

文章编号: 1001-3555 (2016)04-0346-08

SiO₂ 助剂对 CuO-ZnO/HZSM-5 催化 CO₂ 加氢制 DME 性能的影响

杜杰, 张雅静*, 张宇, 王康军, 王琦, 吴静

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳, 110142)

摘要: 采用均匀沉淀法制备了不同 SiO₂ 含量的 CuO-ZnO 作为 CO₂ 加氢合成甲醇的活性组分, 接着采用研磨法将其与 HZSM-5 分子筛均匀混合形成双功能催化剂, 考察了不同 SiO₂ 含量催化剂在 CO₂ 加氢合成二甲醚反应中的催化性能. 通过 XRD、N₂ 等温吸附脱附、H₂-TPR、NH₃-TPD、N₂O 滴定对催化剂结构进行表征, 研究了 SiO₂ 含量对催化剂结构及表面酸性的影响. 结构表征表明助剂 SiO₂ 的加入增加了催化剂的比表面积, 提高了催化剂的还原性, 使催化剂的表面酸性较为合适, 同时在一定程度上能够抑制催化剂活性组分的聚集, 从而有效促进了催化剂的催化活性.

关键词: 二甲醚; 二氧化碳加氢; SiO₂ 助剂

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

在工业发展过程中, 由于大量使用化石能源, CO₂ 排放量逐年增加, 而 CO₂ 是造成温室效应的主要气体. 因此, 无论是从减少其排放量方面着手, 还是从开发再利用方面着手, 寻找一条合理有效的转化途径将其变废为宝已刻不容缓^[1]. 对 CO₂ 进行转化利用制备可再生的甲醇^[2]、二甲醚^[3] 等化石以外燃料是解决燃油危机的有效方法. 目前, 国内外研究 CO₂ 转化途径主要是合成烷烃^[4]、甲醇^[5-6] 和二甲醚^[7-9] 等多种化学品. 二甲醚又称甲醚, 具有较高的十六烷值(大于 55), 碳烟排放和微粒排放为零, 没有加速烟尘, 发动机氮氧化物、微粒、一氧化碳、非甲烷碳氢和醛类等有害物排放都低于世界上最严格的美国加州排放标准, 因此是柴油发动机的理想燃料^[10].

二氧化碳加氢合成二甲醚是一个复杂的反应过程, 主要包括二氧化碳加氢合成甲醇、甲醇脱水合成二甲醚和二氧化碳与氢的逆水煤气变换反应. 制备高活性的甲醇合成催化剂, 用有效的手段与 HZSM-5 分子筛^[11] 进行复合制备双功能催化剂, 保证催化剂的双组份具有很强的协同作用, 达到最优的催化效果. 即使这样, 由于 CO₂ 具有热力学稳定

性及动力学惰性, 将 CO₂ 转化成其他含碳化合物非常困难, 因此使用双功能催化剂 CO₂ 转化率(15% ~ 44%)和二甲醚的选择性(40% ~ 60%)都不高^[12-13]. 加入适当的助剂可以与活性组分产生协同作用, 甚至能够改变活性中心, 进而明显提高催化剂的催化活性. 文献报道中^[14-15] 表明加入 La₂O₃、Y₂O₃、Ga₂O₃、ZrO₂、TiO₂、Pd、Al₂O₃、MgO、CeO₂、MnO₂ 等助剂可以提高催化剂的性能. 对于 SiO₂ 助剂, 也有研究者进行了研究, 迟亚武等^[16-17] 研究了不同预处理条件及不同助剂修饰的 CuO-ZnO-SiO₂ 催化剂对于 CO₂ 加氢合成甲醇性能的影响. 王继元等^[18-19] 以硅酸钠为硅源, 碳酸钠为沉淀剂, 采用共沉淀沉积法制备了 SiO₂ 改性的 Cu-ZnO/HZSM-5 催化剂, 考察了其对 CO₂ 加氢合成二甲醚反应的催化活性, 研究了 SiO₂ 助剂对催化剂晶体结构、稳定性及活性位的影响. 朱毅青等^[20] 用溶胶-凝胶法制备了 CuO-ZnO/SiO₂-ZrO₂ 复合氧化物催化剂, 主要研究了 ZrO₂ 对该体系的表面性质、结构、CuO 分散状态以及二氧化碳加氢合成甲醇的催化性能的影响. 郭金回等^[21] 采用溶胶-凝胶法制备了 CuO-ZnO-SiO₂/HZSM-5 双功能催化剂, 用于 CO₂ 加氢一步法

收稿日期: 2016-04-23; 修回日期: 2016-05-20.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 51301114, 21203125), 辽宁省高等学校优秀人才支持计划项目 LNET (LJQ2013044), 辽宁省自然科学基金(2015020649) (National Nature Science Foundation of China (51301114, 21203125), and LNET (LJQ2013044), Natural Science Foundation of Liaoning Province(2015020649) for financial support).

