

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 催化 CO₂ 加氢制二甲醚

王 嵩 毛东森* 郭晓明 卢冠忠

(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 200235)

摘要: 采用共沉淀法制备了一系列 CuO 含量不同(质量分数: 50%–80%)的 CuO-TiO₂-ZrO₂ 复合氧化物, 并利用 X 射线衍射(XRD)、氮吸附(BET)、程序升温还原(H₂-TPR)、程序升温脱附(H₂/CO₂-TPD)和氧化亚氮(N₂O)反应吸附等多种方法对其进行了表征. 以所制备的 CuO-TiO₂-ZrO₂ 为甲醇合成活性组分与 HZSM-5 分子筛进行机械混合制成双功能催化剂 CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5, 在微型固定床流动反应器中, 于 250 °C、3.0 MPa、H₂/CO₂ (体积比 2.8)以及空速 1500 mL·g⁻¹·h⁻¹ 的条件下, 对其催化 CO₂ 加氢直接合成二甲醚(DME)的性能进行了评价. 结果表明: 随着 CuO-TiO₂-ZrO₂ 中 CuO 含量的增加, CO₂ 的转化率先逐渐增大, 至 70% 时达到最大, 之后反而降低. DME 的选择性随着催化剂中 CuO 含量的增加而增加, 至 ≥70% 时基本不变, 故当 CuO 含量为 70% 时, DME 的收率达到最大值(13.2%). 催化剂上合成含氧化合物(甲醇和 DME)的活性与催化剂中金属铜的比表面积之间有良好的对应关系.

关键词: CO₂ 加氢; 二甲醚; CuO-TiO₂-ZrO₂ 复合氧化物; HZSM-5 分子筛; 双功能催化剂

中图分类号: O643

Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation over CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 Catalysts

WANG Song MAO Dong-Sen* GUO Xiao-Ming LU Guan-Zhong

(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, P. R. China)

Abstract: A series of CuO-TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with different CuO mass fractions (50%–80%) were prepared by co-precipitation and characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ physisorption, temperature-programmed reduction of hydrogen (H₂-TPR), temperature-programmed desorption of carbon dioxide (CO₂-TPD) and hydrogen (H₂-TPD), and reactive N₂O adsorption techniques. The prepared CuO-TiO₂-ZrO₂ samples were mixed physically with HZSM-5 zeolite to synthesize dimethyl ether (DME) from CO₂ hydrogenation in a fixed bed reactor at 250 °C, 3.0 MPa, gas hourly space velocity (GHSV) of 1500 mL·g⁻¹·h⁻¹, and volume ratio of 2.8 for H₂ to CO₂. We found that the conversion of CO₂ increased with an increase in CuO content, reached a maximum at a CuO content of 70% and then decreased. The selectivity of DME increased with an increase in CuO content initially and remained essentially constant when the CuO content was ≥70%. Thus, the yield of DME reached a maximum of 13.2% at 70% CuO content. The productivity of the oxygenated compounds (including methanol and DME) on the CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 catalysts is closely related to the metallic copper surface area.

Key Words: Hydrogenation of CO₂; Dimethyl ether; CuO-TiO₂-ZrO₂ mixed oxide; Zeolite HZSM-5; Bifunctional catalyst

Received: May 9, 2011; Revised: July 18, 2011; Published on Web: August 19, 2011.

* Corresponding author. Email: dsmao@sit.edu.cn; Tel: +86-21-64941386.

The project was supported by the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (08520513600), Leading Academic Discipline Project of Shanghai Education Committee, China (J51503) and Shanghai Special Fund for Outstanding Young Teachers, China (yyy10078).

上海市科委(08520513600), 上海市教委重点学科(J51503)和上海市优秀青年教师专项基金(yyy10078)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

众所周知,二氧化碳(CO₂)是一种主要的温室气体.近年来,随着大气中CO₂浓度的逐渐增加,全球气候变暖问题已经变得越来越严重.因此,如何有效地利用CO₂正引起全世界广泛的关注.CO₂催化加氢直接合成二甲醚(DME)既可以利用廉价的CO₂制得有用的化学品和燃料,又可以解决CO₂的环境污染问题,对于保证经济的高速发展和实现长期可持续发展战略均具有重要的意义.^{1,2}

高性能催化剂的研制是CO₂加氢直接制DME技术开发的关键,其所采用的催化剂为由甲醇合成活性组分与甲醇脱水活性组分组合而成的双功能催化剂.目前,大多数文献所报道的双功能催化剂中的甲醇合成活性组分基本都是CuO-ZnO-Al₂O₃复合氧化物.³⁻⁵虽然CuO-ZnO-Al₂O₃复合氧化物对一氧化碳(CO)加氢制甲醇的活性很高,但由于其中的ZnO和Al₂O₃的亲水性而对CO₂加氢的活性却不是十分理想.^{6,7}大量文献⁸⁻¹³报道,以ZrO₂为载体的Cu基催化剂对CO₂加氢制甲醇具有良好的催化活性,故以CuO/ZrO₂基复合氧化物为甲醇合成活性组分的双功能催化剂在CO₂加氢制DME反应中的应用逐渐增多.¹⁴⁻¹⁷但是,ZrO₂作为载体存在比表面积较小、晶型不稳定等缺点,如果采用TiO₂-ZrO₂复合氧化物作为载体,则可以克服上述缺点,从而显著改善催化剂的性能.^{18,19}最近,我们以CuO-TiO₂-ZrO₂为甲醇合成活性组分制备的CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5双功能催化剂,其催化CO₂加氢制DME的反应性能明显优于以CuO-ZrO₂为甲醇合成活性组分的双功能催化剂.²⁰

