

CO₂ 加氢合成甲醇催化剂的研究进展

郭晓明, 毛东森, 卢冠忠, 王 嵩

(上海应用技术学院化学与环境工程学院应用催化研究所, 上海 201418)

摘 要: 随着大气中 CO₂ 浓度的增加, 温室效应导致的全球变暖问题日益严重。CO₂ 加氢合成甲醇是 CO₂ 循环利用的有效途径, 在环保、能源等领域具有重要意义, 其中高效催化剂的研制是实现该过程工业化的关键。本文从催化剂组成、制备方法及反应机理等方面对 CO₂ 加氢催化剂的研究进展进行了评述。分析了催化剂中活性中心的状态, 归纳了载体和助剂的作用, 比较了制备方法的优劣, 并对催化反应机理进行了讨论。针对当前存在的问题, 指出反应机理的深入探讨和催化剂制备方法的革新是今后的研究重点和主要方向。

关键词: CO₂ 加氢; 甲醇; 铜基催化剂; 制备方法; 反应机理

中图分类号: TQ 426.6

文献标志码: A

文章编号: 1000 - 6613 (2012) 03 - 0477 - 12

Progress in catalysts for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation

GUO Xiaoming, MAO Dongsen, LU Guanzhong, WANG Song

(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering,
Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: With the increase of carbon dioxide (CO₂) concentration in the atmosphere, global warming problems are becoming more and more serious in recent years. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation is an efficient way for the recycle of CO₂. This process is of great significance from the viewpoint of environmental protection and utilization of renewable energy, and the catalyst plays a key role in the catalytic process. The recent progresses made in the field of catalyst for CO₂ hydrogenation were presented in terms of the component, the preparation method and the reaction mechanism. The nature of the active site in the catalyst was analyzed and the roles of carrier and promoter were summarized. A comparison and comment including the merit and/or the defect of different preparation methods for catalyst was made. Moreover, the reaction mechanisms were summarized and discussed. Based on the problems currently existing in the studies, the further research work should be focused on the investigation of reaction mechanism and the innovation of catalyst preparation method.

Key words: CO₂ hydrogenation; methanol; Cu-based catalysts; preparation method; reaction mechanism

进入 21 世纪以来, 温室效应导致的全球变暖及其带来的南极冰川融化、灾害性气候频发等一系列不良后果已经严重威胁到人类的生存环境。大气中 CO₂ 浓度的升高是温室效应日益显著的主要因素。在减少 CO₂ 产生的同时, CO₂ 的循环利用已经成为各国政府和科学界关注的焦点^[1]。甲醇是一种重要的化工原料, 同时也是很有发展前景的清洁燃料。CO₂ 加氢合成甲醇是 CO₂ 利用的最有效

途径之一, 在环保、化工和能源等诸多领域均具有重要意义^[2]。基于该过程的重要性, 诺贝尔化学奖

收稿日期: 2011-10-13; 修改稿日期: 2011-11-17。

基金项目: 上海市教委重点学科建设项目 (J51503) 及上海应用技术学院科技发展基金项目 (KJ2010-05)。

第一作者: 郭晓明 (1973—), 男, 博士研究生。联系人: 毛东森, 教授, E-mail dsmao@sit.edu.cn; 卢冠忠, 教授, 博士生导师, E-mail gzhu@ecust.edu.cn。

获得者 Olah^[3]提出了“甲醇经济”的概念。

制备性能优越的催化剂是实现 CO₂ 加氢合成甲醇工业化的关键。近二十年来, CO₂ 加氢催化剂的研制一直是碳一化学领域的研究热点, 相关的报道很多。本文就催化剂组分的选取、制备方法的改进创新及催化反应机理等方面的研究进展进行了归纳和评述, 以期对该课题今后的研究有所帮助。

1 催化剂的组成

1.1 活性组分

根据活性组分的不同, CO₂ 加氢合成甲醇的催化剂可大致分为两大类。一类是以铜元素作为主要活性组分的铜基催化剂; 另一类是以贵金属作为活性组分的负载型催化剂。

1.1.1 铜基催化剂

CO₂ 加氢合成甲醇用铜基催化剂多数是在合成气制甲醇催化剂基础上发展而来。尽管自 20 世纪 60 年代起, 以 ICI 公司为代表生产的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂就已成为合成气制甲醇的商用催化剂, 但有关活性中心的问题, 尤其是 Cu 在催化反应中的存在状态仍然存在不少争议。当铜基催化剂用于 CO₂ 加氢时, 由于 CO₂ 气体自身具有一定的氧化性, 该问题变得更为复杂。

一些研究者认为在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中, 铜基催化剂中的铜以 Cu⁰ 和 Cu⁺ (或 Cu^{δ+}) 的形式存在, 这两种形式的 Cu 物种均为活性中心。其依据来自于实验检测与理论计算两方面。Cu⁺ 的检测一般采用 XPS 技术。由于金属 Cu 与 Cu₂O 的键合能 (Cu 2p_{3/2} 分别为 932.6 eV 和 932.4 eV) 十分接近, 无法分辨 Cu⁰ 和 Cu⁺, 而金属 Cu 和 Cu₂O 的 Auger 谱 CuKLL 线差别较大 (分别为 918.65 eV 和 917.9 eV), 可以区分 Cu⁰ 和 Cu⁺。因此, XPS 要与 Auger 谱连用。Słoczyński 等^[4]将 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂用于 CO₂ 加氢, 反应 10 天后对催化剂进行检测, 发现 Cu₂O 的存在。Toyir 等^[5-6]采用甲氧基铜、乙酰丙酮锌作前体制备了 Cu/ZnO/SiO₂ 催化剂, 在反应中检测到 Cu⁺ 的存在。他们发现 Cu⁺ 的存在提高了甲醇的选择性, 且 Cu⁺/Cu⁰ 的比值可通过改变助剂镓 (Ga) 的加入量进行调节。Saito 等^[7]也提出了类似观点, 并认为当 Cu⁺/Cu⁰ 的比值为 0.7 时, 催化剂的性能最好。徐征等^[8-9]研究了 CuO-ZnO 基催化剂上的 CO₂ 加氢反应, 认为活性中心是存在于 CuO-ZnO 固溶体中的 Cu-□-Zn-O (□为氧空穴), 活性中心的 Cu 价态为 Cu⁺ 和 Cu⁰。也有作者采用其

它技术检测到铜基催化剂中 Cu⁺ 的存在。如 Fierro 等^[10]利用 H₂-CO₂-H₂ 氧化还原循环证实还原后的 CuO/ZnO 中 Cu 可部分被 CO₂ 氧化, 说明有 Cu^{δ+} 存在, 而纯 CuO 中的 Cu 不存在这种情况。原位 EXAFS 研究表明, Cu/ZrO₂ 在催化加氢反应中有 76% 的 Cu⁰ 被 CO₂ 氧化, 其中 Cu⁺ 占 27%, Cu²⁺ 占 49%^[11]。Arena 等^[12]则采用 CO 分子作探针分子, 通过红外光谱检测到 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂中 Cu^{δ+} 的形成, 指出 Cu^{δ+} 位于金属氧化物界面上, Cu 与 ZnO、ZrO₂ 之间的相互作用有利于 Cu^{δ+} 的稳定。此外, 密度泛函理论的计算也表明 Cu^{δ+} 出现在 Cu/金属氧化物界面上, 甲醇生成反应主要在 Cu^{δ+} 上进行, 而逆水汽反应在 Cu⁰ 上进行^[13]。Wang 等^[14]采用 Unity Bond Index-Quadratic Exponential Potential 方法对 Cu (100) 上的 CO₂ 加氢反应进行了理论计算。结果表明铜晶面上氧的覆盖度与反应性能之间呈一火山型曲线的关系, Cu⁺/Cu⁰ 的比例控制催化反应的活性。

