

文章编号: 1001-3555(2022)01-0032-10

BiZrO_x/ZSM-5 催化合成气直接芳构化的研究

朱万胜, 杨世诚, 薛晓晓, 张玉龙, 马书启*, 孙 琦*

(河南理工大学 化学化工学院 河南省煤炭绿色转化重点实验室, 河南 焦作 454000)

摘要: 使用超临界法制备纳米 BiZrO_x 金属氧化物与 ZSM-5 分子筛复合得到双功能催化剂用于合成气直接芳构化, 研究了 Bi/Zr 比对 BiZrO_x 金属氧化物、BiZrO_x/ZSM-5 双功能催化剂催化 CO 加氢反应性能的影响。结果表明, 少量 Bi 掺杂在 ZrO₂ 中显著促进了金属氧化物催化剂对 H₂ 的吸附和解离, 有利于合成气活化, 同时有助于 BiZrO_x 金属氧化物表面获得高浓度和相对缺电子性的氧空位, 提高了催化剂催化活性。合成气转化过程中, 合成气转化能力与氧空位浓度呈正相关, Bi 掺杂提高了 CO 的转化率和产物中芳烃的选择性。

关键词: 合成气; BiZrO_x 金属氧化物; 双功能催化剂; 芳烃

中图分类号: 0643; TQ241

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2022.01.004

芳烃是重要的化学原材料, 广泛应用于合成橡胶、化学纤维和塑料等石油化工制品。目前, 国内 90% 以上芳烃的生产主要依赖于石油加工路线, 导致我国需要长期大量进口石油来满足工业需求^[1-2]。为了减少国家对石油资源的严重依赖, 保障国家能源安全, 开发非石油路线生产芳烃成为当前最为行之有效的途径之一^[3-4]。合成气来源十分广泛, 目前最主要的来源是煤制合成气, 其次是生物质解离以及工业生产的尾气。因此, 合成气制芳烃不仅为我国煤炭清洁利用提供了新思路, 而且还可以极大地促进国内资源可持续性发展^[5-7]。

合成气直接制芳烃最初可以追溯到 1979 年^[8], 此后, 众多研究者开始就合成气制芳烃所涉及的催化剂合成, 反应过程的优化和反应机理等问题做了大量的研究^[9]。合成气芳构化反应十分复杂, 不仅反应涉及合成气活化、环化脱氢以及芳烃烷基化等多个过程, 而且产物组分也较为复杂, 可能同时含多种烃类以及含氧化合物^[10-11]。根据催化反应的中间体产物不同, 可以将合成气制芳烃简单地分成费托路线和甲氧基物路线两种途径^[12-13]。费托路线, 催化剂反应活性较高, 轻质芳烃苯(B)、甲苯(T)、二甲苯(X)在芳烃产物中的占比较高, 但是由于催化剂加氢反应能力较强导致产物中 CH₄ 选择性较高, 进而导致催化产物中芳烃选择性相对较低(一

般低于 70%)。并且由于催化剂反应活性较高, 产物扩散受到影响, 部分大分子在催化剂中形成积碳导致催化剂失活^[14-15]。相较于费托路线, 甲氧基路线催化剂烷烃选择性低(尤其是 CH₄, 一般选择性低于 4%), 产物中芳烃选择性可高达 80%。但是催化剂催化活性较低, 单程 CO 转化率较低(一般低于 40%), 同时芳烃中轻质芳烃占比较低(一般在 50% 左右)^[16-18]。ZrO₂ 是一种具有多种化学和物理性质的无机多功能材料, 在还原气氛中可以产生较高浓度的氧空位, 经常在催化反应中充当催化剂或催化剂载体^[19]。虽然氧化锆在合成气催化中表现优异, 但是纯 ZrO₂ 的氢解离能力较低, 进而导致其在催化合成气的反应中反应活性较低^[20]。为了获得高活性和高选择性的 ZrO₂ 基催化剂, 在 ZrO₂ 中掺入其他金属离子制备复合金属氧化物 MZrO_x 是一个具有可行性的方法^[21-22]。铋的氧化物具有多种氧化价态(一般包括 +1 至 +5, 通常为 +3), 这表明 Bi 是一种良好的催化促进剂^[23-24]。Xiao 等^[25]报道了 Pt-Bi 双金属催化剂用于低温下甲醇氧化为甲醛, 结果表明 Pt-Bi 双金属催化剂中 Bi 为 Bi³⁺, Bi 从 Pt 表面分离, 起到位点阻断剂的作用, 吸附在 Pt 上的甲醇在 Pt 和 Bi 金属氧化物界面处氧化为水和甲醛。Gu 等^[26]使用 Bi 促进由碳纳米管负载铁催化剂合成 FT, 使用原位技术对催化剂进行了深入表征,

收稿日期: 2021-08-17; 修回日期: 2021-09-30。

基金项目: 河南省煤炭绿色转化杰出外籍科学家工作室(GZS2020012) (The Distinguished Foreign Scientist Workshop on Coal Green Conversion of Henan Province (GZS2020012))。

作者简介: 朱万胜(1995-), 男, 硕士生, 研究方向: 工业催化(Zhu Wan-sheng(1995-), Mail, Master student, research direction: industrial catalysis)。

* 通讯联系人, E-mail: sunqi2021@126.com; E-mail: mashuqi@hpu.edu.cn。

结果表明,在反应条件下,催化剂在一氧化碳和合成气中的活化导致液态 Bi 金属物种生成,铁界面的 Bi 经历了连续的氧化和还原循环,促进了一氧化碳的解离,反应速率和轻质烯烃的选择性大幅提高.综上所述, Bi 金属在催化反应中是一种具有潜质的催化剂助剂.

为了获得具有高反应活性、高选择性的合成气芳构化催化剂,采用超临界法制备了不同 Bi/Zr 比的 BiZrO_x 金属氧化物.研究了 BiZrO_x 金属氧化物的结构性质对 BiZrO_x 金属氧化物、BiZrO_x/ZSM-5 双功能催化剂催化 CO 加氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 材料

五水硝酸铋(Bi(NO₃)₃·5H₂O, AR),阿法埃莎(中国)化学有限公司.五水硝酸锆(Zr(NO₃)₄·5H₂O, REO),上海麦克林生化科技有限公司.乙醇(CH₃CH₂OH, ≥ 99.7%, AR),山西同杰化学试剂有限公司.氨水(NH₃·H₂O, NH₃ 含量 25%~28%),洛阳市化学试剂厂.ZSM-5 分子筛(Si/Al=30),南开大学化工试剂厂.以上所用试剂均未进行进一步提纯处理.