对于CO₂加氢制甲醇的Cu基催化剂,其Cu含量是影响催化剂性能的最重要因素之一.^{21,22}当Cu含量较低时,催化剂加氢反应的活性中心过少,其催化性能较低;相反,如果Cu含量过高,Cu分布过于密集,在焙烧和还原过程中容易烧结、长大,Cu的利用率降低,从而使催化剂的活性反而下降,因此,存在一最佳的Cu含量.为进一步提高CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5对CO₂加氢直接合成DME反应的催化性能,本文采用共沉淀法制备了一系列不同CuO含量(质量分数:50%–80%)的CuO-TiO₂-ZrO₂复合氧化物,并以其为甲醇合成活性组分与HZSM-5分子筛进行机械混合制成双功能催化剂CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5,考察CuO含量对CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5催化CO₂加氢直接合成DME反应性

能的影响,并对影响催化剂性能的因素进行了较为详细的讨论,以期对CO₂加氢直接制DME高效双功能催化剂的研究有所帮助.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

将浓度均为0.5 mol·L⁻¹的Cu(NO₃)₂水溶液、ZrOCl₂水溶液和TiCl₄乙醇溶液按一定的比例混合,在强烈搅拌下,将上述混合溶液与浓度为1 mol·L⁻¹的Na₂CO₃水溶液同时滴加到盛有少量蒸馏水的烧杯中,通过调节两种溶液的滴加速度来控制沉淀液的pH值,恒定为7.所得到的沉淀经室温陈化、洗涤和过滤后,于110 °C干燥过夜,然后在马弗炉中于500 °C焙烧6 h得到CuO-TiO₂-ZrO₂.其中Ti/Zr的摩尔比固定为1,CuO含量(质量百分数)分别为50%,60%,70%和80%,并以CTZ-*x*表示,其中*x*代表CuO的含量.上述样品经压片、粉碎后筛选为40–60目的颗粒.以上所用试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司生产.

以上述所制备的CuO-TiO₂-ZrO₂为甲醇合成活性组分,与南开大学催化剂厂生产的Si/Al为38的HZSM-5分子筛(破碎至粒度大小为40–60目)按照一定的质量比例进行机械混合,得到双功能催化剂CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5.

2.2 催化剂反应性能的测试

采用加压连续流动固定床不锈钢反应器来评价催化剂的反应性能.²⁰催化剂用量为1 g,两端填充相同粒度的石英砂.反应前,催化剂用还原气(10% H₂-90%N₂,体积比,下同)于250 °C还原200 min(升温速率为2 °C·min⁻¹,气体流速为25 mL·min⁻¹).然后将温度降低至200 °C,切换至反应原料气(64.5% H₂-12.2%N₂-23.3%CO₂),调节原料气流速为25 mL·min⁻¹,使压力表的示数为3.0 MPa.同时,升高温度至250 °C进行反应.待反应稳定4 h后,将反应产物通入气相色谱仪(Agilent 6820,上海安捷伦科技有限公司)进行在线分析.反应器出口至色谱仪进样口的所有连接管路均用加热带保温至150 °C以避免反应产物的冷凝.

反应产物中主要含有CO₂、N₂、CO、CH₃OH、DME、H₂O和CH₄,无机气体采用碳分子筛填充柱分离,热导池检测器(TCD)检测,有机气体采用Porapak Q毛细管柱分离,氢火焰离子化检测器(FID)检测.根据所测得的反应尾气中各组分的含

量,以碳原子的摩尔数计算 CO₂的转化率以及 CO、DME、CH₃OH 和 CH₄的选择性.

2.3 催化剂的表征

由美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 M+C 型全自动比表面积和孔隙度测定仪测量 CuO-TiO₂-ZrO₂的比表面积. N₂为吸附质,液氮温度下吸附, N₂作载气. 样品测试前于 200 °C、6.7 Pa 残压下抽真空 4 h 以脱除样品表面所吸附的杂质. 用 BET 方程计算样品的比表面积(S_{BET}).

用德国 Bruker 公司生产的 D8 Focus 型 X 射线衍射仪进行 CuO-TiO₂-ZrO₂的晶相结构分析. 采用 Cu K α 射线,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描速率为 3 (°)·min⁻¹.

采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X' Pert 型 X 射线衍射仪进行 CuO-TiO₂-ZrO₂的原位 XRD 分析. 将样品在奥地利 Antor Paar 公司生产的 HTK1200N 高温炉腔内用 10% H₂/N₂ 的还原气(流速为 50 mL·min⁻¹)于 300 °C 下原位还原 30 min, 然后采用 Cu K α 射线,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描速率为 6 (°)·min⁻¹,扫描得到还原后样品的 XRD 图.

采用程序升温还原(H₂-TPR)分析 CuO-TiO₂-ZrO₂的可还原性:称量 0.05 g 样品装入石英玻璃管反应器中,用高纯氮气在 500 °C 下吹扫 1 h,然后冷却到 50 °C. 用 10% H₂/N₂ 的还原气(流速为 25 mL·min⁻¹)吹扫 30 min 后,以 10 °C·min⁻¹的升温速率进行程序升温还原,采用 TCD 测定还原过程中的耗氢量.

H₂程序升温脱附(H₂-TPD)分析:称量 0.1 g 的 CuO-TiO₂-ZrO₂装入石英玻璃管反应器中,在 250 °C 下还原 1 h,还原气(10% H₂-90% N₂)的流率为 50 mL·min⁻¹. 还原过程结束后切换至高纯氮气吹扫 1 h,再冷却到 50 °C,并保持恒定. 然后将气路切换至还原气,在 50 mL·min⁻¹的流速下吸附 30 min 后,以 10 °C·min⁻¹的速率进行程序升温脱附,所脱附的 H₂采用 TCD 测定.

