yi (谢世祎), Zhang Yi (张轶), *et al.* CuO-ZnO-SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 Cataly for dimethyl ether synthesis by hydrogenation of carbon dioxide (二氧化碳加氢合成二甲醚 CuO-ZnO-SiO<sub>2</sub>/HZSM-5 型催化剂的研究) [J]. *Contemp Chem Indus* (当代化工), 2008, **37**(4): 427–429.
- [18] Zhao Yan-qiao (赵彦巧), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Jian-xiang (张建祥), *et al.* Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide II Effects of Cu/Zn ratio on structure and properties of catalysts (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) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2005, **33**(3): 334–338.
- [19] Wang Ji-yuan (王继元), Zeng Chong-yu (曾崇余). Preparation, characterization and catalytic performance of

- Cu-ZnO/HZSM-5 catalyst (Cu-ZnO/HZSM-5 催化剂的制备、表征及催化性能) [J]. *Nat Gas Chem Indus*(天然气化工), 2004, **4**(29): 38-42.
- [20] Zha Fei (查飞), Chen Hao-bin (陈浩斌), Li Zhi-lin (李志霖), *et al.* Synthesis of dimethyl ether by hydrogenation from CO<sub>2</sub> over CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 prepared by uniform gel method (均匀凝胶法制备 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 催化二氧化碳加氢合成二甲醚) [J]. *Chem Rea Engineer Technol*(化学反应工程与工艺), 2009, **25**(6): 528-532.
- [21] Zhang Su-juan (张素娟), Wu Jing (吴静), Feng Xiao-bing (冯小兵), *et al.* Preparation of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether by solid grinding-combustion method (固态研磨-燃烧法制 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 二甲醚合成催化剂) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2013, **27**(5): 445-451.
- [22] Yajing Zhang, Debao Li, Sujuan Zhang, *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether over CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 prepared by combustion route. [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**: 16391-16396.
- [23] Shyam Kattel, Pedro J Ramirez, Jingguang G Chen, *et al.* Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. [J]. *Science*, 2017, **355**(6331): 1296-1299.
- [24] Wang Ji-yuan (王继元), Zeng Chong-yu (曾崇余), Wu Chang-zi (吴昌子), *et al.* Effect of silica promoter on properties of Cu-ZnO/HZSM-5 catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether (助剂 SiO<sub>2</sub> 对 CO<sub>2</sub> 加氢制二甲醚催化剂 Cu-ZnO/HZSM-5 性能的影响) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2006, **27**(10): 927-931.
- [25] Du Jie (杜杰), Zhang Ya-jing (张雅静), Zhang Yu (张宇), *et al.* Effect of SiO<sub>2</sub> promoter on performance of CuO-ZnO/HZSM-5 catalysts for synthesis of DME from CO<sub>2</sub> hydrogenation (SiO<sub>2</sub> 助剂对 CuO-ZnO/HZSM-5 催化 CO<sub>2</sub> 加氢制 DME 性能的影响) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(4): 346-353.
- [26] Zhang Ya-jing (张雅静), Li De-bo (李德豹), Jiang Dan (姜丹), *et al.* Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation (助剂 Mn 对 CO<sub>2</sub> 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/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): 343-350.
- [27] Gao P, Li F, Zhan H, *et al.* Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol [J]. *J Catal*, 2013, **298**: 51-60.
- [28] Huang Yu-hui (黄玉辉), Ren Guo-qing (任国卿), Sun Jiao (孙蛟), *et al.* Study on the vapor phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran on Cu/ZnO catalyst (Cu/ZnO 催化糠醛气相加氢制 2-甲基呋喃的研究) [J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2016, (11): 1349-1355.

## Preparation of CuO-ZnO/HZSM-5 by Urea Combustion Method and Catalytic Property for Synthesis of Dimethyl Ether from CO<sub>2</sub> Hydrogenation

LI Chun-yan, ZHANG Ya-jing<sup>\*</sup>, WANG Kang-jun, DU Jie, WANG Qi, WU Jing  
(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** The CuO-ZnO catalyst were synthesized using urea as fuel by combustion method, then mixed with HZSM-5 zeolite by grinding method and form a bifunctional catalyst. The catalytic performance of catalyst with different Cu/Zn (molar ratio) for the synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation were tested, at reaction temperature 260 °C, pressure of 3.0 MPa, space velocity 1 500 h<sup>-1</sup> over a fixed-bed reactor. XRD, N<sub>2</sub> isothermal adsorption-desorption, H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD were employed to characterize the structure and surface properties of the catalysts with different Cu/Zn. The result indicated that the maximum catalytic activity and selectivity was obtained from the catalyst prepared when Cu : Zn was 6 : 4. The conversion of CO<sub>2</sub> was 11.95%, the selectivity and the yield of dimethyl ether were 28.74% and 3.34% respectively. The catalyst with appropriate Cu/Zn showed better catalytic performance due to smaller grain size, better disperse of CuO species and suitable surface acidity.

**Key words:** combustion; dimethyl ether; CO<sub>2</sub> hydrogenation