然而, 也有不少研究者认为铜基催化剂在催化 CO₂ 加氢合成甲醇反应中仅以 Cu⁰ 一种形式存在。Clausen 等^[15]采用原位 XRD 技术研究甲醇合成过程中铜基催化剂的变化, 只检测到 Cu⁰ 的物相。许勇等^[16]用 XPS-Auger 技术对 Cu/ZnO 基催化剂进行了研究, 实验结果发现催化剂在还原前以 Cu²⁺ 存在, 在还原后和反应状态下以 Cu⁰ 存在, 倒是 Zn 在还原后和反应状态下有部分被还原为 Zn^{δ+}。Yoshihara 等^[17-18]研究了低压、低转化率的情况下多晶 Cu 和单晶 Cu (100) 上的 CO₂ 加氢合成甲醇反应及逆水汽反应, 并测定了反应动力学数据。他们发现, 多晶 Cu 和单晶 Cu (100) 上生成甲醇的 TOF 值 (以金属铜为活性中心计算) 与 Cu/ZnO 催化剂很接近, 这说明 Cu/ZnO 中的活性中心与多晶和单晶中的活性中心是一样的, 都是 Cu⁰。Rasmussen 等^[19]研究了单晶 Cu (110) 上的 CO₂ 加氢反应, 也得到类似的结论。此外, Chinchén 小组^[20]及 Pan 等^[21]的工作发现甲醇收率与金属铜的表面积之间存在很好的线性关系, 这也为 Cu⁰ 是唯一活性中心的观点提供了强有力的证据。

Yoshihara 等^[17]认为由于催化剂表面的 Cu⁰ 极易被氧化为 Cu⁺, Cu⁺ 的出现可能是催化剂从反应器转移到分析腔室的过程中未能完全避免与空气的接触造成的。一些检测到 Cu⁺ 的实验并非严格意义上的“原位”实验。然而, 也有许多作者报道, 虽然甲醇收率与金属铜的表面积相关, 但往往

不是线性关系, 由此间接证明 Cu⁰并非唯一的活性中心^[22-24]。

多数研究者认为不能把铜组分从整个催化剂中剥离出来孤立地讨论活性中心的问题。实际上, 铜组分往往与载体和助剂之间存在相互作用, 该作用会影响铜组分的状态和活性。许多作者认为 ZrO₂ 的加入会与 Cu 产生相互作用, 有助于 Cu 活性位的稳定并使其活性提高^[11, 25-27], 类似的相互作用也存在于 Cu 与 ZnO 之间^[18, 23]。张强等^[9]还认为 Cu 与 ZnO 形成了固溶体, Cu₂O 与 ZnO 一起作为活性中心。也有氧空穴与 Cu 一起作为活性中心的报道^[15, 28]。Arena 等^[12]则认为铜/金属氧化物界面在 CO₂ 吸附和加氢中都起到了重要作用。钟顺和等^[29]在研究 Cu-Ni 双金属催化剂的 CO₂ 加氢性能时, 认为活性中心是 Cu-Ni 合金。即使是铜元素单独作活性中心, 也有作者^[30]认为应该是金属铜的团簇, 而不是单个的铜原子。

1.1.2 贵金属催化剂

贵金属也可用作 CO₂ 加氢合成甲醇催化剂的活性组分, 这类催化剂一般是采用浸渍法制备的负载型催化剂。

Shao 等^[31]报道 PtW/SiO₂ 和 PtCr/SiO₂ 催化剂有较高的甲醇选择性, 在 473 K、3 MPa、CO₂ 与 H₂ 的摩尔比为 1:3 的条件下, PtW/SiO₂ 催化剂上 CO₂ 转化率为 2.6%, 甲醇选择性为 92.2%。他们还研究了 SiO₂ 负载的 RhM (M=Cr、Mo、W) 复合催化剂^[32], 原位 FT-IR 的结果表明, 反应中间体含有甲酸盐, CO₂ 与 CO 的加氢行为有所不同。Inoue 等^[33]报道了 ZrO₂、Nb₂O₅、TiO₂ 负载 Rh 催化剂上 CO₂ 加氢的试验结果。Rh/ZrO₂、Rh/Nb₂O₅ 显示出高的催化活性, 但产物主要是甲烷, Rh/TiO₂ 上的甲醇选择性最高。

Solymsi 等^[34]考察了 SiO₂、MgO、TiO₂、Al₂O₃ 负载 Pd 催化剂上 CO₂ 与 H₂ 的作用。结果表明 Pd 起到活化 H₂ 的作用, 活化的 H 再溢流到载体上对吸附的碳物种加氢生成甲酸盐。他们还发现 Pd 的分散度影响反应的产物分布。当 Pd 的分散度高时, 主要生成甲烷; 当 Pd 的分散度低时, 发生逆水气反应, 同时有甲醇生成。因此, 他们认为 CO₂ 加氢主要还是通过逆水气反应生成的 CO 来进行的。Shen 等^[35]制备了 Pd/CeO₂ 催化剂, 研究了还原温度对催化剂结构和性能的影响。随还原温度的升高, Pd 会发生烧结, 同时表面的 CeO₂ 部分被还原, 这导致 CO₂ 的转化率和甲醇选择性急剧下降。

Słoczyński 等^[4]制备了 Au (或 Ag) /ZnO/ZrO₂, 并与 Cu/ZnO/ZrO₂ 的性能进行了比较, 催化剂的活性顺序为 Cu>Au>Ag, 而甲醇选择性则是 Au>Ag>Cu。Baiker 课题组^[36]采用溶胶-凝胶法制备了 Ag/ZrO₂ 催化剂, 探讨了制备条件对催化剂物化和催化性能的影响, 在优化的条件下, Ag 的颗粒仅为 5~7 nm。然而, 该催化剂与 Cu/ZrO₂ 相比, 尽管甲醇选择性相近, 但 CO₂ 转化率要低得多。这些实验结果说明相对于 Cu 来说, Ag 与 Au 的 CO₂ 加氢效果较差。

此外, 还有把贵金属负载在铜基催化剂的报道。Fierro 研究组采用浸渍法制备了 Pd/Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂^[37]。结果表明 Pd 促进了 CuO 的还原, 提高了单位面积 Cu 上甲醇的收率。他们还用氢溢流机理对此进行了解释。然而, 由于 Pd 的浸渍在旋转蒸发器中进行 (该过程相当于水热过程), 会导致 Cu/ZnO/Al₂O₃ 水滑石结构发生重排, CuO 颗粒会变大。同时, Pd 负载覆盖了部分表面 Cu 位, 导致 Cu 的表面积减小。因此总的甲醇收率比未负载 Pd 时更低。他们还采用共沉淀和分步沉淀两种方法制备了 Pd/Cu/ZnO 催化剂^[38]。共沉淀法制备催化剂的铜粒子大, 比表面积小, 难还原, 残留的 Na⁺ 的影响大, 催化性能很差, Pd 的负载也不能弥补 Cu 表面的损失。分步沉淀法所制备的催化剂中, Pd 与 Cu 产生协同作用, 还原时耗氢量增加。分步沉淀的方式在保持原有铜分散度的同时, 由于 Pd 的促进作用使催化性能得到提高。