CO₂程序升温脱附(CO₂-TPD)分析:称量 0.1 g 样品装入石英玻璃管反应器中,在 250 °C 下还原 1 h,还原气(10% H₂-90% N₂)的流率为 50 mL·min⁻¹. 还原过程结束后切换至高纯氮气吹扫 1 h,再冷却到 100 °C,并保持恒定. 然后将气路切换至 CO₂气,在 20 mL·min⁻¹的流速下吸附 30 min 后,以 10 °C·min⁻¹的速率进行程序升温脱附,采用德国 Pfeiffer 公司生产的 Vacuum Quadstar, 32-bit 型质谱仪测定所脱附的 CO₂.

CuO-TiO₂-ZrO₂中金属铜的表面积是通过 N₂O 反应法测定的. 称量 0.2 g 样品装于石英玻璃管反应器中,用 10% H₂/He 混合气于 250 °C 的条件下还原 1 h,然后用 He 吹扫,并将反应器的温度冷却到 60 °C. 将 1% N₂O-He 通入石英管内,表面金属铜将 N₂O 还原成 N₂,并用质谱仪(德国 Pfeiffer 公司, Vacuum Quadstar, 32-bit)检测气体的变化. 金属铜的表面积的计算方法是基于每平方米有 1.46×10¹⁹个铜原子, N₂O 和 Cu 的化学计量比是 0.5.¹³

3 结果与讨论

3.1 催化剂的反应性能

CO₂在以不同 CuO 含量的 CuO-TiO₂-ZrO₂与 HZSM-5 分子筛组成的双功能催化剂(质量比为 2:1)上加氢反应的性能测试结果列于表 1. 由此可见, CuO 含量对双功能催化剂的性能影响较大. 随着 CuO-TiO₂-ZrO₂中 CuO 含量的不断增加, CO₂的转化率逐渐增大,当 CuO 含量为 70%时, CO₂的转化率达到最大值,较 CuO 含量为 50%时提高了 30%以上. 继续增大 CuO 含量至 80%, CO₂的转化率反而减小. 目的产物 DME 的选择性随着 CuO 含量的增加而不断增加,当 CuO 含量增加到≥70%时, DME 的选择性趋于稳定. 副产物 CO 的选择性随 CuO 含量的变化情况正好与 DME 相反,即随着 CuO 含量的增加而不断减少,当 CuO 含量增加至≥70%时, CO 的选择性也趋于稳定. 此外,所有催化剂的甲醇选择性均

表1 CuO含量对CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5催化剂反应性能的影响
Table 1 Effect of CuO contents on performance of CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 catalysts

$w_{\text{CuO}}/\%$	Conversion of CO ₂ /%	Selectivity of products/%			Yield of DME/%
		DME	CH ₃ OH	CO	
50	15.7	56.3	13.9	29.4	8.84
60	18.4	56.8	14.1	28.7	10.4
70	21.0	62.9	14.1	23.0	13.2
80	15.8	63.2	13.7	22.7	9.99

*contents of CuO in the CuO-TiO₂-ZrO₂. T=250 °C, p=3.0 MPa, GHSV=1500 mL·g⁻¹·h⁻¹, n(H₂)/n(CO₂)=2.8, m(CuO-TiO₂-ZrO₂)/m(HZSM-5)=2:1.

DME: dimethyl ether

表2 CO₂在不同催化剂上加氢反应的性能
Table 2 Performance of CO₂ hydrogenation on different catalysts

$w_{\text{CTZ-70}}:w_{\text{HZSM-5}}$	Conversion of CO ₂ /%	Selectivity of products/%			Yield of DME+CH ₃ OH/%
		DME	CH ₃ OH	CO	
1:0	14.9	—	63.9	35.4	9.52
1:1	16.8	48.3	11.3	32.8	10.0
2:1	21.0	62.9	14.1	23.0	16.2
3:1	17.6	51.8	12.5	30.3	11.3

^aCTZ-70: CuO-TiO₂-ZrO₂ with 70% (w) CuO; reaction conditions: $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=3.0\text{ MPa}$, $\text{GHSV}=1500\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}_2)=2.8$

基本相同(13.7%–14.1%).

由表1的数据可以得出, CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5催化剂的DME收率大小按CuO-TiO₂-ZrO₂中CuO含量的顺序排列为: 70%CuO > 60%CuO > 80%CuO > 50%CuO. 即在所有的催化剂中, 以CuO含量为70%的CuO-TiO₂-ZrO₂为甲醇合成活性组分制备的CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5双功能催化剂具有最高的DME合成活性.

CTZ-70及不同CTZ-70与HZSM-5质量比的双功能催化剂用于CO₂加氢反应的活性测试结果列于表2. 由此可见, 仅以CTZ-70为催化剂时, 产物主要为甲醇和CO, DME的选择性几乎为零(低于FID的检测限). 在CTZ-70中加入HZSM-5分子筛后, 甲醇的含量显著降低, 产物主要为DME和CO, 表明在HZSM-5分子筛的作用下, 甲醇有效地转化成了DME. 与CTZ-70催化剂相比, 双功能催化剂上的CO₂转化率明显提高, 而且CO的选择性降低. 这说明在双功能催化剂的作用下, 不仅打破了CO₂加氢合成甲醇反应的热力学平衡限制, 获得较高的CO₂转化率; 而且, 与二甲醚同时生成的水又可抑制逆水煤气变换反应的进行, 从而减少副产物CO的生成.^{23,24}此外, 当CTZ-70和HZSM-5的比例不同时, 双功能催化剂的性能也不同. 当 $m_{\text{CTZ-70}}:m_{\text{HZSM-5}}=2:1$ 时, CO₂的转化率和DME的选择性都达到最大, 而副产物CO的选择性最小, 从而使DME的收率达到最佳. 这与李增喜等²⁵的结果相一致.

