

文章编号: 1001-3555(2013)05-0445-07

固态研磨-燃烧法制 $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ 二甲醚合成催化剂

张素娟¹, 吴静^{1*}, 冯小兵², 张雅静¹, 李德豹¹, 郑娜¹, 王康军¹

(1. 沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 抚顺石化公司催化剂厂, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以柠檬酸为燃烧剂, 采用固态研磨-燃烧法和机械混合法制备了 $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5CO}_2$ 加氢一步合成二甲醚双功能催化剂. 采用固定床反应器, 在反应温度 270 °C、压力为 3.0 MPa、空速 4 200 h⁻¹ 条件下, 考察了催化剂对 CO_2 加氢一步合成二甲醚的反应性能, 并采用 XRD、BET、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD 及 XPS 对催化剂的结构进行了表征. 评价结果表明: 随柠檬酸量的增加, 二甲醚选择性和收率呈峰形变化趋势; 当柠檬酸的量等于化学计量比的 100% 时, 制备的催化剂具有较好的催化性能: CO_2 单程转化率为 24.8%、二甲醚 (DME) 的选择性和收率分别为 35.3% 和 8.7%. 表征结果表明: 柠檬酸的量影响催化剂的比表面积、还原性能以及 CuO 和 ZnO 的晶粒尺寸等, 进而影响催化剂反应性能.

关键词: 固态研磨-燃烧法; 柠檬酸; 二甲醚; 二氧化碳加氢; $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$

中图分类号: TQ 426; O643.32 **文献标志码:** A

随着工业的快速发展, CO_2 的排放量亦呈现逐年增加趋势, 它主要来源于煤炭、石油、天然气等化石燃料的燃烧^[1]. 据报道, 大气中 CO_2 的体积分数已由工业革命前的 0.028% 上升到目前的 0.037%. 那么如何回收利用大气中 CO_2 使之在大气中的含量维持一个恒定水平已成为一个世界瞩目的问题^[2]. 以 CO_2 为原料, 通过催化加氢合成甲醇^[3-5]、烃^[6]、酯^[7]、醚^[8-10]等化学品是目前 CO_2 的主要利用途径. 其中, 催化 CO_2 加氢合成甲醇的研究受到了人们的广泛关注^[11-12]. 然而, 由于 CO_2 加氢合成甲醇反应受热力学平衡的限制, CO_2 加氢合成二甲醚具有更大的热力学优势^[13].

CO_2 加氢一步法合成二甲醚的研究兼有化工、能源、环保等多重意义. 研究表明: 催化剂性能与其前驱体物密切相关, 而前驱体的物相直接受到制备方法影响^[14], 因而尝试不同的催化剂合成方法成为该领域工作者研究的重点. Song Wang 等^[10]用共沉淀法和机械混合法制备了 $\text{CuO-TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ 复合催化剂用于 CO_2 加氢合成二甲醚, 获得较高的 CO_2 转化率和二甲醚收率; 葛庆杰^[15]、孙鲲鹏等^[16]采用共沉淀沉积法制备了 Cu-

$\text{Zn-(ZrO}_2)/\text{HZSM-5}$ 双功能催化剂, 两种活性组分相互作用表现出“协同作用”使催化剂呈现出优异的催化性能; 赵彦巧等^[17]、张雅静等^[18]分别就不同沉淀法, 不同沉淀剂对复合催化剂性能的影响进行了探究, 发现两步共沉淀法所制备催化剂分散性好, 氧化物与 HZSM-5 分子筛之间作用显著, 且研究表明草酸是一种既无元素污染, 又能改良催化剂酸度的沉淀剂, 使得催化效果极佳; 查飞等^[19]通过溶胶凝胶法制备了稳定性较好的 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ 催化剂, 用来催化 CO_2 加氢合成二甲醚; Atul Bansode 等^[5]采用浸渍法制备了 $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 之后分别用乙酸钡、碳酸钾对活性组分进行再次浸渍, 最终达到用钡、钾氧化物改性的目的. 近来, 推进剂化学原理的进步, 促进了燃烧合成法这一新兴方法的快速发展, 该方法制备催化剂具有快速、操作简单、严格保持配料比例等优点. 其中 Lishan Jia 等^[20]利用燃烧法合成了 $\text{LaCr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ 催化剂用来催化 CO_2 加氢合成甲醇的反应, 甲醇选择性可高达 90.8%. 我们采用固态研磨-燃烧法和机械混合法制 $\text{CuO-ZnO-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ 复合催化剂, 并考察了燃烧剂柠檬酸量对催化剂

收稿日期: 2013-08-25; 修回日期: 2013-09-30.