除了铜基催化剂和贵金属负载催化剂外, 也有采用其它元素作活性组分的报道。如 Calafat 等^[39]发现 CoMoO₄ 对 CO₂ 加氢合成甲醇有催化效果, 而且 K 的添加可以提高甲醇的选择性。

以上几类催化剂中, 以铜基催化剂研究得最多, 综合性能最好, 因此, 以下论述主要针对铜基催化剂。

1.2 载体

载体不仅对活性组分起到支撑和分散作用, 而且往往会与活性组分发生相互作用, 或者影响活性组分与助剂之间的作用。因此, 合适的载体是催化剂的重要组成部分。就 CO₂ 加氢制甲醇用铜基催化剂而言, 其载体主要有 ZnO、Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂ 及 SiO₂ 等。根据载体使用的氧化物组分数目可将其分为单组分氧化物载体 (含经改性的单组分) 和复合氧化物载体。

1.2.1 单组分氧化物载体

就单组分氧化物载体而言,载体的酸碱性、形貌和结构均会对催化剂的性能产生影响。Tagawa 等^[40]认为酸性载体表现出更高的甲醇选择性和较低的催化活性,中性和碱性载体只产生 CO,两性载体表现出高的活性。其中以 TiO₂ 的效果最好,它能抑制 CO 的生成。同时,他们还用助剂 K₂O、P₂O₅ 和 B₂O₃ 调节载体的酸、碱性,并考察所制备催化剂的催化性能^[41]。然而,他们只是对载体的酸、碱性进行了定性的描述,并没有对载体的表面酸、碱位进行测定和表征。本文作者等^[42]曾考察了 La₂O₃ 对 CuO-ZrO₂ 催化剂物化和催化性能的影响。结果表明,La₂O₃ 的掺入增加了 CuO-ZrO₂ 表面的碱位数量和碱位密度且甲醇的选择性与催化剂表面的碱性位分布密切相关。Liu 等^[27]制备了纳米尺度的介孔 ZrO₂,并将其用作铜基催化剂的载体。他们发现这种 ZrO₂ 有更多的边角缺陷和氧缺陷,导致活性组分和载体之间的电子状态和相互作用发生了变化,降低了 CuO 的还原温度,从而提高了催化性能。Jung 等^[43]研究了 ZrO₂ 的相态对铜基催化剂催化性能的影响。结果显示 CO₂ 加氢活性在 *m*-ZrO₂ 上比 *t*-ZrO₂ 上高许多,其原因在于 *m*-ZrO₂ 上生成甲醇中间体的浓度比 *t*-ZrO₂ 上高。

1.2.2 复合氧化物载体

相对于单组分氧化物载体而言,复合氧化物载体通常表现出更好的催化性能。其中,被广泛研究的是 ZnO 与其它氧化物组成的复合载体。许勇等^[44]在 Cu/ZnO 中加入 ZrO₂,发现 ZrO₂ 的加入提高了 Cu 的分散度,有助于催化剂活性和甲醇选择性的提高。丛昱等^[30]采用 EPR 和 XPS 技术对 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂进行了研究,结果表明 ZrO₂ 的加入改变了催化剂的表面结构和配位状态,提高了活性组分的分散度和催化剂的稳定性。徐征等^[45]也考察了第三组分 ZrO₂ 的加入对 Cu/ZnO 催化剂性能的影响,结果表明适量 ZrO₂ 的加入,增加了甲醇的选择性和收率。实验还发现 Cu/ZnO 上 CO₂ 的脱附温度在 500 °C 以上,加入 ZrO₂ 后脱附温度降至 200~300 °C,即 ZrO₂ 的加入改变了 Cu/ZnO 催化剂表面 CO₂ 的状态,提高了 CO₂ 加氢制甲醇的能力。李基涛等^[46]研究了 Al₂O₃ 在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂中的作用。认为 Al₂O₃ 不但起骨架作用,而且能分散催化剂的活性组分,适量的 Al₂O₃ 能提高 CO₂ 加氢合成甲醇的收率和选择性,而过量的 Al₂O₃ 则会降低甲醇的收率。Nomura 等^[47]在 Cu/TiO₂、Cu/Al₂O₃

中加入 ZnO 或 ZrO₂,结果表明复合氧化物载体催化剂的催化性能得到提高,其中以 CuO-ZnO/TiO₂ 性能最佳。Saito 等^[7]考察了 Al₂O₃、ZrO₂、Ga₂O₃ 及 Cr₂O₃ 对 Cu/ZnO 催化剂的影响。发现 Al₂O₃、ZrO₂ 的加入增加了铜的比表面积,而 Ga₂O₃、Cr₂O₃ 能稳定 Cu⁺,提高单位铜的活性。Arena 等^[22]和 Ma 等^[48]报道,合成气制甲醇的商用催化剂 Cu/ZnO/Al₂O₃ 用于 CO₂ 加氢时性能不如 Cu/ZnO/ZrO₂,原因是 Al₂O₃ 对水的亲和力太强。

除了含 ZnO 的复合氧化物载体外,其它复合氧化物也有报道。Zhang 等^[25]考察了 ZrO₂ 对 Cu/ γ -Al₂O₃ 物化和催化性能的影响。ZrO₂ 的加入提高了铜的分散度,同时 ZrO₂ 与 CuO 之间的相互作用有利于催化性能的提高。齐共新等^[49]将 Cu-MnO_x/Al₂O₃ 催化剂用于 CO₂ 加氢合成甲醇。Al₂O₃ 的加入显著提高了 CO₂ 的转化率和甲醇的选择性。当 Al₂O₃ 的摩尔分数在 5%~10% 时,催化效果较好。钟顺和等^[29]采用表面反应改性法制备了 SnO₂-SiO₂ (SnSiO) 表面复合物载体,SnSiO 是 SnO₂ 单分子层嫁联于 SiO₂ 表面的复合氧化物,仍保持类似 SiO₂ 载体的孔结构和比表面积。SnO₂ 引入 SiO₂ 表面后可以有效地促进 CuO、NiO 的还原,有利于催化性能的提高。朱毅青等^[50]还制备了用于 CO₂ 加氢合成甲醇的 Cu/ZnO/SiO₂-ZrO₂ 催化剂,该催化剂具有比表面积大、孔径分布均一的特点,从而表现出较高的活性和甲醇选择性。

综上所述,载体的作用可以概括为以下几个方面。一是作为骨架支撑活性组分;二是对活性组分起分散作用,增加活性位数目;三是与活性组分产生相互作用,稳定某些活性位,提高其活性。另外,还有载体直接参与催化反应的报道,如 Fisher 等^[51]和 Bianchi 等^[52]认为甲酸盐等含碳中间体的加氢是在载体 ZrO₂ 上进行。

1.3 助剂

铜基催化剂中助剂的添加可以使 Cu 的分散度、Cu 的电子状态、Cu 与载体的相互作用及载体自身的性质发生变化,从而使催化剂的催化性能发生改变。因此,在铜基催化剂中添加助剂也是其研究的一个重要内容。

1.3.1 稀土元素的添加

迟亚武等^[53]的研究表明,在 Cu/ZnO/SiO₂ 中掺杂 La₂O₃、CeO₂ 后,CO₂ 的转化率显著提高,甲醇选择性略有下降,甲醇的收率有所增加。La₂O₃ 使 CuO/ZnO/SiO₂ 催化剂的还原温度提高,CeO₂ 使催