作者简介: 杜杰(1991-), 男, 硕士研究生(Du Jie(1991-), male, Master Degree Candidate).

* 通讯联系人, E-mail: yjzhang2009@163.com; Tel: 024-89383902.

合成 DME 反应,研究了 SiO₂ 含量、脱水组分含量以及反应条件对催化性能的影响. 对于相同的组成,助剂的添加方法对催化剂的结构、性能影响很大. 我们采用正硅酸四乙酯为 SiO₂ 源,草酸为沉淀剂,采用沉积沉淀法制备 CO₂ 加氢合成二甲醚 CuO-ZnO-SiO₂/HZSM-5 催化剂,研究 SiO₂ 助剂量对催化剂孔结构、表面结构及催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的 Cu、Zn 的硝酸盐按照 CuO : ZnO = 5 : 4 的质量比配制成乙醇溶液 A,然后将溶液 A 搅拌,在搅拌的过程中将一定量的正硅酸四乙酯滴加到溶液 A 中,直至溶液混合均匀;将草酸配制成乙醇溶液 B. 再将溶液 A、B 并流滴加配制成溶液 C. 老化 2 h、加热至 70 °C 搅拌将乙醇蒸干;120 °C,烘干 12 h;400 °C 焙烧 4 h,得到 CuO-ZnO-SiO₂ 催化剂粉末. 将氧化物总量与分子筛 HZSM-5(Si : Al=38)以质量比为 2 : 1 进行固态研磨至混合均匀,将所得粉末压片,过筛选取粒径 0.900 ~ 0.200 mm 的催化剂,制成 CuO-ZnO-SiO₂/HZSM-5 双功能催化剂,简称为 CZS_xH(C、Z、S、H 分别代表组分 CuO、ZnO、SiO₂、HZSM-5, x 代表 SiO₂ 占 CZS_x 的质量比). 按这种方法制成 SiO₂ 含量分别为 0%、1%、2%、3%、5% 的双功能催化剂,分别记为 CZS₀H、CZS₁H、CZS₂H、CZS₃H、CZS₅H.

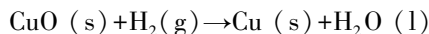
1.2 催化剂的活性评价

催化剂的评价在高压固定床管式反应器中进行,取 1.0 mL 催化剂装入反应管正中部,常压下通入体积流量为 1 : 9 的氢氮混合气对催化剂进行还原(30 mL/min),在 300 °C 下还原 3 h. 还原完成后,切换为体积比为 3 : 9 : 1 的 CO₂/H₂/N₂ 反应气,空速为 1 500 h⁻¹,压力为 3.0 MPa. 反应产物和尾气分析采用北分瑞利公司 SP-3420 型气相色谱仪,CO、CO₂ 采用 TCD 检测器检测(GDX-101 串联 Porapak T 色谱柱),CH₄、CH₃OH 和 CH₃OCH₃ 采用 FID 检测器(Porapak Q 色谱柱).

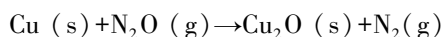
1.3 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)测量采用 Rigaku D/max 2500pc 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,Kα 射线,管电压 50 kV,管电流 300 mA. 比表面积(BET)的测定在 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. 采用

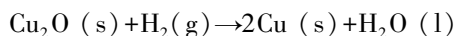
Multi-BET 方法(相对压力 0.05 ~ 0.30 的吸附数据)计算比表面积,用 BJH 方法算出孔径分布,用 T-Plot 方法算出样品的微孔孔容,由总孔容减去微孔孔容,即可得介孔孔容. 氢气程序升温还原(H₂-TPR)在康塔公司化学吸附仪上进行,称取 0.03 g 催化剂样品装入石英玻璃管中,400 °C 下通入 He(30 mL/min)吹扫 30 min,降至室温切换成 H₂ : N₂ = 1 : 9 的标准混合气(30 mL/min),以 10 °C/min 升温至 400 °C. 氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)在康塔公司化学吸附仪上进行,称取 0.10 g 催化剂样品装入石英玻璃管中,通入 He(30 mL/min),在 400 °C 条件下吹扫 1 h,降至室温,继续通入氨氮混合气吸附 30 min(氨气含量为 8%),切换成 He(30 mL/min)吹扫 1 h,然后以 10 °C/min 升温至 800 °C. N₂O 表面反应法测定表面铜分散度是在美国康塔仪器公司生产的 ChemBET TPR/TPD 型全自动化学吸附仪上进行的,称取样品 0.03 g 装入石英玻璃管中,按上述程序升温还原进行进行第一次 H₂-TPR,所发生化学反应为:



此时催化剂中总的 CuO 消耗的的氢气量为 S₁,切换成高纯 He 气吹扫,降至 90 °C,切换成体积比为 V(N₂O) : V(He) = 1 : 9 的氧化亚氮氮标准混合气(30 mL · min⁻¹),吹扫 30 min 进行表面氧化反应,发生的化学反应为:



此时催化剂表面的 Cu 被氧化成 Cu₂O,而体相铜仍以 Cu 存在,再进行第二次程序升温还原反应,氢气的消耗量为 S₂,发生的化学反应为:



铜的表面分散度、铜比表面积及铜的平均晶粒尺寸^[22]按以下公式计算:

$$D\% = \frac{2S_2}{S_1} \times 100\%$$

$$S = \frac{2YN_{\text{av}}}{S_1 M_{\text{Cu}} 1.4 \times 10^{19}} \cong \frac{1353S_2}{S_1} (\text{m}^2 \text{Cu/gCu})$$

$$d_{\text{vs}} = \frac{6}{S\rho_{\text{Cu}}} \cong 0.5 \times \frac{S_1}{S_2} (\text{nm})$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价结果

图 1 是不同 SiO₂ 含量的 CZS_xH 催化剂的 XRD 谱图. 由催化剂的 XRD 表征结果可知:在所有的催

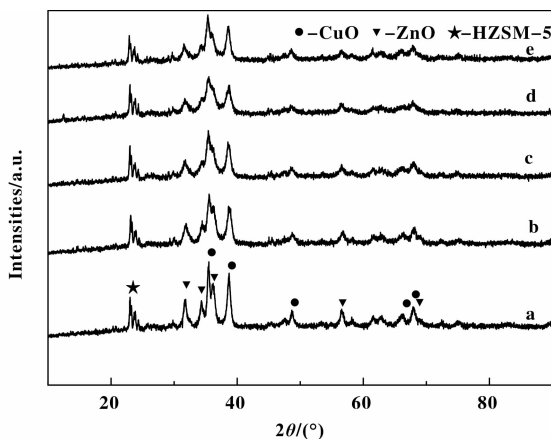


图1 不同 SiO₂ 含量的催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts with different SiO₂ loading
a. CZS₀H; b. CZS₁H; c. CZS₂H; d. CZS₃H; e. CZS₅H

剂中, 均存在 CuO ($2\theta = 35.4^\circ, 38.7^\circ, 48.7^\circ, 66.3^\circ, 68.1^\circ$)、ZnO ($2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ, 56.6^\circ, 62.9^\circ, 68.0^\circ$) 和 HZSM-5 ($2\theta = 23^\circ$) 的特征衍射峰,

没有观察到 SiO₂ 和 CuSiO₃ 等物种存在, 说明 SiO₂ 处于无定形或高度分散的形态. 比较不同 SiO₂ 含量催化剂的 XRD 谱图可知, 随着 SiO₂ 含量的增加, CuO 在 $2\theta = 38.7^\circ$ 和 ZnO 在 $2\theta = 31.8^\circ$ 衍峰强度逐渐减弱, 峰逐渐变宽, 说明 CuO 和 ZnO 的分散度增加, CuO 和 ZnO 的晶粒尺寸减小^[23]. 位于 $2\theta = 34^\circ \sim 37^\circ$ 之间的 CuO 和 ZnO 峰逐渐出现明显的宽化现象, 说明 CuO 和 ZnO 之间的嵌入式分散更加均匀, 且峰的强度降低, 说明 SiO₂、CuO 和 SiO₂、ZnO 之间发生了一定的相互作用, 使 CuO 和 ZnO 可能以无定型或更加无序的形态存在^[24].

2.2 催化剂的比表面积、孔容、孔径

表 1 给出了不同催化剂的比表面积、孔容、平均孔径的结果. 由结果可知, SiO₂ 助剂会增大催化剂的比表面积和总孔容. 随着 SiO₂ 含量的增加, 比表面积、总孔容的变化出现先增大后减小的变化趋势. 当 SiO₂ 的含量增加到 2% 时, 比表面积和总孔容达到最大, 分别为 201.4 m²/g 和 0.041 cm³/g.

表 1 催化剂的比表面积、孔容及孔径

Table 1 Specific surface areas, pore volume and average pore diameters of the catalysts

Catalysts	S_{BET} /(m ² · g ⁻¹)	S_{Micro} /(m ² · g ⁻¹)	S_{Ex} /(m ² · g ⁻¹)	D_{Avae} /(nm)	V_{Total} /(cm ³ · g ⁻¹)	V_{Micro} /(cm ³ · g ⁻¹)	V_{Meso} /(cm ³ · g ⁻¹)
CZS ₀ H	157.9	54.6	104.8	6.468	0.258	0.027	0.231
CZS ₁ H	163.2	57.4	106.6	6.497	0.266	0.031	0.235
CZS ₂ H	201.4	79.8	124.3	6.302	0.321	0.041	0.280
CZS ₃ H	188.9	72.7	119.7	6.024	0.292	0.036	0.256
CZS ₅ H	185.2	45.4	133.0	6.410	0.292	0.028	0.264

