

# 金属氧化物改性对铜锌铝催化剂 催化 CO<sub>2</sub> 加氢的影响研究

高腾飞\*, 邓博文, 孟瑞红, 辛治坤, 于芳

(国家能源集团新能源技术研究院有限公司, 北京 102209)

**摘要:**采用共沉淀法合成了不同金属氧化物替换 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的 CZX 催化剂, 采用浸渍法制备了不同金属氧化物作助剂改性的 CZAlX 催化剂, 利用粉末 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂进行表征, 并在固定床反应器中进行不同温度下 CO<sub>2</sub> 催化加氢实验, 研究了碱土金属 Mg、过渡金属 Zr 以及稀土金属 Y 和 Ce 作为氧化物载体和改性剂对 CZAl 催化剂的表面结构和催化性能的影响。结果表明, 以金属氧化物为载体的 CZX 催化剂表现出更强的催化制甲醇性能, 其中以 ZrO<sub>2</sub> 为载体的 CZZr 催化剂的催化活性最强, 其甲醇收率最高可达 14.50%, 对应的甲醇选择性为 41.41%、CO<sub>2</sub> 转化率为 35.01%。而金属氧化物为助剂的 CZAlX 催化剂表现出更强的催化制 CO 性能, 以 Mg 为助剂的 CZAlMg 催化剂催化活性最强, CO 收率最高可达 35.87%, 对应的 CO 选择性为 84.75%、CO<sub>2</sub> 转化率为 42.32%。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 加氢; 甲醇; CO; 铜锌铝催化剂; 改性

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)12-0204-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.12.037

## Study on effect of metal oxides modification of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on its performance in catalyzing CO<sub>2</sub> hydrogenation

GAO Teng-fei\*, DENG Bo-wen, MENG Rui-hong, XIN Zhi-kun, YU Fang

(New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., China Energy Investment Corporation, Beijing 102209, China)

**Abstract:** CZX catalysts with different metal oxides to replace Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as carrier are synthesized via co-precipitation method, while CZAlX catalysts modified by different metal oxides as additives are prepared via impregnation method. All catalysts prepared are characterized by means of powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and applied in CO<sub>2</sub> hydrogenation tests at different temperature in a fixed bed reactor. Influences of alkali earth metal Mg, transition metal Zr, rare earth metals Y and Ce as oxide carriers or modifiers on the surface structure and catalytic performance of CZAl catalysts are studied. Results show that CZX catalysts show stronger catalytic performance for methanol production. Among them, CZZr catalyst with ZrO<sub>2</sub> as the carrier shows the strongest catalytic activity, over which methanol yield is up to 14.50%, the corresponding methanol selectivity reaches 41.41%, and CO<sub>2</sub> conversion rate reaches 35.01%. CZAlX catalysts show stronger catalytic performance for CO production. Among them, CZAlMg catalyst with Mg as additive shows the strongest catalytic activity. Over CZAlMg catalyst, CO yield can reach 35.87%, the corresponding CO selectivity is 84.75%, and CO<sub>2</sub> conversion rate reaches 42.32%.

**Key words:** CO<sub>2</sub> hydrogenation; methanol; CO; Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; modification

化石燃料的过度开发和利用使大气中 CO<sub>2</sub> 的排放量逐年急剧增加, 导致全球变暖和气候变化<sup>[1]</sup>。CO<sub>2</sub> 作为一种丰富、易得、可再生的碳资源, 可以通过多种可行的途径转化还原<sup>[2]</sup>, 其中 CO<sub>2</sub> 催化加氢可以实现多种碳基产品的制备, 包括甲醇、一氧化碳 (CO) 和甲烷 (CH<sub>4</sub>) 等, 这些碳基产品既可直接用作燃料, 也可以衍生出一系列高附加值产品<sup>[3]</sup>, 受到了研究人员的广泛关注。因此, 开展 CO<sub>2</sub> 催化加氢工作对于缓解温室效应、循环碳资源储备合成清洁能源以及现代工业发展均具有重

