

文章编号:1671-7333(2013)04-0259-04

ZnO 对 CO₂ 加氢制甲醇用 CuO-ZrO₂ 催化剂性能的影响

郭晓明^{1,2}, 毛东森¹, 卢冠忠^{1,2}, 王嵩¹

(1. 上海应用技术学院 化学与环境工程学院, 上海 201418;

2. 华东理工大学 工业催化研究所, 上海 200237)

摘要: 在 CuO-ZrO₂ 催化剂中引入 ZnO, 考察了 ZnO 对 CuO-ZrO₂ 物化性能及催化 CO₂ 加氢合成甲醇性能的影响, 优化了 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的 Zn/Zr 比。结果表明, 适量 ZnO 的添加增加了催化剂中铜的比表面积, 显著提高了催化剂表面的碱性位数目, 从而有利于 H₂ 的吸附解离和 CO₂ 的吸附。ZnO 的加入提高了催化剂的催化活性和甲醇选择性, 当 Zn/Zr 比为 2:3 时, 催化活性最高。

关键词: ZnO; CuO-ZrO₂; 二氧化碳加氢; 甲醇

中图分类号: O 643

文献标志码: A

The Influence of ZnO on the Performance of CuO-ZrO₂ for Methanol Synthesis via CO₂ Hydrogenation

GUO Xiao-ming^{1,2}, MAO Dong-sen¹, LU Guan-zhong^{1,2}, WANG Song¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2. Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The effects of ZnO on the physicochemical properties and the catalytic performance of CuO-ZrO₂ for the hydrogenation of CO₂ to methanol were investigated. The results showed that the specific surface area of metallic copper in the catalyst, which was favorable for the adsorption and dissociation of H₂, increased with the addition of an appropriate amount of ZnO. Moreover, the amount of basic sites on the catalyst surface was greatly enhanced by the presence of ZnO, resulting in an increase of the adsorbed CO₂. The highest activity could be obtained when the ratio of Zn/Zr was 2:3 in the CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst.

Key words: ZnO; CuO-ZrO₂; CO₂ hydrogenation; methanol

CO₂ 是最主要的温室气体, 同时也是一种重要的碳资源。CO₂ 催化加氢制甲醇在减少 CO₂ 排放的同时可获得基础化工原料和清洁能源甲醇, 因而, 该过程在环保、能源和化工领域均具有重要

意义, 受到了各国政府和科学工作者的广泛关注^[1-3]。

性能优良的催化剂是实现 CO₂ 加氢制甲醇反应的关键。用于 CO₂ 加氢制甲醇的催化剂主

收稿日期: 2013-05-15

基金项目: 上海应用技术学院科技发展基金资助项目(KJ2010-05)

作者简介: 郭晓明(1973-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为环境催化和能源催化. E-mail: guoxiaoming@sit.edu.cn

要有贵金属催化剂和铜基催化剂,其中铜基催化剂的综合性能更好。ZnO 在铜基催化剂中广为应用,但往往不是作为助剂添加,而是作为载体或其他氧化物组成复合载体。合成气加氢制甲醇用 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂就是一个典型的例子。已有一些关于 CuO-ZrO₂ 催化剂引入 ZnO 并用于 CO₂ 加氢制甲醇的报道。如 Nitta 等^[4]和 Arena 等^[5]发现对于 CO₂ 加氢制甲醇的反应,向 CuO/ZrO₂ 中加入 ZnO 后,CO₂ 的转化率明显提高。他们将原因归结于 ZnO 的添加提高了催化剂的比表面积和 Cu 的分散度,从而提高了催化剂的催化活性。然而,有关 ZnO 在 CuO-ZrO₂ 中的作用仍缺乏系统的研究。

本文在 CuO-ZrO₂ 催化剂中引入 ZnO,系统考察了 ZnO 对催化剂物化性能及催化 CO₂ 加氢性能的影响,阐明了 ZnO 在催化剂中的作用。在固定 CuO 含量的基础上,优化了 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂中的 Zn/Zr 比。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PW3040/60X Pert PRO 型多晶 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;ASAP2020 M + C 型多功能吸附仪,美国麦克公司;质谱仪,Pfeiffer Vacuum Quadstar;6820 型气相色谱仪,Agilent。