基金项目: 辽宁省科技厅工业攻关项目 (No. 2007223016); 辽宁省教育厅项目 (No. L2013161).

作者简介: 张素娟 (1989-), 女, 硕士生.

* 通讯联系人, 024-89383080; wujing7275@163.com.

性能及结构的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

我们采用固态研磨-燃烧法制备 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂,具体过程是:准确称量一定量的 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O、Zn(NO₃)₂ · 6H₂O、Zr(NO₃)₄ · 5H₂O,使满足 CuO : ZnO : ZrO₂ = 5 : 4 : 0.2 (质量比),于研钵中充分研磨(约 20 min)至呈现淡蓝色均一粉末,再向其中加入不同量的柠檬酸进一步研磨(约 10 min)至形成深蓝色透明溶胶,然后将溶胶转移至已预热至 350 °C 的马弗炉中燃烧,恒温保持 30 min,之后以 5 °C/min 的速率升至 400 °C 焙烧 4 h,得到极为蓬松黑色粉末状固体,即 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂。

将已制备的 CuO-ZnO-ZrO₂ 和已于 400 °C 焙烧 4 h 的 HZSM-5 原粉末(南开大学催化剂厂, Si/Al = 50)以 2 : 1 的质量比机械混合均匀,即制得催化 CO₂ 加氢一步合成二甲醚的双功能复合催化剂 CZZH-X(按照顺序 C、Z、Z、H、X 分别代表 CuO、ZnO、ZrO₂、HZSM-5 及柠檬酸使用量占化学计量的百分数)分别记作 CZZH-50、CZZH-100、CZZH-150、CZZH-200。将催化剂 CZZH-X 压片(10 MPa 压力)、过筛,筛取粒径 0.90 ~ 0.45 mm 颗粒进行活性测试。

1.2 催化剂活性评价

催化剂性能评价在高压流动式固定床管式反应器上进行(催化剂填充量为 2 mL)。先用体积流量 9 : 1 的氮氢混合气对催化剂进行原位程序升温还原,于 300 °C 常压条件下还原 3 h。还原完毕,反应器自然冷却至 180 °C 左右,切换为 CO₂ 和 H₂,调整背压阀和 CO₂、H₂ 分压至反应管内压力缓慢升至 3.0 MPa,待压力稳定后,微调气体流量使满足 CO₂/H₂ = 1 : 3,空速 4 200 h⁻¹,最后床层温度以 4 °C/min 的升温速率升至反应温度 270 °C。待温度恒定 1 h 后进行产物测试分析,反应管出口气经过冷凝器冷凝收集的液相产物以进样器注射的形式进行气相色谱分析。不凝性气体经过定量环直接用气相色谱在线分析。气液均用气相色谱 TCD 检测,分别选用 GDX-101 和 Porapak T 的串联色谱柱分析。

1.3 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)测量采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, Cu 靶、K α 射线,管电

压 27.5 kV,管电流 15 mA,扫描范围 10° ~ 90°。比表面积(BET)测定在美国康塔公司 Autosorb-iQ-C 型全自动物理吸附仪上进行,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 50 mg 已焙烧的催化剂样品(粒径 0.45 ~ 0.28 mm)装入石英玻璃管中,在氮气气氛(30 mL/min)下以 10 °C/min 的升温速率升至 400 °C,吹扫样品 30 min。然后降至室温,切换成氢气体积含量 10% 的标准氮氢混合气(30 mL/min),以 10 °C/min 速率升温至 700 °C,其过程打开桥流记录相应的吸氢及温度曲线。氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)在美国康塔公司 ChemBET Pulsar TPR/TPD 自动化学吸附仪上进行,称取 0.10 g 催化剂样品(粒径 0.45 ~ 0.28 mm)装入石英玻璃管中,通入 He(30 mL/min),在 400 °C 条件下吹扫 30 min,降至 50 °C,切换 NH₃ 气,吸附 60 min,之后用 He(30 mL/min)于 50 °C 吹扫样品 1 h,最后以 10 °C/min 升温至 600 °C,记录 NH₃ 脱附曲线。采用 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250, Al 靶)表征催化剂的表面化学状态。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂活性测试结果

