

ZrCdO_x/SAPO-18 双功能催化剂催化 CO₂加氢合成低碳烯烃性能

杨浪浪 孟凡会* 张鹏 梁晓彤 李忠*

(太原理工大学,煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

摘要: 采用并流共沉淀法制备了不同Zr/Cd原子比($n_{\text{Zr}}/n_{\text{Cd}}$)的ZrCdO_x金属氧化物,并与水热法制备的不同硅铝比($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)的片状SAPO-18分子筛物理混合制得ZrCdO_x/SAPO-18双功能催化剂,研究了其催化CO₂加氢直接合成低碳烯烃性能。采用透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)、N₂吸附-脱附、CO₂程序升温脱附(CO₂-TPD)、NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)和X射线光电子能谱(XPS)对催化剂进行了分析。与单一ZrO₂相比,引入CdO使得ZrCdO_x比表面积下降,当 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Cd}}=8$ 时制备的Zr₈Cd₁氧化物呈现出无定形小颗粒状,Zr与Cd之间较强的协同作用使得ZrCdO_x氧化物产生了更多的氧空位,有利于CO₂的吸附活化。通过对Zr₈Cd₁金属氧化物与SAPO-18(硅铝比0.1)的质量比、工艺反应温度、压力和空速对催化性能影响的考察,获得了最佳反应条件。研究还发现,当SAPO-18的硅铝比从0.1降为0.01时,Bronsted酸含量降低,产物中烯烃/烷烃物质的量之比从18.6提高至37.2,但副产物CO含量迅速增加,低碳烯烃时空收率明显下降。

关键词: 二氧化碳; 加氢; 低碳烯烃; ZrCdO_x金属氧化物; 分子筛

中图分类号: O643.3; O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)03-0448-09

DOI: 10.11862/CJIC.2021.067

Catalytic Performance for CO₂ Hydrogenation to Light Olefins over ZrCdO_x/SAPO-18 Bifunctional Catalyst

YANG Lang-Lang MENG Fan-Hui* ZHANG Peng LIANG Xiao-Tong LI Zhong*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: ZrCdO_x metal oxides with various Zr/Cd atomic ratios ($n_{\text{Zr}}/n_{\text{Cd}}$) were prepared by parallel coprecipitation method, the sheet-like SAPO-18 zeolites with molar ratio of SiO₂ to Al₂O₃ ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) of 0.1 and 0.01 were hydrothermally synthesized. The metal oxide and SAPO-18 were physically mixed to prepare ZrCdO_x/SAPO-18 bifunctional catalyst, and to study the catalytic performance for CO₂ hydrogenation to light olefins. Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption, temperature-programmed desorption of CO₂ (CO₂-TPD), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were applied to analyze the catalysts. Compared with the sole ZrO₂, the introduction of CdO decreased the BET (Brunauer - Emmett - Teller) surface area of ZrCdO_x. The Zr₈Cd₁ oxide prepared with $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Cd}}=8$ exhibited the small amorphous particles, the strong synergetic effect between Zr and Cd led to the generation of more oxygen vacancies in ZrCdO_x oxide, which was beneficial to the adsorption and activation of CO₂. The effect of mass ratio of Zr₈Cd₁ oxide to SAPO-18 ($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.1$), and the reaction temperature, pressure and space velocity on catalytic performance were investigated, and the optimal reaction conditions were obtained. Moreover, it is also found that when the

收稿日期: 2020-09-10. 收修改稿日期: 2020-12-18.

山西省自然科学基金面上项目(No.201801D121056)和山西省重点研发计划(国际科技合作项目)(No.201803D421011)资助。

*通信联系人。E-mail: mengfanhui@tyut.edu.cn, lizhong@tyut.edu.cn

ratio of $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ decreased from 0.1 to 0.01, the content of Brønsted acid reduced, the molar ratio of olefins to paraffin increased from 18.6 to 37.2; however, the content of by-product CO increased rapidly, and the space-time yield of light olefins decreased remarkably.

Keywords: carbon dioxide; hydrogenation; light olefins; ZrCdO_x metal oxides; zeolites

0 引言

以乙烯和丙烯为代表的低碳烯烃是化学工业的基本原料。将二氧化碳(CO₂)转化为低碳烯烃(C₂=~C₄=, 即乙烯、丙烯和丁烯), 既可解决环境污染问题, 又可替代部分石油资源^[1-2]。目前, 该技术已引起国内外学者的广泛关注^[3-4]。CO₂加氢合成低碳烯烃反应历程按中间体可分为: (1) 合成甲醇和甲醇制烯烃(MTO)的CH₃OH中间体途径^[5-7]; (2) 通过逆水煤气变换反应(RWGS)和费托反应合成烯烃(FTO)的CO中间体途径^[8-9]。其中, CH₃OH中间体途径采用双功能催化剂, CO₂解离活化和碳链生长在2个不同的催化剂上完成, 具有高的C₂=~C₄=选择性优势, 该技术突破了FTO反应产物受Anderson-Schulz-Flory模型分布限制。

CO₂加氢直接转化制低碳烯烃反应中双功能催化剂由金属氧化物和酸性分子筛物理混合而成。金属氧化物表面为CO₂和H₂提供解离与活化的场所, 酸性分子筛则主要用于C—C键耦合^[10]。目前用于CO₂加氢制低碳烯烃反应的金属氧化物主要有ZnZrO₃^[11]、ZnGa₂O₄^[12]、ZnAl₂O₄^[12]、InZrO_x^[13]、In₂O₃-ZnZrO_x^[14]和CuO-ZnO-ZrO₂^[15]等。其中, Zr组分在决定双功能催化剂的物化性质和催化性能方面起着关键作用, Zr可以稳定CO₂加氢反应的中间体, 并防止活性中心的烧结, 从而提高催化活性和稳定性^[16]。例如, 有研究^[17]发现, 在Zr基金属氧化物催化CO₂加氢制甲醇反应中, ZrCdO_x金属氧化物中Zr与Cd之间由于存在较强的协同作用, 不仅可提高H₂的解离能力, 还因其表面氧空位缺陷高, 可将产物中CH₃OH选择性提高至80%。

分子筛的孔道大小和Brønsted酸(B酸)含量直接影响碳链生长的程度和低碳烯烃的选择性, 较低的B酸含量有利于提高C₂=~C₄=的选择性, 抑制低碳烷烃(C₂⁰~C₄⁰)的生成^[18-19]。SAPO-34分子筛择形催化性能好、具有适当的酸性和优异的水热稳定性, 广泛应用于MTO反应中^[20-22]。研究发现, 片状SAPO-34分子筛比表面积大, 比立方体SAPO-34更有利于