3.2 样品的表征

3.2.1 晶相结构的测定

纯CuO及不同CuO含量的CuO-TiO₂-ZrO₂样品经500 °C焙烧后的XRD谱见图1. 由此可见, 纯CuO在 $2\theta=32.4^{\circ}$, 35.5° , 38.7° , 48.6° , 53.5° , 58.2° 处存在晶相CuO的特征衍射峰.²⁶所有的CuO-TiO₂-ZrO₂样品在 $2\theta=35.5^{\circ}$ 和 38.7° 处都出现了晶相CuO的特征衍射峰, 当CuO含量 $\geq 70\%$ 时, 在 $2\theta=48.6^{\circ}$ 处也出现了晶相CuO的特征衍射峰. 此外, 随着CuO

含量的增加, 上述衍射峰的强度均不断增强, 峰形逐渐变窄. 上述结果表明, 随着CuO含量的增加, CuO-TiO₂-ZrO₂中CuO的晶化趋于完整, CuO的晶粒逐渐增大.

由图1还可以看出, 所有样品均没有出现明显的ZrO₂和TiO₂物相的特征衍射峰, 表明所制得CuO-TiO₂-ZrO₂样品中的ZrO₂和TiO₂均处于无定形或晶型很差的状态.²⁷此外, 图中也没有出现其他物相的衍射峰, 表明CuO和TiO₂-ZrO₂之间并没有生成复合氧化物. 上述结果与Chary等²⁷和丁光辉等²⁸采用浸渍法制备的CuO/TiO₂-ZrO₂的结果相一致.

不同CuO含量的CuO-TiO₂-ZrO₂样品的原位XRD谱见图2. 由此可见, 样品经300 °C还原后, 在 $2\theta\approx 43.3^{\circ}$, 50.5° 出现了Cu(111)和(200)晶面的特征衍射峰,²⁹而CuO的衍射峰完全消失, 表明CuO已被全部还原成金属Cu. 此外, 随着CuO-TiO₂-ZrO₂中CuO含量的增加, 还原后Cu衍射峰的强度增强, 峰形变窄, 这说明CuO-TiO₂-ZrO₂样品经还原后, Cu的晶化程度及晶粒大小与CuO含量成单调递增关系. 采用Scherrer方程根据Cu(111)晶面衍射峰的半峰宽计算得到的Cu晶粒尺寸见表3. 可见, Cu晶粒尺寸随前驱体中CuO含量的增加而增大, 尤其当CuO含量从

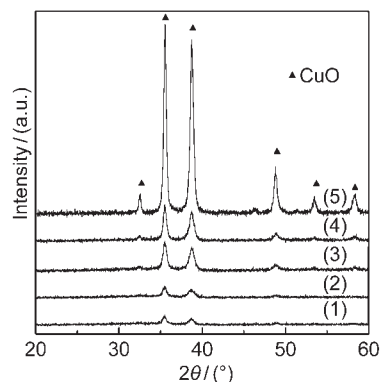


图1 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂的XRD谱
Fig.1 XRD patterns of CuO-TiO₂-ZrO₂ samples with different contents of CuO

$w_{\text{CuO}}/\%$: (1) 50; (2) 60; (3) 70; (4) 80; (5) 100

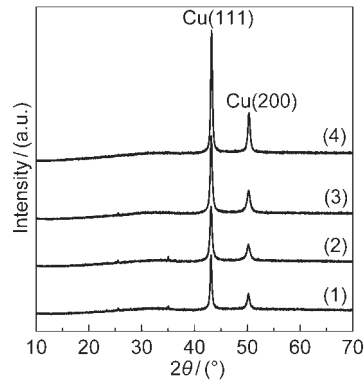


图2 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂的原位XRD谱
Fig.2 In-situ XRD patterns of CuO-TiO₂-ZrO₂ samples with different contents of CuO
w_{CuO}/%: (1) 50; (2) 60; (3) 70; (4) 80

70%增加至80%时, Cu晶粒尺寸的增大更为明显。

3.2.2 S_{BET}和S_{Cu}的测定

不同CuO含量的CuO-TiO₂-ZrO₂样品的比表面积和经还原后金属铜的比表面积的测试结果列于表3。可以看出,随着CuO含量的升高,样品的BET比表面积逐渐降低。这是由于所添加的CuO覆盖在样品的表面或堵塞部分孔道所致。同时,随着CuO含量的增加,CuO颗粒容易聚集、长大,这也是导致样品比表面积降低的一个重要原因。

由表3可见,不同CuO-TiO₂-ZrO₂样品经还原后金属铜的比表面积随着CuO含量的升高先增大后减小,当CuO含量为70%时达到最大。CuO含量对CuO-TiO₂-ZrO₂样品中金属铜的比表面积的影响可起两方面的作用:一方面,CuO含量的增加势必导致还原后金属铜的含量也增加,这对金属铜比表面积的增大有利。另一方面,CuO含量的增加,使得CuO的分散度降低(前述的XRD测试结果已经证明了这点),样品表面呈高分散状态的CuO的含量减少,CuO的晶粒增大,从而使金属铜的比表面积减小。由此可见,当样品中CuO含量较低(≤70%)时,前一种作用占主导地位,故随着CuO含量的增加,金