不同催化剂对 CO₂ 加氢合成二甲醚的催化性能见表 1。由表可知,随柠檬酸量的增加,复合催化剂的催化活性基本呈现峰型变化趋势:当柠檬酸量从化学计量比的 50% 增加到 100% 时,CO₂ 转化率变化不大,但二甲醚(DME)的选择性及收率均明显变大;继续增大柠檬酸的量,DME 选择性及收率开始减小,即当柠檬酸的量为化学计量比的 100% 时,催化剂催化活性较好:CO₂ 单程转化率为 24.8%、DME 和甲醇的选择性分别为 35.3% 和 10.5%、DME 收率为 8.7%。当柠檬酸量为化学计量比的 200% 时,CO₂ 转化率急剧下降。这可能是柠檬酸的量影响催化剂的结构所致,我们将在表征部分进一步进行讨论。该催化剂与文献中采用传统的共沉淀和机械混合法制备的 Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 催化剂相比:转化率有所提高,选择性略低,两者收率相近^[21]。Al₂O₃ 助剂的加入可能是后者二甲醚的选择性略高的原因。但与传统方法相比,固态研磨-燃烧法和机械混合法制备催化剂具有简单、省时的优势。

表1 燃烧剂量对催化剂 CZZH-X 的催化活性影响

Table 1 Effect of the amount of citric acid on the catalytic performance of CZZH-X catalysts

Catalysts	Conversion of CO ₂ /%	Selectivity /%			DME yield / %
		DME	MeOH	CO	
CZZH-50	24.4	31.4	8.6	60	7.7
CZZH-100	24.8	35.3	10.5	54.2	8.7
CZZH-150	24.3	30.6	10.6	58.8	7.4
CZZH-200	20.6	28.9	8.9	62.2	6.0

2.2 催化剂表征

2.2.1 燃烧剂量对催化剂物相结构的影响 采用不同量柠檬酸制备的 CZZH-X 复合催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示. 如图所示, 所有催化剂的 XRD 谱图中, 都存在 CuO (35.4°、38.8°、48.8°), ZnO (31.8°、34.4°、36.3°、47.6°、56.5°、62.4°、68.1°) 及 HZSM-5 (23°附近) 3 种物质的特征衍射峰, 但是没有出现 ZrO₂ 的衍射峰, 这说明 ZrO₂ 可能以无定形或高度分散的状态存在. 另外, 由图 1 可见, 在 34°~37°范围内出现 CuO 和 ZnO 的衍射峰的相互重叠的现象(峰包络现象), 这和 Ki-Won Jun 等^[22]的结果一致. 比较不同催化剂的 XRD 图谱发现, 其峰的位置、形状并无明显变化, 表明改变燃烧剂柠檬酸的量并未引起催化剂体系中明显的物相变化. 但是随着燃烧剂的添加, 活性组分 CuO 的特征衍射峰强度逐渐增强, CuO 晶粒(依据 $2\theta=38.8^\circ$ 处衍射峰, 由谢乐公式计算得到)逐渐变