分散金属氧化物, 暴露更多活性位点, 因而具有更高的CO₂转化率和C₂=~C₄=收率^[23]。Huang等^[24]研究也发现, 片状SAPO-34分子筛具有丰富的外部笼, 更有利于反应物和产物的扩散, 因而具有更高的CO转化率和C₂=~C₄=选择性。SAPO-18分子筛是一种固体酸催化剂, 具有与SAPO-34相似的孔道形状和尺寸, 基本结构单元均为双六元环, 但SAPO-34的相邻两层的双六元环呈平行排布, SAPO-18的双六元环则为交叉排布, 结构更加严密。且SAPO-18分子筛由于硅进入磷酸铝骨架的方式与SAPO-34不同, 含有更少的B酸位点, 因而在MTO反应中积炭速率更慢, 催化寿命更长^[25-27]。Su等^[28]将片状SAPO-18与ZnCrO_x氧化物复合催化CO加氢制低碳烯烃时发现, 产物中烯烃/烷烃物质的量之比(n_o/n_p)高达29.9, 远高于SAPO-34的6.8, 反应运行500 h未发现明显失活。

基于ZrCdO_x金属氧化物在催化CO₂合成甲醇中优异的催化性能^[17], 以及片状SAPO-18分子筛在CO加氢制C₂=~C₄=的高选择性, 我们设计并制备了ZrCdO_x金属氧化物与片状SAPO-18分子筛复合的双功能催化剂, 研究了ZrCdO_x金属氧化物中Zr/Cd原子比($n_{\text{Zr}}/n_{\text{Cd}}$)对结构及物化性质的影响, 以及SAPO-18分子筛中的硅铝比($n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$)对B酸的影响, 并考察了ZrCdO_x/SAPO-18双功能催化剂催化CO₂加氢合成低碳烯烃反应性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用并流共沉淀法制备不同 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Cd}}$ 的ZrCdO_x金属氧化物。以 $n_{\text{Zr}}/n_{\text{Cd}}=8$ 为例: 将19.1 g硝酸锆五水合物(99.99%, 上海麦克林生化科技有限公司)与1.7 g硝酸镉四水合物(99.99%, 上海易恩化学技术有限公司)溶于50 mL去离子水中得到透明溶液A。将15.4 g碳酸铵(AR级, 北京红星化工厂)溶于80 mL去离子水中得到溶液B, 然后与溶液A在70℃下并流共沉淀于100 mL去离子水中, 沉淀过程中控制pH值为7.0, 沉淀完成后在70℃下老化1 h, 之后离心并洗涤

5次后在110℃下干燥12h,并在马弗炉中500℃焙烧3h,所得金属氧化物即为 Zr_8Cd_1 。采用相同方法制备 Zr_5Cd_1 ($n_{Zr}/n_{Cd}=5:1$)、 $Zr_{16}Cd_1$ ($n_{Zr}/n_{Cd}=16:1$)以及单一的 ZrO_2 和 CdO 氧化物。

采用水热晶化法制备不同硅铝比的SAPO-18分子筛。所用原料为拟薄水铝石(Al_2O_3 的质量分数69%,山东铝业有限公司)、硅溶胶(质量分数40%,美国Sigma-Aldrich公司)、磷酸(质量分数85%,上海阿拉丁试剂)及四乙基氢氧化铵(TEAOH,质量分数35%,北京伊诺凯科技有限公司),按 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、TEAOH、 H_2O 物质的量之比0.1:1.0:1.0:1.6:40配制混合液,然后在100℃下晶化24h、180℃下晶化48h,晶化完成后洗涤至中性,在110℃干燥12h、550℃焙烧6h即得硅铝比为0.1的SAPO-18(0.1)分子筛。类似地,以异丙醇铝(质量分数98.5%,上海阿拉丁试剂)为铝源,配制 SiO_2 、 Al_2O_3 、 P_2O_5 、HCl、TEAOH、 H_2O 物质的量之比为0.01:1.0:1.0:0.3:1.4:40的混合液,在170℃晶化72h得到硅铝比为0.01的SAPO-18(0.01)分子筛。

采用物理混合法制备双功能催化剂 Zr_8Cd_1 /SAPO-18。将金属氧化物 $ZrCdO_x$ 与SAPO-18分子筛按一定质量比在玛瑙研钵中混合研磨10min,然后压片成型并筛分为20~40目颗粒用于催化性能评价。

1.2 催化剂的表征

采用日本JEOL JEM-2100FM II场发射透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌并进行元素扫描,工作电压为200kV,将研磨后的样品分散于乙醇中超声处理30min,然后滴加到铜网上分析。采用日本Rigaku公司SmartLab SE型X射线衍射仪(XRD)表征样品结构,Cu K α 射线为辐射源($\lambda=0.154\ 056\ nm$),工作电压和电流分别为40kV和40mA,扫描速率为 $8\ (^{\circ})\cdot min^{-1}$,扫描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。氮气吸附-脱附实验在北京贝士德3H-2000PS1/2仪器上-196℃条件下进行,样品在30Pa、250℃脱气4h。 CO_2 和 NH_3 的程序升温脱附(TPD)在美国Micromeritics Autochem II 2920化学吸附仪上测定。以 CO_2 -TPD为例,将50mg样品置于U型管中,先在He气氛中250℃恒温处理1h,然后降至50℃继续吹扫0.5h,再切换为 CO_2 气体吸附1h后用He吹扫至TCD(热导池检测器)基线平稳,然后升温至600℃,用TCD记录 CO_2 脱附信号。X射线光电子能谱(XPS)表征在美国Thermo Fisher Scientific公司ESCALAB™ XI仪器上进行,

Al K α 射线为激发源,采用吸附碳C1s的特征峰(284.8 eV)对样品的电荷效应进行标定。

1.3 催化剂的评价

在固定床反应装置上进行双功能催化剂的活性评价。反应前,将0.4g双功能催化剂置于以石英管(内径6mm)为内衬的管式反应器中。反应条件: H_2 、 CO_2 、 N_2 体积比为72:24:4, $T=370\ ^{\circ}C$, $p=2.5\ MPa$,气时空速(GHSV) $5\ 000\ mL\cdot g_{cat}^{-1}\cdot h^{-1}$ 。反应产物经冷凝后进入气相色谱Agilent 7890A进行在线分析。该色谱配备三阀四柱,采用毛细管柱HP-AL/S(30m $\times$ 530 μm $\times$ 15 μm)和氢火焰离子化检测器(FID)分析 $C_1\sim C_5$ 烃类组分;采用填充柱Porapak-Q、毛细管柱HP-PLOT/Q(30m $\times$ 530 μm $\times$ 40 μm)、HP-MOLESIEVE(30m $\times$ 530 μm $\times$ 25 μm)串联及TCD分析 CO_2 、CO和 N_2 。经碳平衡后计算 CO_2 转化率及各产物的选择性。计算公式如下:

CO_2 转化率:

$$C_{CO_2} = \frac{F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out}}{F_{CO_2, in}} \times 100\%$$

式中 $F_{CO_2, in}$ 和 $F_{CO_2, out}$ 分别表示进出口 CO_2 的体积流量;

碳氢化合物(C_pH_q)选择性:

$$S_{C_pH_q} = \frac{n(C_pH_{q, out})}{\sum_{i=1}^p n(C_pH_{q, out})} \times 100\%$$

式中 $n(C_pH_{q, out})$ 代表各种碳氢化合物产品的物质的量;

副产物CO选择性:

$$S_{CO} = \frac{F_{CO, out}}{F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out}} \times 100\%$$

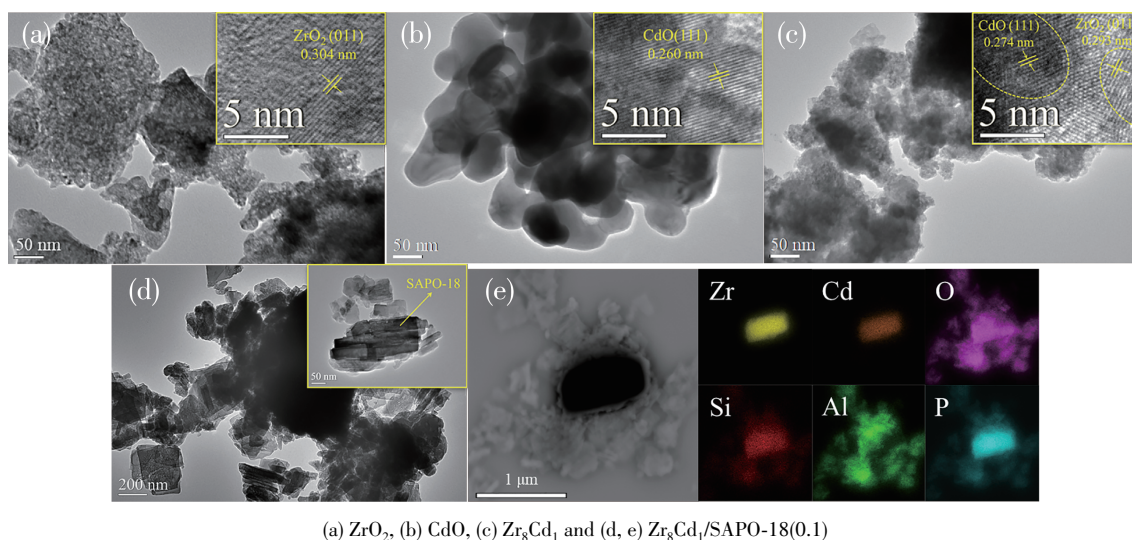
式中 $F_{CO, out}$ 表示反应出口CO的体积流量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

2.1.1 TEM分析

图1为样品 CdO 、 ZrO_2 、 Zr_8Cd_1 和 Zr_8Cd_1 /SAPO-18(0.1)的TEM图和元素面扫图(TEM-mapping),TEM图中内嵌为相应样品的高分辨TEM(HR-TEM)图。图1a显示 ZrO_2 样品为不规则形状,其晶格条纹间距为0.304nm,归属于 $ZrO_2(011)$ 晶面^[29]。图1b中 CdO 颗粒尺寸为大于50nm的光滑颗粒且堆积严重,晶格条纹间距为0.260nm,归属于 CdO 的(111)晶面^[30]。引入 CdO 的 Zr_8Cd_1 样品为无定形的小颗粒,且 Zr_8Cd_1



(a) ZrO₂, (b) CdO, (c) Zr₈Cd₁ and (d, e) Zr₈Cd₁/SAPO-18(0.1)

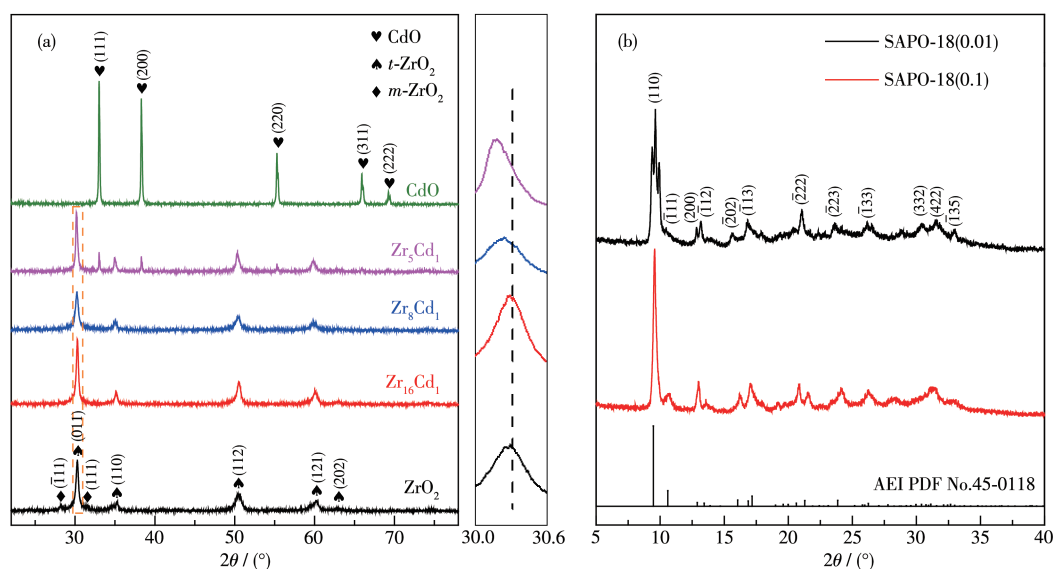
图1 样品的(a~d) TEM图及(e) TEM-mapping图

Fig.1 (a~d) TEM images and (e) TEM-mappings of the samples

的CdO(111)和ZrO₂(011)的条纹间距分别变为0.274和0.293 nm,这是由于Cd²⁺的离子半径(0.090 nm)大于Zr²⁺的离子半径(0.082 nm),CdO进入到ZrO₂晶格后改变了二者间的晶格条纹间距。从Zr₈Cd₁氧化物和SAPO-18(0.1)分子筛物理混合研磨后制得的双功能催化剂的HR-TEM图(图1d)可以看出,SAPO-18(0.1)分子筛呈现出片状堆叠形貌,单层厚度约为50 nm。对图1d所示的相同区域进行TEM元素面扫分析可知,元素Zr、Cd均匀分布在Zr₈Cd₁氧化物中,Si、Al、P和O相对较集中地分布在Zr₈Cd₁氧化物外表面。