表3 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂的物理化学性质
Table 3 Physicochemical properties of CuO-TiO₂-ZrO₂ samples with different contents of CuO

w _{CuO} /%	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	S _{Cu} /(m ² ·g ⁻¹) ^a	Cu crystallite size/nm ^b
50	89.9	2.75	16.8
60	70.4	6.66	17.9
70	53.7	7.94	18.5
80	39.7	4.16	21.5

^a determined by N₂O chemisorption method; ^b calculated by Scherrer formula

属铜的比表面积增大。而当CuO含量较高(≥70%)时,后一种作用占主导地位,故随着CuO含量的增加,样品中金属铜的比表面积反而降低。

3.2.3 还原性的表征

图3是不同CuO含量的CuO-TiO₂-ZrO₂样品的H₂-TPR谱。由此可见,所有CuO-TiO₂-ZrO₂样品均在150至350℃之间出现了两个明显的CuO的还原峰,而且高温还原峰明显不对称,也就是说这些样品都出现了三个还原峰(α、β和γ),其分峰处理结果如图中所示。图中各还原峰的温度和峰面积的数据列于表4。由此可见,当CuO含量≤70%时,CuO-TiO₂-ZrO₂样品三个还原峰的T_{max}值非常相近,但当CuO含量进一步增大至80%时则明显升高。此外,随着CuO-TiO₂-ZrO₂中CuO含量的增加,α还原峰的面积不断减小;β还原峰的面积先随CuO含量的增加而增大,至CuO含量为70%时达到最大,之后反

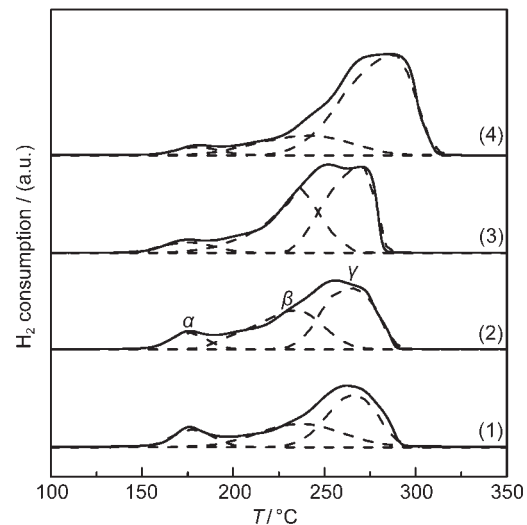


图3 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂的H₂-TPR谱
Fig.3 H₂-TPR profiles of CuO-TiO₂-ZrO₂ samples with different contents of CuO
w_{CuO}/%: (1) 50; (2) 60; (3) 70; (4) 80

表4 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂还原峰的温度(T_{max})和面积(A)

Table 4 Temperatures (T_{max}) and areas (A) of reduction peaks of CuO-TiO₂-ZrO₂ samples with different contents of CuO

w _{CuO} /%	α peak		β peak		γ peak	
	T _{max} /°C	A [*]	T _{max} /°C	A [*]	T _{max} /°C	A [*]
50	177	510	236	1377	266	1823
60	177	420	237	1881	267	2227
70	177	393	235	2360	268	2782
80	183	258	242	1475	284	4718

^{*}calculated by integral of peaks in H₂-TPR profiles

而减小; γ 峰的面积则随CuO含量的增加而一直增大. 另外, 随着CuO含量的增加, 样品还原峰的温度区间逐渐变大, 这说明随着CuO含量的增加, CuO-TiO₂-ZrO₂中CuO的颗粒大小分布变宽、趋于不均匀.

一般认为, Cu基复合氧化物中CuO的存在方式有三种, 即高分散的CuO、小颗粒的晶相CuO(XRD无法检测)和大颗粒的晶相CuO(XRD能够检测), 而且, 随着CuO颗粒的不断增大, 其还原峰的温度逐渐升高.³⁰⁻³² 据此并结合前述的XRD表征结果, 我们认为本文CuO-TiO₂-ZrO₂样品中的 α 峰应归属于与TiO₂-ZrO₂相互作用较强、呈高度分散的表面CuO的还原, β 峰应归属于样品中与TiO₂-ZrO₂相互作用较弱、颗粒较小的体相CuO的还原, γ 峰应归属于样品中颗粒较大、相对孤立的体相CuO的还原. 而且, 随着CuO含量的不断增加, CuO-TiO₂-ZrO₂中呈高度分散的表面CuO量逐渐减少, 而体相CuO的量逐渐增多, 且其CuO的晶粒逐渐增大. 该结果与前述的XRD测试结果相一致. 丁光辉等²⁸研究了采用浸渍法制备的不同CuO含量(6%–50%) (*w*) CuO/TiO₂-ZrO₂的还原性, 发现当 $w_{\text{CuO}} \geq 18\%$ 时也存在3个还原峰, 并将其分别归属为高度分散的CuO、与TiO₂-ZrO₂相互作用较强的孤立的CuO和晶相的CuO.