大: 燃烧剂量从 50% 增加到 200% 时, CuO 晶粒增长了 9.8 nm (见表 2). CuO 晶粒尺寸变化可以从燃烧过程的热量及物质变化情况解释其原因, 在 350 °C 条件下, 溶胶瞬间凝固、燃烧、膨胀释放出热量和气体, 即在极短时间内完成物质转变和能量的转换. 燃烧放出的热和气体扩散携带的热两者之间存在一个量的平衡关系, 当燃烧剂量比较少时, 燃烧过程释放的热量比较少, 同时又因所生成气体会带走部分热量, 从而使整个燃烧过程保持比较温和的状态; 但是当燃烧剂过少时, 释放的热量也极少, 加之气体对热的稀释作用会使燃烧过程达不到预想的温度条件, 从而导致燃烧不充分, 使得部分残渣存在, 可能会覆盖活性中心, 又可能堵塞催化剂孔道, 最终影响到催化剂活性; 但是当燃烧剂过多, 其放出的热量远远多于气体带走的热量, 导致燃烧瞬间的温度骤然上升、催化剂颗粒迅速长大和团聚, 甚至会使催化剂内部孔道坍塌, 使得比表面积变小, 活性中心减少, 从而不利于反应的进行. 随着燃烧剂柠檬酸量的增加, ZnO 晶粒大小(依据 $2\theta=31.8^\circ$ 处衍射峰, 由谢乐公式计算)有很大变化, 由 CZZH-100 样品中的 33.3 nm 到 CZZH-150 中的 12 nm, 相差达到 21.3 nm, 说明燃烧剂的量对 ZnO 晶粒大小影响较大, 但是其变化并未呈现出一定的规律性, 这可能和 ZnO 晶化温度及 ZnO 在体系中的存在状态等多方面因素有关, 具体原因需进一步研究.

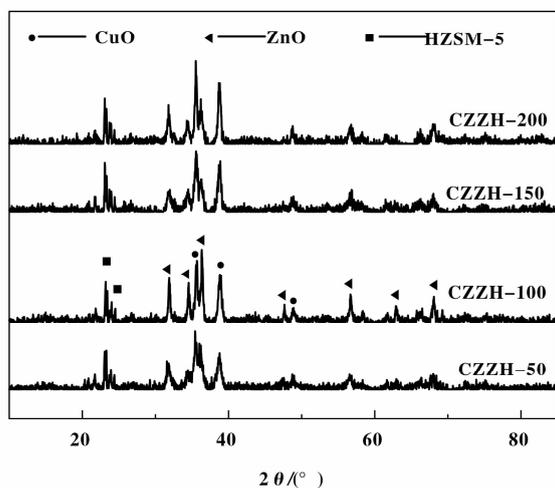


图1 不同柠檬酸量所制备催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the composite catalysts prepared by different amount of citric acid

不同催化剂的比表面积见表 2. 结合表 1 可知, 催化剂比表面积大小变化情况, 与其催化活性的变化趋势基本一致. 柠檬酸的量对复合催化剂 CZZH-X 的比表面积有一定影响, 适量的柠檬酸更能有效增大催化剂比表面积.

2.2.2 燃烧剂量对催化剂还原性能的影响 不同燃烧剂量制备的 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的

表2 燃烧剂量对催化剂 CZZH-X 的物性影响

Table 2 Effect of the amount of citric acid on physical properties of CZZH-X catalysts

Catlysts	S_{BET} / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Size of CuO /nm	Size of ZnO /nm
CZZH-50	122.8	12.8	15.2
CZZH-100	131.2	16.5	33.3
CZZH-150	112.2	16.7	12.0
CZZH-200	96.9	21.6	16.7

氢气程序升温还原(H_2 -TPR)图谱见图2. 从图2 可以看到, TPR 曲线中均存在一个宽化的不对称的吸氢峰, 将该吸氢峰进一步分解为 α 、 β 两个高斯峰, 分别位于230 °C和255 °C左右. 即说明催化剂中存在两种不同的状态的CuO, 一种是位于表相较容易被还原的高分散态的CuO, 另一种则是在体相的较难被还原的CuO^[23]. 不同催化剂 α 、 β 峰的对温度、峰面积及面积百分比见表3. 由表3可知, 随柠檬酸量的增加, α 、 β 峰的温度均无明显的变化. 但是, CZZH-100的 $A_\alpha/(A_\alpha+A_\beta)$ %为60%, 可以认为该催化剂中处于高分散状态的CuO所占比例较大, 在一定温度下, 氢气很容易将暴露在表面的高分散的CuO还原, 使活性中心以高分散状态分布于表面, 这样既会提高反应物和活性中心结合的几率, 又能减少结合的空间位阻, 最终使得更多的分子参与催化反应, 催化剂活性的发挥更为完全. 这可能是CZZH-100具有较好催化性能的原因之一.