所用尿素、硝酸盐等试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

采用尿素-硝酸盐燃烧法制备 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂,详细的制备过程如文献^[6]所述。尿素用量为燃烧反应化学计量比的 50%,引燃温度为 300 °C。燃烧产物进一步在 500 °C 焙烧 4 h 以除去少量未完全反应的尿素、硝酸盐或中间产物。本实验保持 CuO 的含量不变,改变 Zn²⁺ 与 Zr⁴⁺ 的摩尔比。催化剂表示为 Cu_{0.5}Zn_xZr_y,0.5 代表 Cu 的摩尔分数, x 和 y 分别代表 Zn 和 Zr 的摩尔分数。未引入 ZnO 的 CuO-ZrO₂ 催化剂用作参照催化剂,其中 Cu/Zr = 5:5,标示为 Cu_{0.5}Zr_{0.5}。

1.3 催化剂的表征

采用多晶 X 射线衍射仪对催化剂的物相结构进行分析。辐射源为 Cu K α 射线,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA, 2θ 扫描角度为 10°~70°,扫描速率为 6 (°)·min⁻¹。

催化剂的 BET 比表面在多功能吸附仪上采用 N₂ 吸附法测得。测试前样品在 200 °C 真空处理 3 h。

采用 N₂O 反应吸附法测定经还原后催化剂中金属 Cu 的表面积^[7]。首先,将约 0.2 g 催化剂在 250 °C、H₂/He 气氛下还原 1 h,然后用 He 气吹扫并冷却至 60 °C,再切换到 1% 的 N₂O/He 混合气(体积分数),用质谱仪记录生成的 N₂ 信号。

程序升温还原(H₂-TPR)实验在自建的装置上进行,用热导池检测器(TCD)检测耗氢量。催化剂装量为 30 mg,还原气为 10% 的 H₂/N₂ 混合气(体积分数),还原气流速为 50 mL·min⁻¹,升温速率为 5 °C·min⁻¹。反应器出口装有 5 A 分子筛以除去反应中生成的水。

催化剂上 CO₂ 的程序升温脱附(CO₂-TPD)分析在自建的脱附装置上进行,用质谱仪检测脱附气体信号。称取约 100 mg 样品,在 500 °C 用 He 气吹扫 60 min,降温至 50 °C,在此温度下吸附 CO₂,再用 He 气吹扫至基线走平,然后以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 400 °C。

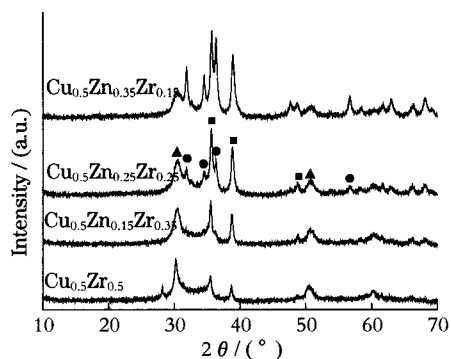
1.4 催化剂的活性评价

催化剂的活性测试在加压连续流动固定床不锈钢反应器中进行。反应前催化剂先在 10% 的 H₂/N₂ 混合气(体积分数)中于 300 °C 还原 3 h。然后冷却到反应温度,将气体切换至原料气(CO₂:H₂ = 1:3,摩尔比)。反应产物用气相色谱仪进行在线检测,碳分子筛填充柱和热导检测器(TCD)用于 CO₂、CO 等永久性气体的分离、检测,Porapak Q 柱和氢火焰离子化检测器(FID)用于甲醇等有机物的分离和检测。为避免反应产物的冷凝,反应器出口至色谱仪进样口之间的管路用加热带保温至 140 °C 以上。根据所测定反应尾气中各组分的含量,以碳原子摩尔数计算 CO₂ 的转化率和产物中各物质的选择性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构和结构性能

催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示。随着 ZnO 的引入,在 $2\theta = 31.8^\circ$ 、 34.5° 、 36.3° 及 56.7° 处出现了 ZnO 的特征衍射峰。ZrO₂ 以 t -ZrO₂ ($2\theta = 30.3^\circ$ 、 50.9°) 形式存在,其衍射峰随 Zn/Zr 比的增加而减弱。 2θ 为 35.6° 和 38.8° 的衍射峰分别是 CuO(-111) 和 (111) 的特征衍射峰(PDF 80-



(■) CuO; (●) ZnO; (▲) ZrO₂ (tetragonal)

图1 不同Zn/Zr比的CuO-ZnO-ZrO₂催化剂的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts with different Zn/Zr ratio

1 268)。CuO的衍射峰强度随Zn/Zr摩尔比的增加而逐渐增强,但同时其峰形也逐渐变得宽化。这表明ZnO在促进CuO晶化的同时又能抑制CuO晶粒的生长和颗粒的团聚。