化剂的还原温度下降。La₂O₃、CeO₂的添加影响Cu/ZnO/SiO₂各组元间的相互作用。刘志坚等^[54]研究了La₂O₃对Cu/ZnO催化剂物化性能及催化CO₂加氢性能的影响。催化剂经La₂O₃改性后,CuO晶粒明显变细,CO₂加氢生成甲醇的活性增加。本文作者等^[42]也曾发现,在CuO-ZrO₂催化剂中掺入适量的La₂O₃,可提高催化剂中铜的分散度,改变催化剂表面的碱性位分布,从而提高CO₂的转化率和甲醇的选择性。Wang等^[28]在Cu/γ-Al₂O₃中加入CeO₂或Y-CeO₂(Y掺杂的CeO₂),催化剂活性和甲醇选择性显著增加。活性和选择性的提高是因为Cu与CeO₂的表面氧之间有协同作用并形成了界面活性中心,而与载体Al₂O₃的分散度和BET表面无关。Y掺入CeO₂后产生的氧空穴有利于CO₂的活化。CeO₂或Y-CeO₂加入还影响CuO的还原峰温度。黄树鹏等^[55]考察了经助剂改性的Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂对CO₂加氢合成甲醇反应的性能,结果显示La₂O₃、CeO₂掺杂后活性反而有所降低。

1.3.2 过渡元素的添加

Zhang等^[56]研究发现V的掺杂提高了Cu/γ-Al₂O₃催化剂中铜的分散度,从而提高了催化剂的活性,V的最佳添加量为6%(质量分数)。王仁国等^[57]也有类似的报道。阴秀丽等^[58]采用共沉淀法制备了四组分的Cu/Zn/Al/Mn催化剂,结果发现添加适量的锰助剂能显著提高催化剂的活性和热稳定性。利用SEM和XRD方法对催化剂的结构和形貌进行了表征,结果表明锰助剂可以起到阻止CuO晶粒长大和促进CuO分散的作用。Lachowska等^[59]和Słoczyński等^[24]也报道了Mn对Cu/ZnO/ZrO₂催化剂有促进作用。

1.3.3 IIIA元素的添加

Toyir等^[5]采用浸渍法制备了Ga掺杂的Cu/ZnO和Cu/SiO₂催化剂。结果表明Ga₂O₃有促进作用,且促进作用与Ga₂O₃粒子的大小有关,小的Ga₂O₃粒子有利于Cu⁺的生成。Inui等^[60]制备了Pd、Ga掺杂的Cu/ZnO催化剂。Pd上吸附的氢有溢流现象,Ga则有反溢流现象。通过Pd、Ga的溢流和反溢流可调节催化剂中金属氧化物的还原状态,达到最佳的催化效果。在大的空速下,甲醇的收率显著提高。Liu等^[26-27]发现Ga₂O₃与B₂O₃的掺杂会导致催化剂表面CuO含量的变化,从而影响其催化性能。Słoczyński等^[61]考察了B、Ga、In掺杂对Cu/ZnO/ZrO₂催化剂的影响。结果表明,助剂的添加会改变铜的分散度和催化剂的表面组成,并改变

对水(水对甲醇合成不利)的吸附能力,从而影响催化剂的活性和稳定性。其中,Ga的促进效果最好,In加入则使催化活性显著降低。

1.3.4 碱/碱土金属元素的添加

碱金属和碱土金属元素掺杂铜基催化剂的报道也有不少。如迟亚武等^[53]研究了Li、Na、K和Mg掺杂的CuO-ZnO-SiO₂催化剂。Słoczyński等^[24, 61]在Cu/ZnO/ZrO₂中掺入Mg,提高了铜的比表面积和分散度。

2 催化剂的制备方法

催化剂的性能与制备方法密切相关。铜基催化剂上的CO₂加氢反应是结构敏感反应,制备方法的选取和制备条件的控制尤为重要。传统的铜基催化剂制备方法主要有共沉淀法、浸渍法和溶胶-凝胶法等,其中以共沉淀法最为普遍。近年来,一些较新颖的制备方法如低温燃烧合成法和固相合成法也被应用于铜基催化剂的制备。

2.1 共沉淀法

共沉淀法是将催化剂各组分的盐溶液均匀混合,在沉淀剂的作用下进行共沉淀。沉淀经老化、洗涤、抽滤、干燥和焙烧等步骤后得到所需的催化剂。共沉淀过程中沉淀剂、金属盐、溶剂、pH值、沉淀方式、沉淀速率及沉淀老化等因素都会对催化剂的物化和催化性能产生影响。

(1) 沉淀剂和金属盐的影响 沉淀剂不宜采用氨水或NH₄HCO₃,因为Cu²⁺易与NH₃形成[Cu(NH₃)₄]²⁺络离子而使Cu²⁺沉淀不完全^[62]。Nitta等^[63]探讨了起始盐对Cu/ZrO₂催化性能的影响,发现采用氯化物作起始盐有利于提高甲醇的选择性,而硫酸盐则有利于促进ZrO₂的分散,从而提高催化剂的活性。其中,以同时使用氯化铜和硫酸锆的效果为最好。

(2) 溶剂的影响 采用乙醇作溶剂、草酸作沉淀剂制备的Cu/ZnO/Al₂O₃催化剂,其粒子比传统的草酸盐、碳酸盐沉淀方法小,催化性能有显著提高^[64]。结构分析显示Cu与Zn发生了同晶取代。因该方法生成的前体呈现胶体特色,称为草酸胶法。Ning等^[65]和刘志坚等^[66]也报道了类似的结果。Deng课题组还选取了水、二甲基甲酰胺、乙醇、二甘醇4种溶剂进行比较,发现表面张力小、黏度大的溶剂有利于形成无序的、同晶取代的前体,有利于催化性能的提高,综合性能以乙醇为最好^[48]。

(3) pH 值的影响 pH 值的高低影响沉淀的均匀性和沉淀形式, 从而影响催化剂的组成和各组分间的相互作用。对含 ZnO、Al₂O₃ 和 ZrO₂ 等两性氧化物载体的铜基催化剂, 要获得好的共沉淀效果, pH 值一般为中性偏碱, 若酸性太大, 沉淀不完全, 而碱性太高沉淀又会重新溶解^[67]。

(4) 沉淀方式和沉淀速率的影响 刘志坚等^[67]考察了沉淀方式对 Cu/ZnO 催化剂性能的影响, 发现沉淀方式对催化剂的活性影响不大, 但甲醇的选择性有较大差异, 其中并流共沉淀法优于顺加法和反加法。赵云鹏等^[68]发现并流法制备的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂, 其活性和甲醇选择性均优于顺加法和反加法。Fujita 等^[69]通过控制硝酸盐的滴加速率和沉淀剂 NaHCO₃ 的浓度可以制备出不同结构的碱式碳酸铜锌混合物(绿铜锌矿、孔雀石、水锌矿或它们的混合物), 其中以绿铜锌矿作前体制备的催化剂性能较好。

(5) 老化温度和时间的的影响 老化过程在共沉淀方法中也是一个重要步骤, 因为在老化过程中沉淀物会发生结构重排。略高于室温的老化温度有利于结构重排的顺利进行。Raudaskoski 等^[70]还研究老化时间对 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化加氢性能的影响。发现延长老化时间能够减少催化剂中钠离子的残留, 从而获得更细的催化剂晶粒。

也有一些对传统的共沉淀方法进行改进的报道。如 Arena 等^[22]采用超声反向共沉淀的方法制备了 Cu/ZnO/ZrO₂, 催化剂的 BET 比表面积达 120~180 m², 铜的比表面积达 9~63 m², 催化剂表现出优良的催化性能。Hong 等^[71]将明胶应用于 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的制备。明胶在 70 °C 可与金属盐形成溶液, 冷却至室温后固化为凝胶, 将金属盐溶液限定在分子网格中, 再加入沉淀剂进行沉淀。该方法制备的催化剂具有组分均一、铜比表面积大和粒径小等优点, 在 CO₂ 加氢合成甲醇反应中显示出比传统催化剂更高的活性与甲醇选择性。

