

• 快 讯 •

CO₂ 加氢经甲醇串联催化—器化制二甲醚用的 高效混合型催化剂

范俊杰, 李海燕, 林国栋, 张鸿斌*

(厦门大学 化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室,

醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 将 CO₂ 加氢用的金属 Co 修饰碳纳米管 ($x\%$ Co/CNT) 促进的 Cu₂ZnZr 基催化剂与甲醇脱水用的 HZSM-5 沸石分子筛按一定比例和一定方式混合, 制成 CO₂ 加氢经甲醇串联催化—器化制二甲醚 (DME) 用的双功能混合型催化剂, 记为 (Cu₂Zn₂Zr_{1-y} ($x\%$ Co/CNT))_z HZSM-5。实验结果显示, 在经优化的 (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5 催化剂上, 在 5.0 MPa, 523 K, $V(\text{H}_2): V(\text{CO}_2): V(\text{N}_2) = 69: 23: 8$, GHSV = 20 000 mL/(h·g) 的反应条件下, CO₂ 加氢的转化频率达到 $5.62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 分别是相同条件下非促进的单功能原基质 Cu₈Zn₂Zr₅ 催化剂和非促进的双功能混合型催化剂 Cu₈Zn₂Zr₅-40% HZSM-5 上相应值 (4.26×10^{-3} 和 $4.96 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) 的 1.32 和 1.13 倍; 在 CO₂ 加氢转化产物中, DME 的选择性达到约 80%, 相应的 DME 时空产率为 343 mg/(h·g)。催化剂的表征研究显示, 适量 HZSM-5 沸石分子筛与 Cu₂ZnZr 基催化剂混合能将初级反应产生的甲醇大部分转化为 DME; Co 修饰 CNT 促进的催化剂对 H₂ 优良的吸附活化性能对 CO₂ 加氢转化频率的显著提高起着重要作用。

关键词: Co 修饰多壁碳纳米管; CNT 促进 Cu₂ZnZr 氧化物 HZSM-5 混合型催化剂; CO₂ 加氢; 二甲醚合成

中图分类号: O 643.36

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2010)06-0749-07

为了改善气候条件并解决碳资源问题, 需要开发能将 CO₂ 转化为有价值材料的技术。CO₂ 加氢被认为是目前固定大量排放的 CO₂ 的最好方法之一。文献上对 CO₂ 通过加氢合成甲醇已多有报道; 而从 CO₂ 直接合成二甲醚 (DME) 则是新近引起人们兴趣的研究课题^[1-7]。CO₂ 是最稳定的化合物之一。CO₂ 通过加氢合成甲醇 ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta G_{523\text{K}} = 46.4 \text{ kJ/mol}$) 在热力学上是不利的; 在工业上要求的反应温度 (523 K) 下 CO₂ 加氢的平衡转化率相当低。一种有助于克服 CO₂ 加氢转化热力学限制的途径, 是将“甲醇合成”与“甲醇转化消去”两个过程串联起来。DME 既是重要的化工原料, 也是清洁的动力替代燃料。DME 容易通过甲醇在固体酸上脱水而制得, 而甲醇可由 CO₂ 催化加氢而合成。采用双功能混合型催化剂, 通过串联催化—器化从 (CO₂ + H₂) 经甲醇直接制取 DME, 可望克服 CO₂ 加氢的热力学平衡限制, 以提高含氧加氢产物 (甲醇+ DME) 的产率。Dubois 等^[5]证

实, Cu/ZnO/Al₂O₃ 同固体酸组合的确为 CO₂ 的加氢转化提供强的反应推动力。Qi 等^[2]曾报道, HZSM-5 负载的 Cu₂Mo 氧化物催化剂对 CO₂ 加氢显示出高的活性和生成 DME 的选择性。然而从实用角度考虑, 现有一些催化剂的活性水平仍较低。研发更加有效的 CO₂ 加氢制甲醇/DME 用的催化剂是实现该过程工业化的技术瓶颈。

在另一前沿领域, 多壁碳纳米管 (下文简称为 CNT) 基纳米复合材料作为高效新型的催化剂载体或促进剂已引起国际催化化学界的日益关注^[8-10]。本文报道用自行研发的一种 Co 修饰 CNT 促进的 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 混合型催化剂, 该催化剂对串联催化—器化从 (CO₂ + H₂) 经甲醇直接制取 DME 显示出高的活性和选择性, 具有实用前景。