要意义<sup>[4]</sup>。

铜锌基催化剂 (Cu-Zn) 是 CO<sub>2</sub> 加氢的常用催化剂<sup>[5]</sup>, 其中 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZAl) 已经成为 CO<sub>2</sub> 催化加氢的商用催化剂<sup>[6]</sup>, 为了获得更高的催化活性, 研究人员基于 CZAl 催化剂开展了广泛地优化及改性工作<sup>[7]</sup>。催化剂的活性与催化剂中活性组分的分散度、催化添加的助剂以及载体的选择有着紧密的联系<sup>[8-9]</sup>。CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇 (CO<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>====CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O) 和逆水煤气变换 (reverse-water gas reaction, RWGS, CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>====CO+H<sub>2</sub>O) 是 CO<sub>2</sub> 加氢

收稿日期: 2024-02-28; 修回日期: 2024-09-25

作者简介: 高腾飞 (1988-), 男, 博士, 工程师, 研究方向为碳捕集与转化利用, 20039663@chnenergy.com.cn。

过程中的主要反应<sup>[10-11]</sup>。由于Cu-Zn基催化剂对于甲醇合成和RWGS都具有良好的催化活性<sup>[12]</sup>,因此CO与甲醇的生成存在竞争关系<sup>[13]</sup>,为了提高CO<sub>2</sub>转化率和产物的选择性,可以将Cu-Zn基催化剂负载到具有不同物化性质的载体上或者引入合适的助剂,增加反应物种与金属活性位点的接触并调控中间产物生成<sup>[14]</sup>。李基涛等<sup>[15]</sup>通过研究CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇CZA1催化剂中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体对于催化反应的作用,结果表明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体不仅起到骨架作用,还提高了催化剂活性组分的分散度,可以有效提高CO<sub>2</sub>转化率和甲醇选择性;研究发现,碱土金属氧化物MgO具有较高的羰基化反应活性,以MgO为载体时,Cu物种和MgO相互作用可使加氢活性大幅提高<sup>[16]</sup>;ZrO<sub>2</sub>是另一种有前途的载体和促进剂,作为过渡金属氧化物,可以增强铜的分散性以及表面碱度;CeO<sub>2</sub>属于稀土金属氧化物,具备良好的储氧与释放氧的能力,且能够有效提高Cu表面金属分散度并降低铜离子价态,被看作为CO<sub>2</sub>加氢Cu-Zn基催化剂优良载体和助剂之一<sup>[17]</sup>;Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>同样作为一种稀土金属氧化物,能够有效增加Cu表面积并增强CO<sub>2</sub>吸附<sup>[18]</sup>。

笔者以CZA1催化剂为基础,探究Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体替换以及活性助剂添加对其催化加氢制甲醇性能以及主要产物分布的影响规律及作用机制。考察了不同金属氧化物载体和助剂对铜锌基催化剂在不同反应温度下催化CO<sub>2</sub>加氢性能的影响,并结合多种表征手段对催化剂进行分析,筛选有效的载体或助剂,用于增强Cu-Zn基催化剂对CO<sub>2</sub>转化率和产物选择性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

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]、九水合硝酸铝[Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O]和五水合硝酸锆[Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O],分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;六水合硝酸镁[Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、六水合硝酸铈[Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O]、六水合硝酸钇[Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O],分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产;无水碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备铜锌基催化剂(Cu-Zn-X),

其中包括Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>、Cu-ZnO-MgO、Cu-ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Cu-ZnO-CeO<sub>2</sub>5种催化剂。以Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为例,具体制备方法如下:准确称取一定量的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶解于100 mL水中,形成1 mol/L铜、锌、铝混合金属盐溶液 $[n(\text{Cu})/n(\text{Zn})/n(\text{Al})=6/3/1]$ ;将沉淀剂水溶液(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,1 mol/L)缓慢滴入金属盐溶液中,沉淀过程中的pH保持中性,70℃搅拌反应2 h;接着在50℃下静置陈化6~12 h后过滤,滤饼在110℃下干燥过夜,经350℃煅烧4 h后将催化剂研磨、压片、破碎、筛分得到20~40目颗粒;其他4种Cu-Zn-X催化剂的制备方法同上,将得到的5种催化剂分别记为CZA1、CZZr、CZY、CZCe和CZMg。

采用等体积浸渍法制备改性铜锌铝催化剂,包括Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>、Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>和Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO催化剂:将Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O按照2.0%的浸渍量配置浸渍液,浸渍液添加到由共沉淀法所制得的Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中搅拌均匀,在室温条件下浸渍24 h后,于110℃下干燥过夜,350℃煅烧4 h后将催化剂研磨、压片、破碎、筛分后得到催化剂,分别记为CZA1Zr、CZA1Y、CZA1Ce和CZA1Mg;经以上2种方法共制得9种催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

利用德国布鲁克公司生产的D8 ADVANCE型X光衍射仪对样品进行X射线衍射分析(X-ray Diffraction,XRD),Co靶( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ),扫描角度为10~90°,扫描速率为4(°)/min;利用Gemini300热场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面微观形貌结构进行分析。

### 1.4 催化剂活性评价

CO<sub>2</sub>催化加氢制甲醇实验在小型固定床反应器中进行。称取200 mg催化剂装入反应管恒温区域,反应管两端均加塞石英棉防止催化剂流失及返混;催化剂装填完毕后向反应管中通入N<sub>2</sub>吹扫30 min以上(50 mL/min),将初始气体排空并进行憋压检漏,确保整个反应通路不漏气;催化剂反应前在常压条件下通入50 mL/min的10% H<sub>2</sub>,以2℃/min速率升温至300℃,预还原2 h后切换至N<sub>2</sub>吹扫至反应温度;达到指定温度(220~280℃)后切换N<sub>2</sub>改通入反应气H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(69:23:8,20 mL/min)开始反应,反应空速为6 000 mL/(g<sub>cat</sub>·h),并将系统压力升

至 4 MPa,待反应系统温度压力稳定后,通过气相色谱(3000 Micro GC, INFICON)在线检测气相产物,3 min/组收集数据。

### 1.5 数据分析

通过测定出口处气体组分的百分比计算出口处  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$  的摩尔流量;以进口处的气体百分比和体积流量计算各气体进口处的摩尔流量。计算  $CO_2$  转化率( $x_{CO_2}$ )、 $CH_3OH$  选择性( $S_{CH_3OH}$ )、 $CO$  选择性( $S_{CO}$ )和  $CH_3OH$  收率( $STY_{CH_3OH}$ ):

$$X_{CO_2} = [(F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out}) / F_{CO_2, in}] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{CO} = [F_{CO, out} / (F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out})] \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{CH_4} = [F_{CH_4, out} / (F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out})] \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{CH_3OH} = 100\% - S_{CO} - S_{CH_4} \quad (4)$$

$$STY_{CH_3OH} = (S_{CH_3OH} \times X_{CO_2}) \times 100\% \quad (5)$$

式中: $F$  为气体摩尔流量, in 代表反应入口气体, out 代表反应出口气体。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的微观形貌结构

煅烧后各催化剂的 SEM 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,不同载体负载的铜锌催化剂和不同助剂改性后铜锌铝催化剂的微观形貌结构呈现出一定程度的差异。从图 1(a)和图 1(c)可以看出, CZAl 和 CZZr 催化剂由规则且分散均匀的小球状颗粒堆积而成,颗粒间有一定的孔隙,具有较大的比表面积,且 CZAl 表面的球状颗粒粒径相对较小;从图 1(b)、图 1(c)和图 1(e)中可以看出, CZMg、CZY 和 CZCe 呈现出片状结构的生长趋势,尤其是 CZCe 呈现出明显的花瓣状结构;而从图 1(f)~图 1(i)也可

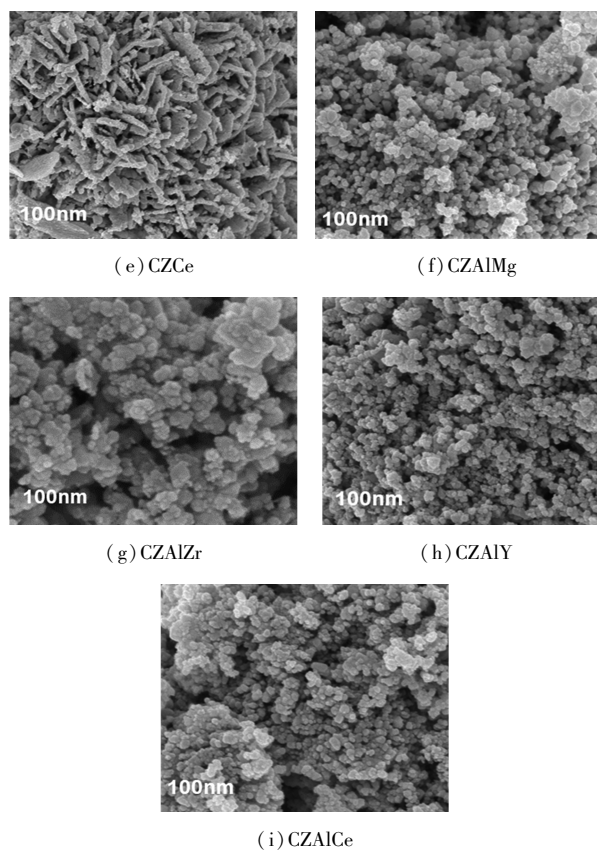
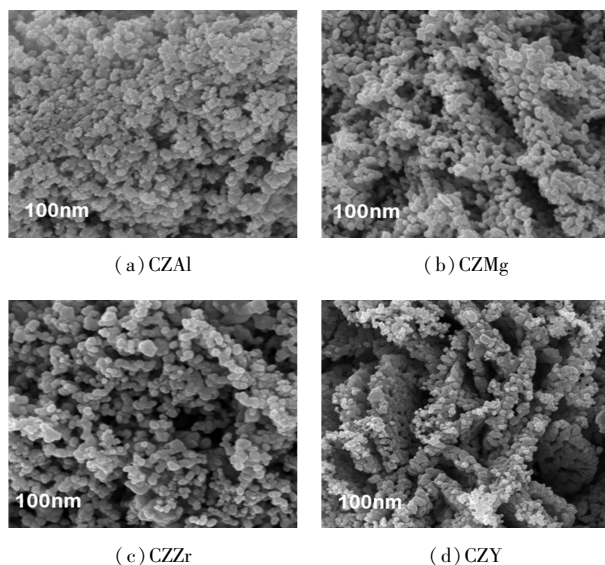
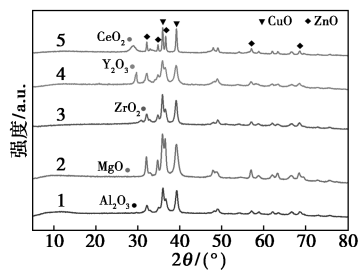


图 1 催化剂的 SEM 图

以看出, CZAl 添加金属氧化物助剂后,原本分散均匀的球状颗粒出现了不同程度的团聚,导致催化剂的比表面积减小,一定程度上会影响其催化活性。

### 2.2 催化剂的表面晶相

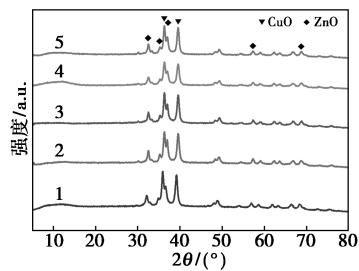
不同金属氧化物载体负载的铜锌催化剂煅烧后的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所有催化剂的 XRD 谱图都显示出相似的衍射峰,证明所有催化剂的主晶相是相同的,其中,  $CuO$  的特征衍射峰为  $2\theta$  为  $35.8^\circ$  和  $38.9^\circ$  处的衍射峰,  $2\theta$  为  $31.9^\circ$ 、 $34.6^\circ$ 、 $39.0^\circ$ 、 $56.8^\circ$  和  $68.1^\circ$  处的衍射峰为  $ZnO$  的特征衍射峰。同时也成功地检测到了  $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Y_2O_3$  和  $CeO_2$  的特征衍射峰,其中,  $Y_2O_3$  和  $CeO_2$  的特征衍射峰较强,结晶度比较明显,与其片状形貌结构所呼应;而  $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  和  $MgO$  的特征衍射峰强度较弱,这是由于这些元素多以非晶态存在。通过 5 组催化剂的 XRD 对比可以发现, CZCe 催化剂的衍射峰相对比较尖锐、狭窄,催化剂组分  $CuO$ 、 $ZnO$  晶粒也较大,而 CZAl、CZMg、CZZr 和 CZY 催化剂的衍射峰峰宽略有增加,这是因为  $ZnO$  和  $CuO$  晶粒的分散度较好、晶粒相对减小,能够促进铜锌协同作用位的形成,对催化反应活性的提高有着一定的作用。



1—CZAl; 2—CZMg; 3—CZZr; 4—CZY; 5—CZCe

图 2 CZX (X=Al/Mg/Zr/Y/Ce) 催化剂的 XRD 谱图

不同金属氧化物助剂改性铜锌铝催化剂煅烧后的 XRD 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,与 CZAl 催化剂相似,所有催化剂的 XRD 谱图都显示出相似的衍射峰,CuO 的特征衍射峰为  $2\theta$  为  $35.8^\circ$  和  $38.9^\circ$  处的衍射峰, $2\theta$  为  $31.9^\circ$ 、 $34.6^\circ$ 、 $39.0^\circ$ 、 $56.8^\circ$  和  $68.1^\circ$  处的衍射峰为 ZnO 的特征衍射峰。图中未检测到 MgO、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的特征衍射峰,助剂呈无定形或者高度分散在催化剂中,并且添加助剂后的催化剂的衍射峰相对比较尖锐、狭窄,表明催化剂组分 CuO、ZnO 的晶粒较大,这是由于经过浸渍后的催化剂在煅烧后 CuO、ZnO 会有一定程度的增长,而催化剂经过还原后晶粒还会继续变大;并且由于 2% 的助剂浸渍量会导致负载量增大,使得 ZnO 和 CuO 的分散度变差,导致活性金属微粒团聚,与 SEM 结果相吻合。



1—CZAl; 2—CZAlMg; 3—CZAlZr; 4—CZAlY; 5—CZAlCe

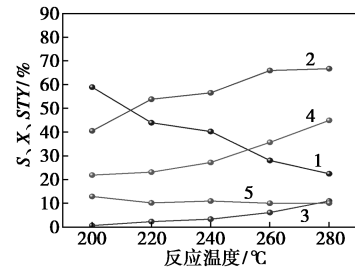
图 3 CZAIX (X=Mg/Zr/Y/Ce) 催化剂的 XRD 谱图

## 2.3 催化剂的催化性能

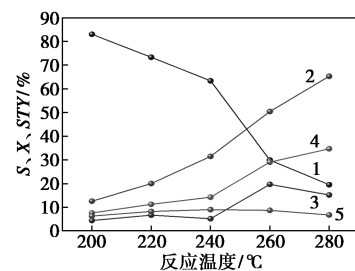
### 2.3.1 不同金属氧化物负载的铜锌催化剂的催化性能

在不同反应温度 (200~280℃) 下,5 种不同金属氧化物负载的铜锌催化剂的 CO<sub>2</sub> 加氢催化活性如图 4 所示,反应得到的主产物是甲醇,副产物为 CO 以及少量的 CH<sub>4</sub>,甲醇选择性均随着反应温度的升高而显著降低。从热力学观点来看,提高反应温

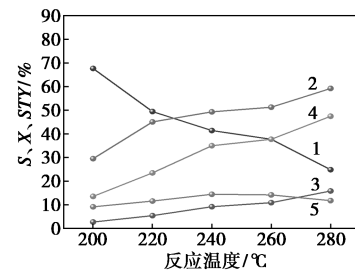
度有利于 RWGS 和甲烷化反应的发生,较高反应温度不利于甲醇形成。而 5 种催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率则随着温度的升高均可提高 30% 左右,高温可加速反应速率。



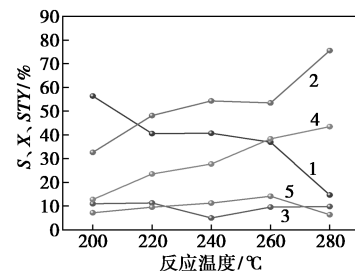
(a) CZAl



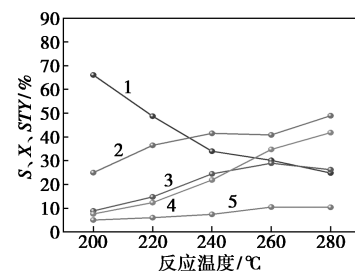
(b) CZMg



(c) CZZr



(d) CZY



(e) CZCe

1—S<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>; 2—S<sub>CO</sub>; 3—S<sub>CH<sub>4</sub></sub>; 4—X<sub>CO<sub>2</sub></sub>; 5—STY<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>

图 4 不同反应温度下 CZX 催化剂的催化性能

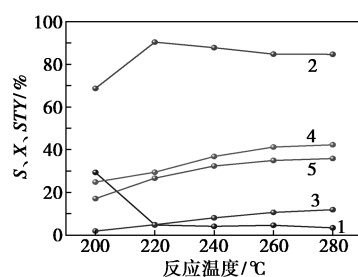
从图 4(a)中可以看出,当反应温度为 200℃时,CZAI 催化剂的甲醇选择性最高(58.89%),此时甲醇产率达到最高(12.89%),当反应温度升高时,甲醇选择性和产率随之下降;从图 4(b)中可以看出,CZMg 具有较高的甲醇选择性,在 200℃时达 82.99%,但是由于其总体 CO<sub>2</sub> 转化率较低(35%以下),导致甲醇最高收率仅有 9.03%;CZZr 催化剂在 200℃时对甲醇选择性最高(67.68%),此时 CO<sub>2</sub> 转化率相对较低(13.59%),随着反应温度的升高,其甲醇收率在 240℃时达到最高值(14.50%),代表了反应从动力学到热力学转变的临界点<sup>[19]</sup>。同样,CZY 和 CZCe 催化剂也分别在 260℃达到了甲醇收率的最高值(14.16%、10.49%),因此,5 种催化剂的甲醇产率可按照以下顺序排列:CZZr>CZY>CZAI>CZCe>CZMg。

CZAI 催化剂在所有温度点下的 CO<sub>2</sub> 转化率均在 20%以上,甲醇产率也保持在 10%以上,催化性能受温度影响较小,较为稳定;而 ZrO<sub>2</sub> 作为一种富含氧空位载体,具有优异的热稳定性、机械稳定性和高比表面积,可以提高催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附能力<sup>[20]</sup>,使 CZZr 催化剂在 CO<sub>2</sub> 合成甲醇中表现出比 CZAI 更好的催化性能。另外,从图 4(d)中可以看出,CZCe 的甲烷选择性明显大于其他 4 种催化剂,接近于甲醇的选择性,说明该催化剂一定程度上有利于甲烷的产生,这与 CZCe 催化剂的花瓣状结构有关。综合来看,5 种不同金属氧化物负载的铜锌催化剂的催化制甲醇性能可按照以下顺序排列:CZZr>CZAI>CZY>CZCe>CZMg。

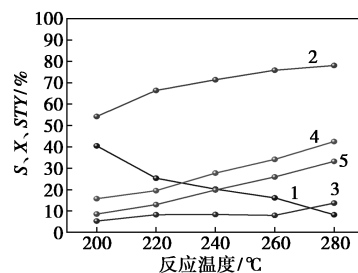
### 2.3.2 不同金属氧化物助剂改性铜锌铝催化剂的催化性能

不同反应温度下(200~280℃),4 种不同金属氧化物助剂改性 CZAI 催化剂的 CO<sub>2</sub> 加氢催化活性如图 5 所示。从图 5 中可以看出,添加助剂改性后催化剂对甲醇的选择性显著下降,随着反应温度的升高,CO 选择性却大大增加,产率可达到 30%以上。

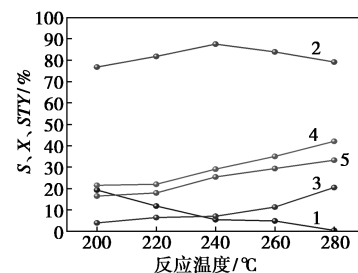
由图 5(a)和图 5(c)可以看出,CZAIMg 和 CZAIY 的 CO 选择性在各个温度点均超过了 70%,并且随着反应温度的上升,CZAIMg 的 CO 产率最高为 35.87%,选择性高达 84.75%;由于 ZrO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的特殊晶相结构,能够在一定程度上有效地分散活性组分并抑制烧结,甲醇活性位点保留较多,因此相较于 CZAIY 和 CZAIMg 催化剂,Zr 和 Ce 作为助剂并没有造成 CZAI 催化剂甲醇的产率大幅下降;对



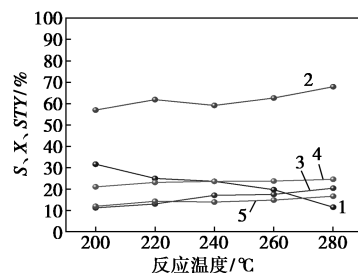
(a) CZAIMg



(b) CZAIzr



(c) CZAIY



(d) CZAIce

1—S<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>; 2—S<sub>CO</sub>; 3—S<sub>CH<sub>4</sub></sub>; 4—X<sub>CO<sub>2</sub></sub>; 5—STY<sub>CO</sub>

图 5 不同反应温度下 CZAIx 催化剂的催化性能

于 CZAIce 催化剂,由图 5(d)可知,其 3 种产物的选择性差异不大,CO 产率受反应温度的影响较小,介于 12%~17%之间,催化活性较为稳定;4 种催化剂的 CO 产率可按照以下顺序排列:CZAIMg>CZAIY>CZAIzr>CZAIce。从图 5(a)~图 5(d)可以看出,添加助剂改性后催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率均保持在 20%以上,与 CZAI 催化剂相比并没有明显差异。由此可见,引入金属氧化物助剂不会影响 CO<sub>2</sub> 加氢的催化活性,但会显著影响催化剂的产物分布,使主产物由 CH<sub>3</sub>OH 转变为 CO,尤其是助剂 Mg 和 Y 的加入,

使催化剂的CO选择性和产率显著增加,这为CZAI催化剂用于不同C<sub>1</sub>产物制备以及选择性影响机制提供了一定的思路。

### 3 结论

采用共沉淀法和浸渍法共合成了9种铜锌基催化剂,并对催化剂在不同反应温度下(200~280℃)的CO<sub>2</sub>加氢性能进行了测试。结果表明,在4 MPa、6 000 mL/(g<sub>cat</sub>·h)、H/C=3的反应条件下,9种催化剂的催化活性受反应温度的影响较大,甲醇选择性与反应温度成反比,CO选择性和CO<sub>2</sub>转化率与反应温度成正比,各催化剂的主产物产率最高点因反应动力学和热力学临界点的不同而有所差异。并且,活性金属与不同金属氧化物载体/助剂的组合对于不同C<sub>1</sub>产物的选择性有显著差异,5种CZX催化剂均表现出较强的催化制甲醇性能,对甲醇的选择性较高;其中,CZZr催化剂表现出了最强的催化性能,甲醇产率最高可达14.50%。而加入助剂改性后的4种CZAIx催化剂则对CO表现出了更强的选择性,随着反应温度的上升可达70%以上,CO产率最高可超30%,但CO<sub>2</sub>转化率仍旧保持在20%以上,助剂的加入对催化活性的影响较小,主要影响产物分布;其中CZAIMg表现出了最强的催化制CO性能,碱性金属的引入对于CO<sub>2</sub>催化加氢有一定的促进作用。

### 参考文献

- [1] Chen S, Zhang J, Song F, *et al.* Induced high selectivity methanol formation during CO<sub>2</sub> hydrogenation over a CuBr<sub>2</sub>-modified CuZnZr catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 389: 47-59.
- [2] Yusuf N, Almmani F. Highly effective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: A process economy & environmental aspects[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126027.
- [3] 黄艳,王贵文,杨龙,等.CO<sub>2</sub>催化加氢制备C<sub>1</sub>产物的反应路径与催化剂研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(3): 1-8.
- [4] Alvarez A, Bansode A, Urakawa A, *et al.* Challenges in the greener production of formic acid, methanol, and DME by heterogeneously catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation processes[J]. *Chem Rev*, 2017, 117: 9804-9838.
- [5] Garcia G, Oliva H. Technical, economic, and CO<sub>2</sub> emissions assessment of green hydrogen production from solar/wind energy: The case of Chile[J]. *Energy*, 2023, 278: 127981.
- [6] Wang Y, Gao W, Li K, *et al.* Strong evidence of the role of H<sub>2</sub>O in affecting methanol selectivity from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>[J]. *Chem*, 2020, 6: 419-430.
- [7] Gothe M L, Pérez-Sanz F J, Braga A H, *et al.* Selective CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol in a supercritical flow process[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 40: 101195.
- [8] 叶海船,秦霏,纳薇. CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO)催化剂上CO<sub>2</sub>加氢制甲醇性能的研究[J]. *现代化工*, 2019, 39(5): 81-85.
- [9] Onishi N, Himeda Y. Homogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol and methanol dehydrogenation to hydrogen generation[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 472: 214767.
- [10] Wu W, Wang Y, Luo L, *et al.* CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Copper/ZnO single-atom catalysts: Water-promoted transient synthesis of methanol[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2022, 61: e202213024.
- [11] 霍凯旋,王阳,吴明铂.CO<sub>2</sub>加氢制甲醇用Cu基催化剂研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(3): 22-31.
- [12] Goepfert A, Czaun M, Jones J P, *et al.* Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7995-8048.
- [13] Gao P, Li F, Zhan H, *et al.* Influence of Zr on the performance of Cu/Zn/Al/Zr catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 51-60.
- [14] Bahruji H, Bowker M, Hutchings G, *et al.* Pd/ZnO catalysts for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 343: 133-146.
- [15] 李基涛,区泽棠,陈明旦,等.CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇催化剂中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的作用[J]. *天然气化工*, 1997, 22(5): 15-18.
- [16] Xu Y, Gao Z, Peng L, *et al.* A highly efficient Cu/ZnO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 414: 236-244.
- [17] Guo X, Mao D, Lu G, *et al.* The influence of La doping on the catalytic behavior of Cu/ZrO<sub>2</sub> for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 345: 60-68.
- [18] 华杰峰. 吸附相反应技术制备CuO-MgO/SiO<sub>2</sub>催化剂及其低溫液相合成气制甲醇催化性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [19] Guo X, Mao D, Lu G, *et al.* Glycine-nitrate combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271: 178-185.
- [20] Arena F, Italiano G, Barbera K, *et al.* Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts in the CO<sub>2</sub> hydrogenation to CH<sub>3</sub>OH[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 350: 16-23. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号82—67。