

文章编号: 1001-3555(2013)03-0235-07

CO₂ 加氢制备二甲醚 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂的研究

张雅静¹, 邓磊¹, 张素娟¹, 王康军¹, 吴静^{1*}

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以无水乙醇为溶剂, 草酸为沉淀剂, 采用悬浮共沉淀法, 一步合成 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂. 并研究了该催化剂在 CO₂ 加氢合成二甲醚反应中的催化性能, 考察了 CO₂ 加氢合成甲醇组分(CuO-ZnO-Al₂O₃)与甲醇脱水组分(HZSM-5)配比对催化剂性能的影响以及催化剂的稳定性. 结果表明, 双功能催化剂加氢与脱水组分分配比为 8:1 时, 对 CO₂ 加氢直接合成二甲醚有较高的催化性能: 在固定床反应器中, 温度为 270 °C, 压力为 3.0 MPa, 空速为 4 800 h⁻¹ 的反应条件下, CO₂ 的单程转化率达到 29.8%, 二甲醚的选择性和收率分别达到 53.8% 和 16%. XRD、BET、TPR 和 NH₃-TPD 对催化剂结构表征结果表明, 不同组分分配比影响双功能复合催化剂中脱水组分的酸性和加氢组分的结晶度、晶粒尺寸、CuO 的还原性.

关键词: 组分配比; 二甲醚; 双功能催化剂; 二氧化碳加氢; CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5

中图分类号: TQ 426; O643.32 **文献标志码:** A

二氧化碳大量排放, 不仅带来了“温室效应”这一环境问题, 还造成了碳资源的浪费. 减少大气中 CO₂ 的方法, 除了减排外, 还可以对 CO₂ 进行转化利用^[1-2]. CO₂ 加氢合成二甲醚(DME)是 CO₂ 综合利用的有效途径, 不但可以打破热力学平衡对 CO₂ 加氢合成甲醇反应的限制, 而且可以制备出清洁、环保、可作为柴油替代产品的二甲醚; 同时, 二甲醚还是生产多种化工产品的重要原料^[3-4]. 用于 CO₂ 加氢一步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. 合成甲醇的催化剂主要有 Cu-Zn、Cu-Zn-Al 和 Cu-Zn-Zr 及其改性催化剂^[5-8]; 甲醇脱水的催化剂主要有 γ -Al₂O₃、硅铝分子筛、复合氧化物、SAPO 类分子筛和杂多酸等^[9-12]. 在复合双功能催化剂中, CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 因其优良的催化性能, 受到研究者的广泛关注. 其中, 长岭公司催化剂厂采用共沉淀浸渍法制备的 CuO/ZnO/Al₂O₃/HZSM-5 催化剂, 在 245 °C、2.0 MPa 和 H₂/CO₂ 为 2.79 的条件下, CO₂ 转化率为 22.61%, 二甲醚选择性为 45.9%^[13]. 赵彦巧等研究了共沉淀

法制备甲醇合成组分过程中沉淀剂、沉淀顺序、铜/锌比和甲醇合成与脱水组分的复合方法等因素对 CuO/ZnO/Al₂O₃/HZSM-5 催化性能的影响; 研究结果表明, 采用并流共沉淀法制备 CuO-ZnO-Al₂O₃ 组分, 其中 (CuO):(ZnO):(Al₂O₃) 质量比为 3:6:1, 脱水组分为 HZSM-5 分子筛(硅铝比为 25), 并将双组分以 2:1 进行机械混合, 得到的催化剂具有一定的催化性能: 在 260 °C、3.0 MPa 和 H₂/CO₂ 为 3 的条件下, CO₂ 转化率为 26.5%, 二甲醚选择性为 26%, 二甲醚收率为 6.9%^[14-15]. 孙鲲鹏等研究了 Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 双功能催化剂 CO₂ 加氢制二甲醚性能, 研究表明 ZrO₂ 存在可以调节催化剂表面的 Cu/Zn 比, 促进 Cu 在表面富集, 进而改善催化剂性能^[16-17]; 另外, 孙鲲鹏等研究发现 Pd 修饰的 CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 双功能催化剂可以极大的提高二甲醚的选择性, 在 200 °C、3.0 MPa 和空速为 1 800 h⁻¹ 的条件下, CO₂ 转化率为 18.67%, 二甲醚选择性为 73.56%^[18]. 王康军等采用共沉淀法和机械混合法合成了 Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 双功能催化剂, 研究

收稿日期: 2013-03-25; 修回日期: 2013-05-10.