1.2 催化剂的制备

BiZrO_x 金属氧化物的制备:取一定量的 Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 Zr(NO₃)₄·5H₂O 溶解到乙醇溶剂中充分搅拌,将稀释的氨水(V_{NH₃·H₂O}:V_{H₂O}=1:3)缓慢的滴加到上述溶液中至 pH=8 左右,快速搅拌得到溶胶.取溶胶加入到高压反应釜中,通过加热套 5 °C/min 加热到 240 °C,维持反应釜核心温度 240 °C 不变,通过泄压阀将乙醇蒸汽排出,恢复常压,冷却后,将得到的 BiZrO_x 前驱体取出,置于烘箱中干燥,然后置于马弗炉中 430 °C 煅烧得到 BiZrO_x.根据 BiZrO_x 金属氧化物中 Bi、Zr 原子的比例,依次记作 Bi₀Zr₅₀O_x、Bi_{0.25}Zr₅₀O_x、Bi_{0.5}Zr₅₀O_x、Bi₁Zr₅₀O_x 和 Bi₂Zr₅₀O_x.

H 型 ZSM-5 分子筛的制备:取一定量的 ZSM-5 分子筛,使用 1 mol/L 的 NH₄NO₃ 溶液 80 °C 搅拌 6 h,抽滤,继续加入 NH₄NO₃ 溶液,搅拌抽滤,该过程重复 3 次后取出,烘干.将烘干的 ZSM-5 分子筛置于马弗炉中,在 550 °C 下煅烧 6 h,取出备用.后续文中所使用的 ZSM-5 分子筛,如无特别指出,均为此处所制备的 H 型 ZSM-5 分子筛.

复合催化剂的制备:金属氧化物 BiZrO_x 与 ZSM-5 在研钵中充分研磨混合均匀后压制成粒径 0.450~0.280 mm 的颗粒得到双功能催化剂,其中金属氧化物与 ZSM-5 分子筛的质量比为 1:2,依次记作 Bi₀Zr₅₀/HZ、Bi_{0.25}Zr₅₀/HZ、Bi_{0.5}Zr₅₀/HZ、Bi₁Zr₅₀/HZ 和 Bi₂Zr₅₀/HZ.同样,将 ZSM-5 分子筛用石英砂代替制备的金属氧化物催化剂分别记作 Bi₀Zr₅₀/Si、Bi_{0.25}Zr₅₀/Si、Bi_{0.5}Zr₅₀/Si、Bi₁Zr₅₀/Si 和 Bi₂Zr₅₀/Si.

1.3 催化剂样品的表征.

采用日本理学的 Smartlab 型 X 射线衍射仪对所制备的氧化金属的物相及组分进行测试.衍射光源为 Cu(Kα)射线,电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA.测试范围为 5°~70°,10°/min.

采用日本株式会社的 JEM-2001F 场发射透射电子显微镜(TEM)观测样品形貌和晶粒尺寸.

采用美国麦克仪器公司型号为 AutoChem II 的全自动多功能吸附仪对样品的 H₂ 吸附能力进行测试(H₂-TPD).取 0.1 g 样品置于 U 型管中,在 200 °C 下通入 Ar 气体脱出金属氧化物中的杂质,然后将 Ar 气体切换成 10%H₂/Ar,同时将样品继续升温到 400 °C,并保持 4 h.将温度降至 50 °C 再次切换至 Ar 气氛进行吹扫 1 h.将 Ar 切换到 10%H₂/Ar 使样品吸附饱和.再次使用 Ar 气体吹扫至 TCD 基线稳定.

采用美国麦克仪器公司型号为 AutoChem II 的全自动多功能吸附仪对样品的 CO 吸附能力进行测试(CO-TPD).取 0.1 g 样品置于 U 型管中,在 200 °C 下通入 Ar 气体脱出金属氧化物中的杂质,然后将 Ar 气体切换成 10%H₂/Ar,同时将样品继续升温到 400 °C,并保持 4 h.将温度降至 50 °C 再次切换至 Ar 气氛进行吹扫 1 h.将 Ar 切换到 10%CO/Ar 使样品吸附饱和.再次使用 Ar 气体吹扫至极限稳定.最后以 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C,同时记录脱出气体的信号值.

取 0.5 g 样品在合成气(CO 和 H₂ 的比例为 CO/H₂=1:2)的气氛下 400 °C 进行反应 4 h,并持续通入合成气至冷却到室温.密封后,在真空手套箱中取出反应后的样品,将粉末压入钢箔中.然后,通过真空盒将压制的样品转移至 X 射线电子能谱(XPS)样品池中.采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司的 Thermo Kalpha 型 XPS 在 5×10⁻¹³ MPa 的真空条件下对样品进行测试,记录谱图.所得谱图根据 C 1s(284.6 eV)进行校正.

采用德国 Bruker 公司的 VERTEX 70 型红外光谱仪进行原位红外测试(In-Situ IR). 取 0.05 g 样品置于原位池中, 200 °C 下 Ar 吹扫 30 min, 在 400 °C 下, 通入合成气 $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ 反应 3 h. 以 4 cm^{-1} 的分辨率扫描 64 次进行图谱采集.

1.4 催化剂的性能评价

将上述催化剂置于内径为 10 mm 的不锈钢反应管中, 装填约 4 g 催化剂, 通入合成气($\text{H}_2/\text{CO}/\text{N}_2 = 64 : 32 : 4$)进行吹扫, 通过背压阀调节系统反应压力. 将反应条件设置为温度 $T = 400 \text{ °C}$, 压力 $P = 3 \text{ MPa}$, 空速为 $2000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. 采用冷却分离的方式进行产物分析. 在线气相色谱仪(北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司,)的 TCD 和 FID 检测器检测 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 和 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 的烃类. 冷阱分离的液相产物进行油水分离, 其中油相产物使用岛津 NexisGC-2030 型气相色谱(HP-INNOWAX 型 $30 \text{ m} \times \Phi 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ }\mu\text{m}$ 毛细管柱)FID 检

测器检测.

根据碳原子数计算 CO 转化率(X_{CO})和产物选择性($C_i \text{ selec.}$):

$$X_{\text{CO}} = \frac{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{outlet}}}{\text{CO}_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{CO}_2 \text{ selec.} = \frac{\text{CO}_{2 \text{ out}}}{\text{CO}_{\text{inlet}} - \text{CO}_{\text{inlet}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$C_i \text{ selec.} = \frac{\text{Mole of } C_i \text{ product} \times i}{\sum_{i=1}^n \text{Mole of } C_i \text{ product} \times i} \times 100\% \quad (3)$$

CO_{inlet} 、 $\text{CO}_{\text{outlet}}$ 和 $\text{CO}_{2 \text{ out}}$ 分别代表进入的 CO 的摩尔量、尾气中 CO 的摩尔量和尾气中 CO_2 的摩尔量. C_i 代表流出产物的摩尔量, i 代表产物类别.