3.2.4 程序升温脱附表征

不同CuO含量的CuO-TiO₂-ZrO₂样品经还原后的CO₂-TPD测定结果见图4. 由此可见, 所有样品均在100–500 °C之间出现了两个CO₂脱附峰(α 和 β), 分别对应着弱吸附中心和强吸附中心. 4个样品的 α 峰出现的温度几乎相同, 约为175 °C; 而 β 峰的温度

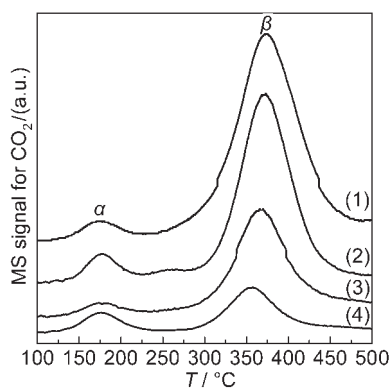


图4 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂的CO₂-TPD谱
Fig.4 CO₂-TPD profiles of the CuO-TiO₂-ZrO₂ samples with different contents of CuO
 $w_{\text{CuO}}/\%$: (1) 50; (2) 60; (3) 70; (4) 80

随着CuO含量的增加而逐渐向低温方向移动. 此外, 随着CuO含量的增加, CuO-TiO₂-ZrO₂样品的 α 脱附峰的面积变化不大, 但 β 脱附峰的面积显著减小, 表明CO₂的吸附主要是靠载体即TiO₂-ZrO₂复合氧化物来完成的, 而CuO本身只能吸附少量的CO₂. 该结果与Bando等³³的结果相一致, 他们在用红外光谱法研究CuO/TiO₂、CuO/Al₂O₃和CuO/SiO₂时也发现CO₂的吸附主要发生在载体上.

不同CuO含量的CuO-TiO₂-ZrO₂样品经还原后的H₂-TPD测定结果见图5. 由图可见, 所有样品均在50–500 °C之间出现了两个H₂脱附峰(α 和 β), 且 β 峰的面积明显大于 α 峰的面积. 其中低温 α 峰对应的是铜物种吸附氢的脱附, 而高温 β 峰对应的是载体吸附氢的脱附.^{34,35} Bianchi等³⁶研究发现纯的ZrO₂载体几乎不能吸附氢, 但是Cu/ZrO₂催化剂却能大量地吸附氢, 认为这是因为氢可以从Cu溢流到载体ZrO₂上. 这种溢流现象即使在机械混合的Cu/ZnO催化体系中也会出现.³⁷

由图5可见, 随着CuO-TiO₂-ZrO₂样品中CuO含量的增加, α 峰的位置基本不变但峰面积不断减小; β 峰的位置逐渐向低温方向移动, 峰面积随着CuO含量的增加先增加后减少, 当CuO含量为70%时, 峰面积达到最大.

3.3 影响催化剂性能的因素

一般认为, CO₂加氢直接制DME包括3个相互关联的反应过程, 即甲醇合成、甲醇脱水和逆水煤气转换(RWGS)反应, 其反应方程式如下:¹

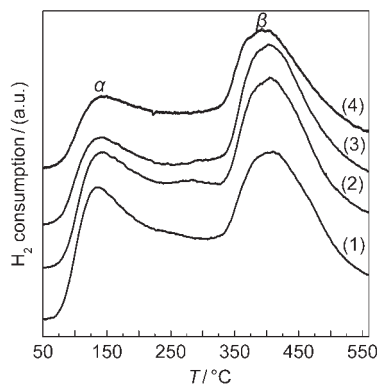
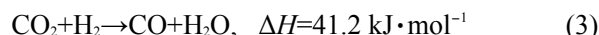
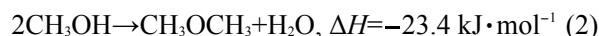
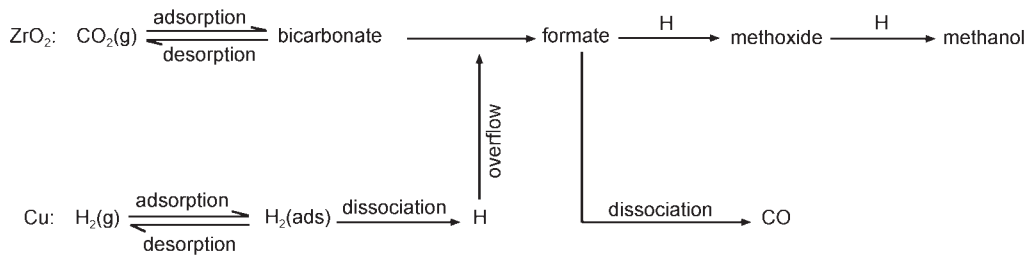


图5 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂的H₂-TPD谱
Fig.5 H₂-TPD profiles of the CuO-TiO₂-ZrO₂ samples with different contents of CuO
 $w_{\text{CuO}}/\%$: (1) 50; (2) 60; (3) 70; (4) 80

图6 CO₂加氢合成甲醇的反应机理示意图Fig.6 Scheme of the mechanism for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation

其中, 甲醇合成(式1)和RWGS(式3)反应在Cu基催化剂上进行, 甲醇脱水反应(式2)在酸催化剂上进行.

由CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5双功能催化剂的催化性能测试结果(表1)可见, 所有样品的甲醇选择性基本相同, 表明在本文所采用的反应条件下, HZSM-5分子筛上所发生的甲醇脱水反应的速率显著快于CuO-TiO₂-ZrO₂上所发生的甲醇合成反应, 即双功能催化剂的性能主要由甲醇合成活性组分CuO-TiO₂-ZrO₂的催化性能所决定.²⁰

将双功能催化剂的反应性能与CuO-TiO₂-ZrO₂的表征结果进行关联可以发现, 催化剂的活性(以CO₂的转化率表示)与CuO-TiO₂-ZrO₂的比表面积之间并无对应关系, 而与CuO-TiO₂-ZrO₂中金属铜的比表面积(S_{Cu})有较好的对应关系, 不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5催化剂的CO₂转化率与CuO-TiO₂-ZrO₂的 S_{Cu} 的大小顺序完全一致, 表明影响催化剂活性的是金属铜的表面积而不是催化剂的总比表面积.此外, 双功能催化剂的活性与CuO-TiO₂-ZrO₂的CO₂的吸附性能之间无必然的联系, 但与H₂的吸附性能(图5)之间存在较好的顺变关系.上述结果与Arena³⁴和Fisher³⁷等提出的CO₂在Cu/ZrO₂基催化剂上加氢反应的机理(图6)相一致, 即CO₂在载体ZrO₂上进行活化吸附, H₂在Cu活性位上进行解离吸附, 然后溢流到载体上与活化吸附的CO₂进行加氢反应生成甲酸盐, 甲酸盐可进一步加氢得到甲醇或直接分解得到CO.其中, 与CO₂的活化吸附相比, CO₂的加氢反应速率要慢得多, 即加氢反应是其中的决速步骤.