基金项目: 辽宁省科技厅工业攻关项目(No. 2007223016).

作者简介: 张雅静(1979-), 女, 讲师, 博士. yjzhang2009@163.com.

* 通讯联系人, 024-89383760; wujing7275@163.com.

表明该催化剂 HZSM-5 分子筛的硅铝比、反应温度和反应压力均影响其催化性能^[19]。我们采用悬浮共沉淀法制备了 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂, 研究表明沉淀剂种类、用量和沉淀顺序均影响催化剂的催化性能, 其中以草酸为沉淀剂, 草酸/金属硝酸盐为 2 : 1, HZSM-5 分子筛的硅铝比为 50, 反应温度和压力为 270 °C 和 3.0 MPa 时, CO₂ 转化率达到 28.7%, 二甲醚的选择性和收率分别为 53.2% 和 15.3%^[20]。我们在前期工作基础上, 研究了 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂中加氢合成甲醇组分 (CuO-ZnO-Al₂O₃) 与甲醇脱水组分 (HZSM-5) 质量比对催化剂催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 Cu、Zn、Al 的硝酸盐按照 3.2 : 2.5 : 1 摩尔比配制乙醇溶液 A, 将草酸溶解在乙醇中配成溶液 B (草酸与金属离子的摩尔比为 1.5 : 1), 在 60 °C 的水浴中, 剧烈搅拌下, 将溶液 A 和溶液 B 并流共沉淀在 HZSM-5 分子筛 (硅铝比为 50) 配成的乙醇悬浮液中, 滴定终点 pH 为 4, 老化 2 h, 加热将乙醇蒸干, 然后在烘箱中 100 °C 干燥 12 h, 再放入马弗炉中 400 °C 焙烧 4 h, 取出压片, 筛选粒径 0.90 ~ 0.45 mm 备用。将 CuO-ZnO-Al₂O₃ 与 HZSM-5 质量比分别为 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1 和 12 : 1 的复合催化剂分别编号为 CZAH-1, CZAH-2, CZAH-3, CZAH-4, CZAH-5, CZAH-6, CZAH-7 和 CZAH-8。

1.2 催化剂的评价

催化剂的评价在高压固定床管式反应器中进行, 取催化剂 2.0 mL 装入反应管正中部, 常压下通入体积比 9 : 1 的 N₂/H₂ 混合气, 在 300 °C 下还原 3 h。还原完成后, 切换为体积比为 1 : 3 的 CO₂/H₂ 反应气, 空速为 4 800 h⁻¹, 在 3.0 MPa 的压力, 270 °C 的温度下反应。反应产物和尾气分析采用北分瑞利公司 SP-2100A 型气相色谱仪 (TCD 检测器) 检测, 色谱柱由 Porapak T (1 m) 和 GDX-101 (2 m) 填充柱串联而成, 柱温 110 °C; 载气为高纯 H₂, 流量为 30 mL/min, 并采用面积归一化法定量。

1.3 催化剂的表征

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 250 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。氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 在先权公司的 TP5000 型多功能吸附仪上进行, 称取 0.05 g 催化剂样品装入石英玻璃管中, 400 °C 下通入 N₂ (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 600 °C。氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 在先权公司的 TP5080 型自动多功能吸附仪上进行, 称取 0.10 g 催化剂样品装入石英玻璃管中, 通入 N₂ (30 mL/min), 在 400 °C 条件下吹扫 1 h, 降至室温, 连续通入 NH₃ 气吸附 30 min, 切换成 N₂ (30 mL/min) 吹扫 1 h, 然后以 10 °C/min 升温至 600 °C。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价结果