2 结果和讨论

2.1 催化剂的结构性质

图 1 为金属氧化物的结构特征. 由图 1 (a) 的结果可以看出, BiZrO_x 金属氧化物中主要包括四

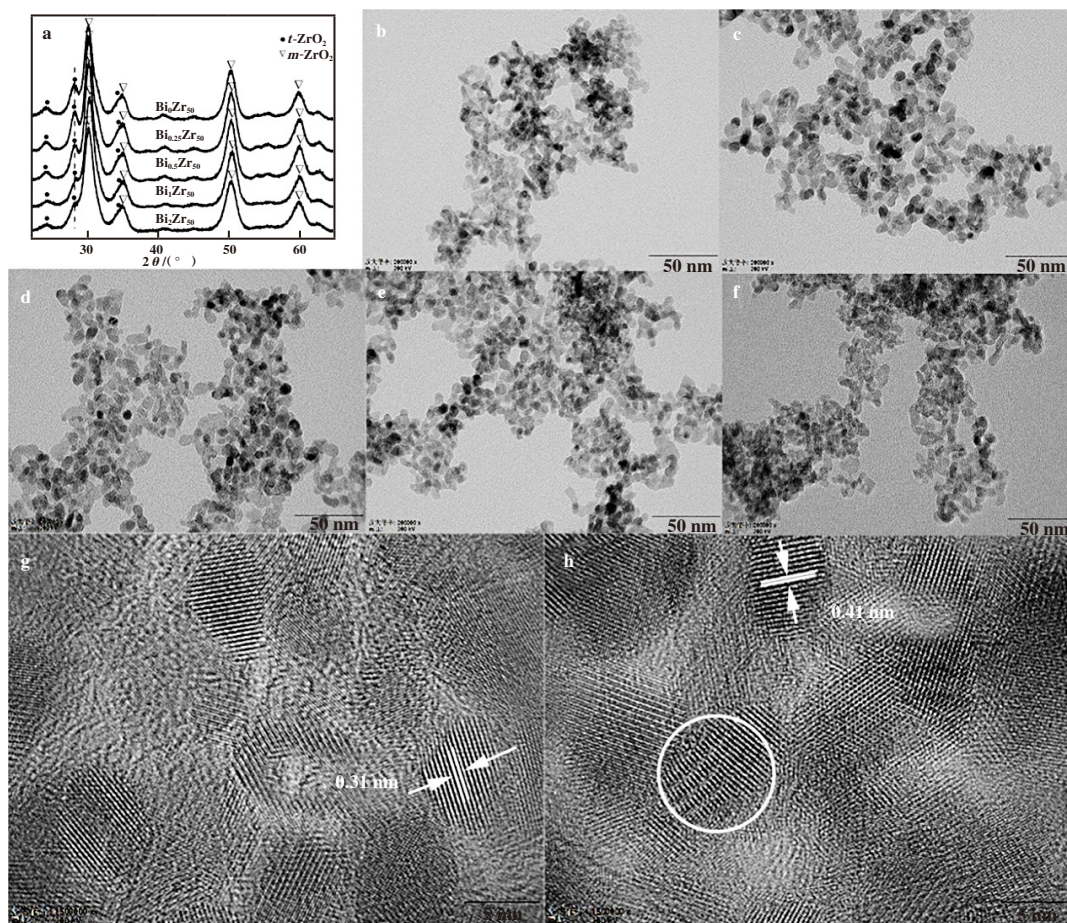


图1 金属氧化物的结构特征

(a) XRD 图谱; (b, g), (c), (d), (e, h) 和 (f) 依次为 $\text{Bi}_0\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 、 $\text{Bi}_{0.25}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 、 $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 和 $\text{Bi}_2\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 的 TEM 照片

Fig.1 Structural characteristics of metal oxides

(a) XRD patterns; (b, g), (c), (d), (e, h) and (f) are TEM images of $\text{Bi}_0\text{Zr}_{50}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{0.25}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Zr}_{50}\text{O}_x$, $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Zr}_{50}\text{O}_x$

方相ZrO₂(*t*-ZrO₂)和单斜相ZrO₂(*m*-ZrO₂),其中24.22°、28.25°和34.58°的特征衍射峰归属于*m*-ZrO₂,30.23°、35.28°、50.36°、59.96°处的特征峰则归属于*t*-ZrO₂^[27-28].在BiZrO_x金属氧化物中并未检测到Bi物种的衍射峰,可能是因为Bi离子在ZrO₂中分布较为均匀或Bi金属离子与ZrO₂形成了“固溶体”.随着Bi掺入量的增加,BiZrO_x金属氧化物在28.25°处的衍射峰强度逐渐降低.为了进一步对比BiZrO_x中*t*-ZrO₂和*m*-ZrO₂的含量变化,通过K值

法进行计算,结果如表1所示.随着BiZrO_x中Bi含量的不断增加,*m*-ZrO₂的含量先降低后增加,其中Bi₁Zr₅₀O_x中*m*-ZrO₂的含量最低为2.66%.图1(b)–图1(h)为BiZrO_x金属氧化物的TEM照片.由图1(b)–图1(f)的结果可以看出,BiZrO_x金属氧化物颗粒主要呈现为不规则单颗粒分散状,颗粒分散均匀,粒径在5 nm左右.对比Bi₀Zr₅₀O_x(图1(g))和Bi₁Zr₅₀O_x(图1(h)),可以发现在Bi₁Zr₅₀O_x出现了较为明显的晶体位错,这可能主要是由于Bi掺杂导致的.

表 1 金属氧化物的晶体结构性质
Table 1 Crystal structure properties of metal oxides

Samples	Grain size/nm	<i>m</i> -ZrO ₂ /%	<i>t</i> -ZrO ₂ /%
Bi ₀ Zr ₅₀ O _x	3.9	14.11	85.89
Bi _{0.25} Zr ₅₀ O _x	4.7	2.81	97.19
Bi _{0.5} Zr ₅₀ O _x	4.9	2.38	97.62
Bi ₁ Zr ₅₀ O _x	4.8	2.66	97.34
Bi ₂ Zr ₅₀ O _x	4.6	3.19	96.81

2.2 催化剂的吸附性能分析

图2为BiZrO_x金属氧化物的H₂-TPD和CO-TPD图.结合表2结果可以看出,随着BiZrO_x金属

氧化物中Bi掺入量的不断增加,H₂的脱附温度逐渐向低温偏移,由Bi₀Zr₅₀O_x的281.5℃逐渐偏移到Bi₂Zr₅₀O_x的267.7℃,同时H₂脱附的脱附量先增加