2.1.2 XRD 分析

为了阐明CdO、ZrO₂和n_{Zr}/n_{Cd}不同的ZrCdO_x晶体结构和物相组成,对催化剂进行了XRD分析,结果见图2a。单一的ZrO₂样品出现了明显的四方相(*t*-ZrO₂)衍射峰,同时伴随着微弱的单斜相(*m*-ZrO₂)衍射峰^[31]。引入少量CdO后,样品仅出现*t*-ZrO₂衍射峰,未出现CdO衍射峰,这是因为CdO的含量少且分散度高。当n_{Zr}/n_{Cd}达到5时,图中出现了CdO的特征衍射峰,且ZrO₂的(011)晶面衍射峰由30.3°向低角度偏移至30.1°,这是因为Cd进入ZrO₂晶格中导致ZrO₂晶面间距膨胀,表明Zr与Cd之间存在较强的协



(a) Metal oxides and (b) SAPO-18 zeolites

图2 样品的XRD图

Fig.2 XRD patterns of the samples

同作用。图2b为不同硅铝比的SAPO-18分子筛的XRD图,各样品在 9.5° 、 10.6° 、 13.0° 、 16.1° 、 17.1° 、 21.3° 等处都出现了较强的特征衍射峰,表明各样品结晶性较好^[32]。

2.1.3 织构性质

金属氧化物的 N_2 吸附-脱附等温线如图3a所示。 ZrO_2 及 $ZrCdO_x$ 的 N_2 吸附-脱附等温线为IV型等温线,其回滞环类型为H2型,表明内部存在“墨水瓶”状的孔。 CdO 的吸附-脱附等温线为典型的III型等温线,在低压区的吸附量非常少,而在高压区吸附量较大,这是由于颗粒堆积产生的狭缝孔^[33]。图3b为 Zr_5Cd_1 和SAPO-18(0.1)以及 Zr_8Cd_1 /SAPO-18(0.1)样品的 N_2 吸附-脱附等温线。SAPO-18(0.1)分子筛的曲线表现为I型等温线,在低的相对压力

区域,由于大量微孔填充,气体吸附迅速增加。从吸附-脱附形成的回滞环来看,SAPO-18(0.1)的等温线上的回滞环为H3型,说明样品中存在介孔和片状颗粒堆积形成的狭缝孔。同样地, Zr_8Cd_1 /SAPO-18(0.1)样品中存在介孔和少量狭缝孔,这些介孔有利于反应物和产物分子的扩散。

表1列出了金属氧化物和分子筛的织构性质。 ZrO_2 的比表面积为 $45\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,引入 CdO 后金属氧化物的比表面积明显下降, CdO 的比表面积最小。 Zr_5Cd_1 比表面积为 $36\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,结合XRD结果中 Zr_5Cd_1 物相出现的 CdO 与 ZrO_2 晶相,认为其比表面积主要由含量较多的 ZrO_2 提供。不同 n_{Zr}/n_{Cd} 的 $ZrCdO_x$ 的孔体积和孔径相似。不同硅铝比的SAPO-18比表面积和孔体积明显高于金属氧化物,且硅铝比为0.01

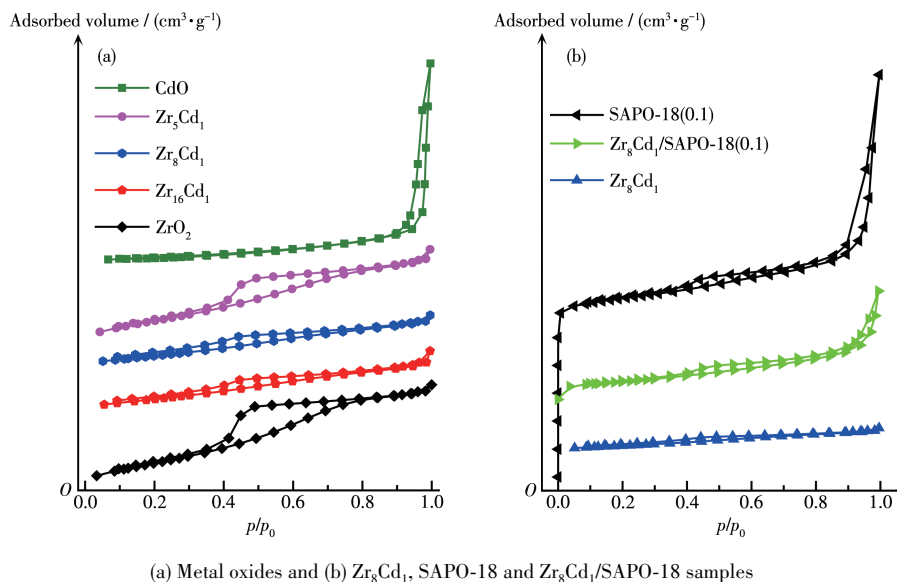


图3 样品的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.3 N_2 adsorption-desorption isotherms of the samples

表1 金属氧化物和SAPO-18分子筛的织构性质

Table 1 Textural properties of metal oxides and SAPO-18 zeolites

Sample	BET surface area / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) ^a	Pore volume / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) ^b	Pore diameter / nm ^c
ZrO_2	45	0.06	3.6
$Zr_{16}Cd_1$	20	0.03	3.8
Zr_8Cd_1	21	0.03	3.8
Zr_5Cd_1	36	0.05	3.8
CdO	5	0.06	29.9
SAPO-18(0.01)	494	0.53	22.1
SAPO-18(0.1)	470	0.44	12.4
Zr_8Cd_1 /SAPO-18(0.1)	99	0.13	8.6

^a Determined by applying the multi-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) method; ^b Determined from the desorbed volume at $p/p_0 = 0.99$; ^c Determined by applying the Barret-Joyner-Hallender method.

