

# 铜锌铝催化剂制备方法对 CO<sub>2</sub> 加氢反应性能影响

任超,徐波,王安杰,刘颖雅,孙志超,王瑶

(大连理工大学 化工学院,辽宁 大连 116023)

**摘要:**采用溶胶-凝胶法和共沉淀法制备了一系列铜锌铝催化剂,并将其与 ZSM-5 分子筛联合使用,催化 CO<sub>2</sub> 加氢制低碳烯烃。对不同制备方法得到的铜锌铝催化剂进行 N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线衍射 (XRD)、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 表征,研究了其在 CO<sub>2</sub> 加氢反应中的催化性能,比较了不同催化剂制备方法对催化剂 CO<sub>2</sub> 加氢制低碳烯烃反应性能的影响。反应结果表明:不同催化剂的制备方法能显著影响所制备催化剂的 CuO 颗粒尺度、比表面积以及 Cu 组分分散度,进而影响 CO<sub>2</sub> 加氢反应的性能。该体系中铜锌铝催化剂对 CO<sub>2</sub> 转化率及 CO 选择性影响较大,但对碳氢化合物中低碳烯烃的选择性影响不大。溶胶-凝胶法中采用柠檬酸络合制备的催化剂在反应温度 320 °C, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 3, 空速 3 600 mL/(g · h) 条件下, CO<sub>2</sub> 转化率为 20.17%, 碳氢化合物中低碳烯烃选择性为 50.48%。共沉淀法中碳酸钠沉淀剂制备催化剂在相同反应条件下, CO<sub>2</sub> 转化率为 29.14%, 碳氢化合物中低碳烯烃选择性为 54.57%。

**关键词:**溶胶-凝胶法;共沉淀法;铜锌铝催化剂;二氧化碳;加氢;低碳烯烃

**中图分类号:**TQ52 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2022)01-0070-07

## Influence of the preparation method of copper-zinc-aluminum catalyst on the performance of carbon dioxide CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction

REN Chao, XU Bo, WANG Anjie, LIU Yingya, SUN Zhichao, WANG Yao

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract:** A series of copper-zinc-aluminum catalysts were prepared by sol-gel method and co-precipitation method, which were used in combination with ZSM-5 molecular sieve to catalyze hydrogenation of CO<sub>2</sub> to light olefins. The prepared catalysts were characterized by means of N<sub>2</sub> physical adsorption, X-ray diffraction (XRD), and hydrogen temperature-programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR). The performance of the catalysts prepared by two different methods were comparatively investigated in CO<sub>2</sub> hydrogenation to produce light olefins. The results show that different catalyst preparation methods significantly affect the CuO particle size, specific surface area and Cu component dispersion of the prepared catalysts, which in turn affects the performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction. In this system, the copper-zinc-aluminum catalyst has a great influence on CO<sub>2</sub> conversion rate and CO selectivity, but has little effect on the selectivity of light olefins in hydrocarbons. The catalyst prepared by the sol-gel method with the aid of citric acid complexation affords 20.17% CO<sub>2</sub> conversion with a total selectivity to light olefins of 50.48% at 320 °C, CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 3, and space velocity of 3 600 mL/(g · h), whereas the catalyst prepared by the co-precipitation method with sodium carbonate gives 29.14% CO<sub>2</sub> conversion with a total selectivity to light olefins of 54.57%.

**Key words:** sol-gel method; precipitation method; copper-zinc-aluminum catalyst; carbon dioxide; hydrogenation; light olefins

## 0 引言

将 CO<sub>2</sub> 加氢转化为高附加值化学品是目前实现

CO<sub>2</sub> 资源化利用,解决过量碳排放,达成“碳中和”的重要途径之一。其中,利用 CO<sub>2</sub> 加氢制低碳烯烃技术可有效将 CO<sub>2</sub> 转化为作为基础化工原料的小分子

收稿日期:2022-01-04;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.Q22010401

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22172012,22172015,21972014,U1508205);国际科技合作重点项目计划资助项目(2016YFE0109800)

作者简介:任超(1996—),男,辽宁铁岭人,硕士研究生。E-mail:2798528084@qq.com。通讯作者:王瑶(1965—),女,内蒙古呼伦贝尔人,教授,博士。E-mail:wangyao@dlut.edu.cn。

引用格式:任超,徐波,王安杰,等.铜锌铝催化剂制备方法对 CO<sub>2</sub> 加氢反应性能影响[J].洁净煤技术,2022,28(1):70-76.

REN Chao, XU Bo, WANG Anjie, et al. Influence of the preparation method of copper-zinc-aluminum catalyst on the performance of carbon dioxide CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 70-76.



移动阅读

烯烃,而目前乙烯、丙烯等低碳烯烃的生产主要采用石油烃的高温蒸汽裂解技术。因此,CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃相关技术的深入研究对 CO<sub>2</sub>资源化利用和缓解现代化工对石油资源的依赖具有重要意义。

目前,CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃的反应路径主要有 2 条:①以 CO 为中间体的路径,即 CO<sub>2</sub>经逆水煤气转化与费-托合成反应制低碳烯烃。该路径多以 Fe、Co 基催化剂为主,得到的产物分布较广,且受到费托合成产物分布规律制约,同时还伴随着较高的甲烷选择性<sup>[1-2]</sup>。②以甲醇为中间体的路径,经两步串联反应得低碳烯烃,即 CO<sub>2</sub>与 H<sub>2</sub>先在加氢活性中心上生成甲醇,然后甲醇在酸催化中心脱水得到低碳烯烃(MTO)<sup>[3]</sup>。该路径的第 1 步所用催化剂多为 Cu 基催化剂,如 CuZnAl、CuZnZr 等。第 2 步所用催化剂多为分子筛,如 SAPO-34、ZSM-5 等。经两步串联反应所得的产物碳数分布在 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>,可提高产物中低碳烯烃选择性。因此,近年来以甲醇为中间体进行的 CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃的反应路径备受关注。目前,由于 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇过程与甲醇制烯烃过程(MTO)反应条件不同,若将以上 2 个过程在一个反应器中实现,须研制与分子筛高效协同的 Cu 基催化剂。

不同制备方法得到的 Cu 基催化剂的结晶性、颗粒尺寸、孔隙分布以及被还原的难易度等存在诸多差异,从而导致反应性能差异。因此,制备方法的优化与调整可能是调控 Cu 基催化剂与分子筛协同效果的有效手段。目前已有许多研究工作详细探讨了不同制备方法对 Cu 基催化剂催化 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇性能的影响。TURSUNOV 等<sup>[4]</sup>分别采用浸渍法和沉淀法合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>负载的 CuO-ZnO 催化剂。研究表明浸渍法催化剂的催化性能更优异,尤其在氧化铝载体上浸渍制备的催化剂对甲醇的选择性和活性最高。可能原因是浸渍法所得的氧化铜颗粒较小、分散度高、更易在氢气处理下被还原以及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体所具有的高稳定性。ANGELO 等<sup>[5]</sup>采用共沉淀法与溶胶-凝胶法制备了以 ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及 ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>为载体的 CuZnM 催化剂,发现以 ZrO<sub>2</sub>为载体,共沉淀法合成的催化剂的活性最优。该催化剂表现出良好的 CO<sub>2</sub>转化率(23%),甲醇选择性为 33%。BONURA 等<sup>[6]</sup>分别采用常规碳酸氢钠共沉淀法、柠檬酸络合法和凝胶-草酸共沉淀法制备了 3 种 Cu-Zn-Zr 催化剂,考察了制备方法对 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇 Cu-Zn-Zr 体系结构和催化性能的影响。其中,草酸凝胶共沉淀法催化剂的催化性能优于其他方法的催化剂。这可能是因为催化剂

中铜的粒径更小且比表面积更大。而对于 CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃的反应,由于反应过程中存在 Cu 基催化剂与分子筛催化剂的协同作用,且反应温度等条件的改变使得催化剂达到最优催化性能的制备方法也有所差异。因此,深入研究不同铜锌铝催化剂(Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,简称 CuZnAl)制备方法对 CuZnAl 与 ZSM-5 协同催化 CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃的影响同样具有重要意义。

笔者选用最典型的 CuZnAl 催化剂作为 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇活性组分,选择 ZSM-5 分子筛作为甲醇脱水制取低碳烯烃的活性组分,研究多种制备 CuZnAl 催化剂的溶胶-凝胶法和共沉淀法对 CuZnAl//ZSM-5 体系催化 CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃性能的影响。

## 1 催化剂制备与表征

### 1.1 催化剂制备

采用不同的方法制备铜、锌、铝物质的量比为 6:3:1 的 CuZnAl 催化剂<sup>[7]</sup>。

#### 1.1.1 溶胶-凝胶法

分别以柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O)、酒石酸(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>)和乙二胺四乙酸(EDTA,C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)为络合剂,制备了 CuZnAl 催化剂。

1)柠檬酸络合剂。柠檬酸络合<sup>[8]</sup>:称取适量的三水合硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、六水合硝酸锌(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)和九水合硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)溶解在去离子水中,加入单口烧瓶中,油浴 60℃ 搅拌 1 h。将一水合柠檬酸溶解后,超声 15 min。将其缓慢滴入上述混合溶液中,油浴 95℃ 强烈搅拌,冷凝回流反应 12 h,蒸除溶剂,直至形成凝胶状黏稠液体,停止加热。120℃ 干燥 12 h,500℃ 焙烧 5 h,然后压片、研磨,筛分出 0.38~0.83 mm(20~40 目)的催化剂备用,制得 CuZnAl 催化剂前体,制备的催化剂记为 CZA-N。

柠檬酸-氨水络合:在混合盐溶液中滴入柠檬酸水溶液后,滴加适量氨水调节 pH 为 7<sup>[9-10]</sup>,其余步骤与柠檬酸络合法一致,相应的催化剂记为 CZA-NA。

2)酒石酸络合剂。合成步骤与柠檬酸络合剂合成步骤相似,将柠檬酸换成酒石酸<sup>[11]</sup>,制得 CuZnAl 催化剂前体,得到的催化剂分别记为 CZA-L(酒石酸络合剂)和 CZA-LA(酒石酸-氨水络合剂)。

3)EDTA 络合剂。合成步骤与柠檬酸络合剂合成步骤相似,将柠檬酸换成 EDTA<sup>[11]</sup>,制得 CuZnAl 催化剂前体,得到的催化剂分别记为 CZA-E(EDTA

络合剂)和CZA-EA(EDTA-氨水络合剂)。

### 1.1.2 沉淀法

分别采用无水碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、草酸( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )以及尿素( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ )为沉淀剂制备CuZnAl催化剂。

1)碳酸钠沉淀剂。称取适量的铜、锌和铝硝酸盐溶解在去离子水中,加入单口烧瓶中,油浴60℃搅拌1h至其完全溶解混合均匀。将碳酸钠溶解<sup>[12-14]</sup>,超声15min。以并流共沉淀的方式沉淀,滴加过程中溶液pH为7.0~8.0,然后70℃搅拌2h。室温下老化12h,超声15min,抽滤、水洗、干燥、焙烧、压片,制得CuZnAl催化剂前体,对应的催化剂记为CZA-Na。

2)草酸沉淀剂。传统草酸沉淀法<sup>[15]</sup>:制备方式与碳酸钠沉淀法类似,用草酸替换无水碳酸钠,将其滴入混合盐溶液中,制得CuZnAl催化剂前体,相应的催化剂记为CZA-CH。

草酸凝胶沉淀法:将传统草酸沉淀法中的溶剂换为无水乙醇<sup>[16-17]</sup>,沉淀完全后离心分离,制得CuZnAl催化剂前体,相应的催化剂记为CZA-CC。

3)尿素沉淀剂。称取适量的铜、锌和铝硝酸盐溶解在去离子水中,加入单口烧瓶中,油浴60℃搅拌1h至其完全溶解混合均匀。将尿素<sup>[18-19]</sup>溶解([尿素]/[M<sup>+</sup>]物质的量之比为6.0),超声15min。将其缓慢滴入硝酸盐水溶液中,油浴加热至90℃并强烈搅拌,开始水解反应,冷凝回流12h。制得CuZnAl催化剂前驱体,相应的催化剂记为CZA-NS。

改变尿素用量,使得[尿素]/[NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]物质的量之比为4,制得CuZnAl催化剂,记为CZA-ND。

### 1.1.3 机械混合法

称取适量的铜、锌和铝硝酸盐,置于玛瑙研钵中,充分研磨搅拌后,转入50mL坩锅中,干燥、焙烧、压片、筛分得到0.38~0.83mm(20~40目)颗粒,对应的催化剂记为CZA。

## 1.2 催化剂表征

使用Rigaku D/Max-2400型X射线衍射仪(XRD)对催化剂进行表征。辐射源为Cu-K $\alpha$ ( $\lambda = 0.15418\text{ nm}$ ),Ni滤波,管电压为45kV,电流为200mA。扫描 $2\theta$ 为5°~80°,扫描速度10(°)/min。

低温N<sub>2</sub>物理吸附在Micrometric TriStar II-3020分析仪上进行,采用BET(Brunauer-Emmett-Teller)方法计算样品的比表面积。样品测试前在120℃真空处理4h。

H<sub>2</sub>程序升温脱附(H<sub>2</sub>-TPR)在分析仪(Chembet 3000)上进行。还原前先用Ar在350℃下恒温吹扫

催化剂1h,然后降至室温后,切换至H<sub>2</sub>,以10℃/min程序升温脱附,用热导检测H<sub>2</sub>消耗量。

## 1.3 催化剂性能评价

CO<sub>2</sub>加氢反应采用固定床反应装置。称取0.25g铜锌铝催化剂与0.25gZSM-5催化剂(购于天津南化催化剂有限公司)分层填装在反应管的恒温区(其余部分用石英砂填满、催化剂之间用少量石英砂隔开)、500℃氢气气氛下还原4h<sup>[20-21]</sup>、降温至320℃、切换反应气(CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:3),空速3600mL/(g·h),反应压力2MPa进行反应。产物采用气相色谱在线检测,TCD用于检测产物中的CO、CH<sub>4</sub>以及CO<sub>2</sub>;FID用于检测产物中的烃类物质,以甲烷为基准,CO和其他产物分别与甲烷进行对比,归一法得到各产物的选择性<sup>[22]</sup>。CO<sub>2</sub>的转化率( $X(\text{CO}_2)$ )按式(1)计算,各产物的选择性( $S(i)$ )按式(2)计算,碳氢化合物中产物分布( $\bar{S}(i)$ )按式(3)计算。

$$X(\text{CO}_2) = \frac{F_{\text{in}}(\text{CO}_2) - F_{\text{out}}(\text{CO}_2)}{F_{\text{in}}(\text{CO}_2)}, \quad (1)$$

$$S(i) = \frac{F_{\text{out}}(i)}{F_{\text{in}}(\text{CO}_2) - F_{\text{out}}(\text{CO}_2)}, \quad (2)$$

$$\bar{S}(i) = \frac{S(i)}{1 - S(\text{CO})}, \quad (3)$$

式中, $F_{\text{in}}(\text{CO}_2)$ 为CO<sub>2</sub>的输入量; $F_{\text{out}}(\text{CO}_2)$ 为CO<sub>2</sub>的输出量; $F_{\text{out}}(i)$ 为*i*组分产物的输出量; $S(\text{CO})$ 为CO的选择性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

图1为采用溶胶-凝胶法、沉淀法以及机械混合法制备的CuZnAl催化剂前体的XRD谱图。由图1可知,在样品的谱图中, $2\theta = 32.5^\circ$ 、 $35.6^\circ$ 、 $38.7^\circ$ 、 $48.7^\circ$ 、 $53.6^\circ$ 、 $58.2^\circ$ 、 $61.6^\circ$ 、 $66.2^\circ$ 、 $68.1^\circ$ 、 $75.3^\circ$ 处的衍射峰为CuO(JCPDS No.45-0937)的特征衍射峰, $2\theta$ 为 $31.8^\circ$ 、 $34.5^\circ$ 、 $36.3^\circ$ 、 $56.7^\circ$ 、 $62.9^\circ$ 处的衍射峰为ZnO(JCPDS No.36-1451)的特征衍射峰。各样品XRD谱图均未观察到Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的衍射特征峰,说明由于铝的加入量较少且Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以无定型状态存在,或在催化剂前体中高度分散。不同方法制备的催化剂前体XRD谱图中, $2\theta = 35.6^\circ$ 的CuO(002)晶面和 $2\theta = 36.3^\circ$ 的ZnO(101)晶面的特征峰重合,表明不同方法制备的催化剂中,CuO和ZnO之间存在强烈的相互作用<sup>[22]</sup>。

图1(a)为分别以柠檬酸、酒石酸和EDTA为络

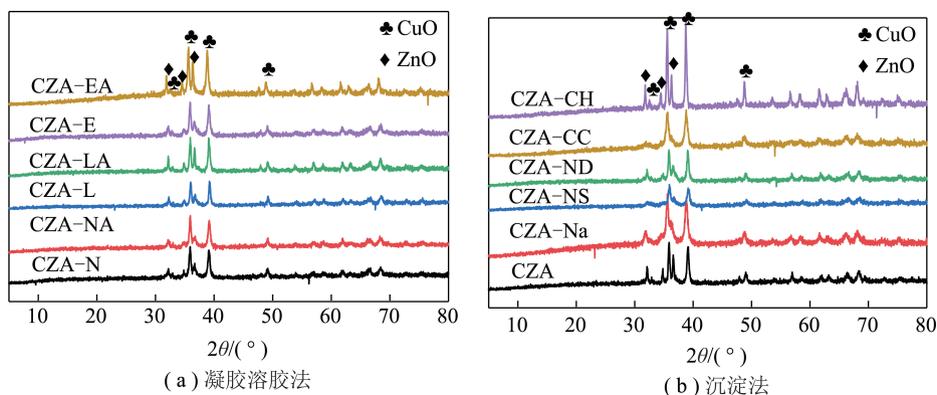


图1 催化剂的XRD表征

Fig.1 XRD patterns of catalysts

合剂,未用氨水或用氨水调节pH的CuZnAl催化剂前体的XRD图。图1(b)为不同沉淀剂制备催化剂的XRD谱图(CZA为机械混合法)。与机械混合法得到催化剂前体的XRD图相比,不同沉淀剂所得催化剂的ZnO特征峰更为宽化,这可能是由于不同沉淀剂得到样品中ZnO组分粒径更小或结晶度稍低。

利用Scherrer公式计算CuO晶粒的尺寸(表1)。由表1可知,不同的络合剂会显著影响催化剂前体中CuO晶粒尺寸(20~25 nm)。其中,柠檬酸络合剂(CZA-N)粒径最小,EDTA络合剂(CZA-E)次之,酒石酸络合剂(CZA-L)最大;从整体趋势来看,添加的氨水会导致催化剂前体的粒径略增加,这可能是在氨水环境下催化剂前体中的部分Cu组分形成了易溶的铜氨离子,从而阻碍金属盐离子与络合剂之间的络合效应。各催化剂前体中CuO粒径大小为CZA-LA>CZA-L>CZA-E>CZA-EA>CZA-NA>CZA-N。

表1 催化剂的结构性质

Table 1 Texture properties of catalysts method

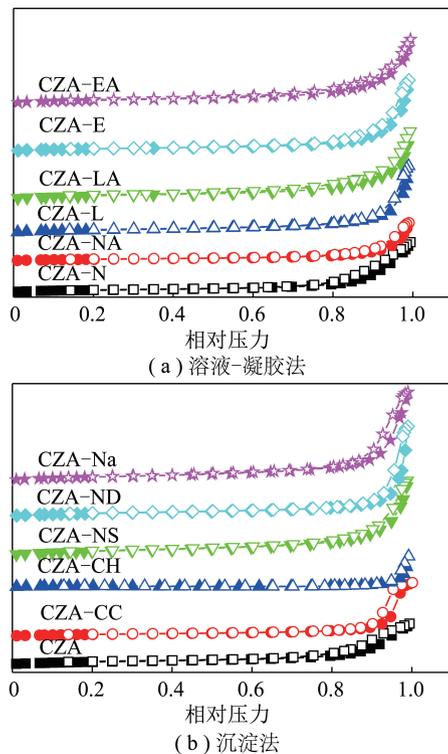
项目	催化剂	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p/$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D/$ nm	铜颗粒尺寸 寸 <sup>a</sup> /nm
溶胶- 凝胶法	CZA-N	17.45	0.12	20.50	20.3
	CZA-NA	16.77	0.12	16.88	21.7
	CZA-L	12.46	0.09	16.04	24.8
	CZA-LA	7.88	0.05	12.34	25.1
	CZA-E	9.94	0.08	18.28	22.8
	CZA-EA	8.47	0.06	16.46	22.5
沉淀法	CZA	9.40	0.05	17.19	22.6
	CZA-Na	26.29	0.19	19.99	18.1
	CZA-CH	1.27	0.01	13.27	36.5
	CZA-CC	18.23	0.17	29.41	18.4
	CZA-NS	18.00	0.11	14.96	19.7
	CZA-ND	15.13	0.14	15.47	23.8

注:<sup>a</sup> XRD数据通过Scherrer公式计算得到。

沉淀法制备催化剂时,沉淀剂种类对催化剂前体中CuO晶粒尺寸影响较大(18~37 nm)。以碳酸钠为沉淀剂的所得催化剂前体(CZA-Na)中CuO晶粒尺寸最小,而以草酸沉淀法制备的催化剂前体(CZA-CH)中CuO晶粒尺寸最大。

## 2.2 N<sub>2</sub>物理吸附

不同方法制备的铜锌铝催化剂前体的N<sub>2</sub>吸附-脱附曲线如图2所示。

图2 催化剂的N<sub>2</sub>吸附脱附等温曲线Fig.2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of catalysts

从图2的吸附脱附曲线可知,采用不同络合剂的溶胶-凝胶法和不同沉淀剂的沉淀法制备的催化剂前体的吸附-脱附等温线均为IV-H3型曲线,前体结构孔结构不规整,可能以堆叠的颗粒间隙为主,

存在介孔和大孔结构。

各催化剂前体的孔结构参数见表1,由表1可知,采用溶胶-凝胶法制备催化剂时,络合剂的对催化剂比表面积和孔结构参数影响较大。催化剂前体比表面积的大小排序为  $CZA-N > CZA-NA > CZA-L > CZA-E > CZA-EA > CZA-LA$ 。其中,柠檬酸做络合剂时,CuZnAl 催化剂(CZA-N)具有较大的比表面积( $17.45 \text{ m}^2/\text{g}$ )。通过对比比表面积与颗粒尺寸的大小顺序,可以发现整体上基本遵循颗粒越小比表面积越大的趋势。不同络合剂采用氨水调节pH后的催化剂前体的比表面积和孔径均略有下降。这一现象进一步表明氨水的添加会阻碍金属盐离子与络合剂之间的有效络合,从而导致比表面积下降。

采用沉淀法制备催化剂时,沉淀剂种类对催化剂比表面积和孔结构参数影响较大。其中碳酸钠沉淀剂制备的催化剂(CZA-Na)前体具有最大的比表面积( $26.29 \text{ m}^2/\text{g}$ )。而草酸沉淀剂制备的催化剂前体(CZA-CH)的比表面积最小,仅为  $1.27 \text{ m}^2/\text{g}$ 。不同沉淀剂比表面积排序为:  $CZA-Na > CZA-CC > CZA-NS > CZA-ND > CZA > CZA-CH$ 。结合前述不同制备方法得到的CuZnAl 催化剂前体的比表面积与Cu组分粒径差异可知,CuO晶粒尺寸越小,其比表面积越大( $CZA-Na-18.1 \text{ nm}$ ;  $CZA-CH-36.5 \text{ nm}$ )。这一现象表明,所制备催化剂的比表面积可能主要由催化剂颗粒外表面和其堆砌间隙所贡献,而非颗粒内孔。这也与催化剂的IV-H3型吸附等温曲线所反映的非规整孔结构所对应。

### 2.3 $\text{H}_2$ -TPR 表征

不同方法制备CuZnAl 催化剂前体的 $\text{H}_2$ -TPR曲线如图3所示。由图3可知,不同制备方法得到的催化剂前体在 $200 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 均有一个 $\text{H}_2$ 消耗峰,为CuZnAl 催化剂中CuO的还原峰<sup>[4]</sup>。 $\text{H}_2$ 消耗峰的出峰温度越低,表明催化剂中的Cu组分分散度越好,越易于被还原为活性单质Cu。图3(a)为络合法制备的催化剂前体 $\text{H}_2$ -TPR曲线,由图3(a)可知,各催化剂耗氢峰的出峰温度的高低排序为:  $CZA-LA < CZA-L < CZA-N < CZA-NA < CZA-E < CZA-EA$ 。不同络合剂制备的催化剂前体具有不同的 $\text{H}_2$ 还原温度,表明不同络合剂对得到的催化剂前体的还原特性有影响,这是由柠檬酸、酒石酸和EDTA本身的性质差异导致的。

不同沉淀剂制备催化剂前体的 $\text{H}_2$ -TPR如图3(b)所示。传统草酸沉淀法(CZA-CH)以及碳酸钠沉淀法(CZA-Na)制备的催化剂的 $\text{H}_2$ 耗峰温度向

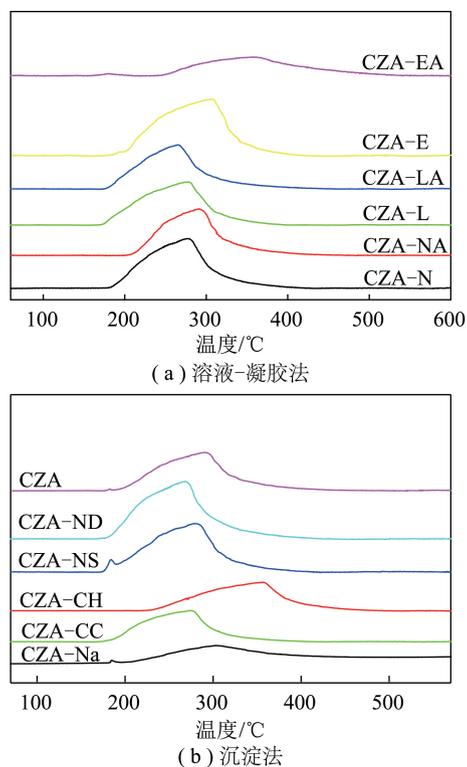


图3 催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR曲线

Fig.3  $\text{H}_2$ -TPR curves of catalysts

高温方向偏移。机械混合法(CZA)、尿素沉淀剂(CZA-NS)和碳酸钠沉淀剂(CZA-Na)制备的催化剂前体的 $\text{H}_2$ -TPR曲线上,在略低于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 时出现了一个不同程度的 $\text{H}_2$ 消耗峰,可能是部分氧化铜被氢还原为氧化亚铜。不同沉淀剂制备的催化剂前体中,氢耗峰的温度排序为:  $CZA-ND < CZA-CC < CZA-NS < CZA < CZA-Na < CZA-CH$ 。最高耗氢温度与最低耗氢温度相差近 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,可见不同沉淀剂对于Cu组分的还原难易造成很大影响。

### 2.4 催化剂性能评价

在温度 $320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,压力 $2.0 \text{ MPa}$ , $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ ,空速 $3 \text{ } 600 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 的反应条件下,CuZnAl与ZSM-5的质量比为 $1 : 1$ 时,对不同方法制备的CuZnAl 催化剂的 $\text{CO}_2$ 加氢性能进行了评价,结果见表2。

由表2可知,在各组催化剂中以碳酸钠为沉淀剂的催化剂(CZA-Na) $\text{CO}_2$ 转化率最高,同时, $\text{CO}$ 总选择性和低碳烯烃( $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ )在有机产物中的占比均最高。这可能与该催化剂前体具有较大的比表面积和较小的CuO颗粒尺寸有关。其中在溶胶凝胶法制备的催化剂中柠檬酸为络合剂得到的CZA-N的催化效果较为优异。尽管各组催化剂的 $\text{CO}_2$ 转化率和 $\text{CO}$ 选择性均表现出很大差异,但其 $\text{C}_2^- \sim \text{C}_4^-$ 选择性却基本相近,这说明在CuZnAl//ZSM-5催化体

表 2 不同催化剂的催化性能  
Table 2 Catalytic performance of different catalysts

项目	催化剂	X(CO <sub>2</sub> ) %	S(CO) %	$\bar{S}_i$ %		
				C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> <sup>0</sup> ~ C <sub>4</sub> <sup>0</sup>	C <sub>2</sub> <sup>=</sup> ~ C <sub>4</sub> <sup>=</sup>
溶胶-凝胶法	CZA-N	20.17	32.29	3.20	46.32	50.48
	CZA-NA	11.77	6.74	2.30	51.90	45.81
	CZA-L	16.33	14.80	1.62	48.71	49.67
	CZA-LA	10.60	6.35	1.65	54.27	44.08
	CZA-E	8.89	9.54	4.23	51.86	43.92
	CZA-EA	7.11	6.26	2.21	51.08	46.72
沉淀法	CZA	16.29	16.01	2.10	47.03	50.87
	CZA-Na	29.14	68.67	7.76	37.67	54.57
	CZA-CH	12.05	7.18	3.95	55.53	40.52
	CZA-CC	10.86	4.53	1.80	52.30	45.90
	CZA-NS	22.30	37.42	2.86	44.83	52.31
	CZA-ND	17.70	22.63	2.37	48.68	48.96

系中,CuZnAl 催化剂主要影响 CO<sub>2</sub>转化率和 CO 选择性,而碳烃产物的生成是由 ZSM-5 分子筛催化的 MTO 过程主导。

该体系中,CO<sub>2</sub>转化率和 CO 总选择性与 CuZnAl 特性相关性较大,这可能与 CuZn 相的形成,Cu-ZnO 间电子转移,反应过程中 Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>0</sup>的形成等有关,2 者的协同机制仍需进一步深入研究。

### 3 结 论

1) 采用不同方法制备 CuZnAl 催化剂,与 ZSM-5 协同催化 CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃,CuZnAl 催化剂的特性对 CO<sub>2</sub>转化率和 CO 选择性影响较大,但对有机产物中碳烃产物分布影响不大,说明 CuZnAl 和 ZSM-5 协同催化体系中烃类产物的分布由 ZSM-5 分子筛催化的 MTO 过程控制。

2) 采用不同络合剂的溶胶-凝胶法制备的 CuZnAl 催化剂中,柠檬酸络合法制备的催化剂(CZA-N)具有最大的比表面积,且铜物种的粒径更小,CO<sub>2</sub>转化率最高(20.17%),低碳烯烃选择性为 50.48%。络合过程中加入氨水调节 pH 后,各催化剂的催化性能均有所下降。

3) 不同沉淀剂的沉淀法制备的 CuZnAl 催化剂中,采用碳酸钠沉淀法制备的催化剂(CZA-Na)比表面积最大,表现出最佳的催化活性,CO<sub>2</sub>转化率为 29.14%,低碳烯烃选择性为 54.57%。

### 参考文献 (References):

[1] 申文杰,周敬来,张碧江. F-T 合成反应产物分布的研究进展[J]. 煤炭转化, 1993,16(1): 12-23.

SHEN Wenjie, ZHOU Jinglai, ZHANG Bijiang. Research and progress on the product distribution of the fischer-tropsch synthesis [J]. Coal Conversion, 1993, 16(1): 12-23.

- [2] 胡亮华. 费-托合成钴基催化剂的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
- [3] WANG W, WANG S, MA X, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(7): 3703-3727.
- [4] TURSUNOV O, KUSTOV L, TILYABAEV Z. Methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> over CuO-ZnO supported on aluminum and silicon oxides [J]. Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 416-422.
- [5] ANGELO L, KOBL K, TEJADA L M M, et al. Study of CuZnMO<sub>x</sub> oxides (M = Al, Zr, Ce, CeZr) for the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> into methanol [J]. Comptes Rendus Chimie, 2015, 18(3): 250-260.
- [6] BONURA G, CORDARO M, CANNILLA C, et al. The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction to methanol [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2014, 152: 152-161.
- [7] 杨爱梅. SAPO-34 分子筛的改性及其在 CO<sub>2</sub>加氢制备低碳烯烃中的催化性能[D]. 兰州: 西北师范大学, 2015.
- [8] 张立娟. 镍基催化剂二氧化碳甲烷化反应性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- [9] 杨博. 溶胶-凝胶法制备钼钴掺杂的镍镁铜锌铁氧体及其性能的研究[D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [10] 李修仪. Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上丙烷催化脱氢制丙烯的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [11] 张伟. 溶胶-凝胶法制备 Ni-Cu-Co 铁氧体纳米磁性材料的掺杂特性研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2020.
- [12] 黄凤林, 杨楠, 卢素红. 共沉淀法制备 CO<sub>2</sub>合成甲醇铜基催化剂的性能研究[J]. 当代化工, 2013, 42(4): 392-395.
- HUANG Fenglin, YANG Nan, LU Suhong. Research on performance of copper base catalyst prepared by coprecipitation

- for synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013, 42(4): 392-395.
- [13] SLOCZYNSKI J, GRABOWSKI R, OLSZEWSKI P, et al. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the synthesis of methanol from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> [J]. Applied Catalysis A-General, 2006, 310: 127-137.
- [14] RAUDASKOSKI R, NIEMELA M V, KEISKI R L. The effect of ageing time on co-precipitated Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts used in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> [J]. Topics in Catalysis, 2007, 45(1/4): 57-60.
- [15] 张鲁湘. CO<sub>2</sub>催化加氢合成甲醇催化剂 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性的研究[D].大连:大连理工大学, 2012.
- [16] SUN Q, ZHANG Y L, CHEN H Y, et al. A novel process for the preparation of Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine catalyst: Structure, surface properties, and activity for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> [J]. Journal of Catalysis, 1997, 167(1): 92-105.
- [17] MA Y, SUN Q I, DONGWU, et al. A practical approach for the preparation of high activity Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation [J]. Applied catalysis. A, General, 1998, 171(1): 45-55.
- [18] ZENG H, DENG X, WANG Y, et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification [J]. AIChE Journal, 2009, 55(5): 1229-1235.
- [19] 郑斌. 二氧化碳加氢制烃类铁基催化剂的制备及性能[D].大连:大连理工大学, 2012.
- [20] ZABILSKIY M, SUSHKEVICH V L, PALAGIN D, et al. The unique interplay between copper and zinc during catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2049.
- [21] BECK A, ZABILSKIY M, NEWTON M A, et al. Following the structure of copper-zinc-alumina across the pressure gap in carbon dioxide hydrogenation [J]. Nature Catalysis, 2021, 4(6): 488-497.
- [22] 倪利萍. SAPO-34/CZA 复合催化剂制备及对 CO<sub>2</sub>加氢制低碳烯烃催化性能研究[D].贵阳:贵州大学, 2017.