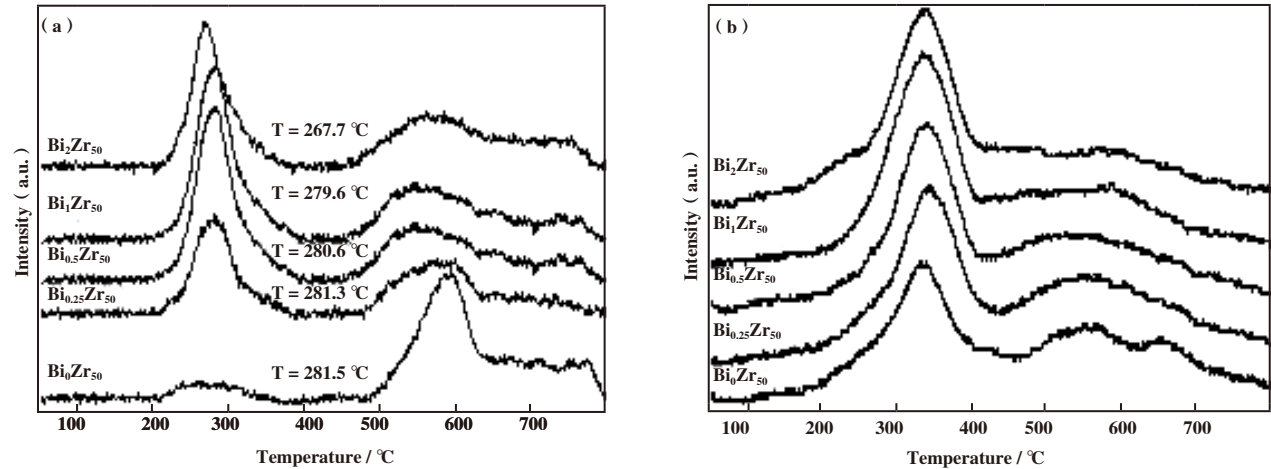


图2 BiZrO_x金属氧化物的吸附性能
Fig.2 The adsorption performance of BiZrO_x metal oxide
(a) H₂-TPD ; (b) CO-TPD

后降低,较高的H₂脱附量和降低的H₂脱附温度将有助于提高CO的加氢反应.金属氧化物BiZrO_x在250~400℃之间均有一个CO的脱附峰,随着Bi掺入量的不断增加,CO的脱附量先增加后降低,其

中Bi₁Zr₅₀O_x的CO脱附量最高为246.41 μmol/g.对比金属氧化物BiZrO_x中H₂、CO脱附量可以看出,在ZrO₂中掺入Bi有助于提高BiZrO_x对H₂、CO的吸附能力.

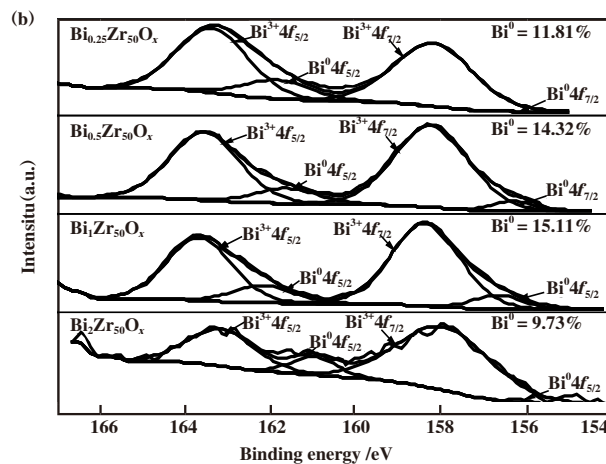
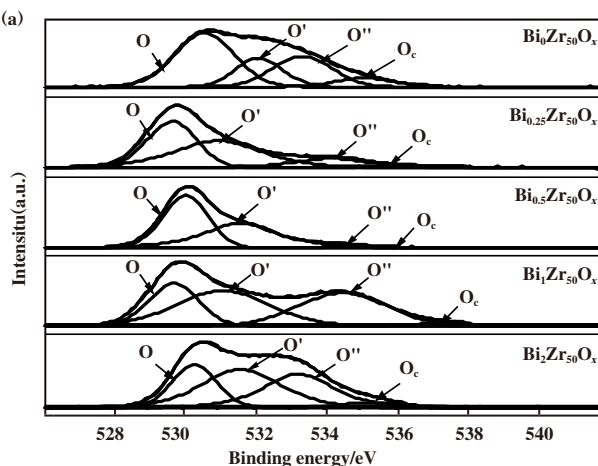
表 2 BiZrO_x 的 H₂、CO 脱附温度及相应的脱附量Table 2 Desorption temperature and corresponding desorption amount of H₂ and CO of BiZrO_x

Samples	H ₂ -TPD		CO-TPD	
	Peak BE/°C	Desorption amount/(μmol·g ⁻¹)	Peak BE/°C	Desorption amount/(μmol·g ⁻¹)
Bi ₀ Zr ₅₀ O _x	281.5	6.10	336.6	187.11
Bi _{0.25} Zr ₅₀ O _x	281.3	14.13	342.1	188.61
Bi _{0.5} Zr ₅₀ O _x	280.6	22.36	339.4	218.60
Bi ₁ Zr ₅₀ O _x	279.6	25.66	335.2	246.41
Bi ₂ Zr ₅₀ O _x	267.7	13.18	336.6	207.20

2.3 表面性质分析

众多研究表明, 金属氧化物表面的氧空位是 CO 的吸附解离的活性位点^[29-30]. Rahman 等^[31]在研究 ZrO₂ 表面氧空位电子性质的变化时提出可以

将氧空位按照单电荷氧空位和双电荷氧空位进行拟合, 可以更加有效地观察氧空位电子性质的变化. 因此, 借鉴该方法将 O 1s 谱峰按照 4 种氧物种进行分峰拟合, 分峰结果如图 3 所示. O 1s 拟合

图 3 BiZrO_x 金属氧化物表面的 XPS 图谱

(a) O 1s; (b) Bi 4f 信号

Fig.3 XPS patterns of BiZrO_x metal oxide surfaces

(a) O 1s; (b) Bi 4f signals

结果依次记作: 晶格氧(O)、单电子氧空位(O')、双电子氧空位(O'')和表面羟基/碳酸盐(O_c). 表 3 为氧化物中 O 1s 的结合能及不同氧物种相对原子浓度. 结合表 3 结果可以看出, Bi 掺杂后的 BiZrO_x 金属氧化物的氧空位浓度(I₂+I₃) 显著增加, 其中 Bi₀Zr₅₀O_x 的氧空位浓度仅有 45.65%, 而 Bi₁Zr₅₀O_x 却可以显著提高 73.53%. 对比 Bi₀Zr₅₀O_x, Bi 掺入的 BiZrO_x 金属氧化物中双电子氧空位的结合能均向高结合能偏移, 因此导致氧空位的平均电荷密度较低, 氧空位表现为显著的缺电子性质, 这对于 CO 的吸附解

离是有利的. 图 3(b) 显示了 Bi 4f 的 XPS 光谱, 可将其拟合为与金属 Bi 和 Bi 的氧化态(Bi³⁺ 和 Bi⁰) 有关的 4 个峰^[25]. 其中 Bi⁰ 4f_{5/2} 和 Bi⁰ 4f_{7/2} 归属于金属 Bi⁰, Bi³⁺ 4f_{5/2} 和 Bi³⁺ 4f_{7/2} 归属于 +3 的 Bi. 随着 Bi 掺杂量的增加, Bi⁰ 金属占比由 Bi_{0.25}Zr₅₀O_x 的 11.81% 提高到 Bi₁Zr₅₀O_x 的 15.11%, Bi₂Zr₅₀O_x 中 Bi⁰ 占比最低, 仅为 9.73%. 在高温反应的过程中, 金属氧化物中的 Bi³⁺ 越容易被还原成 Bi⁰, 进而导致 BiZrO_x 金属氧化物中 Bi⁰ 含量增加, Bi⁰ 的占比与金属氧化物的 H₂ 吸附能力(H₂-TPD) 相关.