1 实 验

CNT 及 Co 修饰 CNT 纳米复合材料 (记为 $x\%$ Co/CNT, $x\%$ 为质量分数) 分别按文献[11-12]报道的方法制备。

本文所研制用于 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 的双功能催化剂由 CO₂ 加氢催化剂 (即 CNT (或 Co 修饰

收稿日期: 2010-06-25

基金项目: “973”计划 (2009CB939804); 福建省重大专项专题项目 (2009HZ0002-1); 福建省发改委高技术项目 (闽发改高技术 2009-1030)

* 通讯作者: hbzhang@xmu.edu.cn

CNT)-促进的 Cu-Zr-Zr 基催化剂)和甲醇脱水催化剂(即 HZSM-5 沸石分子筛)按所谓“共沉淀-湿混法”混合而成,记为 $\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Zr}_{k-y}\%$ ($x\%$ Co/CNT)- $z\%$ HZSM-5 ($y\%$ 和 $z\%$ 均为质量分数). 制备过程大致如下:将计量的 HZSM-5 沸石分子筛(南开大学化工厂产品, $n(\text{Si}):n(\text{Al})=38$, 使用前预先在 393 K 温度下烘干 12 h, 773 K 温度下焙烧 4 h)置于一玻璃容器中,加入一定量去离子水,制成 HZSM-5 沸石分子筛悬浮液,备用. 另在 343 K 温度下,将含计量 Cu $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Zn $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZrO $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合水溶液和含计量沉淀剂 Na_2CO_3 的水溶液等速、并流滴加入装有有一定量 CNT(或 Co 修饰 CNT)的玻璃容器中,强烈搅拌并调节、维持溶液的 pH 值为 7,加料结束后继续搅拌 30 min,后停止加热让其自然降至常温;沉淀物经过滤、去离子水洗涤数次后,将其加入到上述 HZSM-5 沸石分子筛悬浮液中,强烈搅拌、过滤,滤饼在 383 K 温度下烘干 6 h,纯 N_2 气氛中 623 K 温度下焙烧 2 h,即得所欲制备的用于 CO_2 加氢经甲醇串联催化—器化制 DME 的双功能混合型催化剂,记为 $(\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Zr}_{k-y}\% \text{ CNT})-z\% \text{ HZSM-5}$ 或 $(\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Zr}_{k-y}\% (x\% \text{ Co/CNT}))-z\% \text{ HZSM-5}$.

作为对比研究用的双功能混合型催化剂的制备方法还有所谓“共沉淀-沉积法”和“共沉淀-干混法”.前者是将计量的 HZSM-5 沸石分子筛与计量的 CNT(或 Co 修饰 CNT)一起投料、制成悬浮液,然后按上述共沉淀操作方式,与含计量 Cu $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、Zn $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZrO $(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合水溶液和含计量沉淀剂 Na_2CO_3 的水溶液进行共沉淀反应;后者是按上述共沉淀方式制备并经 623 K 温度焙烧过的含 CNT(或 Co 修饰 CNT)的 $\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Zr}_k$ -基催化剂(氧化态前驱物),经研磨均匀,再与计量的 HZSM-5 沸石分子筛机械混合.

全部催化剂试样都经破碎、压片,筛分出 40~80 目试样供作催化活性评价之用.

催化剂活性评价在加压固定床连续流动反应器 GC 组合系统上进行. 每次评价试验双功能混合型催化剂用量按加氢催化剂量固定为 0.5 g 计(脱水催化剂量按相应双功能混合型催化剂化学计量式而有所浮动). CO_2 加氢经甲醇串联催化—器化制 DME 反应在 2.0~5.0 MPa, 463~543 K, $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=69:23:8$, GHSV = 3 000~20 000 $\text{mL}/(\text{h} \cdot \text{g})$ 的反应条件下进行. 反应前,氧化物前驱态催化剂经 N_2 载低氢还原气 $V(\text{H}_2):V(\text{N}_2)=5:95$ 按一定升温程序进行原位预还原,历时 18 h;后调至反应所需温度,

导入原料气进行反应. 反应物和产物由 GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器公司产品)的热导检测器(TCD)和氢焰检测器(FID)联合作在线分析. 前者色谱柱填料为 TDX-201 碳分子筛(天津化学试剂有限公司产品),柱长 2 m,用 H_2 作为载气,在室温下工作,用于分离检测 CO_2 、 N_2 (作为内标)和 CO; 后者色谱柱填料为 Porapak Q-S(USA 产品),柱长 2 m,用 N_2 作为载气,用于分离检测低碳烃、DME、甲醇、低碳醇及其它含氧有机物. CO_2 转化率(X_{CO_2})由 N_2 内标法测算, DME、醇、烃、CO 等含碳产物的选择性(S_{DME} , S_{alc} , S_{HCS} , S_{CO} , 等)由 G-基归一化法计算.