的SAPO-18(0.01)比表面积、孔容和孔径更大。物理混合的Zr₈Cd₁/SAPO-18(0.1)样品综合了金属氧化物和分子筛的织构性质,但由于部分金属氧化物堵塞了SAPO-18(0.1)的孔道,因而比表面积下降。

2.1.4 TPD分析

为了研究CO₂在CdO、Zr₈Cd₁和ZrO₂上的脱附,我们对样品进行了CO₂-TPD表征(图4a)。图中100℃左右的脱附峰为物理吸附峰,200℃以上的脱附峰属于化学吸附,具体表现为金属氧化物的弱碱性吸附(<400℃)和强碱性吸附(>400℃)^[34]。ZrO₂的CO₂脱附峰最大,脱附量达到0.82 mmol·g⁻¹。CdO的CO₂脱附峰最小,脱附量为0.34 mmol·g⁻¹。样品Zr₈Cd₁的CO₂脱附峰温最低,这是因为CdO与ZrO₂之间存在协同作用,使得CO₂在Zr₈Cd₁氧化物上易于脱附。此外,因Zr₈Cd₁氧化物中ZrO₂的物质的量分数达到88.9%,可以认为CO₂的吸附和活化主要发生

在ZrO₂位点上。

用NH₃-TPD测定分析SAPO-18分子筛的酸性,结果见图4b。将脱附曲线拟合为3个脱附峰,分别对应于弱酸、中强酸和强酸位,其中高温脱附峰对应于SAPO-18的B酸中心^[35]。经计算,SAPO-18(0.01)分子筛的B酸含量为0.20 mmol·g⁻¹,低于SAPO-18(0.1)的0.29 mmol·g⁻¹,表明其Si原子取代P原子而形成的硅羟基(Si—OH)的含量少,有利于提高产物中的n₀/n₁比值^[36]。

2.1.5 XPS分析

图5为金属氧化物的XPS谱图。图5a为O1s的高斯拟合谱图,分为晶格氧(O_L)和氧空位(O_V)2个特征峰,其中O_L在反应条件下可稳定存在,对反应影响较小^[17]。由图5a可知,Zr₅Cd₁和Zr₈Cd₁的氧空位含量分别为35.1%和32.9%,远高于单一ZrO₂的26.0%。这表明引入CdO使得ZrO₂产生了更多的氧

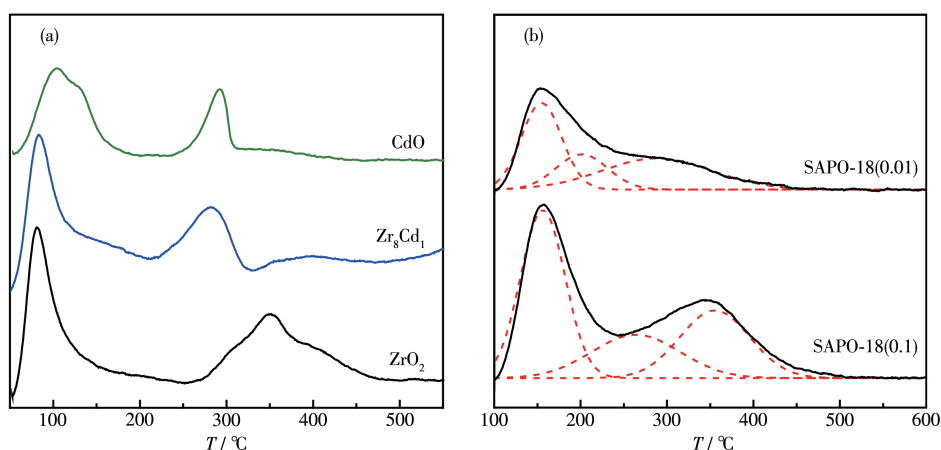


图4 (a) 金属氧化物的CO₂-TPD曲线; (b) 不同硅铝比的SAPO-18分子筛的NH₃-TPD曲线

Fig.4 (a) CO₂-TPD curves of metal oxides; (b) NH₃-TPD profiles of SAPO-18 zeolites with different $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ratios

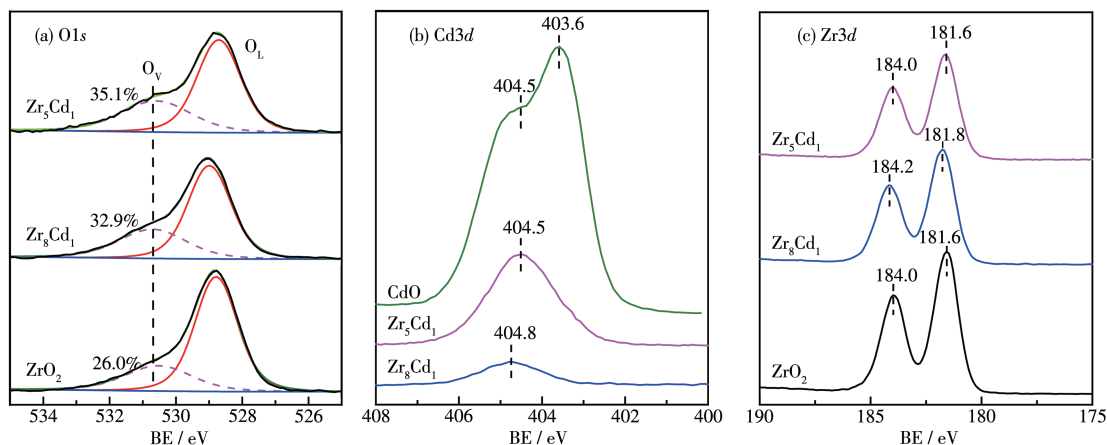


图5 金属氧化物的XPS谱图

Fig.5 XPS spectra of metal oxides

空位缺陷,有利于CO₂的吸附和活化,这与CO₂-TPD表征结果一致。图5b中单一CdO的结合能为403.6和404.5 eV,为明显的多峰结构。较低的结合能组分归因于CdO中的Cd—O键合,而较高的结合能组分则归因于大气表面污染或残留的生长前驱体导致的更具电负性的物种,如CdO₂、Cd(OH)₂和CdCO₃^[37]。Cd3d在Zr₅Cd₁和Zr₈Cd₁金属氧化物中的结合能分别为404.5和404.8 eV,表明含有ZrO₂的氧化物增强了CdO的结合能。图5c中Zr₅Cd₁样品与单一ZrO₂出现的Zr3d结合能相同,这是因为2个样品中均含有独立存在的ZrO₂物相,使得其结合能相同。Zr₈Cd₁样品中没有出现CdO物相,且其XRD峰强度较弱,表明ZrO₂与CdO之间存在较强的协同作用,使得Zr₈Cd₁样品的Zr3d结合能增强。