共沉淀法作为铜基催化剂的主要制备手段之一, 主要优点是制备的催化剂可以达到纳米级的粒度、分子级的均匀混合程度, 且各组分间的相互作用较强。同时, 共沉淀法还具有易于实现工业化生产的优点。然而, 共沉淀法也存在一些明显的缺点, 如制备过程周期较长、需要精密的 pH 值控制及繁重的洗涤过程等。

2.2 浸渍法

浸渍法是将活性组分通过浸渍过程负载在已有的催化剂载体上, 然后经焙烧、还原等步骤制得催化剂。浸渍法中载体的制备至关重要。由于浸渍法的负载量有限, 因此主要用于贵金属催化剂的制备。用于铜基催化剂时, 主要用于研究反应机理^[11, 51]。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指有机金属盐类在一定条件下发生水解(或醇解), 再经缩水和缩醇形成溶胶, 然后将溶剂脱除使溶胶转化为凝胶的方法。溶胶-凝胶法已广泛应用于催化剂的制备。

水解反应条件如加水量、pH 值、溶剂、反应的温度等因素都会影响产物的结构和形态, 要加以严格控制。对于催化剂制备来说, 溶剂脱除这一步骤尤为重要。使用传统的干燥方法, 凝胶孔内产生的毛细作用力容易导致微孔的收缩塌陷, 得到的催化剂不具有高比表面积和多孔的特点。利用超临界流体干燥(SCDF)法, 由于溶剂在超临界条件下变为均一的流体, 表面张力和毛细压力消除, 阻止了凝胶的结构塌陷, 凝胶的骨架(三维网络结构)得到保留, 因而气凝胶具有大的比表面积和孔体积^[72]。Guo 等^[73]和 Köppel 等^[36]采用该方法制备了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 和 Cu/ZrO₂ 催化剂并用于 CO₂ 加氢制甲醇。

溶胶-凝胶法所制备的催化剂具有以下优点: ①各组分能够达到纳米级水平的均匀程度; ②组分含量易于准确控制; ③所得催化剂的比表面积较大。但是溶胶-凝胶法通常是以金属醇盐作原料, 价格昂贵, 而且易燃, 有毒, 不易保存, 不符合绿色化学和环境友好的要求。此外, 溶胶-凝胶法制备过程较复杂, 产物性能对各种制备因素的敏感性极强, 不易控制。

2.4 低温燃烧合成法

燃烧合成法又称为自蔓延燃烧合成法, 它是一种利用化学反应的自身放热使反应持续进行的合成方法。燃烧合成法可分为高温燃烧合成法和低温燃烧合成法。燃烧合成中的燃烧反应本质上是一个氧化-还原反应。低温燃烧合成通常选取金属硝酸盐作氧化剂, 有机物作还原剂(燃料)。金属硝酸盐在充当氧化剂的同时, 还提供目标产物所需的金属离子。低温燃烧合成法具有起燃温度低、合成时间

短、产物疏松多孔、化学计量比准确及各组分间能达到分子或原子级均匀度等优点,在陶瓷材料的合成中得到了广泛应用^[74]。近年来,低温燃烧合成法开始应用于氧化物催化剂,尤其是复合氧化物催化剂的制备^[75]。

作者所在课题组采用低温燃烧法,分别使用尿素和甘氨酸作燃料制备了 CO₂ 加氢合成甲醇用 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂^[76-77]。结果表明,燃料用量是影响催化剂物化性质和催化性能的最主要因素。燃料量的变化导致燃烧焓、燃烧持续时间及燃烧释放气体量的变化,进而改变燃烧反应温度,并最终影响催化剂的物化和催化性能。燃烧法制备的 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂具有比共沉淀法更高的催化活性,其原因主要在于燃烧过程中的短暂高温过程有效促进了各组分之间的相互作用。

2.5 固相合成法

某些水合金属盐和有机配体(或氢氧化物)在室温下经机械研磨即可发生固相反应生成金属配合物^[78-79],再经焙烧金属配合物分解为金属氧化物,该方法称为固相合成法。作者曾采用固相合成法制备了 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂并应用于 CO₂ 加氢制甲醇反应,结果显示,该方法制备的催化剂表现出较好的 CO₂ 加氢催化效果^[80]。此外,该方法具有简单、快速、无需溶剂等优点,符合绿色化学的理念。

除上述方法外,其它一些制备方法如柠檬酸络合物分解法^[59,61]等也用于 CO₂ 加氢合成甲醇铜基催化剂的制备。

3 催化剂的预处理

催化剂的预处理通常包括催化剂的焙烧和催化剂的还原两个过程。

焙烧温度对铜基催化剂的织构和结构影响很大,并进而影响其 CO₂ 加氢性能。随着焙烧温度的升高,催化剂的颗粒增大,BET 比表面积和金属铜比表面积下降,催化剂活性也随之下降^[49, 67, 81]。但焙烧温度不能太低,否则前体不能完全分解成氧化物,同时各组分之间的相互作用也不够。通常情况下,焙烧温度在 350~400 °C 催化剂的性能达到最佳^[67, 81]。此外,焙烧过程中升温速率也对催化剂的性能产生影响。Fujita 等^[82]发现采用绿铜锌矿为前体的催化剂,铜的颗粒大小与焙烧时的升温速率关

系密切,低的升温速率可获得超细的 CuO 晶粒。而以孔雀石为前体的催化剂,铜颗粒的大小与升温速率无关。

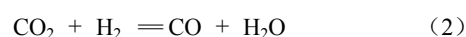
还原条件也会影响催化剂的性能。迟亚武等^[81]发现在 275~375 °C 时,还原温度对 Cu/ZnO/SiO₂ 催化剂的活性影响不大,但 430 °C 高温还原后,催化剂的活性下降,他们认为是由于 Cu⁰ 晶粒的出现使然。Fujita 等^[82]的结果显示,Cu/ZnO 催化剂在 170 °C 下还原 17 h 具有最好的活性。曹勇等^[83]用 KBH₄ 溶液对新鲜制备的碳酸盐沉淀进行液相化学还原处理,直接得到高活性及高选择性的还原态 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂,并可通过改变 KBH₄ 的用量来调节催化剂表面 Cu⁺/Cu⁰ 活性物种的相对比例,从而达到改善催化剂活性及选择性的目的。

4 反应机理

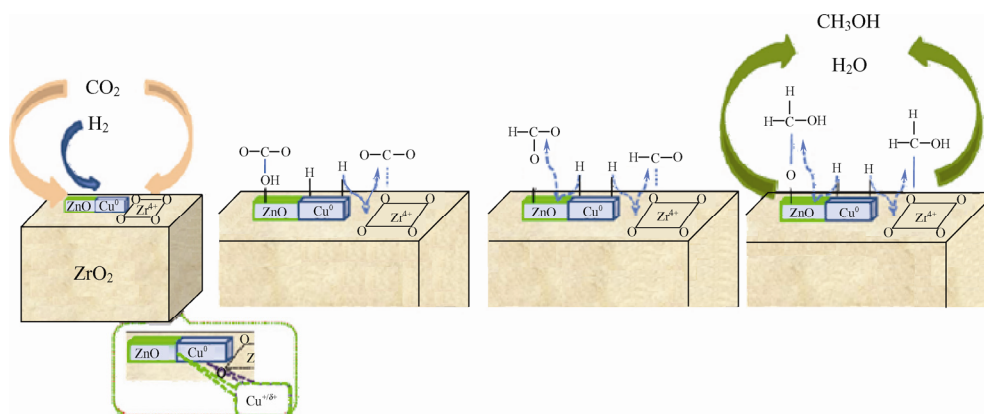
尽管 CO 加氢制甲醇反应已经工业化半个多世纪,然而其反应机理仍然存在许多争议。CO₂ 加氢合成甲醇与 CO 加氢制甲醇存在内在的联系,其反应机理同样有很多尚未解决的问题。有关 CO₂ 加氢合成甲醇反应机理的研究主要集中在以下几个方面。