2 结果与讨论

2.1 甲醇脱水用 HZSM-5 沸石分子筛含量的优化

本研究组之前已报道一类用于 CO_2 加氢制甲醇的 Co 修饰 CNT 促进的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂,其组成以 $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_{10}\%$ (4.5% Co/CNT) 为最佳^[13]. 本文以该催化剂组成为基础,按上文所述“共沉淀-湿混法”与 HZSM-5 沸石分子筛组合,制成 CO_2 加氢经甲醇制 DME 用的双功能混合型催化剂,考察 HZSM-5 分子筛加入量对双功能混合型催化剂性能的影响. 结果(见图 1)表明, DME 的收率(即 CO_2 加氢转化率($X_{\text{CO}_2}(\text{hydr.})$)与 S_{DME} 的乘积,记为 Y_{DME})随着 HZSM-5 的加入而逐步上升,在 HZSM-5 添加量达 40% (相应加氢催化剂含量为 60%) 时达到极大;此后,随着 HZSM-5 量进一步增加双功能混合型催化剂的脱水功能虽进一步加强(表现为 S_{DME} 继续上升),但因加氢催化剂含量大幅降低导致 $X_{\text{CO}_2}(\text{hydr.})$ 明显下降,净结果使 Y_{DME} 转而下降. 从图 1 所示结果可见, HZSM-5 的用量以 40% 为宜.

2.2 CO_2 加氢和甲醇脱水用的两种催化剂混合方式的优化

用于 CO_2 加氢经甲醇串联催化—器化制 DME 的双功能混合型催化剂具备有两种催化活性位,分别负责 CO_2 加氢生成甲醇及后续甲醇二聚脱水生成 DME. 为使第一步反应生成的甲醇尽快二聚脱水(生成 DME)而消去(以避免第一步反应的热力学平衡限制),上述两种活性位须尽量互为比邻、均匀分布. 分别担负 CO_2 加氢和甲醇二聚脱水的两种催化剂组分(即 Co 修饰 CNT-促进的 $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$ -氧化物和 HZSM-5 沸石分子筛)的混合方式对双功能混合型催化剂的性能将有一定影响. 表 1 示出不同混合方式

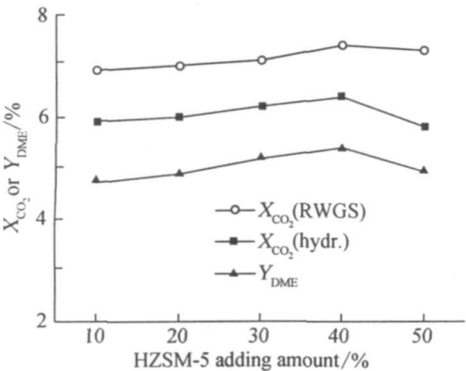


图 1 不同 HZSM-5 含量的双功能混合型催化剂上 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 的反应活性
反应条件: 2.0 MPa, 493 K, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 69 : 23 : 8$, GHSV = 3 000 mL/(h·g); X_{CO_2} (RWGS) 表示 CO₂ 逆水煤气变换的转化率

Fig. 1 Reactivity of CO₂ hydrogenation to DME over the hybrid catalyst of (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-z% HZSM-5 with varying HZSM-5 adding amount

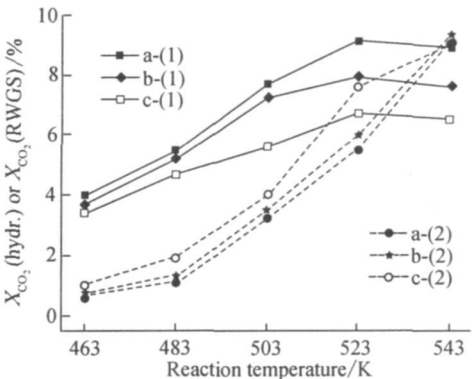


图 2 不同温度下双功能混合型催化剂及其参比体系上的 X_{CO_2}
(1) 加氢转化; (2) RWGS. a. (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5; b. Cu₈Zn₂Zr₅-40% HZSM-5; c. Cu₈Zn₂Zr₅. 反应条件: 5.0 MPa, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 69 : 23 : 8$, GHSV = 20 000 mL/(h·g)

Fig. 2 Conversion of CO₂ hydrogenation (1) and of RWGS (2) at varying temperatures over the catalyst

制备的 (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5 催化剂上 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 反应性的结果. “共沉淀-湿混法”和“共沉淀-干混法”制备的两种催化剂均显示出双功能催化作用, 即: 第一步 CO₂ 加氢反应生成的甲醇大部分都接着二聚脱水生成 DME, 相应的加氢产物中 S_{DME} 分别达 84.2% 和 83.5%; 前者的 $X_{\text{CO}_2}(\text{hydr.})$ (6.4%) 比后者的 (6.0%) 高 (增幅达 6.7%), 这暗示: 与“干混”相比, “湿混”更利于“加氢”与“脱水”两种催化活性组分互为比邻、均匀分布. “共沉淀-沉积法”制备的催化剂上 S_{DME} 和时空产率均最低, 其原因很可能是催化剂制备过程中, HZSM-5 沸石分子筛的表面被 Cu-Zn-Zr 组分的沉淀或沉积物所覆盖,

导致表面酸性位数量锐减, 负责甲醇脱水二聚生成 DME 的活性中心大量丧失; 该催化剂只起 CO₂ 催化加氢生成甲醇的作用, 很少有催化甲醇“脱水”的功能.

2.3 双功能混合型催化剂上 CO₂ 加氢的反应性

为了在较高反应度条件下评价催化剂的性能, CO₂ 加氢经甲醇串联催化—器化制 DME 在较高的压力 (5.0 MPa) 和 GHSV (20 000 mL/(h·g)) 的反应条件下进行. 图 2 示出不同温度下 (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5 催化剂及其参比体系上 CO₂ 加氢和 RWGS 副反应的转化率. 3 种催化剂上 $X_{\text{CO}_2}(\text{hydr.})$ 都随着温度从 463 K 上升而增加, 在 523 K 达到极大值; 而 $X_{\text{CO}_2}(\text{RWGS})$ 则随温度

表 1 催化剂制备方法对 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 反应性能的影响

Tab. 1 Effect of preparation method of the catalyst on the reactivity of “one pot” two step catalytic synthesis of DME from CO₂ hydrogenation via methanol

催化剂制备和 填充方法	$X_{\text{CO}_2}/\%$		加氢产物选择性/%			DME 时空产率/ (mg·h ⁻¹ ·g ⁻¹)
	加氢	RWGS	DME	CH ₃ OH	CH ₄	
共沉淀-湿混法	6.4	7.4	84.2	13.8	2.0	38
共沉淀-干混法	6.0	7.5	83.5	14.6	1.9	35
共沉淀-沉积法	5.6	7.6	7.1	91.3	1.6	3

反应条件: 2.0 MPa, 493 K, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 69 : 23 : 8$, GHSV = 3 000 mL/(h·g); 催化剂组成均为 (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5; RWGS 表示逆水煤气变换.

表 2 不同组成双功能混合型催化剂及其参比体系上 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 的反应性

Tab. 2 Reactivity of CO₂ hydrogenation to DME via methanol over the hybrid catalysts with varying compositions and the reference system

催化剂	Cu ⁰ -SA/ (m ² ·g ⁻¹)	X _{CO₂} / %		加氢产物选择性/ %		加氢转化频率× 10 ³ / s ⁻¹	时空产率/ (mg·h ⁻¹ ·g ⁻¹)
		加氢	RWGS	DME	CH ₃ OH		
(Cu ₈ Zn ₂ Zr ₅ -10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5	37.8	9.1	5.5	79.8	15.2	5.62	343
Cu ₈ Zn ₂ Zr ₅ -40% HZSM-5	37.2	7.9	6.0	79.0	18.3	4.96	295
Cu ₈ Zn ₂ Zr ₅	36.7	6.7	7.6	0	99.5	4.26	0

参比试样	X _{CO₂} / %	加氢产物选择性/ %				
		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CH ₃ OH	DME
4.5% Co/ CNTs	9.6	97.8	1.6	0.6	0	0
HZSM-5	0	0	0	—	0	0
(4.5% Co/CNT)-40% HZSM-5	9.2	96.9	2.4	0.7	0	0

反应条件: 5.0 MPa, 523 K, V(H₂): V(CO₂): V(N₂) = 69: 23: 8, GHSV = 20 000 mL/(h·g).

升高而单调上升; 反应温度以 523 K 为宜.

表 2 示出不同组成双功能混合型催化剂及其参比体系上 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 的反应性. 在双功能混合型的 Cu₈Zn₂Zr₅-40% HZSM-5 催化剂上, CO₂ 加氢的主要产物是 DME, 其碳基选择性达到 79.0%; 而单功能的 Cu₈Zn₂Zr₅ 催化剂由于只有加氢功能而无脱水功能, 其 CO₂ 加氢的产物几乎全为甲醇; 前者的加氢转化率(7.9%)比后者(6.7%)提高 18%. 这个结果证实, 借助于 HZSM-5 沸石分子筛的脱水作用, 促使初级加氢产物甲醇原地“二聚脱水”转化为 DME, 一定程度上突破了 CO₂ 加氢生成甲醇的热力学平衡限制, 实现 X_{CO₂}(hydr.) 的大幅提高.

我们先前的工作已经表明, 金属 Co 修饰 CNT 可作为 CO₂ 加氢制甲醇用的 Cu₈Zn₂Zr₅-基催化剂的优良促进剂^[13]. 在本文 CO₂ 加氢经甲醇串联催化—器化制 DME 的反应条件下, Co 修饰 CNT 同样地起着显著的促进作用. 在 (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5 催化剂上, CO₂ 加氢的转化频率达 5.62 × 10⁻³ s⁻¹ (见表 2), 这个值是不含 CNT 基促进剂的双功能混合型 Cu₈Zn₂Zr₅-40% HZSM-5 催化剂的相应值(4.96 × 10⁻³ s⁻¹) 的 1.13 倍, 是单功能的 Cu₈Zn₂Zr₅ 催化剂的相应值(4.26 × 10⁻³ s⁻¹) 的 1.32 倍. 前者的 DME 时空产率高达 343 mg/(h·g), 是迄今见诸于文献报道的双功能混合型催化剂上 CO₂ 加

氢经甲醇串联催化—器化制 DME 的最高时空产率水平.

图 3 示出 (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5 双功能混合型催化剂在 5.0 MPa, 523 K 的反应条件下 84 h 操作稳定性的考察结果. 在经历反应初始 24 h 之后, 催化剂达到相对稳定的活性状态; 反应 84 h 之后, 催化剂的活性无明显下降迹象.

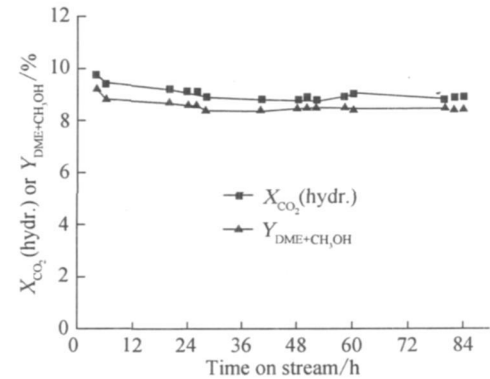


图 3 (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5 上 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 100 h 操作的稳定性
反应条件: 5.0 MPa, 523 K, V(H₂): V(CO₂): V(N₂) = 69: 23: 8, GHSV = 20 000 mL/(h·g)

Fig. 3 Operation stability of CO₂ hydrogenation to DME via methanol lasting for 100 h over the catalyst of (Cu₈Zn₂Zr₅-10% (4.5% Co/CNT))-40% HZSM-5

上述 3 种催化剂上 CO₂ 加氢经甲醇串联催化—器化制 DME 反应的表现活化能的测试在 2.0 MPa, 463~527 K, $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=69:23:8$ 和 $\text{GHSV}=20\,000\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 的反应条件下进行, 结果表明, 在 ($\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5-10\% (4.5\% \text{ Co}/\text{CNT})$)-40% HZSM-5 催化剂上 CO₂ 加氢反应的表现活化能为 18.3 kJ/mol, 与不含 CNT-基促进剂的 $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5-40\%$ HZSM-5 和单功能加氢催化剂 $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$ 上的观测值(分别为 20.3 和 22.5 kJ/mol) 非常接近. 这个结果暗示, Co 修饰 CNT 和 HZSM-5 沸石分子筛的加入都不引起 $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$ -基加氢催化剂上 CO₂ 加氢反应的主要途径有所改变.

2.4 催化剂的表征

2.4.1 XRD 分析

图 4 示出 3 种催化剂的反应后试样的 XRD 谱. 除试样 (a) 含有 CNT(其 XRD 特征峰出现在 $2\theta=26.1^\circ$) 和试样 (a) 和 (b) 都含有 HZSM-5(其 XRD 特征峰出现在 $2\theta=14.8^\circ, 23.0^\circ, 23.8^\circ, 29.2^\circ, 29.8^\circ$) 之外, 3 种催化剂在 $2\theta=43.4^\circ, 50.4^\circ$ 和 74.1° 处均出现强的 XRD 衍射峰, 表明金属 Cu (Cu^0) 相的存在; 催化剂 (c) 在 $2\theta=35.8^\circ, 38.8^\circ$ 处还出现中等强度的 XRD 峰, 这是 CuO 相存在的特征^[14]; 3 种催化剂在 $2\theta=31.8^\circ$ 附近都出现弱而宽的峰包, 意味着 ZrO_2 微晶相的存在不能排除; ZnO (可能还包括 Cu_2O) 的 XRD 特征峰并不出现在这些 XRD 谱中, 暗示它们高度分散, 其微晶相的含量在 XRD 检测极限以下.

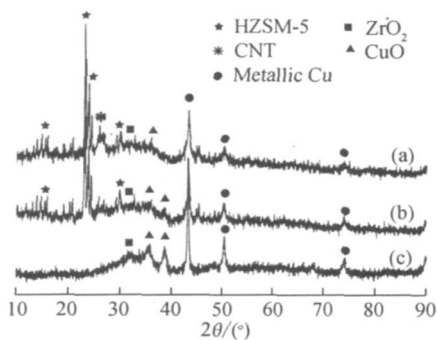


图 4 反应后催化剂的 XRD 图

(a) ($\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5-10\% (4.5\% \text{ Co}/\text{CNT})$)-40% HZSM-5; (b) $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5-40\%$ HZSM-5; (c) $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$

Fig. 4 XRD patterns of the tested catalysts

2.4.2 H₂-TPD 测试

图 5 示出经 H₂ 预还原的 3 种催化剂的 H₂-TPD 曲线. 每一条曲线都包含 1 个低温脱附峰(峰 I, 298~

473 K) 和一个高温脱附峰(峰 II, 473~723 K). 低温峰源于弱吸附氢物种(包括分子态吸附氢和解离弱吸附氢)的脱附, 高温峰可归属于强吸附氢物种(主要为解离强吸附氢)的脱附. 在本文 CO₂ 加氢经甲醇制 DME 的反应温度范围(473~533 K), 与峰 I 相关的那些弱吸附氢物种的稳态表面浓度可期相当低, 工作态催化剂表面绝大部分吸附氢物种是同峰 II 相关的那类强吸附氢物种. 3 种催化剂的峰 II 的相对面积强度比为 $S_{(a)}^{\text{I}}:S_{(b)}^{\text{I}}:S_{(c)}^{\text{I}}=100:96:45$. 这个大小顺序与这 3 种催化剂上 CO₂ 加氢的转化频率实验值(见表 2) 的高低顺序相一致.

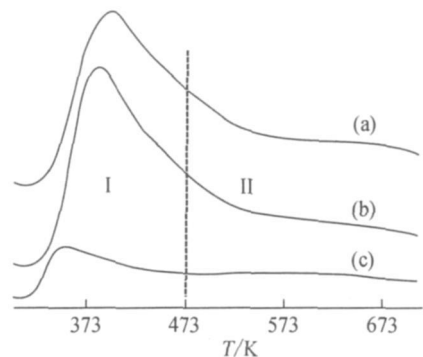


图 5 氢在双功能混合型催化剂(还原态)及其参比体系上吸附的 H₂-TPD 曲线

(a) ($\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5-10\% (4.5\% \text{ Co}/\text{CNT})$)-40% HZSM-5; (b) $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5-40\%$ HZSM-5; (c) $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$

Fig. 5 H₂-TPD profiles of hydrogen adsorption on the hybrid catalysts or reference systems

2.4.3 NH₃-TPD 测试

图 6 示出 3 种催化剂及参比试样的 NH₃-TPD 测试结果. 单纯 HZSM-5 沸石分子筛的 NH₃-TPD 曲线出现 2 个 NH₃ 脱附峰, 峰温位置分别为 433 和 753 K(图 6(d)), 它们分别对应于 HZSM-5 沸石分子筛表面的弱酸位和强酸位. 酸性位强度较宽的分布被认为缘于 HZSM-5 沸石分子筛中存在不定型、非规整的结构并共存着 B-/L-酸性位之故^[15]. 单功能的 CO₂ 加氢用 $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$ 催化剂对氨吸附能力甚低(图 6(c)), 这是缘于其不含 HZSM-5 沸石分子筛, 表面酸位数量少、强度亦弱.

双功能混合型催化剂含有可观量的 HZSM-5 沸石分子筛, 因而存在数量相当可观的表面酸性位. 可能由于同 $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$ -基催化加氢组分之间发生一定程度的相互作用, 与单纯的 HZSM-5 沸石分子筛相比, 其高温峰区强酸位的酸强度有所下降(峰温位置从 753 K 下移至 633 K), 但其数量大为增加(图 6(a) 和

(b) 同(d)相比). 表面浓度高、强度适当的强酸位既有助于甲醇二聚脱水反应, 也有利于所生成的吸附水及时脱附, 使表面酸性位得以再生. 在本文反应条件下起主要作用的, 是与图 6 中区-II(473~ 823 K) NH_3 -脱附物种相关的(强度在中强以上的) 那些表面酸性位. 3 种催化剂 NH_3 -TPD 曲线的区-II 相对面积强度比为 $S_{(a)}^{\text{II}} : S_{(b)}^{\text{II}} : S_{(c)}^{\text{II}} = 100 : 95 : 33$. 这个大小顺序与这 3 种催化剂上 CO_2 加氢经甲醇制 DME 的选择性和产率的高低顺序(见表 2)相一致.

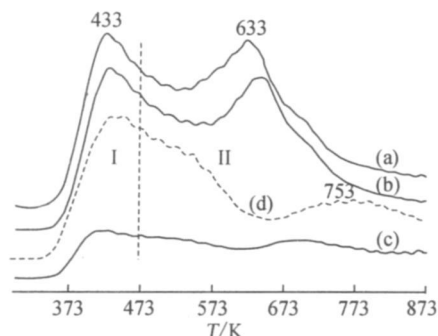


图 6 氨在双功能混合型催化剂及其参比体系上吸附的 NH_3 -TPD 曲线

(a) $(\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_{15} 10\% (4.5\% \text{Co/CNT}) \sim 40\% \text{HZSM-5})$; (b) $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_{15} 40\% \text{HZSM-5}$; (c) $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_{15}$; (d) HZSM-5

Fig. 6 NH_3 -TPD profiles of ammonia adsorption on the catalysts

3 结 论

1) Co 修饰 CNT 基纳米材料能够作为 CO_2 加氢经甲醇串联催化—器化制 DME 用的“CuZnZr 氧化物-HZSM-5 双功能混合型催化剂”的高效促进剂; 与不添加 CNT 促进剂的原双功能混合型基质催化剂相比, 所研发 Co 修饰 CNT-促进的催化剂上 DME 的时空产率可提高 16%;

2) 双功能催化剂中 CO_2 加氢催化剂与甲醇脱水催化剂的混合方式以“共沉淀-湿混法”为佳;

3) Co 修饰 CNT 促进的催化剂对 H_2 优良的吸附活化性能对 CO_2 加氢转化频率的显著提高起着重要作用.

参考文献:

[1] Dubois J L, Sayama K, Arakawa H. Conversion of CO_2 to dimethylether and methanol over hybrid catalysts [J].

Chem Lett, 1992, 21(7): 1115-1118.

[2] Qi G X, Fei J H, Zheng X M, et al. DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu-Mo/HZSM-5 [J]. Catal Lett, 2001, 72(1/2): 121-124.

[3] Arena F, Spadaro L, Di Blasi O, et al. Integrated synthesis of dimethyl ether via CO_2 hydrogenation [J]. Stud Surf Sci Catal, 2004, 147: 385-390.

[4] Sun K P, Lu W W, Wang M, et al. Low-temperature synthesis of DME from CO_2/H_2 over Pd modified $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ catalysts [J]. Catal Commun, 2004, 5: 367-370.

[5] 赵彦巧, 陈吉祥, 张建祥, 等. 二氧化碳加氢直接合成二甲醚催化剂的研究 II. 铜/锌对复合催化剂结构和性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 334-338.

[6] 王继元, 曾崇余, 吴昌子. SiO_2 改性的 Cu-ZnO/HZSM-5 催化剂及合成二甲醚性能 [J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 195-199.

[7] Wang S, Mao D S, Guo X M, et al. Dimethyl ether synthesis via CO_2 hydrogenation over $\text{CuO-TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$ bifunctional catalysts [J]. Catal Commun, 2009, 10(10): 1367-1370.

[8] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis [J]. Appl Catal A: General, 2003, 253(2): 337-358.

[9] Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Z. Multiwalled carbon nanotubes as novel support or promoter of catalysts [J]. Curr Topics Catal, 2005, 4: 1-21.

[10] Zhang H B, Liang X L, Dong X, et al. Multiwalled carbon nanotubes as a novel promoter of catalysts for CO/CO_2 hydrogenation to alcohols [J]. Catal Surv Asia, 2009, 13(1): 41-58.

[11] Wu X M, Guo Y Y, Zhou J M, et al. Co decorated carbon nanotubes as a promoter of Co-Mo-K oxide catalyst for synthesis of higher alcohols from syngas [J]. Appl Catal A: General, 2008, 340(1): 87-97.

[12] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH_4 or CO on a Ni-MgO catalyst [J]. Carbon, 1997, 35(10/11): 1495-1501.

[13] 刘志铭, 林国栋, 张鸿斌. CO_2 加氢制甲醇用碳纳米管促进的高效新型 CuO-ZnO-ZrO₂ 基催化剂 [J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2010, 49(3): 297-302.

[14] PANalytical. XRD data bank attached to X'Pert PRO X-ray diffractometer [DB]. The Netherlands: PANalytical.

[15] Vishwanathan V, Jun K W, Kim J W, et al. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na⁺-modified HZSM-5 catalysts [J]. Appl Catal A: General, 2004, 276(1/2): 251-255.

A Highly Efficient Hybrid Catalyst for "One pot" Two step Catalytic Synthesis of Dimethyl Ether from (CO₂ + H₂) via CH₃OH

FAN Junjie, LI Haiyan, LIN Guodong, ZHANG Hongbin*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for

Green Chemical Productions of Alcohols Ethers Esters, College of Chemistry and

Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: With the homemade Co decorated multiwalled carbon nanotubes ($x\%$ Co/CNT) as promoter, a type of hybrid catalysts of the Co decorated CNT promoted CuZnZr oxide hybridized with HZSM-5 zeolite molecular sieve, ($\text{Cu}_i\text{Zn}_j\text{Zr}_k\gamma\% (x\% \text{Co/CNT}) - z\% \text{HZSM-5}$), were developed. The catalyst displays excellent performance for dimethyl ether (DME) synthesis from (CO₂ + H₂) via methanol in heterogeneous "one pot" reactions. Over a ($\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5 - 10\% (4.5\% \text{Co/CNTs}) - 40\% \text{HZSM-5}$ catalyst under reaction conditions of 5.0 MPa, 523 K, $V(\text{H}_2) : V(\text{CO}_2) : V(\text{N}_2) = 69 : 23 : 8$, GHSV = 20 000 mL/(h · g), the observed turnover frequency (TOF) of CO₂ hydrogenation reached $5.62 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. This value was 1.32 and 1.13 times that ($4.26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $4.96 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) of the CNT-free monofunctional catalyst $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5$ and the CNT-free bifunctional hybrid catalyst $\text{Cu}_8\text{Zn}_2\text{Zr}_5 - 40\% \text{HZSM-5}$, respectively. C-based selectivity of DME in the CO₂ hydrogenation products reached about 80%, with corresponding space time yield (STY) reached 343 mg/(h · g). Characterization of the catalyst revealed that the excellent capability of the Co decorated CNT promoted bifunctional hybrid catalyst for adsorbing H₂ played an important role in facilitating the increase of TOF of CO₂ hydrogenation.

Key words: Co decorated multiwalled carbon nanotubes; Co decorated CNT promoted Cu_iZn_jZr_k oxide HZSM-5 hybrid catalysts; CO₂ hydrogenation; dimethyl ether synthesis