2.2 催化剂的催化性能

在反应温度370 ℃、反应压力2.5 MPa, Zr₈Cd₁与SAPO-18(0.1)的质量比为2时,考察了不同 n_{Zr}/n_{Cd} 的金属氧化物与SAPO-18复合后对CO₂加氢制低碳烯烃反应性能的影响,结果见表2。可以看出, ZrO₂/SAPO-18(0.1)具有较高的C₂=~C₄=选择性(85.4%),但其CO₂转化率较低。引入少量CdO后的Zr₁₆Cd₁可使CO₂转化率从6.1%提高到17.5%。当 n_{Zr}/n_{Cd} 降低到8时, C₂=~C₄=选择性达到85.6%, CO₂转化率达到17.8%。进一步降低 n_{Zr}/n_{Cd} 导致C₂=~C₄=选择性显著下降, C₂=~C₄=选择性上升。单一CdO与SAPO-18(0.1)分子筛复合后,其副产物CH₄选择性为30.0%, C₂=~C₄=选择性为48.8%, C₂=~C₄=选择性仅为15.7%。这表明CdO比ZrO₂的氢解离能力强^[17]。过量CdO的存在使得双功能催化剂解离过量的氢,活化的CO直接与解离的氢结合生成CH₄,甚至导致大量C₂=~C₄=的生成^[38]。结合XPS表征, CdO的引入增加了ZrO₂的氧空位缺陷, CO₂转化率由6.1%显著提升

至23.5%。Zr₈Cd₁/SAPO-18(0.1)催化剂的C₂=~C₄=选择性最高, n_0/n_p 达到18.6。从表2还可以看出,减小硅铝比时, SAPO-18分子筛的酸性降低,抑制了C₂=~C₄=的生成, n_0/n_p 进一步增加到37.2,但此时副产物CO选择性高达98.3%, 烯烃时空收率仅为1.7 mL·g⁻¹·h⁻¹。因此,调控 n_{Zr}/n_{Cd} 和分子筛酸性对CO₂转化活性和产物选择性都至关重要。

在其他反应条件(如370 ℃、2.5 MPa、GHSV=5 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹、Zr₈Cd₁和SAPO-18质量比为2:1)不变的条件下,仅改变其中一个变量,研究其对催化性能的影响,结果图6所示。在相同反应条件下,研究了Zr₈Cd₁与SAPO-18(0.1)质量比的影响,反应结果如图6a所示。当质量比为1:15时, CO₂转化率仅为8.2%, C₂=~C₄=选择性为56.2%,这是由于较低含量的金属氧化物产生的中间体较少,对催化反应活性的促进作用不明显。随着质量比的增加, CO₂转化率逐渐增高, CO选择性先降后升。当质量比增大到4:1时, CO₂转化率升至18.6%, C₂=~C₄=选择性达到87.2%,继续增大质量比到20:1时, CH₄选择性急剧增加到40.8%, C₂=~C₄=选择性降为45.4%。这表明分子筛含量太多会生成较多的烷烃,当CO₂转化率相近时,金属氧化物含量越多,生成的副产物CO越多,说明逆水煤气变换反应越严重^[10]。Wang等^[17]研究发现, ZrCdO_x对CO₂加氢转化制甲醇具有良好的催化性能,产物中甲醇选择性可达80%。据此推测本研究中, CO₂加氢首先在ZrCdO_x金属氧化物上生成甲醇中间体,然后在SAPO-18分子筛酸性孔道内发生C—C耦合生成低碳烯烃^[17,26]。

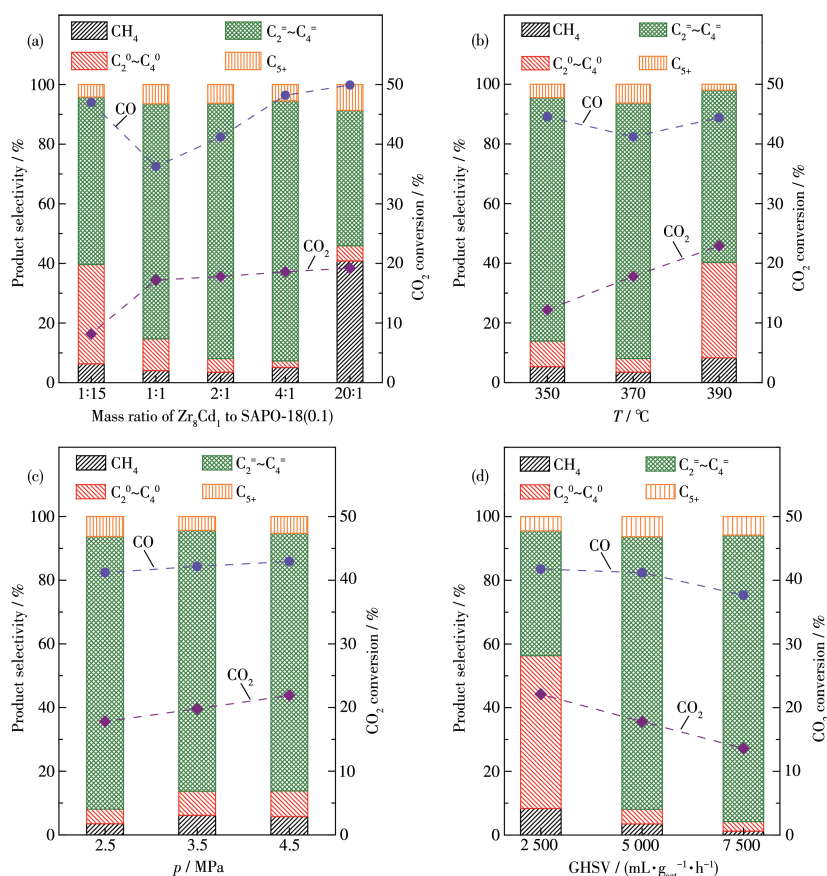
对Zr₈Cd₁/SAPO-18(0.1)催化剂在不同反应温度、压力和空速下的催化性能进行了考察,结果如图6b~6d所示。当反应温度为350 ℃时, CO₂转化率仅为12.2%, 低碳烯烃的选择性为81.6%。当反应温

表2 双功能催化剂催化CO₂加氢制低碳烯烃反应性能

Table 2 Catalytic performance of CO₂ hydrogenation to light olefins over bifunctional catalysts