4.1 碳源

CO₂ 加氢过程中涉及 3 个反应,见式(1)~式(3)。



甲醇是来自于 CO₂ 加氢还是来自于 CO 加氢,即甲醇的碳源问题一直受到人们的关注。Weigel 等^[84]认为催化剂表面吸附 CO₂ 后会形成碳酸盐,后者通过逆水汽反应生成 CO,然后加氢生成甲醛或甲氧基直至甲醇,即 CO 是甲醇的碳源。Klier^[85]也认为 CO 是甲醇的碳源。然而,许多作者认为甲醇的合成主要来自于 CO₂ 的直接加氢。如 Chinchin 等^[86]用 ¹⁴C 作标记跟踪甲醇的合成,证明 CO₂ 是甲醇的碳源;Sun 等^[87]的红外光谱研究结果也表明 CO₂ 是碳源;毛利群等^[88]采用 TPSR 技术研究了 CO₂ 在 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化剂上的加氢反应,表明甲醇合成是通过 CO₂ 加氢路径。更多的研究者则认为

图3 Cu/ZnO/ZrO₂催化剂上CO₂加氢合成甲醇的机理

5 结 语

综上所述,近年来CO₂加氢合成甲醇催化剂的研制取得了长足的进步,然而仍然存在一些问题需要进一步加以研究和解决。

(1) 催化反应中铜价态的问题一直存在争议,有必要丰富和发展有效的原位检测手段以实现铜价态的检测。

(2) 对CO₂加氢反应而言,载体起到CO₂吸附和活化的作用,因而载体的性质尤其是酸、碱性对催化反应的影响很大,然而该方面的研究探讨还不够深入,不能为载体的选择和改性提供有益的指导。

(3) 催化活性的高低通常归因于两方面的因素,一是催化剂中铜的分散度,二是铜与载体之间的相互作用(或协同作用)。然而,有关铜与载体之间相互作用的实验依据尚不够充分。

(4) 有关助剂的研究不够系统化。虽然有关助剂对催化剂性能影响的研究报道很多,但不同的研究者采用的催化剂主体不同,使得研究结果不能进行比较,无法系统化。

(5) 传统的制备方法如各种沉淀法及溶胶-凝胶法存在一些固有的缺点,新发展起来的一些制备方法离工业化的实现还有一定的距离,有进一步对制备方法进行发展和创新的必要。

以上问题并非独立的,而是相互关联的。随着研究的日益深入和这些问题的解决,有望制备出性能更为优良的催化剂,并有助于早日实现CO₂加氢制甲醇过程的工业化。

参 考 文 献

[1] 魏伟,孙予罕,闻霞,等. 二氧化碳资源化利用的机遇与挑战[J]. 化

工进展, 2011, 30(1): 216-224.

- [2] 张鲁湘, 张永春, 陈绍云. CO₂加氢制甲醇、二甲醚的研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(6): 1041-1046.
- [3] Olah G A. After oil and gas: Methanol economy [J]. *Catalysis Letters*, 2004, 93: 1-2.
- [4] Sloczyński J, Grabowski R, Kozłowska A, et al. Catalytic activity of the M/(3ZnO·ZrO₂) system (M=Cu, Ag, Au) in the hydrogenation of CO₂ to methanol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 278: 11-23.
- [5] Toyir J, Piscina P R de la, Fierro J L G, et al. Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: Influence of support and promoter [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 29: 207-215.
- [6] Toyir J, Piscina P R de la, Fierro J L G, et al. Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: Influence of metallic precursors [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 34: 255-266.
- [7] Saito M, Fujitani T, Takeuchi M, et al. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 138: 311-318.
- [8] 徐征, 千载虎, 张强, 等. CuO-ZnO基CO₂/H₂合成甲醇催化剂的反应活性中心[J]. 催化学报, 1994, 15(2): 97-102.
- [9] 张强, 徐征, 千载虎. 在CuO-ZnO及CuO-ZnO-ZrO₂催化剂上CO₂/H₂低压合成甲醇的研究[J]. 催化学报, 1989, 10(1): 22-28.
- [10] Fierro G, Jacono M L, Inversi M, et al. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 137: 327-348.
- [11] Liu S H, Wang H P, Wang H C, et al. *In situ* EXAFS studies of copper on ZrO₂ during catalytic hydrogenation of CO₂ [J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2005, 144-147: 373-376.
- [12] Arena F, Italiano G, Barbera K, et al. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 350: 16-23.
- [13] Kakumoto T, Watanabe T. A theoretical study for methanol synthesis