随着 SiO₂ 含量由 1% 增加到 3% 时, 微孔面积、外比表面、微孔体积和介孔体积均呈峰形变化, 且均高于无 SiO₂ 催化剂相应的数值, 这说明加入助剂 SiO₂ 会使催化剂中复合氧化物部分产生更多的微孔和介孔. 因为 CZS_xH 复合催化剂中微孔由两部分组成, 即 HZSM-5 分子筛的微孔和金属氧化物的微孔, 所有的复合催化剂中加入 HZSM-5 分子筛的质量相同, 因而分子筛提供的微孔面积及微孔容相同. 但是当 SiO₂ 含量增加到 5% 时, 微孔面积急剧减少, 大大低于无 SiO₂ 催化剂的微孔面积, 这可能是 SiO₂ 聚集形成较大介孔结构导致的.

2.3 催化剂的 H₂-TPR

不同 SiO₂ 含量的 CZS_xH 催化剂的 H₂-TPR 图见图 2. 从图中可见, SiO₂ 含量为 0%、1% 的催化剂均只有一个 CuO 还原峰, 都位于 219 °C 左右, 说

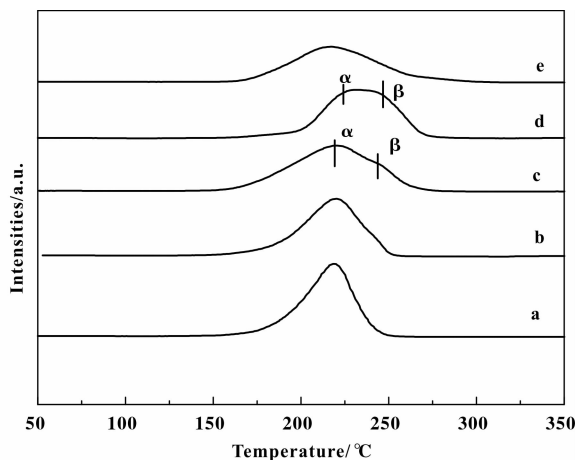


图 2 不同 SiO₂ 含量的催化剂的 H₂-TPR 图

Fig. 2 H₂-TPR profiles of the catalysts with different SiO₂ loading

a. CZS₀H; b. CZS₁H; c. CZS₂H; d. CZS₃H; e. CZS₅H

明催化剂中只含有一种形态的 CuO. 而 SiO₂ 含量为 2%、3% 的催化剂存在两个还原峰 α 和 β . 一些研究者将 α 峰归属于 Cu²⁺ → Cu⁺ 的还原过程, β 峰归属于 Cu⁺ → Cu 的还原过程^[25]. 同时, 也有很多研究者将低温峰 α 归属于高度分散的小颗粒的 CuO 的还原, 而高温峰 β 则归属于体相较大颗粒 CuO 的还原^[26-27]. 在本实验中, 结合 XRD 中 CuO 衍射峰的变化, 我们认为出现两个 CuO 还原峰与其分散度有关. 当 SiO₂ 含量增加到 5% 时, 还原峰又变为一个, 说明催化剂中只含有一种形态的 CuO, 且还原峰的温度向低温区移动, 这说明 CuO 变得易于还原. 综上所述, CZS_xH 催化剂的还原温度随着 SiO₂ 含量的增加先升高再降低. 这说明加入 SiO₂ 助剂起到两个方面的作用, 一个方面 SiO₂ 加强了 CuO 和 ZnO 之间的相互作用, 可能使得它们相互嵌入程度更深^[24], 使得催化剂活性组分难以还原; 另一方面使得催化剂的活性组分变得更分散, 使得催化剂活性组分容易还原. 两个作用互相竞争, 加强氧化物之间的相互作用占主导地位时候, 还原峰表现出向高温方向移动; 相反, 分散作用占主导地位时还原峰向低温移动.

2.4 催化剂的 NH₃-TPD 表征

催化剂表面酸性主要是由甲醇脱水组分 HZSM-5 分子筛提供的, 通过对双功能催化剂进行了 NH₃-TPD 表征(见图 3), 可以发现, 不同 SiO₂ 含量的催化剂都存在 3 个 NH₃ 脱附峰, 说明催化剂中存在弱、中强、强 3 种不同的酸性中心, 但是酸性位的强度存在着差别. 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. 从图 3 中可以看出, 催化剂具有 3 种酸性位, 其中 138 ~ 155 °C 的

氨脱附峰对应着弱酸中心, 349 ~ 355 °C 的氨脱附峰对应着中强酸中心, 400 ~ 498 °C 的氨脱附峰对应着强酸中心. 对比 5 条 NH₃ 脱附曲线, 发现随着催化剂中 SiO₂ 含量增加, 弱酸中心和中强酸的酸强度几乎不变而强酸的酸强度有所增强, 表现为高温脱附峰温度向高温方向移动. 强酸中心过强, 会导致生成烃类等副产物, 从而降低二甲醚的选择性.