将不同CuO含量CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5双功能催化剂上产物选择性的变化情况与CuO-TiO₂-ZrO₂中CuO存在方式之间进行关联可以发现, 高度分散的CuO有利于CO的生成, 而晶相的CuO有利于甲醇(此处为甲醇+DME)的生成, 且随着CuO晶

粒的增大, 甲醇的选择性升高.该结果与Nitta等^{38,39}在研究CuO-ZrO₂和CuO-ZnO-ZrO₂催化CO₂加氢反应时所得到的结果相一致, 他们发现随着催化剂中Cu晶粒的增大, 甲醇的选择性升高而CO的选择性降低.另外, 对于CuO含量为70%和80%的两个催化剂, 虽然XRD和H₂-TPR的测定结果均表明CuO含量为80%的CuO-TiO₂-ZrO₂中CuO的晶粒要显著大于CuO含量为70%的CuO-TiO₂-ZrO₂样品, 但其CO的选择性却相差很小, 我们认为除了Cu晶粒大小外, Cu与TiO₂-ZrO₂之间的相互作用也会对CO₂加氢反应的选择性产生重要的影响, 即随着Cu晶粒的增大, 其与TiO₂-ZrO₂之间的相互作用减弱, 从而对CO₂加氢合成甲醇的反应不利. Baiker及其合作者⁴⁰在研究Cu/ZrO₂催化剂时发现, 当Cu与ZrO₂之间的作用较强、产生较多的Cu-Zr界面时, 催化剂具有较高的甲醇合成活性.

此外, 将不同CuO含量双功能催化剂上的CO选择性与CuO-TiO₂-ZrO₂的CO₂-TPD表征结果进行关联可以发现, CO的选择性与样品的CO₂吸附量之间存在较好的对应关系, 即CuO-TiO₂-ZrO₂的CO₂吸附量越小, 其CO的选择性也越小. Nomura等⁴¹在研究Cu/TiO₂催化CO₂加氢反应时也发现, 在催化剂中添加酸性组分磷和硼虽然使CO₂的吸附减弱, 但有利于Cu-甲酸盐中间产物加氢生成甲醇的反应, 从而使甲醇的选择性提高而CO的选择性降低, 这与本文的结果相一致.

4 结论

CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5催化CO₂加氢合成DME的反应性能主要由CuO-TiO₂-ZrO₂的性能决定并受CuO含量的影响很大, 当CuO含量为70%时, 催化剂的CO₂转化率最高, 同时DME的选择性和产率也最大. 其高的催化性能主要归因于大的金属铜的比表面积、合适大小的Cu晶粒、H₂和CO₂吸附性

能以及较强的Cu与TiO₂-ZrO₂之间的相互作用.