- by CO₂ hydrogenation [J]. *Catalysis Today*, 1997, 36: 39-44.
- [14] Wang G C, Zhao Y Z, Cai Z S, et al. Investigation of the active sites of CO₂ hydrogenation to methanol over a Cu-based catalyst by the UBI-QEP approach [J]. *Surface Science*, 2000, 465: 51-58.
- [15] Clausen B S, Steffensen G, Fabius B, et al. *In situ* cell for combined XRD and on-line catalysis tests: Studies of Cu-based water gas shift and methanol catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1991, 132: 524-535.
- [16] 许勇, 王金安, 汪仁. 二氧化碳加氢合成甲醇铜基催化剂表面组成的研究[J]. *燃料化学学报*, 1994, 22 (2): 176-181.
- [17] Yoshihara J, Parker S C, Schafer A, et al. Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over clean polycrystalline copper [J]. *Catalysis Letters*, 1995, 31: 313-324.
- [18] Yoshihara J, Campbell C T. Methanol synthesis and reverse water-gas shift kinetics over Cu (110) model catalysts: Structural sensitivity [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161: 776-782.
- [19] Rasmussen P B, Holmblad P M, Askgaard T, et al. Methanol synthesis on Cu (100) from a binary gas mixture of CO₂ and H₂ [J]. *Catalysis Letters*, 1994, 26: 373-381.
- [20] Chinchin G C, Waugh K C, Whan D A. The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts [J]. *Applied Catalysis*, 1986, 25: 101-107.
- [21] Pan W X, Cao R, Roberts D L, et al. Methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 114: 440-446.
- [22] 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]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249: 185-194.
- [23] Sun Q, Zhang Y L, Chen H Y, et al. A novel process for preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst: Structure, surface properties, and activity for methanol synthesis from CO₂ + H₂ [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 167: 92-105.
- [24] Sloczyński J, Grabowski R, Kozłowska A, et al. Effect of Mg and Mn oxide additions on structural and adsorptive properties of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for the methanol synthesis from CO₂ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 249: 129-138.
- [25] Zhang Y P, Fei J H, Yu Y M, et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified γ -Al₂O₃ [J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 3360-3367.
- [26] Liu X M, Yan Z F, Lu G Q. Role of nanosized zirconia on the properties of Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, 24: 172-176.
- [27] Liu X M, Lu G Q, Yan Z F. Nanocrystalline zirconia as catalyst support in methanol synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 279: 241-245.
- [28] Wang J B, Lee H K, Huang T J. Synergistic catalysis of carbon dioxide hydrogenation into methanol by yttria-doped ceria/alumina-supported copper oxide catalyst: Effect of promoter and dopant [J]. *Catalysis Letters*, 2002, 83: 79-86.
- [29] 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.
- [30] 从昱, 包信和, 张涛, 等. CO₂ 加氢合成甲醇的超细 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂的表征[J]. *催化学报*, 2000, 21 (4): 314-318.
- [31] Shao C P, Fan L, Fujimoto K, et al. Selective methanol synthesis from CO₂/H₂ on new SiO₂-supported PtW and PtCr bimetallic catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 128: L1-L6.
- [32] Shao C P, Chen M S. *In-situ* FT-IR studies on the CO₂ hydrogenation over the SiO₂-supported RhM (M=Cr, Mo, W) complex catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 166: 331-335.
- [33] Inoue T, Lizuka T, Tanabe K. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported rhodium catalysts under 10 bar pressure [J]. *Applied Catalysis*, 1989, 46: 1-9.
- [34] Solymosi F, Erdöhelyi A, Lancel M. Surface interaction between H₂ and CO₂ over palladium on various supports [J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 95: 567-577.
- [35] Shen W J, Ichihashi Y, Ando H, et al. Effect of reduction temperature on structural properties and CO/CO₂ hydrogenation characteristics of a Pd-CeO₂ catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 217: 231-239.
- [36] Köppel R A, Stöcker C, Baiker A. Copper- and silver-Zirconia aerogels: Preparation, structural properties and catalytic behavior in methanol synthesis from carbon dioxide [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 179: 515-527.
- [37] Melián-Cabrera I, Granados M L, Fierro J L G. Reverse topotactic transformation of a Cu-Zn-Al catalyst during wet Pd impregnation: Relevance for the performance in methanol synthesis from CO₂/H₂ mixtures [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210: 273-284.
- [38] Melián-Cabrera I, Granados M L, Fierro J L G. Pd-Modified Cu-Zn catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂ mixtures: Catalytic structures and performance [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210: 285-294.
- [39] Calafat A, Vivas F, Brito J L. Effects of phase composition and of potassium promotion on cobalt molybdate catalysts for the synthesis of alcohols from CO₂ and H₂ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 172: 217-224.
- [40] Tagawa T, Nomura N, Shimakage M, et al. Effect of supports on copper catalysts for methanol synthesis from CO₂+H₂ [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 1995, 21: 193-202.
- [41] Nomura N, Tagawa T, Shimakage M, et al. Effect of acid-base properties on copper catalysts for hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 1998, 63: 21-25.
- [42] Guo X M, Mao D S, Lu G Z, et al. The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO₂ for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 345: 60-68.
- [43] Jung K T, Bell A T. Effects of zirconia phase on the synthesis of methanol over zirconia-supported copper [J]. *Catalysis Letters*, 2002, 80: 63-68.
- [44] 许勇, 汪仁. CO₂/H₂ 低压合成 CH₃OH 催化剂性能的研究[J]. *石油化工*, 1993, 22 (10): 655-660.
- [45] 徐征, 千载虎. ZrO₂ 对 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂低压合成甲醇的促进作用[J]. *高等学校化学学报*, 1991, 12 (6): 825-826.
- [46] 李基涛, 区泽棠, 陈明旦, 等. CO₂ 加氢合成甲醇催化剂中 Al₂O₃ 的作用[J]. *天然气化工*, 1997, 22 (5): 13-16.

- [47] Nomura N, Tagawa T, Goto S. Titania supported copper catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide[J]. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 1998, 63: 9-13.
- [48] Ma Y, Sun Q, Wu D, et al. A practical approach for the preparation of high activity Cu/ZnO/ZrO₂ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 171: 45-55.
- [49] 齐共新, 费金华, 侯昭胤, 等. Cu-MnO_x/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢反应的研究[J]. 石油化工, 1999, 28 (10): 660-662.
- [50] 朱毅青, 文艺, 赖梨芳, 等. 超细 CuO/ZnO/TiO₂-SiO₂ 的表征和 CO₂ 加氢合成甲醇性能研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32 (4): 486-491.
- [51] Fisher I A, Woo H C, Bell A T. Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO₂ for methanol synthesis from CO/H₂ and CO₂/H₂ [J]. *Catalysis Letters*, 1997, 44: 11-17.
- [52] Bianchi D, Chafik T, Khalifallah M, et al. Intermediate species on zirconia supported methanol aerogel catalysts V. Adsorption of methanol [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1995, 123: 89-110.
- [53] 迟亚武, 梁东白, 杜鸿章, 等. 助剂对超细 CuO-ZnO-SiO₂ 催化剂性质和 CO₂ 加氢反应性能的影响[J]. 分子催化, 1996, 10 (6): 430-434.
- [54] 刘志坚, 廖建军, 谭经品, 等. La₂O₃ 对 Cu/ZnO 催化剂性质及 CO₂ 加氢反应性能的影响[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30 (2): 55-57.
- [55] 黄树鹏, 张永春, 陈绍云, 等. 助剂对 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇反应中性能的影响[J]. 石油化工, 2009, 38 (5): 482-485.
- [56] Zhang Y P, Fei J H, Yu Y M, et al. Study of CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-V/γ-Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2007, 16: 12-15.
- [57] 王仁国, 陈彤, 张国民. V 助剂对 CuO/Al₂O₃ 上 CO₂+H₂ 合成甲醇的影响[J]. 天然气化工, 1999, 24 (6): 12-16.
- [58] 阴秀丽, 常杰, 汪俊锋, 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.
- [59] Lachowska M, Skrzypek J. Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Mn-promoted copper/zinc/zirconia catalysts [J]. *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, 2004, 83: 269-273.
- [60] Inui T, Hara H, Takeguchi T, et al. Structure and function of Cu-based composite catalysts for highly effective synthesis of methanol by hydrogenation of CO₂ and CO [J]. *Catalysis Today*, 1997, 36: 25-32.
- [61] Słoczyński J, Grabowski R, Olszewski P, et al. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts in the synthesis of methanol from CO₂ and H₂ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 310: 127-137.
- [62] 杨鹏程, 蔡小海, 谢有畅. 共沉淀 CuO-ZrO₂ 复合氧化物分散态结构研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19 (8): 714-717.
- [63] Nitta Y, Fujimatsu T, Okamoto Y, et al. Effect of starting salt on catalytic behaviour of Cu-ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from carbon dioxide [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 17: 157-165.
- [64] Deng J F, Sun Q, Zhang Y L, et al. A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂+H₂: Comparison of various preparation methods [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 139: 75-85.
- [65] Ning W S, Shen H Y, Liu H Z. Study of the effect of preparation method on CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 211: 153-157.
- [66] 刘志坚, 廖建军, 谭经品, 等. 二氧化碳加氢合成甲醇的 CuO-ZnO 催化剂制备: 制备方法[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31 (9): 58-61.
- [67] 刘志坚, 廖建军, 谭经品, 等. 二氧化碳加氢合成甲醇的 CuO-ZnO 催化剂制备: 制备规律[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31 (12): 37-40.
- [68] 赵云鹏, 贾丽华, 辛岗, 等. CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂上低压 CO₂ 加氢合成甲醇反应性能的研究[J]. 天然气化工, 2009, 34 (6): 4-10.
- [69] Fujita S I, Kanamori Y, Satriyo A M, et al. Methanol synthesis from CO₂ over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors [J]. *Catalysis Today*, 1998, 45: 241-244.
- [70] Raudaskoski R, Niemelä M V, Keiski R L. The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts used in methanol synthesis from CO₂ and H₂ [J]. *Topics in Catalysis*, 2007, 45: 57-60.
- [71] Hong Z S, Cao Y, Deng J F, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by a novel gel-network-coprecipitation method[J]. *Catalysis Letters*, 2002, 82: 37-44.
- [72] 师江柳, 刘金尧, 朱起明, 等. CuO/ZrO₂ 超细粒子催化剂的制备和物性结构表征[J]. 催化学报, 1996, 17 (4): 277-280.
- [73] Guo Y Z, Meyer-Zaika W, Muhler M, et al. Cu/Zn/Al xerogels and aerogels prepared by a sol-gel reaction as catalysts for methanol synthesis[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 2006 (23): 4774-4781.
- [74] 宿新泰, 燕青芝, 葛昌纯. 低温燃烧合成超细陶瓷微粉的最新研究[J]. 化学进展, 2005, 17 (3): 430-436.
- [75] Patil K C, Aruna S T, Mimani T. Combustion synthesis: An update [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002, 6: 507-512.
- [76] 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]. *Catalysis Communications*, 2009, 10: 1661-1664.
- [77] 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]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271: 178-185.
- [78] Ye X R, Jia D Z, Yu J Q, et al. One-step solid-state reactions at ambient temperatures—A novel approach to nanocrystal synthesis [J]. *Advanced Materials*, 1999, 11: 941-942.
- [79] Wang L C, Liu Y M, Chen M, et al. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 246: 193-204.
- [80] Guo X M, Mao D S, Lu G Z, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared via a route of solid state reaction [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12: 1095-1098.
- [81] 迟亚武, 梁东白, 徐长海, 等. 预处理条件对用于 CO₂ 加氢的超细 CuO-ZnO-SiO₂ 催化剂性能的影响[J]. 分子催化, 1996, 10 (6): 423-429.
- [82] Fujita S, Moribe S, Kanamori Y, et al. Preparation of a coprecipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO₂—Effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance [J].