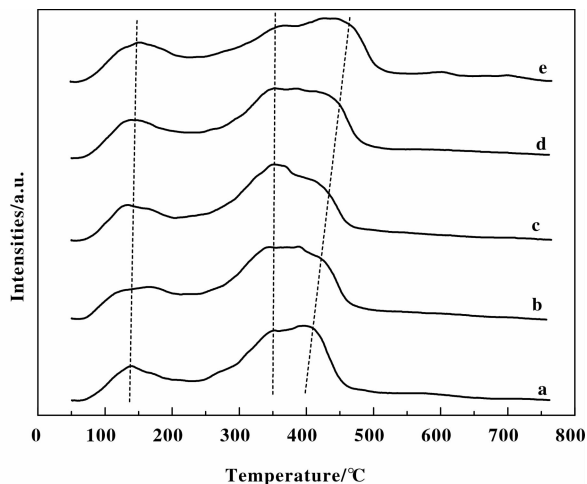


图 3 不同 SiO₂ 含量的催化剂的 NH₃-TPD 图

Fig. 3 NH₃-TPD profiles of the catalysts with different SiO₂ loading

a. CZS₀H; b. CZS₁H; c. CZS₂H; d. CZS₃H; e. CZS₅H

2.5 催化剂的催化性能

不同 SiO₂ 含量的 CuO-ZnO-SiO₂/HZSM-5 催化剂对 CO₂ 加氢合成 DME 的催化性能见表 2. 从表中可知, 加入适当 SiO₂ 可以提高催化剂的催化性能. 当 SiO₂ 含量从 0% 增加到 5% 时, CO₂ 的转化率、DME 的选择性、DME 的收率的变化趋势都呈现为先增大后减小. 当 SiO₂ 的质量分数为 2%

表 2 催化剂的催化性能

Table 2 The catalytic performances of the catalysts

Catalysts	CO ₂ x/%	Selectivity/%			DME Yield /%
		DME	CH ₃ OH	CO	
CZS ₀ H	19.4	42.5	7.5	48.9	8.1
CZS ₁ H	20.2	53.5	6.9	38.7	11.0
CZS ₂ H	21.4	55.0	4.4	40.5	11.5
CZS ₃ H	19.6	34.8	7.3	57.6	7.0
CZS ₅ H	19.1	34.7	7.8	57.1	6.1

Reduction conditions: T = 300 °C; N₂ : H₂ = 9 : 1; t = 3 h

Reaction conditions: T = 260 °C; P = 3.0 MPa; CO₂ : H₂ : N₂ = 3 : 9 : 1; GHSV = 1 500 h⁻¹

时, CO_2 的转化率、DME 的选择性和收率达到最大值, 分别为 21.4%、55.0% 和 11.5%。结合催化剂的结构表征可知, 当加入 SiO_2 的质量分数为 2% 时, 催化剂具有较大的比表面积、微孔孔容、总孔容, 比表面积越大, 活性中心可能越分散; 微孔孔容越大, 反应物接触就越充分; 孔容大催化剂吸附能力强, 可以有更多的反应物扩散进入催化剂, 这些条件都促进催化反应进行。这说明添加适量的 SiO_2 能够有效的改进催化剂的催化性能。但是 SiO_2 含量大于 3% 时, 催化剂的强酸中心变得过于强, 使得二甲醚的选择性迅速下降。

2.6 催化剂的活性表面积

不同 SiO_2 含量的 $\text{CuO-ZnO-SiO}_2/\text{HZSM-5}$ 催化剂的铜面积表征结果见表 3。表中给出了此类催化剂的分散度、铜面积以及铜的平均粒径。由表中数据可以看出铜面积、铜的分散度都随着 SiO_2 含量的增加而呈峰型变化, 先增大后减小的趋势。在 SiO_2 含量达到 2% 时分别出现最大值为 3.75、8.1, 而粒径趋势则与前两者相反。在 SiO_2 含量达到 2% 时得到最小的 Cu 粒径为 17.1 nm。我们分析是由

于 Cu 粒径变小而提高了活性中心 Cu 在催化剂中分散效果。同时, 也影响了铜的表面积大小。继而提高了 CO_2 的转化率, 及生成二甲醚的选择性。

表 3 不同 SiO_2 含量的催化剂的铜面积、分散度、粒径
Table 3 Cu surface areas, dispersion and diameters of the catalysts

Catalysts	Dispersion /%	$S_{\text{Cu}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \text{ cat}$	$d_{\text{Cu}} / \text{nm}$
CZS ₀ H	5.2	3.56	19.5
CZS ₁ H	7.4	3.66	18.6
CZS ₂ H	8.1	3.75	17.1
CZS ₃ H	4.5	3.48	20.3
CZS ₅ H	3.2	3.42	21.4