不同组分配比的 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂上 CO₂ 加氢合成二甲醚的实验结果见表 1。由表 1 可见, 随着加氢组分与脱水组分配比逐渐增大, CO₂ 的转化率、二甲醚的选择性和收率均呈现峰形变化趋势。加氢组分与脱水组分过多或过少情况下, 都会影响复合催化剂的双组份间的协同作用, 进而影响其催化性能。当加氢组分与脱水组分配比为 8 : 1 (CZAH-6) 时, 双功能催化剂具有较好催化性能, CO₂ 的转化率达 29.8%, 二甲醚选择性和收率分别达 53.8% 和 16%。当双组份配比较小时 (CZAH-1), 加氢组分含量较少, CO₂ 气体可吸附反应的催化活性位较少, 这可能是 CO₂ 转化率较低的原因; 当双组份配比较大时, 甲醇脱水就成了 CO₂ 加氢一步合成二甲醚的控制步骤, 生成的甲醇不能及时转化为二甲醚, 从而影响了甲醇合成反应的化学平衡, 进而使 CO₂ 转化率有所下降。

2.2 催化剂的 XRD 表征结果

不同组分配比的 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂 XRD 谱图见图 1。所有的催化剂 XRD 图中, 在 2 θ 为 8° 和 23° 附近出现 HZSM-5 分子筛的特征峰, 表明分子筛在复合过程中, 晶体结构保持完好。随双组分配比的增大, HZSM-5 分子筛特征峰的强度明显减弱, 表明分子筛的相对含量逐渐降低, 这与我们分子筛加入量变化相一致。催化剂在衍射角 2 θ = 35.4°、38.7°、48.7°、58.2°、61.5° 和 66.2° 的

表 1 不同组分配比催化剂上 CO₂ 加氢合成二甲醚反应性能Table 1 The catalytic performance for the hydrogenation of CO₂ to DME over different catalysts

Catalyst	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ to HZSM-5 mass ratio	d _{CuO} /nm	Conversion of CO ₂ /%	Selectivity/%		Yield/%	
				DME	CH ₃ OH	DME	CH ₃ OH
CZAH-1	1 : 2	7.0	26.0	41.8	10.3	10.9	2.7
CZAH-2	1 : 1	7.2	27.1	42.3	11.1	11.5	3.0
CZAH-3	2 : 1	7.3	27.1	47.6	12.1	12.9	3.3
CZAH-4	4 : 1	7.6	28.3	49.8	12.2	14.1	3.5
CZAH-5	6 : 1	8.4	29.6	50.9	12.3	15.1	3.7
CZAH-6	8 : 1	9.7	29.8	53.8	13.5	16.0	4.0
CZAH-7	10 : 1	10.8	30.3	49.6	14.1	15.1	4.3
CZAH-8	12 : 1	11.0	28.7	49.2	12.2	14.1	3.5

衍射峰分别对应 CuO 的 ($\bar{1}11$)、(111)、($\bar{2}02$)、(202)、($\bar{1}13$)和($\bar{3}11$)晶面的衍射峰,这与 PDF 卡片号 80-1917 相一致. 在衍射角 $2\theta=31.7^\circ$ 和 67.3° 分别出现 ZnO 的 (100) 和 (112) 晶面衍射峰(PDF No. 65-3411). 由图 1 还可以看出,随着双组份配比增大, CuO 和 ZnO 的衍射峰强度明显增加,峰形变得更尖锐,表明加氢组分含量逐渐增加、晶粒尺寸增大. 加氢活性组分晶粒尺寸变大(见表 1),可能是高组分配比下(CZAH-8),二甲醚收率反而有所下降的原因. 所有催化剂中均没有出现 Al₂O₃ 的特征衍射峰,这说明 Al₂O₃ 以非晶态高度分散在催化剂中.

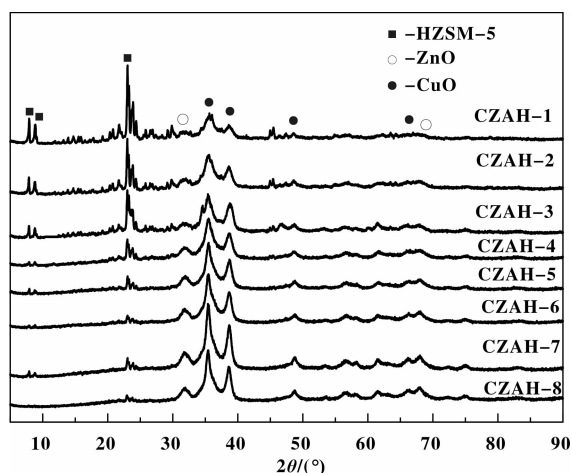


图 1 不同组分配比催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts with different constituents