- Applied Catalysis A: General*, 2001, 207: 121-128.
- [83] 曹勇, 陈立芳, 戴维林, 等. 沉淀还原法制备高性能 CO₂ 加氢合成甲醇 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(7): 1296-1298.
- [84] Weigel J, Koeppl R A, Baiker A, et al. Surface species in CO and CO₂ hydrogenation over copper/zirconia: On the methanol synthesis mechanism [J]. *Langmuir*, 1996, 12: 5319-5329.
- [85] Klier K. Methanol synthesis [J]. *Advances in Catalysis*, 1982, 31: 243-313.
- [86] Chinchin G C, Denny P J, Parker D G, et al. Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: Use of ¹⁴C-labelled reactants [J]. *Applied Catalysis*, 1987, 30: 333-338.
- [87] Sun Q, Liu C W, Pan W, et al. *In situ* IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 171: 301-308.
- [88] 毛利群, 徐征, 千载虎, 等. CuO/ZnO/ZrO₂ 催化剂上 CO₂ 加氢反应机理的研究[J]. 催化学报, 1992, 13 (3): 187-191.
- [89] Clarke D B, Bell A T. An infrared study of methanol synthesis from CO₂ on clean and potassium-promoted Cu/SiO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 154: 314-328.
- [90] 从昱, 包信和, 张涛, 等. 超细 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂上甲醇合成的 TPSR 和 TPD 研究[J]. 燃料化学学报, 2000, 28 (3): 238-243.
- [91] Jung K D, Bell A T. Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂ [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193: 207-223.
- [92] Fujita S I, Usui M, Ito H, et al. Mechanisms of methanol synthesis from carbon dioxide and from carbon monoxide at atmospheric pressure over Cu/ZnO [J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 157: 403-413.
- [93] Fisher I A, Bell A T. *In-situ* infrared study of methanol synthesis from H₂/CO₂ over Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂/SiO₂ [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 172: 222-237.
- [94] Hong Q J, Liu Z P, Mechanism of CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂ (-212) interface from first-principles kinetics Monte Carlo simulations [J]. *Surface Science*, 2010, 604: 1869-1876.
- [95] Fujitani T, Choi Y, Sano M, et al. Scanning tunneling microscopy study of formate species synthesized from CO₂ hydrogenation and prepared by adsorption of formic acid over Cu (111) [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104: 1235-1240.

· 技术信息 ·

常压蒸馏装置增产柴油的技术措施

据美国《烃加工》杂志报道, 炼油厂的成品柴油是多种馏分油级油品的调合油。优化调合是炼油厂用调便模拟软件按各调合组分在调合装置中的比例和市场要求的规格以得到最大量柴油为目的进行调合。典型炼油厂生产调合组分的装置有以下 4 种: 一是原油常压蒸馏装置, 这是调合装置中直馏高十六烷值饱和和馏分油级调合组分的主要来源; 二是加氢裂化装置, 该装置按设计生产最大量柴油方案生产裂化饱和和馏分油级调合组分; 三是催化裂化装置, 该装置生产的是裂化的但不饱和的(质量不好的)馏分油级调合组分, 需要经过二次加工。催化裂化装置的主要功能是生产优质汽油组分或石油化工原料; 四是焦化装置, 该装置也是生产裂化的质量不好的馏分油级调合组分, 需要经过二次加工。典型炼油厂建设催化裂化还是加氢裂化装置, 决定于目的产品是要多产汽油还是要多产柴油。本文主要讨论原油常压蒸馏装置通过改进蒸馏性能增产柴油的潜在能力, 特别是已经过技术改造提高加工能力的较老炼油厂, 再通过改进蒸馏性能, 可以完全补偿由于规格严格而带来的柴油损失。

改造常压蒸馏塔实现更高的柴油收率, 同时保持柴油的浊点合格是很大的挑战。原则上, 这种改造是通过提高原料油闪蒸段温度或常压蒸馏塔塔底部分更有力的汽提来实现。这样炼厂就需要实施一项或几项改善瓶颈的措施: ①最

大量利用原油进料加热炉负荷并对原油预热系统进行改造, 回收大量的热量, 提高常压蒸馏塔进料的闪蒸段温度; ②调整常压蒸馏塔塔底汽提蒸气量, 从常压渣油中最大量汽提出柴油组分。这样做可能需要改造常压塔的汽提部分和常压瓦斯油的洗涤部分(原料闪蒸段和常压瓦斯油中段回流之间的部分), 以避免可能出现的结垢和生焦; ③使柴油馏分与常压瓦斯油、煤油馏分的重叠减至最少, 以增产柴油。为增产柴油而提高常压塔进料的闪蒸温度也会出现重组分增多的问题, 这是柴油浊点不合格的主要原因。典型超负荷的常压蒸馏塔并不能避免这些重组分进入侧线柴油馏分中。在增加塔底汽提蒸气量多回收柴油时也出现类似的情况。此外, 由于油气通过量增加, 这种操作上的变化使塔的压力降增大, 在某种程度上影响改造的效果。因此, 这种操作上的变化应通过常压蒸馏塔塔底部分的机械改造(例如在常压塔的柴油部分增加少量柴油回流, 在洗涤部分优化常压瓦斯油洗涤)来实现, 以得到理想的效果。

控制和优化常压瓦斯油洗油量可防止重组分进入常压瓦斯油和柴油部分。优化常压瓦斯油洗油量能使有价值的常压瓦斯油在洗涤部分减少最少。用填料层替代塔盘可避免提高油气负荷对塔压力降的影响。

(摘自 www.chemsino.com)