[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201401252

www.whxb.pku.edu.cn

以类水滑石为前驱体的Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)催化剂制备及其催化CO₂加氢合成甲醇的性能

高 鹏^{1,2} 李 枫² 赵 宁^{2,*} 王 慧¹ 魏 伟^{1,*} 孙予罕^{2,3}

(¹中国科学院上海高等研究院, 温室气体与环境工程研究中心, 上海 201203; ²中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 太原 030001; ³中国科学院上海高等研究院, 中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室, 上海 201203)

摘要: 采用共沉淀法合成了Cu:Zn:Al:Zr:Y原子比分别为2:1:1:0:0、2:1:0.8:0.2:0、2:1:0.8:0.0.2和2:1:0.8:0.1:0.1的Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)类水滑石化合物。将前驱体材料在空气中500 °C焙烧后得到复合金属氧化物, 并将其用于CO₂加氢合成甲醇反应。采用X射线衍射(XRD)、热重(TG)分析、N₂吸附、氧化亚氮(N₂O)反应吸附、氢气程序升温还原(H₂-TPR)和H₂/CO₂程序升温脱附(H₂/CO₂-TPD)技术对所制备的样品进行表征。结果表明, Zr和Y的引入使得催化剂BET比表面积大幅增加, 金属铜的比表面积和分散度均按以下顺序依次增加: Cu/Zn/Al<Cu/Zn/Al/Zr<Cu/Zn/Al/Y<Cu/Zn/Al/Zr/Y, 然而, 强碱位数目占总碱位数目比例的变化顺序为: Cu/Zn/Al<Cu/Zn/Al/Y<Cu/Zn/Al/Zr/Y<Cu/Zn/Al/Zr。活性评价结果揭示CO₂转化率取决于金属铜的比表面积, 甲醇选择性则随强碱位比例的增加而线性增加。因而, Zr和Y的引入有利于甲醇的合成, Cu/Zn/Al/Zr/Y催化剂上的甲醇收率最高。

关键词: 类水滑石前驱体; 助剂; Cu/Zn/Al催化剂; 二氧化碳加氢; 甲醇

中图分类号: O643

Preparation of Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) Catalysts from Hydrotalcite-Like Precursors and Their Catalytic Performance for the Hydrogenation of CO₂ to Methanol

GAO Peng^{1,2} LI Feng² ZHAO Ning^{2,*} WANG Hui¹ WEI Wei^{1,*} SUN Yu-Han^{2,3}

(¹Center for Greenhouse Gas and Environmental Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, P. R. China; ²State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, P. R. China; ³Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science and Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, P. R. China)

Abstract: Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) hydrotalcite-like compounds with Cu:Zn:Al:Zr:Y atomic ratios of 2:1:1:0:0, 2:1:0.8:0.2:0, 2:1:0.8:0.0.2, and 2:1:0.8:0.1:0.1 were prepared using the coprecipitation method. The mixed oxides were then obtained by the calcination of the precursors at 500 °C in air, and subsequently evaluated in terms of their catalytic performance for the synthesis of methanol from the hydrogenation of CO₂. The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric (TG) analysis, N₂ adsorption, reactive N₂O adsorption, H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), and H₂/CO₂ temperature-programmed desorption (H₂/CO₂ TPD) techniques. The results of these analyses showed that the BET specific surface area increased significantly with the introduction of Zr and Y, which was related to

Received: February 10, 2014; Revised: April 1, 2014; Published on Web: April 2, 2014.

*Corresponding authors. ZHAO Ning, Email: zhaoning@sxice.ac.cn; Tel: +86-351-4049612. WEI Wei, Email: weiwei@sari.ac.cn; Tel: +86-21-20608001.

The project was supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology, China (2013BAC11B02) and Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA05010109, XDA05010110, XDA05010204). 科技部国家科技支撑计划(2013BAC11B02)和中国科学院战略性先导科技专项(XDA05010109, XDA05010110, XDA05010204)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

the amount of H₂O and CO₂ evolved from the precursors during calcination. The Cu specific surface area and Cu dispersion properties increased in the order of Cu/Zn/Al<Cu/Zn/Al/Zr<Cu/Zn/Al/Y<Cu/Zn/Al/Zr/Y, whereas the proportion of strongly basic sites to total basic sites increased in the order of Cu/Zn/Al<Cu/Zn/Al/Y<Cu/Zn/Al/Zr/Y<Cu/Zn/Al/Zr. The evaluation of these materials as catalysts for the hydrogenation of CO₂ revealed that the CO₂ conversion was dependent on the Cu specific surface area, and the CH₃OH selectivity increased linearly as the proportion of strongly basic sites increased. The introduction of Zr and Y therefore favored the production of methanol and the maximum CH₃OH yield was obtained over the Cu/Zn/Al/Zr/Y catalyst.

Key Words: Hydrotalcite-like precursor; Modifier; Cu/Zn/Al catalyst; CO₂ hydrogenation; Methanol

1 引言

大气中CO₂浓度增加导致的温室效应与化石燃料的匮乏正日趋受到世界范围的关注. 将CO₂转化为有价值的化学品或燃料是解决温室气体控制以及缓解能源匮乏的重要途径.¹ CO₂可以转化为许多物质, 在诸多的可能产物中, 甲醇成为很多研究者首选的目标产物, 这是因为甲醇既是重要的化工原料, 又是非石油基洁净合成燃料. 甲醇还可以转化为烯烃、汽油、柴油和芳烃, 从石油或天然气得到的产品几乎都可以通过甲醇生产.² 另外, 相对于传统的合成气生产甲醇工艺, CO₂加氢合成甲醇过程中副产物更少, 使得后续精馏过程更简单, 有利于甲醇的进一步化学转化.³

工业上, 以含有CO₂的合成气为原料, 采用Cu/Zn/Al催化剂进行甲醇合成, 所以, Cu/Zn/Al催化剂在CO₂加氢合成甲醇反应中也受到了广泛研究.⁴⁻⁸ 通过添加某些金属助剂, 可以进一步提高Cu/Zn/Al催化剂的反应性能. Zr的引入可以提高Cu的分散度以及表面碱性, 从而改善催化剂对H₂和CO₂的吸附性能.^{9,10} 另外, 有报道称Y的加入可以大幅提高催化剂的比表面积,¹¹ 但是有关Y助剂对于CO₂加氢合成甲醇反应性能影响的报道较少. 除了催化剂组分, 前驱体的结构对催化剂的物理化学性质也起着非常重要的作用. 复合金属氧化物可以通过控制类水滑石(HTI)化合物热分解获得, 类水滑石化合物的化学组成具有如下通式: $[M^{2+}_x M^{3+}_y (OH)_2]^{x+y+} (A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中M²⁺和M³⁺分别为二价和三价金属阳离子, 位于主体层板上; Aⁿ⁻为层间阴离子.¹² 以类水滑石材料为焙烧前驱体制备的复合金属氧化物具有阴阳离子易调变、比表面积高、金属元素分布均匀、热稳定性高、以及较强的碱性等优点.^{13,14} 因而, 以类水滑石为催化剂的前驱体有利于Cu/Zn/Al催化剂反应性能的提高.

本文合成了一系列Zr、Y以及Zr和Y共同修饰

的Cu/Zn/Al类水滑石化合物, 焙烧后得到Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)催化剂并用于CO₂加氢合成甲醇的反应. 对比考察了Zr、Y助剂对类水滑石前驱体材料的结构和催化剂物理化学性质的影响, 以及两种助剂的协同作用. 此外, 还对前驱体结构、催化剂物理化学性质以及催化性能三者之间的关系进行了研究.

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

实验所用试剂为分析纯的Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、ZrO(NO₃)₂·2H₂O、Y(NO₃)₃·6H₂O、无水NaOH和Na₂CO₃. 四种催化剂组成(Cu:Zn:Al:Zr:Y原子比)分别为2:1:1:0:0, 2:1:0.8:0.2:0, 2:1:0.8:0:0.2和2:1:0.8:0.1:0.1. 将各种金属的硝酸盐及硝酸氧盐按上述比例配制成一定浓度的混合盐溶液, 以氢氧化钠和碳酸钠的混合水溶液为碱溶液. 在室温搅拌条件下, 将混合盐溶液和碱溶液加入到沉淀槽中, pH值保持10. 沉淀结束后在搅拌状态下于60℃老化15 h, 经洗涤、过滤后, 于100℃干燥12 h, 500℃焙烧4 h, 降至室温后, 压片、破碎至40-60目. 得到的Cu/Zn/Al、Cu/Zn/Al/Zr、Cu/Zn/Al/Y和Cu/Zn/Al/Zr/Y催化剂分别记作CHT-A、CHT-AZ、CHT-AY和CHT-AZY, 高温焙烧前, 相应的焙烧前驱体材料分别记作HT-A、HT-AZ、HT-AY和HT-AZY.

2.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构测定在荷兰帕纳科公司生产的X'Pert Pro型多晶X射线衍射仪上进行. 采用石墨单色器, Cu K_α射线, 2θ扫描范围为5°-75°, 扫描步长为0.0167°, 每步时间为12 s.

催化剂的BET比表面积在美国麦克公司生产的Tristar 3000型多功能吸附仪上采用N₂吸附法在液氮温度下测得. 测试前样品在200℃进行真空处理.

采用德国NETZSCH公司生产的TG209F1型同

步热分析仪进行热重和微分热重(TG-DTG)分析, 以空气作载气, 空气流速为 30 mL·min⁻¹, 催化剂用量约 10 mg 左右, 以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 750 °C.

采用 N₂O 化学反应吸附法测定经还原后催化剂中金属铜的比表面积和分散度, N₂O 化学吸附在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行.¹⁵ 首先, 将 100 mg 催化剂在 300 °C、5% (体积分数) H₂/Ar 的气氛下还原 2 h. 然后用 Ar 吹扫并冷却至 65 °C, 再切换到 10% (体积分数) N₂O/N₂ 进行化学吸附 1 h, 使得金属 Cu 完全被氧化为 Cu₂O. 然后用 Ar 将 N₂O 吹扫干净并冷却到室温, 在 300 °C 的温度下, 采用脉冲纯 H₂ 进行还原, 并记录此时的脉冲 H₂ 消耗量.

氢气程序升温还原(H₂-TPR)在自制的装置上进行测定. 将 50 mg 样品放入 U 型石英管中, 先在 Ar 吹扫下升温至 150 °C 并恒温 1 h, 以除去吸附在样品表面的气体杂质. 待温度降至室温后, 将气体切换成流速为 30 mL·min⁻¹ 的 5% (体积分数) H₂/Ar 混合气, 然后以 5 °C·min⁻¹ 的速率升温至 600 °C, 采用热导检测器(TCD)记录 H₂ 消耗的情况.

催化剂的 H₂ 程序升温脱附(H₂-TPD)分析在自制的脱附装置上进行. 将 200 mg 样品放入 U 型石英管中, 首先用流速为 30 mL·min⁻¹ 的 H₂ 在 300 °C 的温度下还原 2 h. 还原后降温至 50 °C, 并在 50 °C 下进行 H₂ 吸附 1 h, 然后采用流速为 40 mL·min⁻¹ 的 Ar 进行吹扫, 直至平衡. 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 升温至 750 °C. 采用 TCD 记录 H₂ 脱附曲线, 另外, 采用 H₂ 脉冲定量测定气体脱附量.

催化剂的 CO₂ 程序升温脱附分析(CO₂-TPD)按照 H₂-TPD 的分析过程, 不同的是该过程采用 AMETEK 质谱记录 CO₂ 脱附曲线(*m/z*=44), 采用 CO₂ 脉冲定量测定气体脱附量.

2.3 催化剂的评价

催化剂的活性测试在加压连续流动的固定床不锈钢反应器中进行. 反应前催化剂先在 H₂ 中于 300 °C 还原 8 h. 然后冷却到反应温度, 将气体切换至原料气(CO₂:H₂ 摩尔比为 1:3). 反应条件为: *T*=250 °C, *p*=5.0 MPa, 气体空速(GHSV)=12000 mL·g⁻¹·h⁻¹, 反应产物用上海海欣气相色谱仪进行检测, TDX-01 填充柱和 TCD 用于 H₂、CO₂、CO 和 CH₄ 的分离、检测, Porapak Q 柱和氢火焰离子化检测器(FID)用于液相的水和甲醇等物质的分离和检测. 根据所测定的反应尾气中各组分的含量, 以碳原子的摩尔

数计算 CO₂ 的转化率和产物中各物质的选择性.

3 结果与讨论

3.1 催化剂的织构和结构性能

图 1 为各种前驱体材料的 XRD 谱图. 所有的前驱体材料皆具有类水滑石结构的特征峰, 没有观察到其它晶相的衍射峰. 然而, HT-AZr、HT-AY 和 HT-AZY 样品衍射峰的强度比 HT-A 弱很多, 说明 Zr⁴⁺和 Y³⁺离子的引入使得类水滑石晶型规整度下降. 这可能是大半径的 Zr⁴⁺(离子半径为 0.072 nm)和 Y³⁺(离子半径为 0.090 nm)取代 Al³⁺(离子半径为 0.053 nm)¹⁶ 使类水滑石层板发生较大程度的扭曲, 进而导致结晶度降低.

基于类水滑石化合物属于六方晶系, 计算了晶胞参数 *a* 和 *c*, 结果列于表 1 中. 从表 1 可以看到, 晶胞参数 *a* 和 *c* 均随 Zr 和 Y 的引入而增加. 晶胞参数 *a* (=2*d*₍₁₁₀₎) 取决于层板上金属阳离子的平均半径以及 (001) 晶面上的金属离子的分布密度.¹⁷ 参数 *a* 的增加是由于在 HTI 层板中大半径的 Zr⁴⁺和 Y³⁺离子同晶取代了 Al³⁺. 晶胞参数 *c* (= *d*₍₀₀₃₎ + 2*d*₍₀₀₆₎ + 3*d*₍₀₀₉₎) 与类水滑石层间距(*d*)密切相关, 由层板厚度、层板的电荷密度、层间阴离子的大小及层间水分子数量所决定.^{18,19} 小半径的阳离子(Al³⁺)被大半径的阳离子(Zr⁴⁺和 Y³⁺)取代会增加类水滑石层板的厚度. 另外, HT-AZ 样品的晶胞参数 *c* 比 HT-AY 的小, 这是因为四价阳离子 Zr⁴⁺的引入使层板正电荷密度增加, 增强了层板与层间阴离子间的库仑作用力.¹⁵

图 2 为 500 °C 焙烧后样品的 XRD 谱图. 很明显, 在谱图中已经观察不到类水滑石化合物的特征峰, 所有的样品均可以观察到一些宽化的衍射峰,

图 1 未焙烧的 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 前驱体材料的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the uncalcined Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) precursors

(a) HT-A; (b) HT-AZ; (c) HT-AY; (d) HT-AZY

表1 前驱体样品的结构参数、组成和失重(发生在第二和第三热分解阶段)

Table 1 Structure, composition, and weight loss (occurring in the second and third steps of thermal decomposition) of the precursors

Sample	Atomic ratio of Cu:Zn:Al:Zr:Y ^a	a/nm	c/nm	w(second/third step)/%
HT-A	2:1:1:0:0	0.3078	2.273	11.0/5.5
HT-AZ	2:1:0.8:0.2:0	0.3084	2.276	13.0/4.5
HT-AY	2:1:0.8:0:0.2	0.3083	2.309	16.0/4.0
HT-AZY	2:1:0.8:0.1:0.1	0.3084	2.294	16.0/4.0

^a the nominal atomic ratio in the synthesis mixture

图2 焙烧后 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 催化剂的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of the calcined Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

(a) CHT-A; (b) CHT-AZ; (c) CHT-AY; (d) CHT-AZY

这归属于结晶度较差的 CuO 晶相, 并且这些衍射峰的强度随助剂的介绍而降低, Y 的引入使得 CuO 衍射峰强度降低得更加明显. 然而, 在所有样品的 XRD 谱图中, 均没有观察到其它金属氧化物的衍射峰, 说明它们以无定形或微晶状态存在.^{10,20}

图3为不同助剂修饰的类水滑石化合物的 TG-DTG 曲线. 通常类水滑石材料的热分解包含三个阶段. 第一失重阶段发生在 50–150 °C 之间, 对应于类水滑石化合物失去物理吸附和层间的水分子. 从图中可以看到, 助剂的添加使得水分子脱除发生在更低温度处, 这是由于 Zr⁴⁺ 和 Y³⁺ 离子的引入使得水分子和层间阴离子的氢键强度降低.^{9,19} 第二阶段的失重发生在 150–550 °C 之间, 对应于层板上羟基基团的脱水和层间碳酸根离子的脱除, 这导致了层状结构的坍塌.^{21,22} 如图3所示, Zr⁴⁺ 和 Y³⁺ 离子引入类水滑石结构中使得该阶段的失重温度向低温位移, 这说明类水滑石结构的稳定性降低了. 从表1中可以看到, 助剂的引入使得第二阶段失重量明显增加, 且 HT-AY 和 HT-AZY 样品的失重量高于 HT-AZ, 这说明 Y 的引入使得类水滑石结构分解产生的 H₂O 和 CO₂ 的含量更高. 第三步失重发生在 500–750 °C 之间, 这一阶段的失重归结为稳定的含铜碳酸氧盐的分解, 该碳酸氧盐物种是在类水滑石结构热分解的

图3 前驱体材料在空气中的热重和微分热重 (TG-DTG) 曲线

Fig.3 Thermogravimetry and differential thermogravimetry (TG-DTG) profiles of precursors in air

(a) CHT-A; (b) CHT-AZ; (c) CHT-AY; (d) CHT-AZY

前两个阶段形成的.^{23,24} 表1中可以看到第三阶段失重量即含铜碳酸氧盐的含量依次降低: HT-A>HT-AZ>HT-AY≈HT-AZY, 这些含铜物种具有更高的热稳定性, 且不易还原从而会降低催化性能.^{20,24,25}

焙烧后样品的比表面积和孔体积列于表2中. Zr 和 Y 的引入可以增加 BET 比表面积(S_{BET})和孔体积(V_p), 并且 Y 的引入对两者的增加更为显著. 根据 TG 分析, 该现象可能与前驱体材料焙烧过程中 H₂O

表2 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 催化剂的物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of the Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

Sample	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Cu}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{Cu}}/\%$	d_{Cu}/nm
CHT-A	39	0.20	14.4	5.57	18.7
CHT-AZ	67	0.30	27.6	10.82	9.6
CHT-AY	108	0.76	33.8	13.17	7.9
CHT-AZY	105	0.68	34.1	13.50	7.7

 S_{BET} : specific surface area of catalyst; V_p : pore volume of catalyst; S_{Cu} : the specific surface area of metal Cu determined by N₂O dissociative adsorption; D_{Cu} : the dispersion of Cu; d_{Cu} : the average Cu particle size

和CO₂的生成量有关. 采用N₂O反应吸附法测定了还原后催化剂中金属铜的比表面积(S_{Cu})、铜的分散度(D_{Cu})和铜的平均粒径(d_{Cu}). 如表2所示, Zr和Y的引入可以大大降低 d_{Cu} , 同时, 显著提高 S_{Cu} 和 D_{Cu} . 另外, S_{Cu} 和 D_{Cu} 均按以下顺序依次增加: CHT-A<CHT-AZ<CHT-AY<CHT-AZY, 而 d_{Cu} 则按该顺序依次降低, 这说明Zr和Y助剂共同修饰的Cu/Zn/Al催化剂具有最高的 S_{Cu} 和 D_{Cu} .

3.2 催化剂的还原性能

为了研究Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)催化剂的还原行为, 对催化剂进行了TPR测试. 如图4所示, 在200–350 °C温度范围内, 所有样品的还原曲线呈现一个宽的H₂消耗峰且伴有肩峰存在. 为了更好的对TPR结果进行分析, 可以将该H₂消耗峰分为几个Gaussian峰. 表3列出了还原峰的峰温和每个峰在总的TPR还原峰中所占的比例.

β 和 γ 峰可以归属于两种不同类型的CuO的还原峰: 在低温被还原的分散CuO(β 峰)和在高温被还原的体相CuO(γ 峰).^{26,27} 对于Cu/Zn/Al/Zr/Y催化剂, 在更低温度处还观察到一个还原峰(α 峰), 它可以归属于高分散CuO的还原, 这说明Zr和Y的共同引入可

图4 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)催化剂的H₂-TPR曲线

Fig.4 H₂-TPR profiles of the Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

(a) CHT-A; (b) CHT-AZ; (c) CHT-AY; (d) CHT-AZY

表3 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)催化剂的还原峰温度及每个还原峰占总TPR还原峰的比例

Table 3 Temperatures of reduction peaks and their contributions to the TPR pattern over Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)

Sample	TPR peak position temperature/°C ^a		
	peak α	peak β	peak γ
CHT-A	—	263 (48.5)	317 (51.5)
CHT-AZ	—	261 (82.5)	285 (17.5)
CHT-AY	—	251 (85.9)	281 (14.1)
CHT-AZY	234 (37.4)	253 (50.9)	269 (11.7)

^a Values in parentheses are the contribution (%) of each species.

以使一部分CuO更容易还原. 如表3所示, α 和 β 两峰之和所占的比例按如下顺序依次增加: CHT-A<CHT-AZ<CHT-AY<CHT-AZY, CHT-AZY样品的 α 和 β 峰之和所占的比例最大, 为88.9%. 这说明分散的、易还原的CuO的数量从CHT-A到CHT-AZY逐渐增加, 这与N₂O化学反应吸附得到的 D_{Cu} 结果是一致的. 另外, 将Zr和Y助剂引入Cu/Zn/Al催化剂后, β 和 γ 峰的温度向低温移动, 且 γ 峰温度的降低更加显著.

3.3 H₂-TPD分析

图5为还原后催化剂的H₂-TPD曲线. 所有样品在一个宽的温度范围内(50–550 °C), 都能观察到H₂脱附曲线, 这表明在还原后催化剂的表面存在不同的氢吸附物种. 在140 °C左右的低温脱附峰(α 峰)代表吸附在金属Cu表面的原子H的脱附,^{28–31} 而在390 °C左右的高温宽峰则对应体相Cu颗粒^{28,30,31}或ZnO表面³¹强吸附的氢气脱附. Al₂O₃不吸附H₂, 因而不影响H₂在其它位点的吸附.³¹ 脱附峰温度和脱附量列于表4中, 从 α 峰的脱附数据可以看到, 随着Zr和Y的引入, H₂的脱附量明显增加并按如下顺序依次增加: CHT-A<CHT-AZ<CHT-AY<CHT-AZY, CHT-AZY样品上的脱附量最大, 为114.5 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$, 这与 S_{Cu} 的变化(表1)是一致的. 然而, 高温H₂脱附量按如下顺序依次降低: CHT-A>CHT-AZ>CHT-AY>CHT-AZY, 根据TPR结果, 这可以部分归结为体相Cu数量的减少. 另外, ZnO表面的H₂脱附量也可能按相同趋势降低.

3.4 催化剂的表面碱性

图6是还原后催化剂的CO₂-TPD曲线. 三个Gaussian峰分别代表弱碱位(α 峰)、中等碱位(β 峰)和

图5 还原后Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y)催化剂的H₂-TPD曲线

Fig.5 H₂-TPD profiles of the pre-reduced Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

(a) CHT-A; (b) CHT-AZ; (c) CHT-AY; (d) CHT-AZY

表4 还原后 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 催化剂的脱附峰温度和 H₂ 脱附量

Table 4 The maximum temperature and amount of H₂ desorption over pre-reduced Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

Sample	T/°C	Peak α	T/°C	Peak β
		H ₂ desorption (μmol·g ⁻¹)		H ₂ desorption (μmol·g ⁻¹)
CHT-A	133	20.4	384	392.8
CHT-AZ	139	86.2	386	215.8
CHT-AY	142	111.9	391	102.5
CHT-AZY	140	114.5	394	86.7

强碱位(γ峰). 弱碱位是由表面 OH⁻ 基团产生的, 中等碱位是由金属-氧离子对产生的, 而强碱位则由配位不饱和的 O²⁻ 离子(低配位的氧原子)产生.^{32,33} 样品的碱位数目以及各碱位数目占总碱位总数的比例列于表5中. 助剂的加入使得总碱位数目增多, 并且各催化剂按如下顺序依次增加: CHT-A<CHT-AZ<CHT-AY<CHT-AZY. 对单个的α、β及γ碱位而言, 碱位数目也呈现类似的增加趋势. 比表面积增加会使得暴露的碱性位增多, 这可以解释碱位数目从CHT-A到CHT-AY是依次增加的. 然而, 各碱位比例的变化趋势有所不同, 强碱位数目占总碱位总数的比例按如下顺序依次增加: CHT-A<CHT-AY<CHT-AZY<CHT-AZ, CHT-AZ样品的强碱位比例最大, 为21.9%, 其次是CHT-AZY样品, 这是因为四价Zr⁴⁺进入类水滑石结构后使得层板净电荷增加, 从而使配位不饱和的O²⁻离子增多.^{9,33} 另外, 中等碱位的比例则呈相反的变化趋势.

3.5 催化剂的催化性能

CO₂加氢合成甲醇的主要产物是甲醇、CO和

表5 还原后 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 催化剂的碱位数目以及各碱位所占的比例

Table 5 Basicity and distribution of basic sites over reduced Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

Sample	Amount of total basic sites/(μmol·g ⁻¹)	Amount of basic sites/(μmol·g ⁻¹) ^a		
		site α	site β	site γ
CHT-A	121.9	44.5 (36.5)	71.1 (58.2)	6.4 (5.3)
CHT-AZ	194.6	56.1 (28.8)	96.0 (49.3)	42.5 (21.9)
CHT-AY	263.0	76.0 (28.9)	138.5 (52.7)	48.5 (18.4)
CHT-AZY	248.6	77.6 (31.2)	122.7 (49.4)	48.3 (19.4)

^a values in the parentheses: contribution (%) of the single basic site to the number of total basic sites

表6 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 催化剂上 CO₂ 加氢合成甲醇的催化性能

Table 6 Catalytic performance for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

Sample	CO ₂ conversion/%	10 ⁻⁴ TOF/s ⁻¹	Selectivity/%			CH ₃ OH yield/(g·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
			CH ₃ OH	CH ₄	CO	
CHT-A	19.7	1.827	39.7	0.6	59.7	0.34
CHT-AZ	22.1	1.256	50.7	0.6	48.7	0.46
CHT-AY	24.9	1.088	47.9	0.6	51.5	0.48
CHT-AZY	26.0	1.035	49.8	0.6	49.6	0.52

reaction conditions: T=250 °C, p=5.0 MPa, GHSV (gas hourly space velocity)=12000 mL·g⁻¹·h⁻¹, n(H₂):n(CO₂)=3:1; TOF: turnover frequency

图6 还原后 Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) 催化剂的 CO₂-TPD 曲线
Fig.6 CO₂-TPD profiles of pre-reduced Cu/Zn/Al/(Zr)/(Y) catalysts

(a) CHT-A; (b) CHT-AZ; (c) CHT-AY; (d) CHT-AZY

水, 极少量的CH₄和高级烃类也能检测到. 表6列出了不同助剂修饰的Cu/Zn/Al催化剂的催化性能. CO₂转化率随Zr和Y助剂的引入而增加, 并且各样品的CO₂转化率增加顺序依次为: CHT-A<CHT-AZ<CHT-AY<CHT-AZY, 这与铜的比表面积(S_{Cu})的变化是一致的(如图7所示). 对于Cu/Zn/Al或Cu/Zn/Al/Zr催化剂, CO₂加氢合成甲醇的双活性中心的反应机理被广泛认可, H₂的吸附解离在Cu位点上, 而CO₂的吸附则发生在ZnO或ZrO₂等碱性位点上, Cu位点上的原子H通过溢流作用到达碱性位点表面, 对含碳物种进行逐步加氢形成甲酸盐、表面键合甲醛、甲醇盐, 最后形成甲醇.^{7,28,29,34} 一些研究者还发现, 在CO₂加氢反应过程中, CO₂的吸附量是充

图7 CO₂转化率与Cu的比表面积之间的关系Fig.7 Relationship between the conversion of CO₂ and the Cu specific surface area

reaction conditions: $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=5.0\text{ MPa}$, $GHSV=12000\text{ mL} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, $n(H_2):n(CO_2)=3:1$

足的, 而形成的原子H是不足量的. 鉴于此, CO₂转化率和 S_{Cu} 之间的关系可以解释如下: S_{Cu} 的增加会导致吸附解离的原子H增加(这一点已经得到H₂-TPD实验结果的支持), 因而有更多的原子H通过溢流到达碱性位点表面对吸附的碳物种进行加氢反应, 从而提高CO₂的转化率. 这也说明 S_{Cu} 对Cu基催化剂的催化性能起着重要的作用.

为了对比催化剂表面单位Cu原子的催化效率, 我们还计算了各个催化剂上的频率转换因子(TOF), 并将结果列于表6中. Zr和Y助剂的引入使TOF降低, CHT-AZY催化剂的TOF最小, 为 $1.035 \times 10^4\text{ s}^{-1}$. 图8揭示了TOF与金属铜粒径(d_{Cu})之间的关系. 显然, 随着 d_{Cu} 值的增加, TOF几乎呈线性增加, 类似的变化已有报道.^{26,35} 这表明CO₂加氢合成甲醇反应是一个结构敏感型反应.

Zr和Y助剂的引入对甲醇选择性的提高也十

图8 TOF与Cu的粒径之间的关系

Fig.8 Relationship between TOF and Cu particle size

reaction conditions: $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=5.0\text{ MPa}$, $GHSV=12000\text{ mL} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, $n(H_2):n(CO_2)=3:1$

图9 甲醇选择性与强碱位 γ 比例之间的关系Fig.9 Relationship between the selectivity of CH_3OH and the proportion of strongly basic sites γ to the total basic sites

reaction conditions: $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=5.0\text{ MPa}$, $GHSV=12000\text{ mL} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, $n(H_2):n(CO_2)=3:1$

分显著, 相对于CHT-A催化剂, Zr和Y助剂的引入使得甲醇选择性增加了21%–28%. 另外, Zr修饰的Cu/Zn/Al催化剂的甲醇选择性比Y修饰的催化剂高, 并且CHT-AZY的甲醇选择性略低于CHT-AZ. 根据我们前期研究^{9,15}中所提出的CO₂加氢合成甲醇的反应机理, 甲醇选择性与碱位分布有关. 图9给出了甲醇选择性与强碱位 γ 比例之间的关系, 从图9中可以看到, 甲醇选择性与强碱位 γ 的比例呈线性关系. 一些研究者认为甲醇和CO均通过相同的中间体形成, 相对于中等碱位, 吸附在强碱位上的中间物种更倾向于进一步加氢生成甲醇而不是分解形成CO, 因此甲醇选择性与强碱位的比例有关.^{15,29,36} 各样品的甲醇收率与CO₂转化率的变化顺序相一致. Zr和Y助剂共同修饰的Cu/Zn/Al催化剂上的甲醇收率最大, 达到 $0.52\text{ g} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$, 其CO₂转化率为26.0%, 甲醇选择性为49.8%.

4 结 论

采用共沉淀法将少量Zr和Y引入到了Cu/Zn/Al类水滑石结构中, 相应的类水滑石前驱体焙烧后得到Cu/Zn/Al、Cu/Zn/Al/Zr、Cu/Zn/Al/Y和Cu/Zn/Al/Zr/Y四种催化剂. Zr和Y助剂对Cu/Zn/Al催化剂的物理化学性质和CO₂加氢合成甲醇的催化性能有显著影响. 助剂的引入可以显著提高催化剂的BET比表面积、金属铜的比表面积和分散度以及碱位数目, 同时, 金属铜的粒径大幅降低. 另外, Y助剂对催化剂比表面积的提高更明显, 这与前驱体材料焙烧过程中H₂O和CO₂的生成量有关, Zr和Y共同修饰的Cu/

Zn/Al 催化剂具有最高的铜的比表面积和分散度, 然而, Zr 修饰的 Cu/Zn/Al 催化剂的强碱位比例最大. CO₂ 转化率取决于铜的比表面积, 并按以下顺序依次增加: Cu/Zn/Al < Cu/Zn/Al/Zr < Cu/Zn/Al/Y < Cu/Zn/Al/Zr/Y. 甲醇选择性也随 Zr 和 Y 助剂的引入显著增加, 并随强碱位比例的增加而线性增加, Zr 对甲醇选择性的提高更明显. 因而, 少量 Zr 和 Y 助剂的引入就可以促进甲醇的合成, 两种助剂共同修饰的 Cu/Zn/Al/Zr/Y 催化剂上的甲醇收率最高, 达到 0.52 g·g⁻¹·h⁻¹.

References

- (1) Choudhury, J. *ChemCatChem* **2012**, 4 (5), 609. doi: 10.1002/cctc.201100495
- (2) Olah, G. A.; Geopfert, A.; Prakash, G. K. S. *Beyond Oil and Gas: the Methanol Economy*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; pp 173–187, 239–245.
- (3) Pontzen, F.; Liebner, W.; Gronemann, V.; Rothaemel, M.; Ahlers, B. *Catal. Today* **2011**, 171 (1), 242. doi: 10.1016/j.cattod.2011.04.049
- (4) Yang, R. Q.; Yu, X. C.; Zhang, Y.; Li, W. Z.; Tsubaki, N. *Fuel* **2008**, 87 (4–5), 443. doi: 10.1016/j.fuel.2007.06.020
- (5) Jun, K. W.; Shen, W. J.; Rao, K. S. R.; Lee, K. W. *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, 174, 231. doi: 10.1016/S0926-860X(98)00195-1
- (6) Hong, Z. S.; Cao, Y.; Deng, J. F.; Fan, K. N. *Catal. Lett.* **2002**, 82 (1–2), 37.
- (7) Gao, P.; Li, F.; Zhang, L. N.; Zhao, N.; Xiao, F. K.; Wei, W.; Zhong, L. S.; Sun, Y. H. *Journal of CO₂ Utilization* **2013**, 2, 16. doi: 10.1016/j.jcou.2013.06.003
- (8) Wang, J.; Chen, H. B.; Yun, H.; Lin, J. D.; Yi, J.; Zhang, H. B.; Liao, D. W. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2003**, 19 (1), 65. [王进, 陈鸿博, 云虹, 林敬东, 易军, 张鸿斌, 廖代伟. 物理化学学报, **2003**, 19 (1), 65.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20030115
- (9) Gao, P.; Li, F.; Zhan, H. J.; Zhao, N.; Xiao, F. K.; Wei, W.; Zhong, L. S.; Wang, H.; Sun, Y. H. *J. Catal.* **2013**, 298, 51. doi: 10.1016/j.jcat.2012.10.030
- (10) An, X.; Li, J. L.; Zuo, Y. Z.; Zhang, Q.; Wang, D. Z.; Wang, J. F. *Catal. Lett.* **2007**, 118 (3–4), 264. doi: 10.1007/s10562-007-9182-x
- (11) Fernandez, J. M.; Barriga, C.; Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V. *Chem. Mater.* **1997**, 9 (1), 312. doi: 10.1021/cm9603720
- (12) Zhang, L. H.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 87 (2–3), 402. doi: 10.1016/j.matchemphys.2004.06.010
- (13) Alejandre, A.; Medina, F.; Salagre, P.; Correig, X.; Sueiras, J. E. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (4), 939. doi: 10.1021/cm980500f
- (14) Zhang, L. H.; Zheng, C.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. *J. Mater. Sci.* **2008**, 43 (1), 237. doi: 10.1007/s10853-007-2167-8
- (15) Gao, P.; Li, F.; Zhao, N.; Xiao, F. K.; Wei, W.; Zhong, L. S.; Sun, Y. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, 468, 442. doi: 10.1016/j.apcata.2013.09.026
- (16) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751. doi: 10.1107/S0567739476001551
- (17) Wu, G. D.; Wang, X. L.; Chen, B.; Li, J. P.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, 329, 106. doi: 10.1016/j.apcata.2007.06.031
- (18) Velu, S.; Sabde, D. P.; Shah, N.; Sivasanker, S. *Chem. Mater.* **1998**, 10 (11), 3451. doi: 10.1021/cm980185x
- (19) Zhang, L. H.; Li, F.; Evans, D. G.; Duan, X. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (13), 5959. doi: 10.1021/ie9019193
- (20) Gao, P.; Li, F.; Xiao, F. K.; Zhao, N.; Sun, N. N.; Wei, W.; Zhong, L. S.; Sun, Y. H. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2 (7), 1447. doi: 10.1039/c2cy00481j
- (21) Cheng, J.; Yu, J. J.; Wang, X. P.; Li, L. D.; Li, J. J.; Hao, Z. P. *Energy Fuels* **2008**, 22 (4), 2131. doi: 10.1021/ef8000168
- (22) Xu, Z. P.; Zeng, H. C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (44), 10206. doi: 10.1021/jp001963n
- (23) Trujillano, R.; Holgado, M. J.; Pigazo, F.; Rives, V. *Physica B* **2006**, 373 (2), 267. doi: 10.1016/j.physb.2005.11.154
- (24) Behrens, M.; Kasatkin, I.; Kuhl, S.; Weinberg, G. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (2), 386. doi: 10.1021/cm9029165
- (25) Gao, P.; Li, F.; Xiao, F.; Zhao, N.; Wei, W.; Zhong, L. S.; Sun, Y. H. *Catal. Today* **2012**, 194 (1), 9. doi: 10.1016/j.cattod.2012.06.012
- (26) Guo, X. M.; Mao, D. S.; Lu, G. Z.; Wang, S.; Wu, G. S. *J. Catal.* **2010**, 271, 178. doi: 10.1016/j.jcat.2010.01.009
- (27) Guo, X. M.; Mao, D. S.; Lu, G. Z.; Wang, S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28 (1), 170. [郭晓明, 毛东森, 卢冠忠, 王嵩. 物理化学学报, **2012**, 28 (1), 170.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201228170
- (28) Arena, F.; Italiano, G.; Barbera, K.; Bordiga, S.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 350, 16. doi: 10.1016/j.apcata.2008.07.028
- (29) Guo, X.; Mao, D.; Lu, G.; Wang, S.; Wu, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 345 (1–2), 60. doi: 10.1016/j.molcata.2011.05.019
- (30) Wilmer, H.; Genger, T.; Hinrichsen, O. *J. Catal.* **2003**, 215, 188. doi: 10.1016/S0021-9517(03)00003-4
- (31) Waugh, K. C. *Solid State Ionics* **2004**, 168 (3–4), 327. doi: 10.1016/j.ssi.2003.05.001
- (32) Wu, G. D.; Wang, X. L.; Wei, W.; Sun, Y. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, 377, 107. doi: 10.1016/j.apcata.2010.01.023
- (33) Liu, Y. X.; Sun, K. P.; Ma, H. W.; Xu, X. L.; Wang, X. L. *Catal. Commun.* **2010**, 11 (10), 880. doi: 10.1016/j.catcom.2010.03.014
- (34) Liu, X. M.; Lu, G. Q.; Yan, Z. F.; Beltrami, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42 (25), 6518. doi: 10.1021/ie020979s
- (35) Arena, F.; Barbera, K.; Italiano, G.; Bonura, G.; Spadaro, L.; Frusteri, F. *J. Catal.* **2007**, 249, 185. doi: 10.1016/j.jcat.2007.04.003
- (36) Gao, L. Z.; Au, C. T. *J. Catal.* **2000**, 189, 1. doi: 10.1006/jcat.1999.2682