表 3 BiZrO_x 金属氧化物中 O 1s 的结合能及不同氧空位相对浓度

Table 3 The binding energy and relative concentration of different oxygen vacancies of O 1s in BiZrO_x metal oxide

Sample	Binding Energy/eV				I/%				
	BE ₁	BE ₂	BE ₃	BE ₄	I ₁ /%	I ₂ /%	I ₃ /%	I ₄ /%	I ₂ +I ₃ /%
Bi ₀ Zr ₅₀ O _x	530.14	532.16	533.18	535.14	46.66	19.65	26.00	7.68	45.65
Bi _{0.25} Zr ₅₀ O _x	529.68	530.98	534.18	536.48	52.24	45.23	2.06	0.47	47.29
Bi _{0.5} Zr ₅₀ O _x	530.08	531.68	534.58	536.18	40.82	44.82	12.21	2.16	57.03
Bi ₁ Zr ₅₀ O _x	529.78	531.18	534.48	537.28	38.94	38.94	34.59	1.74	73.53
Bi ₂ Zr ₅₀ O _x	530.28	531.68	533.28	535.28	24.37	40.02	31.87	3.74	71.89

2.4 原位红外

图 4 为 ZrBiO_x 金属氧化物在 400 ℃ 的原位红外光谱。3600 cm⁻¹ 附近的峰归属于羟基(-OH)伸缩振动吸收峰, 在 2822、2877、2929 和 2962 cm⁻¹ 附近的峰依次为 HCOOH (或 H₂COO*)、CHO*、CH₂O*

和 CH₃O* 物种的特征吸收峰^[32-33]。根据 CO 加氢制甲醇的 DFT 研究结果表明^[34], CO 加氢的最优反应路线为 CO → CHO* → CH₂O* → CH₃O* → CH₃OH。由图 4 (a) 的结果可以看出, BiZrO_x 金属氧化物均出现了相同的特征吸收峰, 因此可以说明 BiZrO_x

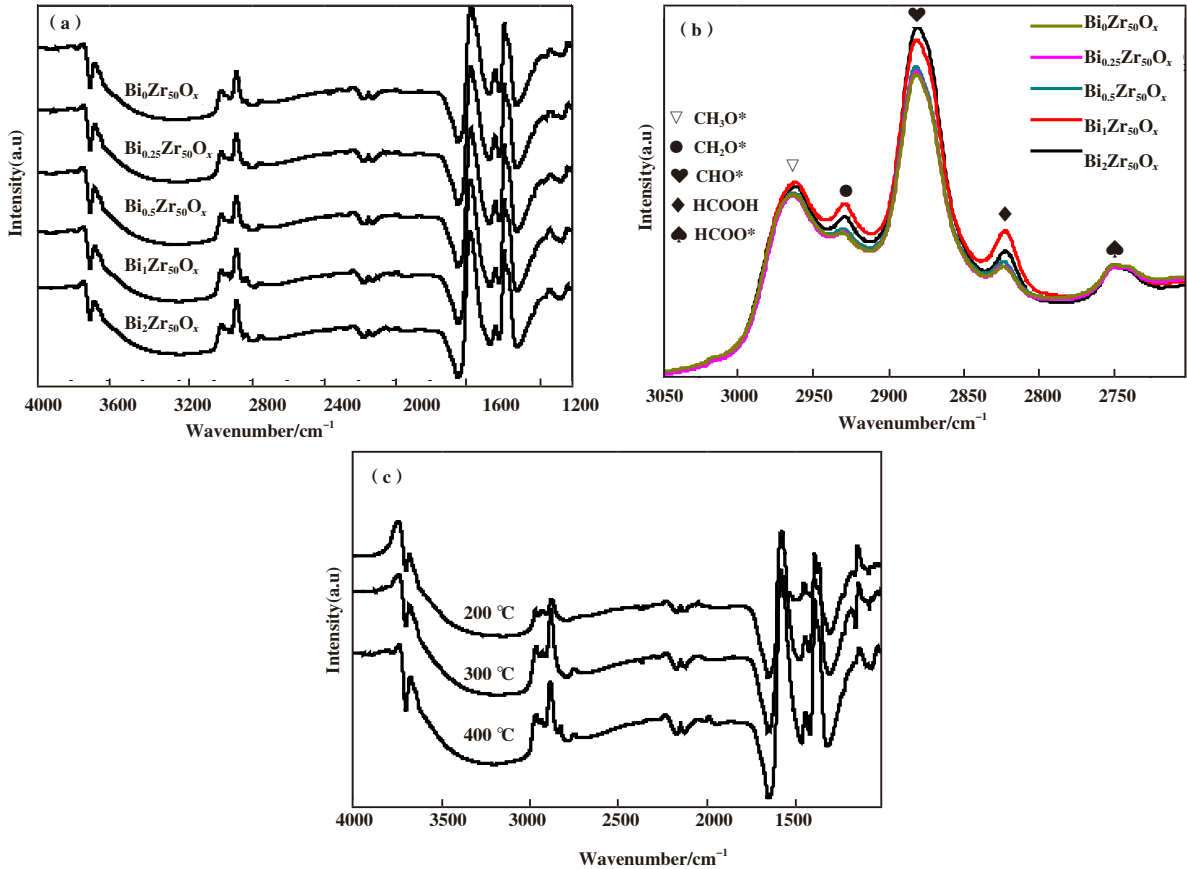


图 4 BiZrO_x 原位红外光谱(a) 和(b) 在 400 ℃ 下;(c) Bi1Zr₅₀O_x 在不同温度下的光谱

Fig.4 In-situ infrared spectra of BiZrO_x (a) and (b) at 400 ℃; (c) spectra of Bi1Zr₅₀O_x at different temperatures

金属氧化物具有相同的 CO 加氢反应路径和种类相同的中间体产物。由图 4(b) 中结果可以看出, CHO* 的峰强度明显比 CH₃O* 的峰强度高, 其主要原因

是由于 CO 的加氢反应是逐步进行的, 其中 CHO* 加氢形成 CH₂O* 是中速控制步骤。对比 BiZrO_x 中 CHO*、CH₂O* 和 CH₃O* 的峰强度可以看出, 随着

BiZrO_x 中 Bi 含量的增加, CHO^* 峰强度不断增加, 其主要原因可能是 Bi 的掺入促进了 CO 的加氢反应. 同时, 在 $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 中不仅 CH_2O^* 和 CH_3O^* 的峰强度最高, 而且在 2748 cm^{-1} 附近的 HCOO^* 峰强度也较高. 一般认为, CO 经水煤气变化生成 CO_2 , CO_2 在金属氧化物表面加氢生成 HCOO^* 中间体产物. 综上所述, 可以看出 $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 金属氧化物在催化 CO 加氢的反应中可以产生较多的中间体产物. 图 4(c) 为不

同温度下 $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 的光谱图. 结果表明, 在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CO 加氢能力较弱, 中间体产物的峰较低, 随着温度的不断增加, CHO^* 和 CH_3O^* 的峰强度不断增加. 反应温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时, CH_3O^* 峰增加明显, 因此可能存在 CHO^* 加氢反应速率增加导致 CHO^* 不再逐步加氢, 而是直接加氢生成 CH_3O^* .

2.5 催化性能评价

图 5 为金属氧化物催化剂和双功能催化剂催化

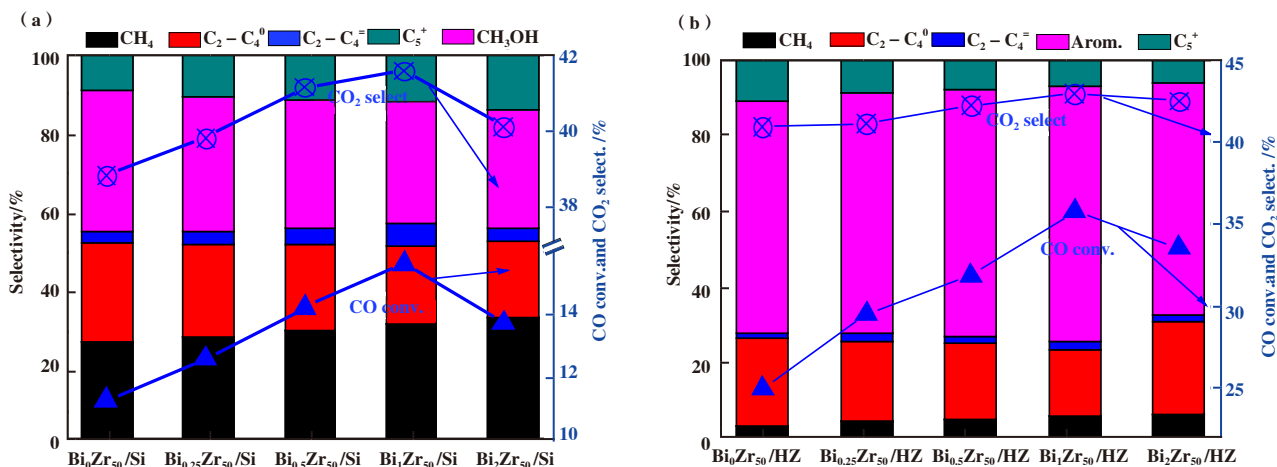


图5 催化性能结果

(a) BiZrO_x 金属氧化物催化剂; (b) 双功能催化剂

Fig.5 The catalytic performance results

(a) BiZrO_x metal oxide catalyst; (b) Bifunctional catalysts

性能结果. 由图 5(a) 的结果可以看出, CO 的转化率随着金属氧化物 BiZrO_x 中 Bi 含量的增加先增加后降低, $\text{Bi}_0\text{Zr}_{50}\text{O}_x/\text{Si}$ 的选择性最低为 11.23%, $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x/\text{Si}$ 的转化率最高为 15.56%, 因此 Bi 有助于提高金属氧化物 BiZrO_x 催化 CO 加氢的反应活性. 在金属氧化物 BiZrO_x 中, 随着 Bi 含量的增加, 催化产物中 CH_4 和 C_5^+ 的选择性不断增加, 而 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烷烃 ($\text{C}_2\text{-C}_4^0$) 和甲醇的选择性不断降低, $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x$ 中 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烯烃 ($\text{C}_2\text{-C}_4^=$) 的选择性最高为 5.8%. 图 5(b) 为双功能催化剂的催化性能结果, 相较于金属氧化物 BiZrO_x , 对应的双功能催化剂的 CO 转化率明显提高, 并且随着 BiZrO_x 中 Bi 含量的增加而先增加后降低, 其中 $\text{Bi}_0\text{Zr}_{50}\text{O}_x/\text{HZ}$ 和 $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x/\text{HZ}$ 的 CO 转化率分别为 24.95% 和 35.76%, 因此可以说明双功能催化剂中 ZSM-5 分子筛的存在有助于提高 CO 加氢的反应活性. 其主要原因可能是金属氧化物 BiZrO_x 表面形成的中间体产物扩散到 ZSM-5 分子筛中进行了反应消耗, 从而导致反应体系中中间体产物的浓度降低,

进而导致反应得以持续向正向移动. 对比金属氧化物和双功能催化剂中 CH_4 和 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烯烃的选择性可以看出, 双功能催化剂中 CH_4 和 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烯烃的选择性显著降低. 其主要原因可能是由于金属氧化物 BiZrO_x 中产生的活性中间体产物 CH_xO (比如 CHO^* 、 CH_2O^* 或 CH_3O^*) 直接扩散到 ZSM-5 分子筛中进行反应, 而不是在氧化金属表面进行持续的加氢反应形成 CH_4 [5]. 双功能催化剂中 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 烯烃的选择性降低, 其主要原因则是金属氧化物中产生的烯烃扩散到 ZSM-5 分子筛中进行芳构化反应, 从而导致其选择性降低. 在双功能催化剂中, $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x/\text{HZ}$ 的芳烃选择性最高为 67.81%, 催化产物中并没有出现甲醇等含氧产物, 其主要原因可能是由于双功能催化剂中 ZSM-5 分子筛的含量较高, 同时 ZSM-5 分子筛的硅铝比较低, 含氧化合物均被反应消耗.

2.6 催化剂稳定性测试

图 6 为 $\text{Bi}_1\text{Zr}_{50}\text{O}_x/\text{HZ}$ 双功能催化剂稳定性测试结果. 从图 6 可以看出, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 90 h 后,

CO 的转化率仅由最初的 35.6% 下降至 34.5%, CO 转化率基本不变, 催化产物的分布保持稳定, CH₄ 选择性 <6%, 芳烃的选择性始终保持在 67% 左右. 由此可以看出, 在反应条件下催化剂的催化性能非常稳定, BiZrO_x/HZ 双功能催化剂用于合成气直接芳构化是具有潜在应用前景的.