Sample	$C_{CO_2} / \%$	$C_p H_q / \%$				$S_{CO} / \%$	n_0/n_p	Space-time yield / (mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
		CH ₄	C ₂ =~C ₄ =	C ₂ =~C ₄ =	C ₅₊			
ZrO ₂ /SAPO-18(0.1)	6.1	7.2	85.4	4.4	3.0	97.4	19.4	1.0
Zr ₁₆ Cd ₁ /SAPO-18(0.1)	17.5	4.9	74.2	14.4	6.5	75.8	5.2	22.6
Zr ₈ Cd ₁ /SAPO-18(0.1)	17.8	3.5	85.6	4.6	6.3	82.4	18.6	19.3
Zr ₅ Cd ₁ /SAPO-18(0.1)	23.5	11.0	23.6	58.4	7.0	76.5	0.4	9.4
CdO/SAPO-18(0.1)	7.3	30.0	15.7	48.8	5.5	68.3	0.3	2.6
Zr ₈ Cd ₁ /SAPO-18(0.01)	17.2	9.1	81.9	2.2	6.8	98.3	37.2	1.7

Reaction condition: 370 ℃, 2.5 MPa, $V_{H_2}/V_{CO_2}=3$, GHSV=5 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, mass ratio of metal oxides to SAPO-18 was 2:1.



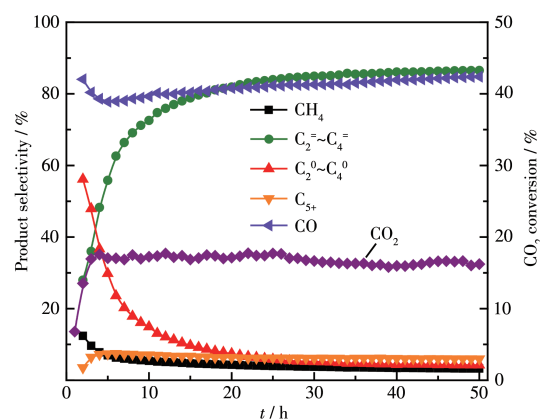
(a) Effect of mass ratio of Zr_8Cd_1 to SAPO-18(0.1); (b) Effect of reaction temperature; (c) Effect of reaction pressure; (d) Effect of GHSV

图6 $\text{Zr}_8\text{Cd}_1/\text{SAPO-18(0.1)}$ 催化剂催化CO₂加氢制低碳烯烃的反应性能

Fig.6 Catalytic performance of CO₂ hydrogenation to light olefins over $\text{Zr}_8\text{Cd}_1/\text{SAPO-18(0.1)}$ catalysts

度升至 370 °C 时, CO₂ 转化率提高到 17.8%, 进一步提高反应温度到 390 °C, CO₂ 转化率达到 22.9%, 但 C₂⁻~C₄⁻ 选择性显著下降, 仅为 57.7%, C₂⁰~C₄⁰ 选择性则高达 32.0%。为了使金属氧化物与分子筛之间获得良好的协同作用, 必须匹配两者的反应温度。390 °C 以下时 CO₂ 转化率低, 但 C₂⁻~C₄⁻ 选择性高; 反应温度的升高有利于提高 CO₂ 转化率, 但降低了 C₂⁻~C₄⁻ 选择性, 导致 CH₄ 和 C₂⁰~C₄⁰ 选择性增加。从图 6c 和图 6d 可以看出, 反应压力升高使得 CO₂ 转化率逐渐增加, 但 C₂⁻~C₄⁻ 选择性略有下降, 反应空速增加则导致 CO₂ 转化率逐渐下降, C₂⁻~C₄⁻ 选择性升高, 这是因为增加空速使得反应气在催化剂上的停留时间减少, 避免了过度加氢, 有利于提高 C₂⁻~C₄⁻ 选择性。综合 CO₂ 转化率和 C₂⁻~C₄⁻ 选择性等因素, 认为 $T=370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $p=2.5\text{ MPa}$ 、 $\text{GHSV}=5\text{ }000\text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 是 CO₂ 在 $\text{ZrCdO}_x/\text{SAPO-18(0.1)}$ 双功能催化剂上合成低碳烯烃的适宜反应条件。在最佳反应条件下对 $\text{Zr}_8\text{Cd}_1/\text{SAPO-18(0.1)}$ 催化剂的稳定性进行了评价, 结

果如图 7 所示, 可以看出, 该催化剂反应 50 h 后未出现明显失活, 表明该催化剂具有良好的稳定性。



Reaction condition: 370 °C, 2.5 MPa, 5 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, mass ratio of Zr_8Cd_1 to SAPO-18(0.1) was 2:1

图7 $\text{Zr}_8\text{Cd}_1/\text{SAPO-18(0.1)}$ 催化剂催化CO₂加氢制低碳烯烃的稳定性

Fig.7 Stability of the catalyst $\text{Zr}_8\text{Cd}_1/\text{SAPO-18(0.1)}$ for CO₂ hydrogenation to light olefins

3 结论

我们设计并制备了ZrCdO_x/SAPO-18双功能催化剂,研究了其催化CO₂加氢直接合成低碳烯烃反应性能。CdO的引入使得金属氧化物ZrCdO_x的氧空位增加,进而提高了CO₂转化率,CdO含量过多会导致双功能催化剂的氢解离能力增强,致使CH₄和C₂⁰~C₄⁰选择性增加,Zr/Cd原子比为8时CO₂转化率和C₂⁼~C₄⁼选择性最佳。对SAPO-18分子筛的研究表明,较弱的Brønsted酸性可以抑制C₂⁰~C₄⁰的生成,具有更高的n₀/n_p比值。在双功能催化剂中,分子筛含量太高会导致C₂⁰~C₄⁰选择性增加,含量太低则不利于C—C耦合生成低碳烃。在370℃、2.5 MPa、5 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹、Zr₈Cd₁与SAPO-18(0.1)的质量比为2的条件下,CO₂转化率达到17.8%,C₂⁼~C₄⁼选择性为85.6%(除CO外),n₀/n_p比值高达18.6,且催化剂反应50 h后未出现明显失活。

参考文献:

- [1] Guo L S, Sun J, Ge Q J, Tsubaki N. *J. Mater. Chem. A*, **2018**, *6*(46): 23244-23262
- [2] Ye R P, Ding J, Gong W B, Argyle M D, Zhong Q, Wang Y J, Russell C K, Xu Z H, Russell A G, Li Q H, Fan M H, Yao Y G. *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1):5698-5713
- [3] Ma Z Q, Porosoff M D. *ACS Catal.*, **2019**, *9*(3):2639-2656
- [4] Ronda-Lloret M, Rothenberg G, Shiju N R. *ChemSusChem*, **2019**, *12*(17):3896-3914
- [5] Gao J J, Jia C, Liu B. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*(23):5602-5607
- [6] Sedighi M, Mohammadi M. *J. CO₂ Util.*, **2019**, *35*:236-244
- [7] Tan L, Zhang P P, Cui Y, Suzuki Y, Li H J, Guo L S, Yang G H, Tsubaki N. *Fuel Process. Technol.*, **2019**, *196*:106174-106179
- [8] Hu S, Liu M, Ding F S, Song C S, Zhang G L, Guo X W. *J. CO₂ Util.*, **2016**, *15*:89-95
- [9] Numpilai T, Wittoon T, Chanlek N, Limphirat W, Bonura G, Chareonpanich M, Limtrakul J. *Appl. Catal. A*, **2017**, *547*:219-229
- [10] Liu X L, Wang M H, Zhou C, Zhou W, Cheng K, Kang J C, Zhang Q H, Deng W P, Wang Y. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*(2):140-143
- [11] Li Z L, Wang J J, Qu Y Z, Liu H L, Tang C Z, Miao S, Feng Z C, An H Y, Li C. *ACS Catal.*, **2017**, *7*(12):8544-8548
- [12] Liu X L, Wang M H, Yin H R, Hu J T, Cheng K, Kang J C, Zhang Q H, Wang Y. *ACS Catal.*, **2020**, *10*(15):8303-8314
- [13] Gao P, Dang S H, Li S G, Bu X N, Liu Z Y, Qiu M H, Yang C G, Wang H, Zhong L S, Han Y, Liu Q, Wei W, Sun Y H. *ACS Catal.*, **2018**, *8*(1):571-578
- [14] Dang S S, Li S G, Yang C G, Chen X Q, Li X P, Zhong L S, Gao P, Sun Y H. *ChemSusChem*, **2019**, *12*:1-11
- [15] 刘蓉, 查飞, 杨爱梅, 常玥. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(5):964-971
LIU R, ZHA F, YANG A M, CHANG Y. *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(5):964-971
- [16] Dang S S, Gao P, Liu Z Y, Chen X Q, Yang C G, Wang H, Zhong L S, Li S G, Sun Y H. *J. Catal.*, **2018**, *364*:382-393
- [17] Wang J J, Tang C Z, Li G N, Han Z, Li Z L, Liu H L, Cheng F, Li C. *ACS Catal.*, **2019**, *9*(11):10253-10259
- [18] Jiao F, Li J J, Pan X L, Xiao J P, Li H B, Ma H, Wei M M, Pan Y, Zhou Z Y, Li M R, Miao S, Li J, Zhu Y F, Xiao D, He T, Yang J H, Qi F, Fu Q, Bao X H. *Science*, **2016**, *351*(6277):1065-1068
- [19] Zhang P, Meng F H, Li X J, Yang L L, Ma P C, Li Z. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*(20):5577-5581
- [20] Sun Q M, Xie Z K, Yu J H. *Natl. Sci. Rev.*, **2018**, *5*(4):542-558
- [21] 李俊汾, 樊卫斌, 董梅, 何月, 秦张峰, 王建国. 高等学校化学学报, **2011**, *32*(3):765-771
LI J F, FAN W B, DONG M, HE Y, QIN Z F, WANG J G. *Chem. J. Chinese Universities*, **2011**, *32*(3):765-771
- [22] 崔杏雨, 王晶晶, 潘梦, 宁伟巍, 颜琳琳, 郑家军, 李瑞丰. 无机化学学报, **2018**, *34*(2):300-308
CUI X Y, WANG J J, PAN M, NING W W, YAN L L, ZHENG J J, LI R F. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2018**, *34*(2):300-308
- [23] Wang P F, Zha F, Yao L, Chang Y. *Appl. Clay Sci.*, **2018**, *163*:249-256
- [24] Huang Y X, Ma H F, Xu Z Q, Qian W X, Zhang H T, Ying W Y. *Fuel*, **2020**, *273*:117771
- [25] 郭云鸦, 梁光华, 张燕挺, 何祖光, 梁亚凝, 李宁, 李晓峰, 窦涛. 无机化学学报, **2019**, *35*(2):185-193
GUO Y Y, LIANG G H, ZHANG Y T, HE Z G, LIANG Y N, LI N, LI X F, DOU T. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2019**, *35*(2):185-193
- [26] Zhong J W, Han J F, Wei Y X, Xu S T, Sun T T, Zeng S, Guo X W, Song C S, Liu Z M. *Chinese J. Catal.*, **2019**, *40*(4):477-485
- [27] 赵东璞, 赵全升, 张妍, 石拓, 姚横国, 于建强. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(2):342-348
ZHAO D P, ZHAO Q S, ZHANG Y, SHI T, YAO H G, YU J Q. *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(2):342-348
- [28] Su J J, Zhou H B, Liu S, Wang C M, Jiao W Q, Wang Y D, Liu C, Ye Y C, Zhang L, Zhao Y, Liu H X, Wang D, Yang W M, Xie Z K, He M Y. *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1):1297-1305
- [29] Zhang G C, Fan G L, Yang L, Li F. *Appl. Catal. A*, **2020**, *605*:117805-117817
- [30] Eskizeybek V, Avcı A, Chhowalla M. *Cryst. Res. Technol.*, **2011**, *46*(10):1093-1100
- [31] Barad C, Kimmel G, Hayun H, Shamir D, Shandalov M, Shekel G, Gelbstein Y. *J. Mater. Sci.*, **2018**, *53*(18):12741-12749
- [32] Zhao D P, Zhang Y, Peng Y H, Yu J Q. *Catal. Lett.*, **2016**, *146*(11): 2261-2267
- [33] Bai B, Guan W S, Li Z Y, Li Puma G. *Mater. Res. Bull.*, **2011**, *46*(1): 26-31
- [34] Raveendra G, Li C M, Cheng Y, Meng F H, Li Z. *New J. Chem.*, **2018**, *42*(6):4419-4431
- [35] Cheng K, Gu B, Liu X L, Kang J C, Zhang Q H, Wang Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(15):4725-4728
- [36] Chen J S, Thomas J M, Wright P A, Townsend R P. *Catal. Lett.*, **1994**, *28*(2):241-248
- [37] King P D C, Veal T D, Schleife A, Zúñiga-Pérez J, Martel B, Jefferson P. H, Fuchs F, Muñoz-Sanjosé V, Bechstedt F, Mcconville C F. *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*(20):205205-205211
- [38] Liu X L, Zhou W, Yang Y D, Cheng K, Kang J C, Zhang L, Zhang G Q, Min X J, Zhang Q H, Wang Y. *Chem. Sci.*, **2018**, *9*(20):4708-4718