不同 SiO_2 含量催化剂上 CO_2 转化率与铜面积, 铜的粒径的大小, 以及 TOF 与铜面积的关系图如图 4 A、B、C 所示, 由图 A 可以看出 CO_2 的转化率随着铜面积增大而增大, 这与铜是甲醇活性中心相对

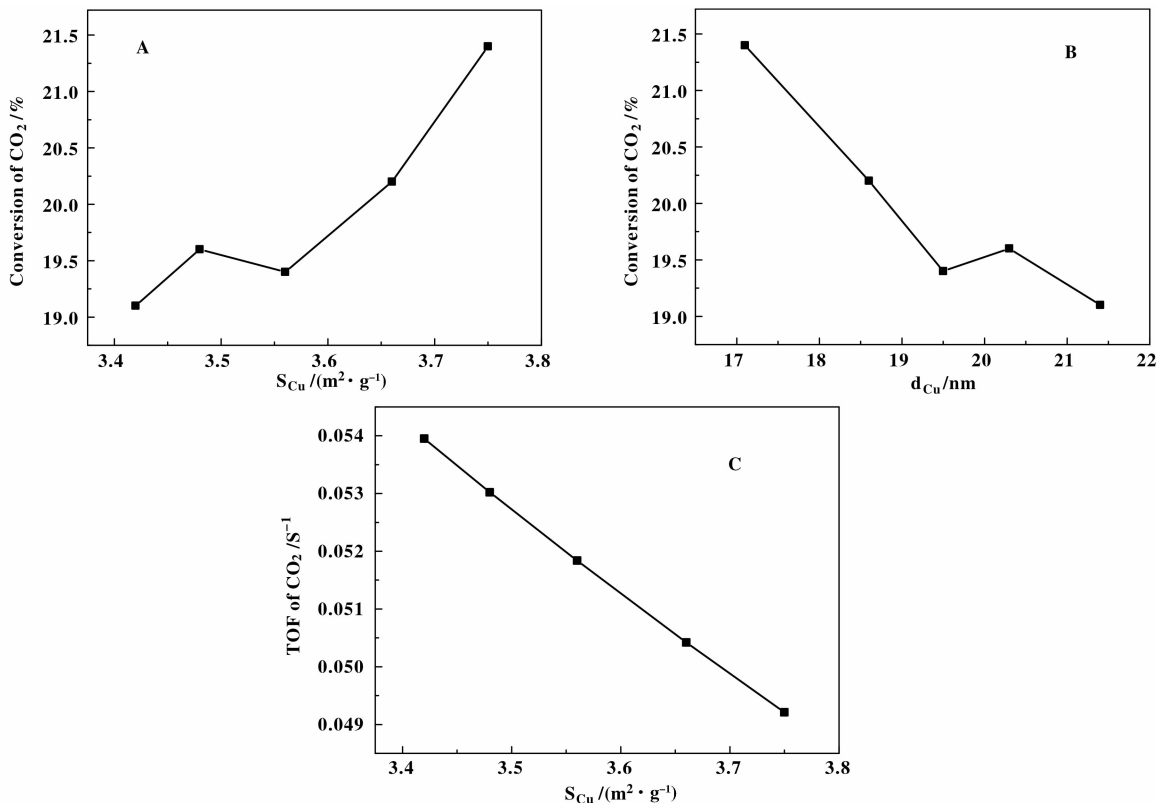


图 4 CO_2 转化率与催化剂的铜面积、铜粒径以及 CO_2 转化效率 TOF 图

Fig. 4 The relationship between (A) the conversion of CO_2 and Cu specific surface area, (B) the conversion of CO_2 and Cu particle size, (C) the TOF of CO_2 conversion and Cu specific surface area

应. 由图 B 看出 CO₂ 转化率随着铜晶粒尺寸减小而增大, 这可能是由于小粒径的活性中心分散度更好, 相对裸露的铜原子外表面积增大, 吸附 CO₂ 分子的能力增强致使转化率提高. C 图中 TOF 表明每一个 Cu 原子上每秒内转化 CO₂ 分子数目. 从图中可以看出 TOF 值随着 S_{Cu} 值的增大而减小. 这表明 CO₂ 转化效率不仅与 S_{Cu} 相关, 还受到其它因素的影响. 因为如果 S_{Cu} 是 CO₂ 转化效率唯一的影响因素, TOF 值应该是一个定值, 而不会随 S_{Cu} 变化而变化^[28].