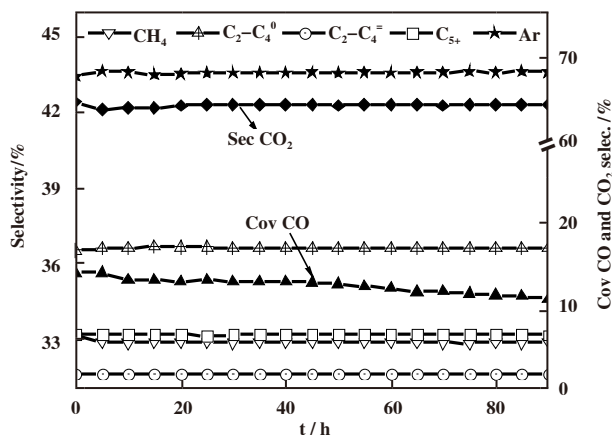


图6 Bi₁Zr₅₀O_x/HZ 双功能催化剂稳定性测试

Fig.6 Stability test of Bi₁Zr₅₀O_x/HZ bifunctional catalyst

2.7 讨论

Bi 掺入 ZrO₂ 导致金属氧化物 BiZrO_x 的结构性质发生了显著变化. 在 BiZrO_x 金属氧化物中, 除了 *t*-ZrO₂ 和 *m*-ZrO₂ 的相对含量发生变化, 金属氧化物的晶体结构也出现了明显的晶体位错. 晶体位错会直接导致金属氧化物的氧原子缺陷位点浓度增加^[35], 这也就是 BiZrO_x 金属氧化物中随着 Bi 的掺入, 氧空位浓度显著增加的主要原因. 氧空位浓度以及氧空位结合能是 CO 吸附解离的活性位点^[36-37], 其中 Bi₁Zr₅₀O_x 的氧空位浓度最高为 73.53%, 氧空位结合能则为 531.18 和 534.48 eV (Bi₀Zr₅₀O_x 的为 532.16 和 533.18 eV), 双电子氧空位的结合能显著向高结合能偏移, 从而导致 Bi₁Zr₅₀O_x 的氧空位呈现缺电子性质. 合成气中 H₂ 和 CO 的吸附和活化是反应进行的关键, 由于氧空位的缺电子性质导致吸附的 CO 中碳氧键电子向氧空位偏移, 从而弱化了碳-氧之间的作用, 最终导致 CO 的加氢反应活性增强. CO 加氢反应生成 CHO*、CH₂O* 和 CH₃O* 3 种活性中间体产物, 对于金属氧化物催化剂, 中间体产物可以在 BiZrO_x 金属氧化物表面进一步反应形成甲醇或短链烃类, 而对于双功能催化剂, 中间体产物则可以通过扩散进入 ZSM-5 分子筛中, 进行进一步反应后可以获得芳烃.

3 结论

3.1 采用超临界法可以获得结构稳定的纳米金属氧化物, 颗粒尺寸在 5 nm 左右. Bi 掺入 ZrO₂ 不仅导致 BiZrO_x 中的晶相的相对含量发生变化, 还会导致金属氧化物的晶体位错形成较多的氧空位.

3.2 BiZrO_x 中氧空位浓度和氧空位结合能的不同决定着 CO 的吸附解离能力, 金属氧化物 Bi₁Zr₅₀O_x 具有较高的氧空位浓度和较强的空位缺电子性质, 因此 Bi₁Zr₅₀O_x/Si 和 Bi₁Zr₅₀O_x/HZ 具有较高的 CO 转化率, 双功能催化剂 Bi₁Zr₅₀O_x/HZ 对芳烃的选择性达 67.81%.

3.3 双功能催化剂中 ZSM-5 分子筛有助于降低 CO 加氢反应中 CH₄ 的选择性, 提高 CO 的反应活性. 金属氧化物 BiZrO_x 中产生的中间体产物 CH_xO* 以及烯烃可以扩散到 ZSM-5 分子筛中进行反应, 从而形成芳烃化合物.

参考文献:

- [1] a. Yang T, Cheng L, Li N, *et al.* Effect of metal active sites on the product distribution over composite catalysts in the direct synthesis of aromatics from syngas[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, **56**(41): 11763–11772.
b. Pan Yin-yin(潘茵茵), Song Guang-jie(宋广杰), Xue Kuan-rong(薛宽荣), *et al.* The development of hydroformylation of alkenes and alkynes with syngas substitutes(非合成气法烯烃、炔烃氢甲酰化研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(2): 166–177.
- [2] Zhen H, Sheng W, Feng Q, *et al.* Ceria-zirconia/zeolite bifunctional catalyst for highly selective conversion of syngas into aromatics[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(20): 4519–4524.
- [3] Fu Y, Ni Y, Chen Z, *et al.* Achieving high conversion of syngas to aromatics[J]. *J Energy Chem*, 2021, **66**: 597–602.
- [4] Kasipandi S, Bae J W. Recent advances in direct synthesis of value-added aromatic chemicals from syngas by cascade reactions over bifunctional catalysts[J]. *Adv Mater*, 2019, **31**(34): 1–18.
- [5] Zhou W, Shi S, Wang Y, *et al.* Selective conversion of syngas to aromatics over a Mo-ZrO₂/H-ZSM-5 bifunctional catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(6): 1681–1688.
- [6] Zhang P, Tan L, Yang G, *et al.* One-pass selective

- conversion of syngas to para-xylene[J]. *Chem Sci*, 2017, **8**(12): 7941–7946.
- [7] Yang S, Li M, Nawaz M A, *et al.* High selectivity to aromatics by a Mg and Na Co-modified catalyst in direct conversion of syngas[J]. *ACS Omega*, 2020, **5**(20): 11701–11709.
- [8] Chang C D, Lang H L, Silvestri A J. Synthesis gas conversion to aromatic hydrocarbons[J]. *J Catal*, 1979, **56**(2): 268–273.
- [9] AiSha·Nulahong(艾沙·努拉洪), Fang Ya-ping(方亚平), Gao Xi-rang(高希然), *et al.* Effect of ZSM-5 zeolites with different grains on carbonylation of syngas(不同晶粒ZSM-5沸石分子筛对合成气羰基化反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(2): 105–115.
- [10] Yang X, Su L, De C, *et al.* Direct conversion of syngas to aromatics: A review of recent studies[J]. *Chin J Catal*, 2020, **41**(4): 561–573.
- [11] Fujimoto K, Kudo Y, Tominaga H. Synthesis gas conversion utilizing mixed catalyst composed of CO reducing catalyst and solid acid: II. Direct synthesis of aromatic hydrocarbons from synthesis gas[J]. *J Catal*, 1984, **87**(1): 136–143.
- [12] Wang Gai(张晶), Sun Xian-feng(孙显锋), Qiao Qian(乔婧), *et al.* Research on syngas to aromatics(合成气制芳烃研究进展)[J]. *Clean Coal Tech(China)*(洁净煤技术), 2013, **19**(5): 13–15.
- [13] Brosius R, Claeys M. Aromatics from syngas: CO taking control[J]. *Chem*, 2017, **3**(2): 202–204.
- [14] Cheng L, Meng C, Yang T, *et al.* One-step synthesis of aromatics from syngas over K modified FeMnO/MoNi-ZSM-5[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(9): 9756–9762.
- [15] Cheng Li-ke(程立科), Li Na(李娜), Yang Tian-hui(杨天慧), *et al.* FeMnO/MoNi-ZSM-5 composite catalyst for the direct synthesis of aromatics from syngas(FeMnO/MoNi-ZSM-5复合催化剂合成气直接制芳烃研究)[J]. *Nat Gas Chem Ind(China)*(天然气化工), 2019, **44**(1): 1–5.
- [16] Arslan M T, Qureshi B A, Gilani S, *et al.* Single-step conversion of H₂-deficient syngas into high yield of tetramethylbenzene[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(3): 2203–2212.
- [17] Yan Q, Doan P H, Toghiani H, *et al.* Synthesis gas to hydrocarbons over CuO-CoO-Cr₂O₃/H-ZSM-5 bifunctional catalysts[J]. *J Phys Chem C*, 2008, **112**(31): 11847–11858.
- [18] Wang Xin-yao(王馨瑶), Xu Lu-lu(徐禄禄), Zhang Wei-ping(张维萍), *et al.* Catalytic performances of Mo/HZSM-5 zeolites in methane and methanol Co-aromatization after modification by tetrapropylammonium hydroxide(四丙基氢氧化铵改性Mo/HZSM-5催化甲烷甲醇共芳构化反应性能)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2020, **34**(5): 425–435.
- [19] Kattel S, Yan B, Yang Y, *et al.* Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(38): 12440–12450.
- [20] Cheng K, Zhou W, Kang J, *et al.* Bifunctional catalysts for one-step conversion of syngas into aromatics with excellent selectivity and stability[J]. *Chem*, 2017, **3**(2): 334–347.
- [21] Zhang X, Zhang A, Jiang X, *et al.* Utilization of CO₂ for aromatics production over ZnO/ZrO₂-ZSM-5 tandem catalyst[J]. *J CO₂ Util*, 2019, **29**: 140–145.
- [22] Xu H, Li M, Nawaz M A, *et al.* Doping of K and Zn elements in FeZr-Ni/ZSM-5: Highly selective catalyst for syngas to aromatics[J]. *Catal Commun*, 2019, **121**: 95–99.
- [23] Mamedov E. Site isolation based design of selective oxidation catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2014, **474**: 34–39.
- [24] Zhang L, Ghimir P, Phuriragitikhon J, *et al.* Facile formation of metallic bismuth/bismuth oxide heterojunction on porous carbon with enhanced photocatalytic activity[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2018, **513**: 82–91.
- [25] Xiao Y, Wang Y, Varma A. Low-temperature selective oxidation of methanol over Pt-Bi bimetallic catalysts[J]. *J Catal*, 2018, **363**: 144–153.
- [26] Gu B, Peron D V, Barrios A J, *et al.* Mobility and versatility of the liquid bismuth promoter in the working iron catalysts for light olefin synthesis from syngas[J]. *Chem Sci*, 2020, **11**(24): 6167–6182.
- [27] Wang J, Li G, Li Z, *et al.* A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Sci Adv*, 2017, **3**(10): e1701290.
- [28] Meng Zhi-yu(孟志宇), Zhang Yin(张因), Zhao Li-li(赵丽丽), *et al.* Liquid phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni/TiO₂ catalysts with different TiO₂ polymorphs(不同晶型TiO₂负载镍催化剂催化顺酐液相加氢)[J]. *Chem J Chin Univer(China)*(高等学校化学学报), 2015, **36**(9): 1779–1785.
- [29] Anisur R M, Rout S, Thomas J P, *et al.* Defect-rich dopant-free ZrO₂ nanostructures with superior dilute

- ferromagnetic semiconductor properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(36): 11896–11906.
- [30] Gray T J, McCain C C, Masse N G. Defect structure and catalysis in the TiO₂ system (Semi-conducting and magnetic properties)[J]. *J Phys Chem C*, 1959, **63**(4): 472–473.
- [31] Rahman M A, Rout S, Thomas J P, *et al.* Defect-rich dopant-free ZrO₂ nanostructures with superior dilute ferromagnetic semiconductor properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, **138**(36): 11896–11906.
- [32] Liu X, Wang M, Zhou C, *et al.* Selective transformation of carbon dioxide into lower olefins with a bifunctional catalyst composed of ZnGa₂O₄ and SAPO-34 [J]. *Chem Commun*, 2017, **54**(2): 140–143.
- [33] Wang J, Li G, Li Z, *et al.* A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Sci Adv*, 2017, **3**(10): e1701290.
- [34] Yin K, Shen Y. Theoretical insights into CO₂ hydrogenation to HCOOH over Fe_xZr_{1-x}O₂ solid solution catalysts[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, **528**: 146926.
- [35] Sun W, Song Y, Gong X, *et al.* An efficiently tuned d-orbital occupation of IrO₂ by doping with Cu for enhancing the oxygen evolution reaction activity[J]. *Chem Sci*, 2015, **6**(8): 4493–4999.
- [36] Jiang F, Wang S, Liu B, *et al.* Insights into the influence of CeO₂ crystal facet on CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/CeO₂ catalysts[J]. *ACS Catal*, 2020, **10**(19): 11493–11509.
- [37] Li S, Wang N, Yue Y, *et al.* Copper doped ceria porous nanostructures towards a highly efficient bifunctional catalyst for carbon monoxide and nitric oxide elimination [J]. *Chem Sci*, 2015, **6**(4): 2459–2500.

Preparation of BiZrO_x/ZSM-5 Catalyst for Direct Aromatization of Syngas

ZHU Wan-sheng, YANG Shi-cheng, XUE Xiao-xiao, ZHANG Yu-long, MA Shu-qi*, SUN Qi*

(Henan Key Laboratory of Coal Green Conversion, College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Nano-BiZrO_x metal oxides were composited with ZSM-5 zeolite by supercritical method to obtain bifunctional catalysts for direct syngas aromatization, and the effect of Bi/Zr ratio on the performance of BiZrO_x metal oxides and BiZrO_x/ZSM-5 bifunctional catalysts for catalytic CO hydrogenation reaction was investigated. The results showed that incorporating a small amount of Bi into ZrO₂ significantly promoted the adsorption and dissociation of H₂ by the catalysts, thus facilitating the syngas activation. Meanwhile, it also endowed the BiZrO_x metal oxide surface with highly concentrated and relatively electron-deficient oxygen vacancies, which improved the catalytic activity. During the syngas conversion process, the syngas conversion capacity was positively correlated with the concentration of oxygen vacancies, and doping Bi element improved the conversion of CO as well as the selectivity of aromatics in the products.

Key words: syngas; BiZrO_x metal oxide; bifunctional catalyst; aromatics