催化剂的BET比表面积如表1所示。Cu_{0.5}Zr_{0.5}的BET比表面积为35.7 m²/g, Cu_{0.5}Zn_{0.15}Zr_{0.35}的BET比表面积增加到47.6 m²/g, Cu_{0.5}Zn_{0.25}Zr_{0.15}的BET比表面积又下降至33.9 m²/g。这表明由适量ZnO与ZrO₂组成的复合氧化物的比表面积比纯ZrO₂大。由于ZnO自身的比表面积较小,Zn/Zr摩尔比太高又致使其BET比表面积下降。表1还给出了催化剂还原后金属Cu的比表面积。可见,金属Cu的比表面积随ZnO的引入显著增加。相对于不含ZnO的Cu_{0.5}Zr_{0.5}催化剂,ZnO的引入使Cu的表面积增加为原来的2~3倍。这是因为ZnO的加入能抑制CuO晶粒的生长和颗粒的团聚所致。当Zn/Zr摩尔比过高时,催化剂BET比表面积的减小致使Cu的表面积也随之减小。

表1 不同Zn/Zr比的CuO-ZnO-ZrO₂催化剂的物化性质
Tab. 1 Physicochemical properties of the CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts with different Zn/Zr ratio

催化剂	BET比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	铜比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
Cu _{0.5} Zr _{0.5}	35.7	2.83
Cu _{0.5} Zn _{0.15} Zr _{0.35}	47.6	8.25
Cu _{0.5} Zn _{0.25} Zr _{0.25}	42.1	8.07
Cu _{0.5} Zn _{0.35} Zr _{0.15}	33.9	6.56

2.2 H₂-TPR分析

图2是催化剂的H₂-TPR曲线。CuO-ZnO-ZrO₂催化剂有两个还原峰,一个在190℃左右,另有一个肩峰在210℃。样品Cu_{0.5}Zn_{0.15}Zr_{0.35}、

Cu_{0.5}Zn_{0.25}Zr_{0.25}和Cu_{0.5}Zn_{0.35}Zr_{0.15}的还原峰非常相似,说明Zn/Zr比值的变化(3:7与7:3)对CuO的还原影响不大。同时图2还给出了Cu_{0.5}Zr_{0.5}催化剂的TPR曲线,其低温峰出现在170℃左右,高温峰出现在220℃,还原温度区间为150~260℃。显然,ZnO的引入使CuO的低温还原峰向高温方向发生了移动,高温还原峰则向低温移动,从而使CuO的还原温度范围变窄,这与Arena等^[5]的报道是一致的。CuO的颗粒大小是影响CuO还原温度的一个重要因素,颗粒小对应的还原温度低,颗粒大则还原温度高^[8-9]。CuO还原温度范围变窄,说明ZnO的加入使CuO颗粒的粒径分布更均匀。此外还可以看到,对样品Cu_{0.5}Zr_{0.5}而言,高温峰在整个还原峰中所占的比例远大于低温峰的比例,加入ZnO后则低温峰所占比例明显大于高温峰,这表明ZnO的加入提高了高分散的CuO的比例。

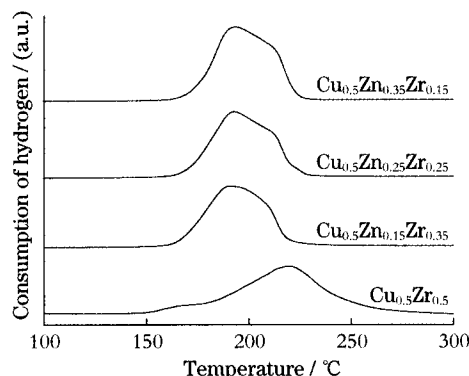


图2 不同Zn/Zr比的CuO-ZnO-ZrO₂催化剂的H₂-TPR曲线

Fig. 2 H₂-TPR curves of the CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts with different Zn/Zr ratio

2.3 CO₂-TPD分析

图3比较了CO₂在Cu_{0.5}Zr_{0.5}和Cu_{0.5}Zn_{0.2}Zr_{0.3}催化剂样品上的吸脱附行为。催化剂的CO₂-TPD曲线可分解为3个Gaussian峰,分别对应催化剂表面弱碱位、中等强度碱位和强碱位上CO₂的脱附。Cu_{0.5}Zn_{0.2}Zr_{0.3}的脱附峰面积约为Cu_{0.5}Zr_{0.5}的3.7倍,表明ZnO的引入使吸附CO₂的碱性位数目大大增加。这可以从两个方面加以解释:首先,ZnO本身含有大量碱性位,能吸附CO₂;其次是ZnO的引入使ZrO₂的结构发生了改变,产生了缺陷,有利于CO₂的吸附^[10]。