3 结论

采用 SiO₂ 助剂对双功能催化剂 CuO-ZnO/HZSM-5 进行改性, 研究了不同助剂含量的催化剂, 采用 XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD、N₂ 等温吸附-脱附, N₂O 滴定等技术手段对催化剂表面性质和结构进行了表征, 评价了催化剂的催化性能, 得到如下结论:

(1) 适量的加入 SiO₂ 助剂会减小活性组分 CuO 的晶粒尺寸, 加强氧化物之间的相互作用, 明显提高催化剂的比表面积、微孔体积、总孔容, 使活性组分变得更分散, 同时也改变了催化剂的酸性中心的强度.

(2) 由 TOF 值可以看出 CO₂ 转化效率不仅与 S_{Cu} 相关, 还受到其它因素的影响.

(3) 当加入 2% (质量分数) SiO₂ 时, 催化剂对 CO₂ 催化加氢直接合成二甲醚的反应的催化活性和选择性最好, 在反应温度为 260 °C, 压力为 3.0 MPa, 空速为 1 500 h⁻¹ 时, CO₂ 的转化率、DME 的选择性、DME 的收率均达最大值, 分别为 21.4%、55.0%、11.5%. 但是, 如果 SiO₂ 添加过量时, 则会覆盖催化剂的活性位, 使得催化剂的强酸中心酸强度增加, 反而降低了催化性能.

参考文献:

[1] Jin San-lin (金三林). Characteristics and trends of CO₂ emission in china and chinese policy orientation (我国二氧化碳排放的特点、趋势及政策取向) [J]. *Sino-Glob-al Energy* (中外能源), 2010, **15**(6): 18-22.

[2] 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]. *J Catal*, 2010, **271**(2): 178-185.

[3] a. Zhang Yu (张宇), Wang Kang-jun (王康军), Zhang Ya-jing (张雅静), *et al.* Synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 catalysts (CO₂ 加氢制二甲醚 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 525-533.

b. Qian Zhen (钱震), Zhao Wen-ping (赵文平), Geng Yu-xia (耿玉侠), *et al.* Advance in research on the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons (甲醇制烃反应机理研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 593-600.

c. Ma Yu-chun (马宇春), Liu Zhong-neng (刘仲能), Wang De-ju (王德举), *et al.* Catalytic behavior of dimethyl ether vapor-phase carbonylation over modified morde-nite zeolite (改性丝光沸石催化二甲醚气相羰化的反应性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 460-465.

d. Zhang Ya-jing (张雅静), Li De-bao (李德豹), Jiang Dan (姜丹), *et al.* Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation (助剂 Mn 对 CO₂ 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 344-350.

[4] Wang W, Wang S P, Ma X B, *et al.* Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(7): 3703-3727.

[5] Kong Xiu-qin (孔秀琴), Tang Xing-jiang (唐兴江), Xu Shan (许珊), *et al.* Preparation of CuO-ZnO/Al₂O₃ by sol-gel auto-combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation (溶胶-凝胶自燃烧法制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 及催化二氧化碳加氢制甲醇的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 159-165.

[6] Olah G A, Goepfert A, Prakash G K S. 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.

[7] Zha F, Ding J, Chang, *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 Engin Chem Res*, 2012, **51**(1): 345-352.

[8] Rodemerck U, Holeña M, Wagner E, *et al.* Catalyst development for CO₂ hydrogenation to fuels [J]. *ChemCat*