2.3 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径表征结果

不同组分配比的催化剂的 BET 比表面积、孔容和平均孔径见表 2. 从表 2 可以看出,随着加氢组

分与脱水组分比增大,双功能催化剂的比表面积逐渐降低,平均孔径逐渐增大,但孔容变化不大. HZSM-5 属于微孔材料,具有较高的比表面积,所以 HZSM-5 含量减少,催化剂的比表面积随之降低,进而降低了催化剂的活性;而该催化剂的平均孔径随 HZSM-5 含量减少而增大,有利于反应物和产物的扩散,一定程度上又提高了催化剂的活性和二甲醚的选择性. 因此,既具有较高的比表面积,又具有合适孔结构的双功能催化剂会表现出较好 CO₂ 加氢合成二甲醚的催化性能.

表 2 不同组分配比催化剂的 BET 比表面积、孔容和平均孔径
Table 2 Specific surface areas (BET), pore volume and average pore diameters of the catalysts with different constituents

Catalysts	Specific surface area/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume/(cc · g ⁻¹)	Average pore diameter /nm
CZAH-1	256.1	0.27	4.2
CZAH-2	198.9	0.33	6.7
CZAH-3	191.2	0.26	5.3
CZAH-4	130.0	0.29	8.8
CZAH-5	97.6	0.23	10.0
CZAH-6	92.9	0.25	10.4
CZAH-7	88.9	0.26	11.1
CZAH-8	85.8	0.25	11.6

2.4 催化剂的 H₂-TPR 表征结果

不同组分配比的 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂的 TPR 谱图见图 2. 由图 2 可见,催化剂中 HZSM-5 组分含量较高时(CZAH-1, CZAH-2, CZAH-3),催化剂中的氧化铜具有两个还原峰,分

别在 192 °C 和 260 °C 附近, 这说明催化剂中的 CuO 以两种状态存在于催化剂中, 低温峰是催化剂表面上高分散态 CuO 的还原峰, 而高温峰是催化剂体相中 CuO 的还原峰. 和低温还原峰相比, 高温还原峰强度较大, 说明催化剂中体相 CuO 比较多. 随着催化剂中 HZSM-5 组分含量逐渐减少, 催化剂中的氧化铜低温还原峰逐渐消失, 高温还原峰还原温度逐渐升高 (CZAH-4, CZAH-5). 进一步减少 HZSM-5 组分含量 (CZAH-6), 催化剂中的氧化铜只出现一个还原峰, 还原温度较高, 在 287 °C 度附近, 这可能是少量的 HZSM-5 组分不能将加氢活性组分分散均匀, 因而 CuO 颗粒长大, 变得难于还原. 催化剂中的 HZSM-5 组分再继续减少时 (CZAH-7, CZAH-8), CuO 的还原温度变化不大. H_2 -TPR 结果表明, HZSM-5 不但作为脱水组分, 且其含量还影响了 CuO 的还原温度. 这可能是加入的 HZSM-5 分子筛促进了氢原子溢流, 使双功能催化剂 CuO 在较低温度下被还原^[21].

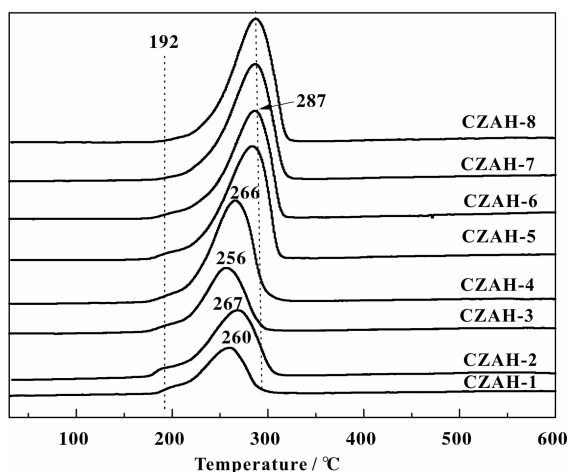


图2 不同组分配比催化剂的 TPR 谱图

Fig. 2 TPR curves of the catalysts with different constituents

2.5 催化剂的 NH_3 -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. 不同组分配比的 CuO-ZnO- Al_2O_3 /HZSM-5 催化剂以及 HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 表征结果见图 3. 从图 3 中可以看出, HZSM-5 具有两种酸性位, 其中 213 °C 的脱附峰对应着弱酸中心, 430 °C 的脱附峰对应着强酸中心, 而图中 70 °C 和 95 °C 的两个峰为分子筛物理吸附 NH_3 的脱附峰. 而 CZAH-1 到 CZAH-8 除了物理吸附 NH_3 的脱附峰, 都只有一个化学脱附峰, 说明双功能催化剂都