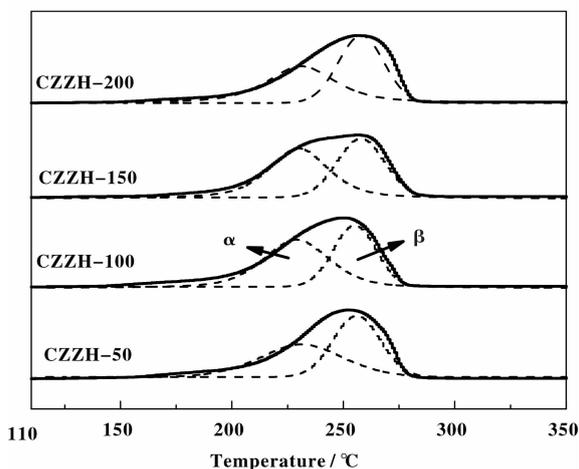
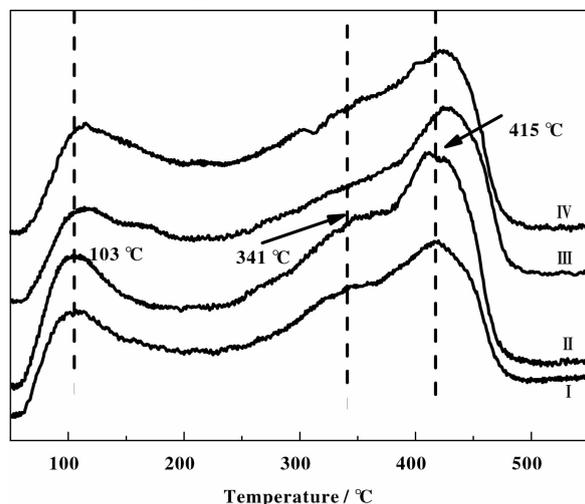
图2 不同催化剂 CZZH-X 的 H_2 -TPR 图谱Fig. 2 H_2 -TPR profiles of the composite catalysts prepared by different amount of citric acid

表3 催化剂 CZZH-X 的还原温度及峰面积分布比例

Table 3 Temperatures of reduction on peaks and the contributions in the TPR profiles over samples

Samples	$T_\alpha / ^\circ\text{C}$	$T_\beta / ^\circ\text{C}$	$A_\alpha / (A_\alpha + A_\beta) / \%$
CZZH-50	230	255	55
CZZH-100	228	254	60
CZZH-150	229	257	58
CZZH-200	231	258	51

2.2.3 燃烧剂量对催化剂表面酸性的影响 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. CZZH-X 复合催化剂的表面酸性主要由HZSM-5分子筛提供, 不同催化剂的 NH_3 -TPD表征结果见图3. 从图3可以看出, 复合催化剂均存在3个较为明显的 NH_3 脱附峰, 在341 °C、415 °C左右的两个 NH_3 的脱附峰分别对应着两种酸性中心, 而103 °C左右的 NH_3 的脱附峰为物理吸附的脱附峰.

图3 不同催化剂 CZZH-X 的 NH_3 -TPD 图谱Fig. 3 NH_3 -TPD profiles of the composite catalysts prepared by different amount of citric acid

(I) CZZH-50; (II) CZZH-100; (III) CZZH-150; (IV) CZZH-200

与纯HZSM-5的酸性中心相比^[18,21], CZZH-X复合催化剂的两种酸性中心比其弱酸中心强, 而比强酸中心弱, 因此可以归属为两个中强酸中心^[24]. 这表明甲醇合成组分(CZZ-X)对CZZH-X复合催化剂的表面酸性具有改性作用. 而且, CZZ-X组分制备过程中燃烧剂的量对催化剂酸性位也有一定影响: 随着燃烧剂量增加(从化学剂量比50%到100%时),

CZZH-100 催化剂在 415 °C 的 NH₃ 脱附峰变窄、峰面积略减小, 说明其酸性位分布较 CZZH-50 集中, 酸量较 CZZH-50 稍少; 但进一步增加燃烧剂量(从化学剂量比 150% 到 200% 时), CZZH-150 和 CZZH-200 催化剂在 415 °C 左右的 NH₃ 脱附峰向高温移动, 且峰面积增大, 说明催化剂该酸性中心增强、酸量增大. 结合表 1 结果可以看出, CZZH-100 催化剂上二甲醚的选择性最高, 这表明合适的酸性可有效提高二甲醚的选择性.