- Chem, 2013, **5**(7): 1948–1955.
- [9] Kondratenko E V, Mul G, Baltrusaitis J, *et al.* Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes[J]. *Ener & Envir Sci*, 2013, **6**(11): 3112–3135.
- [10] Sardesai A, Gunda A, Lee S, *et al.* Carbon dioxide tolerance in the single-stage liquid-phase synthesis of dimethyl ether [J]. *Ener Sour*, 2000, **22**(1): 77–82.
- [11] 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 -ZrO₂: The role of modifier [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, **302**(1/2): 20–27.
- [12] Zhang L X, Zhang Y C, Chen S Y, *et al.* Effect of promoter SiO₂, TiO₂, or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2012, **118/123**: 415–416.
- [13] Zha Fei (查飞), Li Zhi-lin (李治霖), Chen Hao-bin (陈浩斌), *et al.* Progress in synthesis of dimethyl ether by CO₂ hydrogenation(二氧化碳加氢合成二甲醚的研究进展)[J]. *Appl Chem Indus*(应用化工), 2009, **33**(1): 116–119.
- [14] Gao P, Li F, Zhao N, *et al.* Influence of modifier(Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2013, **468**: 442–452.
- [15] Zhan Hai-juan, Li Feng, Gao Peng, *et al.* Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over La-M-Cu-Zn-O (M = Y, Ce, Mg, Zr) catalysts derived from perovskite-type precursors[J]. *J Pow Sour*, 2014, **251**: 113–121.
- [16] Chi Ya-wu (迟亚武), Liang Dong-bai (梁东白), Xu Chang-hai(徐长海), *et al.* Preparation and investigation of ultrafine CuO-ZnO-SiO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation(用于CO₂加氢反应的超细CuO-ZnO-SiO₂催化剂的制备研究)[J]. *Nat Gas Chem Indus*(天然气化工), 1995, **20**(5): 10–14.
- [17] Chi Ya-wu (迟亚武), Liang Dong-bai (梁东白), Xu Chang-hai(徐长海), *et al.* Effect of pretreatment conditions on the properties and activities of ultrafine CuO-ZnO-SiO₂ catalysts for hydrogenation of carbon dioxide(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]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 1996, **10**(6): 423–429.
- [18] Wang Ji-yuan(王继元), Zeng Chong-yu(曾崇余), Wu Chang-zi(吴昌子). Silica modified Cu-ZnO /HZSM-5 catalyst and its catalytic performance in dimethylether synthesis from CO₂ hydrogenation(SiO₂改性的Cu-ZnO/HZSM-5催化剂及合成二甲醚性能)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2006, **34**(2): 195–199.
- [19] Wang Ji-yuan(王继元), Zeng Chong-yu(曾崇余), Wu Chang-zi(吴昌子). Effect of silica promoter on properties of Cu-ZnO /HZSM-5 catalyst for CO₂ hydrogenation to dimethyl ether(助剂SiO₂对CO₂加氢制二甲醚催化剂Cu-ZnO/HZSM-5性能的影响)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2006, **27**(10): 927–931.
- [20] Zhu Yi-qing(朱毅青), Ma Yan-feng(马延凤), Lin Xi-ping(林西平), *et al.* Ultrafine CuO-ZnO /SiO₂-ZrO₂ catalysis for synthesis of methanol from CO₂ hydrogenation(用于CO₂加氢合成甲醇的超细CuO-ZnO/SiO₂-ZrO₂催化剂)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 1998, **19**(5): 393–397.
- [21] Guo Jin-hui(郭金回), Xie Shi-yi(谢世祗), Zhang Yi(张轶), *et al.* CuO- ZnO- SiO₂/HZSM-5 cataly for dimethyl ether synthesis by hydrogenation of carbon dioxide(二氧化碳加氢合成二甲醚CuO-ZnO-SiO₂/HZSM-5型催化剂的研究)[J]. *Contem Chem Indus*(当代化工), 2008, **37**(4): 427–429.
- [22] Guerreiro E D, Gorris O F, Larsen G. Cu/SiO₂ catalysts for methanol to methyl formate dehydrogenation A comparative study using different preparation techniques [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2000, **204**: 33–48.
- [23] Gao Wen-gui, Wang Hua, Wang Yu-hao, *et al.* Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts [J]. *J Rare Earth*, 2013, **31**(5): 470–476.
- [24] Xiao J, Mao D S, Guo X M, *et al.* Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-TiO₂ catalysts: The influence of TiO₂ content[J]. *Ener Technol*, 2015, **3**(1): 32–39.
- [25] Tu M, Davis R J. Cycloaddition of CO₂ to epoxides over solid base catalysts [J]. *J Catal*, 2001, **199**(1): 85–91.
- [26] Lian Yi-xin(连奕新), Wang Hui-fang(王会芳), Fang Wei-ping(方维平), *et al.* Effect of calcination temperature of support on the performance of Co-Mo/MgO-Al₂O₃ water-gas shift catalyst(载体焙烧温度对Co-Mo/MgO-Al₂O₃变换催化剂性能的影响)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2009, **30**(6): 549–554.
- [27] Arena F, Barbera K, Italiano G, *et al.* Synthesis, characterization and activity pattern of Cu-ZnO/ZrO₂ cata-

lysts in the hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *J Catal*, 2007, **249**(2): 185–194.

[28] Sun Qi, Zhang Yu-long, Chen Hai-ying, *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]. *J Catal*, 1997, **167**(1): 92–105.

Effect of SiO₂ Promoter on Performance of CuO-ZnO /HZSM-5 Catalysts for Synthesis of DME from CO₂ Hydrogenation

DU Jie, ZHANG Ya-jing, ZHANG Yu, WANG Kang-jun, WANG Qi, WU Jing

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

Abstract: A series of CuO-ZnO catalysts with various SiO₂ content were synthesized by homogeneous precipitation method, then mixed with HZSM-5 zeolite by grinding method and form a bifunctional catalyst. The catalytic performances of catalysts for the synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation were tested. XRD, N₂ isothermal adsorption-desorption, H₂-TPR and NH₃-TPD and N₂O titration were employed to investigate the structure of the catalyst. The effect of SiO₂ content on the structure and surface acidity of the catalyst was studied. The result showed that the addition of promoter SiO₂ increased the specific surface area and improved the reduction ability, in addition, aggregation of the active components can be decreased, thus promoting the catalytic activity.

Key words: dimethyl ether; CO₂ hydrogenation; promoter SiO₂