只有一种酸性中心, 该酸性中心位于纯 HZSM-5 的弱酸中心和强酸中心之间, 为中强酸中心. 这说明, 双功能催化剂的加氢组分与脱水组分存在一定的相互作用: HZSM-5 分子筛含量较高时 (CZAH-1, CZAH-2, CZAH-3), NH_3 脱附峰分布较宽, 峰面积较大, 表明催化剂中酸性位分布分散, 酸量较多; 随着 HZSM-5 分子筛含量降低 (CZAH-4, CZAH-5, CZAH-6), NH_3 脱附峰分布逐渐变窄, 峰面积逐渐减小, 表明催化剂中酸性位分布集中, 酸量变少; 当 HZSM-5 分子筛含量过低时 (CZAH-7, CZAH-8), 几乎看不到 NH_3 脱附峰. 结合表 1 实验结果, 可以看出, 随着催化剂 HZSM-5 分子筛含量减少, 二甲醚的选择性呈先增大再减小的趋势, 在 CZAH-6 催化剂上选择性最高, 这表明合适的酸性可有效提高二甲醚的选择性.

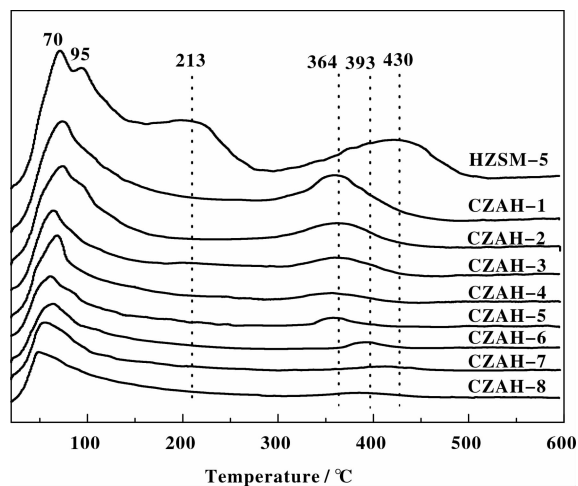


图3 不同组分配比催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

Fig. 3 NH_3 -TPD curves of the catalysts with different constituents

2.6 催化剂的稳定性及活性中心

对 CAZH-6 催化剂进行了短期的稳定性测试, 反应时间对 CO_2 的转化率影响见图 4. 由图可知, 催化剂在反应 10 h 后进入稳定期, 一直到 70 h, CO_2 的转化率下降很小 (小于 1%); 但是二甲醚的选择性变化较大, 反应 70 h 后, 二甲醚的选择性由 53.8% 下降到 49.4%, 说明催化剂的稳定性较差. CAZH-6 催化剂还原后及反应 70 h 后的 XRD 谱图见图 5. 由图可知, CAZH-6 催化剂还原后共有三相 HZSM-5、ZnO 和 Cu, 说明经过氢气还原后, CuO 已经完全被还原. 而使用 70 h 后的催化剂 XRD 谱图中, 除了上述 3 相, 在 2θ 为 58.8° 和 64.6° 出现了 $Zn(Cu)Al_2O_4$ (JCPDS74-1136 和 JCPDS 33-0448) 尖