2.3 催化剂的活性中心

还原前后的 CZZH-100 催化剂分别用 X-光电子能谱(XPS)研究其表面化学状态, 结果见图 4. 由图 4 可以看出, 焙烧后样品的 Cu 2p_{3/2} 的结合能约为 933.4 eV, 并且在 942 eV 附近出现了较强的 2p-3d 卫星峰, 对应于 Cu²⁺ 3d⁹ 的电子构型^[25], 表明该样品的表面铜是以 Cu²⁺ 状态存在; 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⁺, 但因 Cu 2p_{3/2} 的 XPS 谱图中, Cu⁺ 和 Cu⁰ 的结合能相差不大, 因此为了进一步区分催化剂表面 Cu 的价态, 对还原后催化剂进行了 Cu LMM 分析^[26]. 俄歇图谱如图 5 所示, 可以看出, 还原后的催化剂在 917.6 eV 和 919.2 eV 出现了 Cu 的动能俄歇峰,

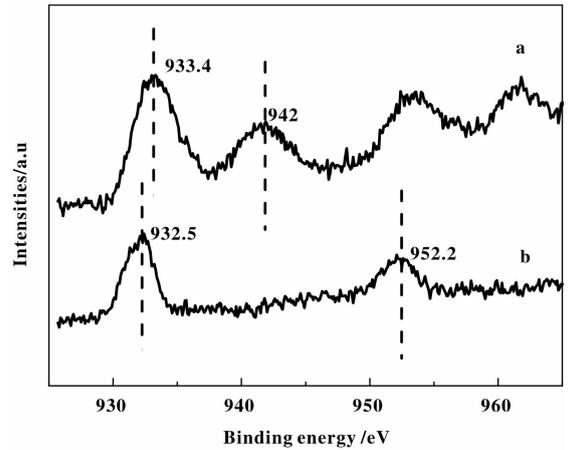


图 4 催化剂 CZZ-100 的 Cu2p 的 XPS 谱图
Fig. 4 Cu2p XPS Spectra of CZZ-100 catalysts
(a) Calcined; (b) Reduced

表明还原后的催化剂表面有 Cu⁺ 和 Cu⁰ 共同存在且 Cu⁰/Cu⁺ 比为 1.84(表 4), 这表明合成甲醇的活性中心可能是 Cu⁺ 和 Cu⁰ 两者之一, 或者是两者共同作用的结果. 表 4 中列出了还原前后样品中铜物态、表面 Cu/Zn 比, 由表可见: 焙烧后的样品和还原后样品的表面 Cu/Zn 比分别为 0.51、0.45, 后者比前者减少了 11.7%, 但是两者都远小于最初实验设计配比, 这表明无论是加热焙烧还是吸氢还原过程都促进 Zn 向表面富集.

表 4 还原前后样品的 Cu 的状态及表面 Cu/Zn

Table 4 Cu component of the calcined and reduced catalysts based on Cu2p XPS and Cu LMM deconvolution

Samples	Cu 2p _{3/2} BE /eV	KE/eV ^a		Cu/Zn	XCu ⁰ /Cu ⁺ /(mol/mol)
		Cu ⁺	Cu ⁰		
Calcined	933.4	—	—	0.51	—
Reduced	932.5	917.6	919.2	0.45	1.84

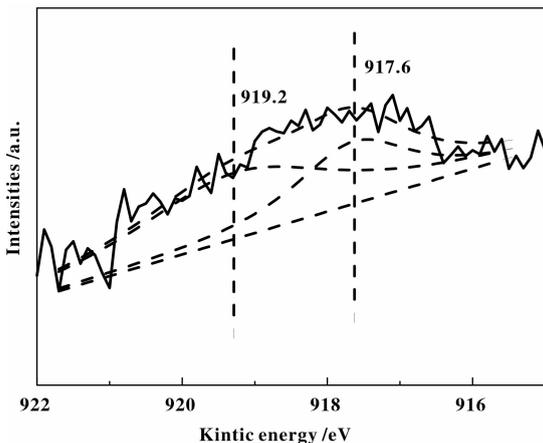


图 5 催化剂的 XAES CuLMM 谱图

Fig. 5 Cu LMM XAES spectra of the reduced CZZ-100 catalyst

3 结 论

3.1 我们采用固态研磨-燃烧法和机械混合法制备了 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 双功能复合催化剂, 研究表明: 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 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂.