2.4 催化剂的催化性能

催化剂的催化活性和甲醇选择性如表2所

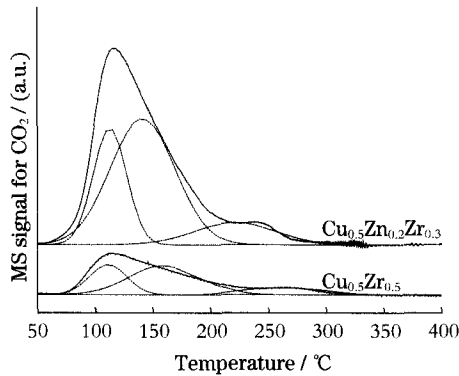


图 3 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 和 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.3}$ 催化剂的 CO_2 -TPD 曲线

Fig. 3 CO_2 -TPD curves of $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ and $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.3}$ catalysts

示。与未掺杂的 $\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ 催化剂相比较, ZnO 的引入大大提高了 CO_2 的转化率。其原因在于:一方面 ZnO 的引入提高了 Cu 的分散度, 促进了 CuO 的还原, 使 H_2 在 Cu 活性位上的吸附解离加速^[5]; 另一方面, 由于 ZnO 本身含有大量 CO_2 吸附位, 能促进 ZrO_2 对 CO_2 的吸附和活化。因此, ZnO 的引入提高了催化剂的活性。表 2 还显示 ZnO 的引入也显著提高了甲醇的选择性。机理研究表明^[11-12], CO_2 加氢的产物甲醇和 CO 是通过共同的中间体甲酸盐转化而来。 CuO-ZrO_2 中引入 ZnO 后会形成两种甲酸盐中间体即 Zr-COOH 和 Zn-COOH 。 ZnO 的引入提高了甲醇选择性这一实验结果说明 Zn-COOH 比 Zr-COOH 更倾向于进一步加氢生成甲醇而不是分解形成 CO 。

表 2 不同 Zn/Zr 比的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的催化性能
Tab. 2 Catalytic performance of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts with different Zn/Zr ratios for hydrogenation of CO_2 to methanol

催化剂	CO_2 转化率/%	CH_3OH 选择性/%	CH_3OH 收率/%
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	9.9	45.4	4.5
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.15}\text{Zr}_{0.35}$	15.5	56.6	8.8
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.3}$	16.4	57.2	9.4
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}$	16.1	56.6	9.1
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.2}$	15.8	56.9	9.0
$\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.35}\text{Zr}_{0.15}$	14.2	57.8	8.2

注: 反应条件为 $T = 240\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 3.0\text{ MPa}$, $\text{GHSV} = 3\ 600\text{ h}^{-1}$

随着 Zn/Zr 比值的增加, CO_2 的转化率先增加后减小, 这与还原后催化剂中的 Cu 的表面积变化趋势是一致的。当 Zn/Zr 比值为 2:3 时, CO_2 的转化率达到最大值, 为 16.4%。甲醇选择性基本保持不变。当 Zn/Zr 比值为 2:3 时, 甲醇收率达到最大值, 为 9.4%。

3 结 论

在 CuO-ZrO_2 催化剂中引入 ZnO , 重点讨论了 ZnO 在 CuO-ZnO-ZrO_2 中的作用, 并确定了最佳的 Zn/Zr 比, 得到结论如下:

(1) ZnO 在促进 CuO 晶化的同时又抑制了 CuO 晶粒的生长和颗粒的团聚, 适量 ZnO 的添加增加了催化剂的 BET 表面积和金属 Cu 表面积。

(2) ZnO 的加入显著增加了催化剂表面的碱性位数目, 有利于 CO_2 的吸附。

(3) ZnO 的加入显著提高了催化剂的催化活性和甲醇选择性, 当 Zn/Zr 比为 2:3 时, 活性最高。

参考文献:

- [1] 张建祥, 赵彦巧, 陈吉祥, 等. CO_2 加氢合成甲醇及二甲醚研究进展[J]. 天然气化工, 2004, 29(6): 43-46.
- [2] 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.
- [3] Olah G A. After oil and gas: Methanol economy [J]. Catal Lett, 2004, 93: 1-2.
- [4] Nitta Y, Suwata O, Ikeda Y, et al. Copper-zirconia catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide: Effect of ZnO addition to Cu-ZrO_2 catalysts [J]. Catal Lett, 1994, 26: 345-354.
- [5] Arena F, Barbera K, Italiano G, et al. Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO_2 catalysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. J Catal, 2007, 249: 185-194.
- [6] Guo X M, Mao D S, Wang S, et al. Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. Catal Commun, 2009, 10: 1661-1664.
- [7] Chinchin G C, Denny P J, Parker D G, et al. Mechanism of methanol synthesis from $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: Use of ^{14}C -labelled reactants [J]. Appl Catal, 1987, 30: 333-338.
- [8] Zhang Y P, Fei J H, Yu Y M, et al. Methanol synthesis from CO_2 hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Energ Conv Manag, 2006, 47: 3360-3367.

(下转第 277 页)

- very of a novel nitroimidazoleoxazolidinone hybrid with potent anti Gram-positive activity: Synthesis and antibacterial evaluation [J]. *Eur J Med Chem*, 2011, 46(1): 65-70.
- [2] Zhou J, Bhattachar A, Chen S, et al. Design at the atomic level: Generation of novel hybrid biaryloxazolidinones as promising new antibiotic [J]. *Bioorg Med Chem Lett*, 2008, 18(23): 6179-6183.
- [3] 林秀英, 侯艳秋. 聚(异氰尿酸酯-噁唑烷酮)胶粘剂的研究[J]. *热固性树脂*, 1992 (4): 11-15.
- [4] Johannes M, Altmann K H. A ring-closing metathesis-based approach to the synthesis of (+)-tetra-benzazine [J]. *Org Lett*, 2012, 14 (14): 3752-3755.
- [5] Thompson C F, Ali A, Quraish N, et al. Discovery of substituted biphenyl oxazolidinone inhibitors of cholesteryl ester transfer protein [J]. *ACS Med Chem Lett*, 2011, 2(6): 424-427.
- [6] Barros M T, Phillips A M F. The first enantioselective [3 + 2] cycloaddition of epoxides to arylisocyanates: Asymmetric synthesis of chiral oxazolidinone phosphonates [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2010, 21(21-22): 2746-2752.
- [7] Grega K C, Barbachyn M R, Brickneret S J, et al. Regioselective metalation of fluoroanilines. An application to the synthesis of fluorinated oxazolidinone antibacterial agents [J]. *Am Chem Soc*, 1995, 60(16): 5255-5261.
- [8] Yang Xueyan, Zhu Yaoping, Fang Xiang, et al. Synthesis of γ -butyrolactones containing α, α -difluoromethylenyl bisphosphonate initiated by $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ [J]. *J Fluorine Chem*, 2007, 128(3): 174-178.
- [9] Yang Xueyan, Wang Zhonghua, Zhu Yaoping, et al. Fluoroalkylation of pent-4-en-1-ols initiated by sodium dithionite to synthesize fluorine-containing tetrahydrofuran derivatives [J]. *J Fluorine Chem*, 2007, 128(9): 1046-1051.
- [10] Jacquemard U, Beneteau V, Lefoix M, et al. Mild and selective deprotection of carbamates with Bu_4NF [J]. *Tetrahedron*, 2004(60): 10039-10047.
- [11] Yang Xueyan, Fang Xiang, Ji Zhenghua, et al. One-pot addition-intramolecular *N*-cyclization of carbamates mediated by alkali metallic reagents as an approach to 4-(fluoroalkyl) oxazolidin-2-ones [J]. *Synthesis*, 2011(22): 3627-3634.

(上接第 262 页)

- [9] 林明桂, 杨成, 吴贵升, 等. 锰和铜改性 Cu/ZrO_2 合成甲醇催化剂的结构及催化性能 [J]. *催化学报*, 2004, 25(7): 591-595.
- [10] 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 promotor and dopant [J]. *Catal Lett*, 2002, 83: 79-86.
- [11] Fisher I A, Woo H C, Bell A T. Effects of zirconia promotion on the activity of Cu/SiO_2 for methanol synthesis from CO/H_2 and CO_2/H_2 [J]. *Catal Lett*, 1997, 44: 11-17.
- [12] Hong Q J, Liu Z P. Mechanism of CO_2 hydrogenation over Cu/ZrO_2 (-212) interface from first-principles kinetics Monte Carlo simulations [J]. *Surf Sci*, 2010, 604: 1869-1876.