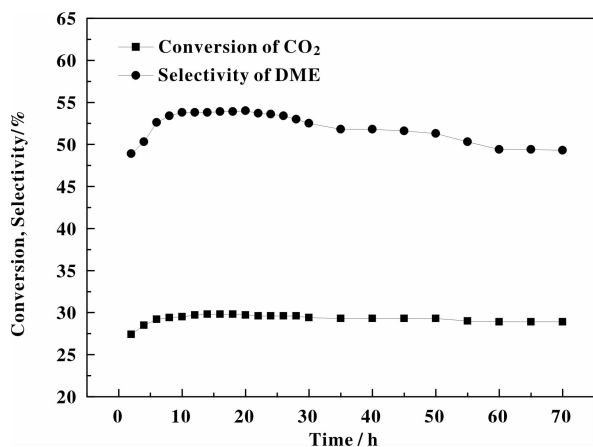
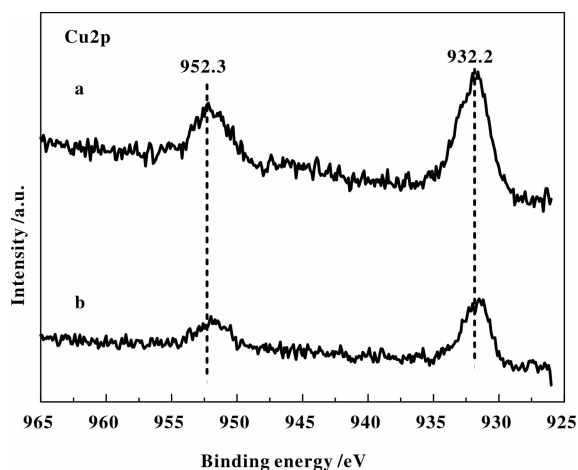
图4 反应时间对 CO₂ 转化率和二甲醚选择性的影响Fig 4 Effect of reaction time on CO₂ conversion and DME selectivity

图6 CAZH-6 催化剂的 Cu 2p XPS 谱图

Fig. 6 Cu 2p XPS spectra of CAZH-6 catalyst (a) after reduction; (b) used.

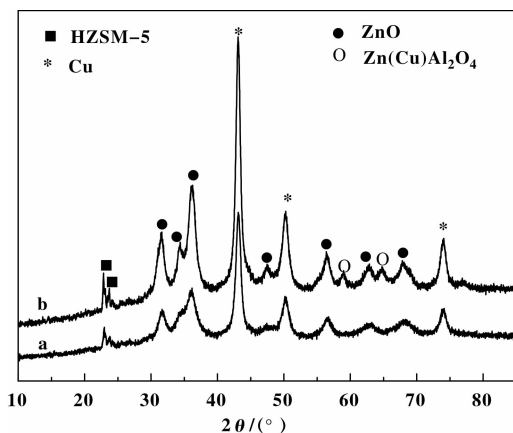


图5 CAZH-6 催化剂的 XRD 谱图

Fig 5 XRD patterns of CAZH-6 catalyst (a) after reduction; (b) used.

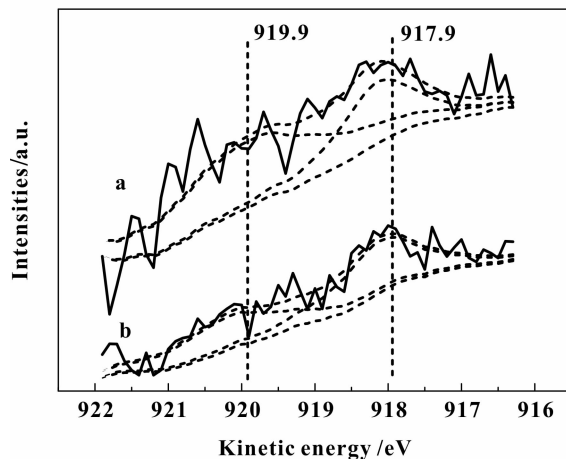


图7 CAZH-6 催化剂的 XAES CuLMM 谱图

Fig. 7 X-ray excited Auger spectra of CAZH-6 catalyst (a) after reduction; (b) used

晶石相的衍射峰。另外,采用谢乐公式计算还原后和反应后的 Cu 晶粒尺寸分别为 10.1 和 11.7 nm,说明催化剂在使用过程中, Cu 晶粒会长大。为了明确催化剂在使用后出现尖晶石物相,我们采用 X-光电子能谱对还原后和使用后的催化剂表面化学状态进行研究, XPS 表征结果见图 6。由图 6 可以看出,还原后的催化剂 Cu 2p_{3/2} 峰结合能出现在 932.2 eV,说明催化剂经过还原后 CuO 已经被完全还原为 Cu⁰ 或者 Cu⁺。但在 Cu 2p_{3/2} 的 XPS 谱图中, Cu⁰ 和 Cu⁺ 的结合能相差不大,无法对这两种价态进行准确的区分,需要 Cu 俄歇谱加以说明^[22]。图 7 为催化剂还原后和使用后的 CuLMM 俄歇谱图,可以看出,还原后的催化剂在 917.9 和 919.9 eV 出现了 Cu 的动能俄歇峰,说明还原后的催化剂表面有 Cu⁺