References

- (1) Mao, D. S.; Wang, S.; Lu, G. Z. *Petrochem. Technol.* **2007**, *36*, 1172. [毛东森, 王嵩, 卢冠忠. 石油化工, **2007**, *36*, 1172.]
- (2) Jin, Z. L.; Qian, L.; Lü, G. X. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 1102. [靳治良, 钱玲, 吕功煊. 化学进展, **2010**, *22*, 1102.]
- (3) Naik, S. P.; Bui, V.; Ryu, T.; Miller, J. D.; Zmierczak, W. *Appl. Catal. A-Gen.* **2010**, *381*, 183.
- (4) Zhao, Y. Q.; Chen, J. X.; Zhang, J. Y. *Chem. React. Eng. Technol.* **2007**, *23*, 456. [赵彦巧, 陈吉祥, 张继炎. 化学反应工程与工艺, **2007**, *23*, 456.]
- (5) Zhao, Y. Q.; Chen, J. X.; Zhang, J. X.; Zhang, J. Y. *J. Fuel Chem. Technol.* **2005**, *33*, 334. [赵彦巧, 陈吉祥, 张建祥, 张继炎. 燃料化学学报, **2005**, *33*, 334.]
- (6) Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *J. Catal.* **2007**, *249*, 185.
- (7) Arena, F.; Italiano, G.; Barbera, K.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *Catal. Today* **2009**, *143*, 80.
- (8) Liu, X. M.; Yan, Z. F.; Lu, G. Q. *Chin. Sci. Bull.* **2004**, *49*, 522. [刘欣梅, 阎子峰, 逯高清. 科学通报, **2004**, *49*, 522.]
- (9) Liu, X. M.; Lu, G. Q.; Yan, Z. F. *Appl. Catal. A-Gen.* **2005**, *279*, 241.
- (10) Zhao, Y. P.; Tian, J. Z.; Jing, T. J. *Qiqihar Univ.* **2006**, *22*, 1. [赵云鹏, 田景芝, 荆涛. 齐齐哈尔大学学报, **2006**, *22*, 1.]
- (11) Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Olszewski, P.; Kozłowska, A.; Stoch, J.; Lachowska, M.; Skrzypek, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **2006**, *310*, 127.
- (12) Guo, X. M.; Mao, D. S.; Wang, S.; Wu, G. S.; Lu, G. Z. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1661.
- (13) Guo, X. M.; Mao, D. S.; Lu, G. Z.; Wang, S.; Wu, G. S. *J. Catal.* **2010**, *271*, 178.
- (14) Ge, Q. J.; Huang, Y. M.; Qiu, F. Y.; Zhang, C. W. *J. Nat. Gas Chem.* **1999**, *8*, 280.
- (15) Wang, J. Y.; Zeng, C. Y. *Petro. Process. Petrochem.* **2004**, *35*, 13. [王继元, 曾崇余. 石油炼制与化工, **2004**, *35*, 13.]
- (16) Arena, F.; Spadaro, L.; Di Blasi, O.; Bonura, G.; Frusteri, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2004**, *147*, 385.
- (17) Chen, G. M.; Wang, H.; Gao, W. G.; Zhang, J.; Wei, G. *Mater. Rev.* **2010**, *24*, 104. [陈高明, 王华, 高文桂, 张健, 魏刚. 材料导报, **2010**, *24*, 104.]
- (18) Mao, D. S.; Chen, Q. L.; Lu, G. Z. *Appl. Catal. A-Gen.* **2003**, *244*, 273.
- (19) Mao, D. S.; Lu, G. Z.; Chen, Q. L. *Chin. J. Catal.* **2004**, *24*, 501. [毛东森, 卢冠忠, 陈庆龄. 催化学报, **2004**, *24*, 501.]
- (20) Wang, S.; Mao, D. S.; Guo, X. M.; Lu, G. Z. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1367.
- (21) Fujiwara, M.; Ando, H.; Tanaka, M.; Souma, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 546.
- (22) Sun, Q.; Zhang, Y. L.; Chen, Y.; Deng, J. F.; Wu, D.; Chen, S. Y. *J. Catal.* **1997**, *167*, 92.
- (23) Dubois, J. L.; Sayama, K.; Arakawa, H. *Chem. Lett.* **1992**, *21*, 1115.
- (24) Ge, Q. J.; Huang, Y. M.; Qiu, F. Y.; Li, S. B. *J. Mol. Catal. (China)* **1997**, *11*, 297. [葛庆杰, 黄友梅, 邱凤炎, 李树本. 分子催化, **1997**, *11*, 297.]
- (25) Li, Z. X.; Feng, Y. L.; Wang, R. J.; Zhang, J. Y.; Wang, Y. J.; Han, S. *Chin. J. Catal.* **1998**, *19*, 367. [李增喜, 冯玉龙, 王日杰, 张继炎, 王延吉, 韩森. 催化学报, **1998**, *19*, 367.]
- (26) Deng, S. Y.; Chu, W.; Xu, H. Y.; Shi, L. M.; Huang, L. H. *J. Nat. Gas Chem.* **2008**, *17*, 369.
- (27) Chary, K. V. R.; Sagar, G. V.; Naresh, D.; Seela, K. K.; Sridhar, B. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9437.
- (28) Ding, G. H.; Jiang, X. Y.; Wang, Y. J.; Zheng, X. M. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, *20*, 805. [丁光辉, 蒋晓原, 王月娟, 郑小明. 无机化学学报, **2004**, *20*, 805.]
- (29) Batyrev, E. D.; van den Heuvel, J. C.; Beckers, J.; Jansen, W. P. A.; Castricum, H. L. *J. Catal.* **2005**, *229*, 136.
- (30) Słoczyński, J.; Grabowski, R.; Kozłowska, A.; Olszewski, P. K.; Stoch, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4631.
- (31) Yang, Z. Q.; Mao, D. S.; Guo, Q. S.; Gu, L. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 3278. [杨志强, 毛东森, 郭强胜, 顾蕾. 物理化学学报, **2010**, *26*, 3278.]
- (32) Yang, Z. Q.; Mao, D. S.; Wu, R. C.; Yu, J.; Wang, Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2011**, *27*, 1163. [杨志强, 毛东森, 吴仁春, 俞俊, 王倩. 物理化学学报, **2011**, *27*, 1163.]
- (33) Bando, K. K.; Sayama, K.; Kusama, H.; Okabe, K.; Arakawa, H. *Appl. Catal. A-Gen.* **1997**, *165*, 391.
- (34) Arena, F.; Italiano, G.; Barbera, K.; Bordiga, S.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *Appl. Catal. A-Gen.* **2008**, *350*, 16.
- (35) Lin, M. G.; Yang, C.; Wu, G. S.; Wei, W.; Li, W. H.; Shan, Y. K.; Sun, Y. H.; He, M. Y. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 591. [林明桂, 杨成, 吴贵升, 魏伟, 李文怀, 单永奎, 孙罕宇, 何鸣元. 催化学报, **2004**, *25*, 591.]
- (36) Bianchi, D.; Gass, J. L.; Khalfallah, M. S.; Teichner, J. *Appl. Catal. A-Gen.* **1993**, *101*, 297.
- (37) Fisher, I. A.; Bell, A. T. *J. Catal.* **1997**, *172*, 222.
- (38) Nitta, Y.; Fujimatsu, T.; Okamoto, Y.; Imanaka, T. *Catal. Lett.* **1993**, *17*, 157.
- (39) Nitta, Y.; Suwata, O.; Ikeda, Y.; Okamoto, Y.; Imanaka, T. *Catal. Lett.* **1994**, *26*, 345.
- (40) Koepfel, R. A.; Baiker, A.; Wokaun, A. *Appl. Catal. A-Gen.* **1992**, *84*, 77.
- (41) Nomura, N.; Tagawa, T.; Goto, S. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *63*, 21.