3.2 当柠檬酸的添加量等于化学计量比的 100% 时所制备的催化剂表现出较好的 CO₂ 加氢制二甲醚催化性能, 在反应温度 270 °C、压力为 3.0 MPa、空速 4200h⁻¹ 条件下, CO₂ 单程转化率为 24.8%、二甲醚(DME)的选择性为 35.3%、DME 收率 8.7%.

3.3 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 双功能催化剂合成

甲醇的活性组分中有 Cu^+ 和 Cu^0 共同存在。

3.4 焙烧和还原过程都能促进 Zn 向表面富集, 最终使得表面 Cu/Zn 比例低于样品整体的配比。

参考文献:

- [1] Karl T R, Trenberth K E. Modern global climate change [J]. *Science*, 2003, **302**: 1719–1723.
- [2] Fang Xin (房昕). The separation and recovery and utilization of greenhouse gas carbon dioxide (温室气体二氧化碳的分离回收与综合利用)[J]. *Environmental Science and Technology of Qinghai* (青海环境), 2009, **19** (1): 34–39.
- [3] Saito M, Murata K. Development of high performance Cu/ZnO-based catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction [J]. *Catal Surv Asia*, 2004, **8**: 285–294.
- [4] 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]. *Catal*, 2007, **249**: 185–194.
- [5] Atul Bansode, Bruno Tidona, Philipp Rudolf von Rohrb, et al. Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, **3**: 767–778.
- [6] Suo Zhanghuai, Kou Yuan. Synthesis of light hydrocarbons from carbon dioxide and hydrogen over Fe/ZrO₂ or Fe/TiO₂ catalyst [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2000, **9**(4): 283–290.
- [7] Chen Song-cong (陈松丛), Liu Jian-hua (刘建华), Wang Yan (汪妍), et al. Indirect utilization of carbon dioxide: Recent progress in the application of ethylene carbonate(二氧化碳的间接利用: 碳酸乙烯酯应用研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2010, **24**(6): 556–567.
- [8] Zha Fei, Ding Jian, Chang Yue, et al. Cu-Zn-Al oxide cores packed by metal-doped amorphous silica-alumina membrane for catalyzing the hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51** (1): 345–352.
- [9] Sun K P, Lu W W, Qiu F Y, et al. Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance. *Applied Catalysis A: General*, 2003, **252**: 243–249.
- [10] Wang Song, Mao Dong-sen, Guo Xiao-ming, et al. Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO-TiO₂-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1367–1370.
- [11] Liu Zhi-jian (刘志坚), Liao Jian-jun (廖建军), Tan Jing-pin (谭经品), et al. The progress in studies on catalysts for methanol synthesis from CO₂/H₂ (二氧化碳加氢合成甲醇催化剂研究进展)[J]. *Chemical Engineering of OIL & GAS* (石油与天然气化工), 2001, **30** (4): 169–171.
- [12] W 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 for CO₂ hydrogenation to methanol by CO₂ assisted aging (CO₂ 辅助老化制备的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇)[J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2011, **32** (9): 1452–1456.
- [13] Zhao Yan-qiao (赵彦巧), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Ji-yan (张继炎). Thermodynamics of balanceable reaction system for hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether (二氧化碳加氢直接合成二甲醚反应体系的热力学)[J]. *Journal of Tianjin University* (天津大学学报), 2006, **39** (4): 408–413.
- [14] Guo Xian-ji (郭宪吉), Chen Bing-yi (陈炳义), Bao Gai-ling (鲍改玲), et al. Structure and properties of copper-based catalysts for methanol synthesis prepared by different methods (不同制备方式的铜基甲醇合成催化剂的性质和结构研究) [J]. *Natural Gas Chem Ind* (天然气化工), 2003, (2): 9–13.
- [15] Ge Qing-jie, Huang You-mei, Qiu Feng-yan, et al. Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether [J]. *Appl Catal A*, 1998, **167**(1): 23–30.
- [16] Sun Kun-peng (孙鲲鹏), Lu Wei-wei (卢伟伟), Qiu Feng-yan (邱凤炎), et al. 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 Mol Catal (China)* (分子催化), 2003, **17** (3): 168–172.
- [17] Zhao Yan-qiao (赵彦巧), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Ji-yan (张继炎). Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide. effects of precipitation methods on properties of catalyst (CO₂ 加氢直接合成二甲醚催化剂的研究—沉淀方法对复合催化剂性能的影响) [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺), 2006, **22** (3): 230–234.
- [18] 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.

- [19] Zha-Fei (查飞), Chen Hao-bin (陈浩斌), Li Zhi-lin (李治霖), *et al.* Synthesis of dimethyl ether by hydrogenation from CO₂ over CuO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃/HZSM-5 prepared by uniform gel method (均匀凝胶法制备 CuO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃/HZSM-5 催化二氧化碳加氢合成二甲醚) [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺), 2009, **25** (6): 528-532.
- [20] Jia Li-shan, Gao Jing, Fang Wei-ping, Li Qing-biao. Carbon dioxide hydrogenation to methanol over the pre-reduced LaCr_{0.5}Cu_{0.5}O₃ catalyst [J]. *Catal Commun*, 2009, **10**: 2000-2003.
- [21] 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.
- [22] Jun Ki-won, Shen Wen-jie, Rama Rao K S, *et al.* Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, **174**: 231-238.
- [23] Fang De-ren (房德仁), Liu Zhong-min (刘中民), Xu Xiu-feng (徐秀峰), *et al.* Influence of aging time on the properties of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis (老化时间对 CuO/ZnO/Al₂O₃ 合成甲醇催化性能的影响) [J]. *J Fuel Chem Tech* (燃料化学学报), 2006, **34** (1): 96-99.
- [24] Teng Jia-wei (滕加伟), Zhao Guo-liang (赵国良), Xie Zai-ku (谢在库), *et al.* Effect of ZSM-5 zeolite crystal size on propylene production from catalytic cracking of C₄ olefins (ZSM-5 分子筛晶粒尺寸对 C₄ 烯烃催化裂解制丙烯的影响) [J]. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2004, **25** (8): 606-609.
- [25] Yi An-yuan (伊安远). The building and applied research in gas-phase hydrogenation of dimethyl oxalate of new nano-copper catalytic material (新型纳米铜基催化材料的构筑及其在草酸二甲酯气相加氢反应中的应用研究) [D]. Tianjin (天津). Fudan University (复旦大学). 2011.
- [26] 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.

Preparation of CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 Catalysts for Synthesis of Dimethyl Ether by Solid Grinding-Combustion Method

ZHANG Su-juan¹, WU Jing¹, FENG Xiao-bing², ZHANG Ya-jing¹, LI De-bao¹,
ZHENG Na¹, WANG Kang-jun¹

(1. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Catalyst Plant, Fushun Petrochemical Company, Fushun, Liaoning 113001, China)

Abstract: Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts for dimethyl ether synthesis from hydrogenation of CO₂ were prepared by solid grinding-burning and mechanical mixing method. The catalyst performance of the catalyst in the hydrogenation were investigated, at reaction temperature 270 °C, pressure of 3.0 MPa, space velocity 4 200 h⁻¹ over a fixed-bed reactor. This article focuses on the effects of the amount of citric acid added on the catalyst structure and performance. Experimental results showed that dimethyl ether selectivity and yield first increased and then decreased with the increase of citric acid, the maximum catalytic activity was obtained from the catalyst prepared with the stoichiometric amount of citric acid. The one way conversion of CO₂ was 24.8%, the selectivity and the yield of dimethyl ether were 35.3% and 8.7% respectively. XRD, BET, H₂-TPR, NH₃-TPD, XPS characterization results showed that the amount of citric acid added could influence the catalyst surface area, distribution of copper, reduction performance, consequently the catalytic performance was affected by those parameters.

Key words: solid ground-combustion method; citric acid; dimethyl ether; hydrogenation of carbon dioxide; CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5