和 Cu⁰ 共同存在,这表明活性组分铜以 Cu⁺ 和 Cu⁰ 共同作为合成甲醇的活性中心。通过图 6 和 7,对比使用后催化剂的 XPS 谱图及俄歇谱图可以看出,使用后的催化剂 Cu 2p_{3/2} 的 XPS 结合能与俄歇峰位置没有变化,表明在使用过程中 Cu 的表面化学状态没有变化;且使用后的催化剂没有出现 Cu²⁺ 结合能峰,结合图 5 中 XRD 结果,可知催化剂使用后的尖晶石相为 ZnAl₂O₄ 尖晶石相。

3 结 论

3.1 CuO-ZnO-Al₂O₃/ HZSM-5 双功能催化剂中加氢与脱水组分配比影响其 CO₂ 加氢合成二甲醚反应性能,在 1 : 2 到 12 : 1 范围内,随着二者配比

增加, CO₂ 转化率、二甲醚的收率和选择性均为先增大后减小。

3.2 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂中, CuO-ZnO-Al₂O₃ 组分含量不改变 HZSM-5 晶体结构, 但会影响 HZSM-5 的酸性中心强度和酸性位分布情况; 而 HZSM-5 含量影响 CuO-ZnO-Al₂O₃ 组分 CuO 组分的还原温度。

3.3 当加氢组分 CuO-ZnO-Al₂O₃ 与脱水组分 HZSM-5 的质量比为 8:1 时, 双功能催化剂具有较好的加氢性能和合适的中强酸性, 反应温度和压力为 270℃ 和 3.0 MPa 时, CO₂ 转化率达到 29.8%, 二甲醚选择性和收率为 53.8% 和 16%。

3.4 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂活性组分铜以 Cu⁺ 和 Cu⁰ 共同作为 CO₂ 加氢合成甲醇的活性中心。

参考文献:

[1] Olah G A, Geopfert A, Surya Prakash G K. Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: from greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons [J]. *J Org Chem*, 2009, **74** (2): 487-498.

[2] Sakakura T u, Choi J C. Yasuda H. Transformation of carbon dioxide [J]. *Chemical reviews*, 2007, **107** (6): 2365-2387.

[3] Sardesai Abhay, Gunda Arun, Lee Sunggyu, et al. Carbon dioxide tonerance in the single-stage liquid-phase synthesis of dimethyl ether [J]. *Energy Sources*, 2000, **22**(1): 77-82.

[4] GE Qing-jie (葛庆杰), HUANG You-mei (黄友梅), QIU Feng-yan (邱凤炎), et al. Direct synthesis of DME from CO₂ and H₂ (CO₂ 加氢直接制取二甲醚的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1997, **11**(4): 297-300.

[5] 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 via coprecipitation ammonia evaporation of methanol synthesis from CO₂ and H₂ (Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的共沉淀-蒸氨法制备及其对二氧化碳加氢制甲醇的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 124-129.

[6] Cao Yong (曹勇), Chen Li-fang (陈立芳), Dai Wei-lin (戴维林), et al. Preparation of high performance Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation by coprecipitation-reduction (沉淀还原法制

备高性能 CO₂ 加氢合成甲醇 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂) [J]. *Chemical Journals of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2003, **24** (7): 1296-1298.

- [7] Li Hui (李辉), Ma Chun-hui (马春辉), Lin Guo-dong (林国栋), et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂ catalyst promoted by Co-decorated CNTs (Co 修饰碳纳米管促进的 Cu-ZrO₂ 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇) [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2008, **47** (6): 765-771.
- [8] Bao J, Liu Z L, Zhang Y, et al. Preparation of mesoporous Cu/ZnO catalyst and its application in low-temperature methanol synthesis [J]. *Catal Commun*, 2008, **9** (5): 913-918.
- [9] 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 -Al₂O₃: The role of modifier [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **302** (1/2): 20-27.
- [10] Yin Xiù-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/Mn catalyst (Cu/Zn/Al/Mn 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.
- [11] Yaripour F, Mollavali M, Jam S M, et al. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by aluminum phosphate catalysts [J]. *Energy Fuels*, 2009, **23** (4): 1896-1900.
- [12] 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**(10): 1367-1370.
- [13] Liu Zhi-jian (刘志坚), Liao Jian-jun (廖建军), Tan Jing-pin (谭经品), et al. Studies on CuO-ZnO/HZSM-5 catalyst for dimethyl ether synthesis from CO₂/H₂ (二氧化碳加氢合成二甲醚 CuO/ZnO/HZSM-5 型催化剂的研究) [J]. *Journal of Ningxia University (Natural Science Edition)*, 2001, **22** (2): 134-136.
- [14] Zhang Jian-xiang (张建祥), Zhao Yan-qiao (赵彦巧), Chen Ji-xiang (陈吉祥), et al. Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide i. effects of precipitation agent on structure and properties of catalyst (二氧化碳加氢直接合成二甲醚催化剂的研究 I. 沉淀剂对催化剂结构和性能的影响) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2003, **31**(5): 444-447.
- [15] 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 from carbon dioxide hydrogenation

- tion—effect s of precipitation order on structure and properties of catalyst(CO₂ 加氢直接合成二甲醚催化剂的研究—沉淀次序对复合催化剂结构和性能的影响)[J]. *Natural Gas Chem Ind* (天然气化工), 2006, **31** (3): 5-8.
- [16] Sun Kun-peng (孙鲲鹏), Lu Wei-wei (卢伟伟), Qiu Feng-yan (邱凤炎), Xu Xian-lun (徐贤伦). Effect of ZrO₂ on the surface structure and catalytic performance of bifunctional catalyst for direct synthesis DME (ZrO₂ 对合成二甲醚双功能催化剂表面结构及催化性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)* 分子催化, 2003, **17** (3): 168-172.
- [17] Sun K P, Lu W W, Qiu F Y, *et al.* Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **252**: 243-249.
- [18] Sun K P, Lu W W, Wang M, Xu X L. Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2004, (5): 367-370.
- [19] Wang Kang-jun(王康军), Ma Xiao-ran(马晓然), Wu Jing(吴静). Synthesis of dimethyl ether by CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 catalyst (Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 催化剂上 CO₂ 加氢合成二甲醚)[J]. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2012, **41** (5): 588-591.
- [20] 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 coprecipitation 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.
- [21] Zhang Wen-zhong (张文忠), Ding Shi-xin (丁时鑫), Yin Yuan-qi (殷元骐). The TPR Study of Hydrogen Spillover on Supported Copper and Nickel Catalysts(担载铜镍催化剂氢溢流现象的 TPR 研究)[J]. *J Mol Catal (China)* 分子催化, 1993, **7**(2): 88-95.
- [22] Toyir J, Ram'irez de la Piscina P, Fierro J L G, Homs N. Catalytic performance for CO₂ conversion to methanol of gallium-promoted copper-based catalysts: influence of metallic precursors [J]. *Applied Catalysis B*, 2001, **34** (4): 255-266.

Investigation on CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Catalysts for Synthesis of Dimethyl Ether from CO₂ Hydrogenation

ZHANG Ya-jing¹, DENG Ju-lei¹, ZHANG Su-juan¹, WANG Kang-jun¹, WU Jing¹

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Shenyang 110142, China)

Abstract: Bifunctional catalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 for dimethyl ether synthesis from hydrogenation of CO₂ were directly prepared by parallel-flow-coprecipitation method, using anhydrous ethanol as solvent, and oxalic acid as precipitator. The catalytic performance of the catalyst was studied. The influence of mass ratio of the hydrogenation component (CuO-ZnO-Al₂O₃) to the methanol dehydration component (HZSM-5) and the stability of the catalyst were investigated. The experiments results demonstrated that there existed an optimal mass ratio between the two components of the CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts for dimethyl ether synthesis. At 270 °C, 3.0 MPa, space velocity 4 800 h⁻¹, the one way conversion of CO₂ was 29.8%, the selectivity and the yield of dimethyl ether could reach 53.8% and 16%, respectively. XRD, BET, TPR and NH₃-TPD were employed to investigate the structure and surface performance of the catalysts. The results indicated the crystallization degree, grain size and the reducibility of the CuO of the hydrogenation component, as well as the acidic property of the dehydration component of HZSM-5, were highly determined by the mass ratio of the two components of the catalysts.

Key words: mass ratio of the bifunctional components; bifunctional catalyst; hydrogenation of carbon dioxide;

CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalyst