

沉淀剂对悬浮共沉淀法制备二甲醚催化剂的影响

张雅静, 邓据磊, 吴静*, 王康军, 张素娟, 张宽

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以无水乙醇为溶剂, 将 Cu、Zn 和 Al 的硝酸盐并流共沉淀在 HZSM-5 分子筛的悬浮溶液中, 一步合成 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂。研究了沉淀剂的种类、加入顺序和加入量对催化剂活性的影响。结果表明, 以适量的草酸作沉淀剂, 采用悬浮液并流共沉淀法制备的双功能催化剂, 对 CO₂ 加氢直接合成二甲醚有较高的催化性能: 在固定床反应器中, 温度为 270 ℃, 压力为 3.0 MPa, 空速为 4 800 h⁻¹ 的反应条件下, CO₂ 的单程转化率达到 28.7%, 二甲醚的选择性达到 53.2%。BET、XRD、TPR、TPD 和 N₂O 滴定等对催化剂结构表征结果表明, 双功能复合催化剂 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 的结构影响 CO₂ 加氢合成二甲醚的催化性能。

关键词: 并流共沉淀; 草酸; 二甲醚; 双功能催化剂; 二氧化碳加氢

中图分类号: TQ 426; O643.3

文献标志码: A

二氧化碳(CO₂)是主要的温室气体之一。减少大气中 CO₂, 除了减排外, 还可以对 CO₂ 进行转化利用。文献报道, 利用 CO₂ 可以合成环状碳酸酯^[1]、尿素、碳酸二甲酯^[2]、低碳烯烃^[3]、甲烷、甲醇、甲酸、羧酸及其衍生物^[4-5]等。利用二氧化碳加氢的研究集中在甲烷化^[6], 合成甲醇方面^[7], 其中关于合成甲醇的研究比较多。CO₂ 加氢合成甲醇的催化剂, 主要有 CuO-ZnO-Al₂O₃、CuO-ZnO-ZrO₂ 及 CuO-ZnO 系列催化剂^[8]。然而由于受热力学平衡限制, 甲醇的单程收率一直较低。引入甲醇脱水反应, 可促使生成的甲醇脱水生成二甲醚, 有利于打破反应平衡, 提高 CO₂ 转化率。二甲醚(DME)具有低沸点、汽化热大、对环境无污染、毒性小等优点, 既是新型的清洁能源, 又是生产多种化工产品的重要原料^[9-11]。

文献报道 CO₂ 加氢合成二甲醚催化剂的制备方法, 是在 CO₂ 加氢合成甲醇催化剂基础上发展起来的, 主要有溶胶凝胶法、浸渍法、共沉淀法及蒸氨法等^[12-13]。乾智行^[14]等采用均匀溶胶凝胶法制备了 Cu-Zn-Cr-Al 混合氧化物催化剂。杨海霞^[11]等采用浸渍法制备了不同负载量的 Al₂(SO₄)₃/SiO₂ 催化剂, 催化甲醇脱水合成二甲醚。An Xin^[15]等采用共沉淀法制备了 CO₂ 加氢合成二甲醚催化剂。文献报

道表明, 在所有的沉淀剂制备方法中, 共沉淀法不但可以使活性组分细化和混合均匀, 且工艺简单、煅烧温度低、制备周期短, 是制备 CO₂ 加氢合成二甲醚催化剂的最适宜方法。我们采用沉淀法制备 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂, 并研究了沉淀剂类型和加料方式对催化剂的催化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 Cu、Zn、Al 的硝酸盐按照 3.2 : 2.5 : 1 摩尔比配制乙醇溶液 A, 将草酸溶解在乙醇中配成溶液 B, 在 60 ℃ 的水浴条件下, 充分搅拌, 将溶液 A 和溶液 B 并流共沉淀在 HZSM-5 分子筛配成的乙醇悬浮液中, 滴定终点 pH 为 4, 老化 2 h, 加热将乙醇蒸干, 然后在烘箱中 100 ℃ 干燥 12 h, 再放入马弗炉中 400 ℃ 焙烧 4 h, 取出压片, 筛选粒径 0.90 ~ 0.45 mm 备用。采用碳酸钠、碳酸氢铵、和氨水做沉淀剂时, 溶剂为水, 其他条件与上述方法相同, 滴定终点的 pH 为分别为 7, 5, 和 9。沉淀剂与金属离子的摩尔比均为 1.5 : 1。

1.2 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)测量采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, Cu 靶、K α 射线, 管电压

收稿日期: 2012-11-26; 修回日期: 2012-12-29.

基金项目: 辽宁省科技厅工业攻关项目(No. 2007223016).

作者简介: 张雅静(1979-), 女, 讲师, 博士. 024-89383902; yjzhang2009@163.com.

* 通讯联系人, 吴静, 女, 教授, 主要从事催化剂及催化反应研究, 024-89383760; wujing7275@163.com.

27.5 kV, 管电流 15 mA, 扫描范围 $10^{\circ} \sim 85^{\circ}$. 比表面积(BET)测定在 SSA-4300 型孔隙及比表面积分析仪上进行, 吸附质为 N_2 , 吸附温度为液氮温度. 氢气程序升温还原(H_2 -TPR)在先权公司的 TP5000 型多功能吸附仪上进行, 称取 0.05 g 催化剂样品装入石英玻璃管中, 400 $^{\circ}C$ 下通入 N_2 (30 mL/min) 吹扫 30 min, 降至室温切换成 $H_2 : N_2 = 1 : 9$ 的标准混合气 (30 mL/min), 以 10 $^{\circ}C/min$ 升温至 600 $^{\circ}C$. 氨气程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 在先权公司的 TP5080 型自动多功能吸附仪上进行, 称取 0.10 g 催化剂样品装入石英玻璃管中, 通入 N_2 (30 mL/min), 在 400 $^{\circ}C$ 条件下吹扫 1 h, 降至室温, 连续通入 NH_3 气吸附 30 min, 切换成 N_2 (30 mL/min) 吹扫 1 h, 然后以 10 $^{\circ}C/min$ 升温至 600 $^{\circ}C$. 催化剂样品中金属 Cu 的表面分散度由 N_2O 的滴定法测定. 首先将 50 mg 催化剂样品装入石英反应器, 在 400 $^{\circ}C$ 的温度下以 30 mL/min 的空气气氛下加热处理 30 min 再降至室温, 以保证样品被完全氧化. 然后按照前述的 TPR 操作方法进行程序升温还原. 将样品原位在 N_2 气保护下降至 90 $^{\circ}C$ 切换成 5% N_2O/N_2 混合气, 以 50 mL/min 的流量保持 30 min, 进行表面氧化反应. 应仅使催化剂表面的零价铜发生了氧化反应(部分氧化), 而体相仍以零价 Cu 存在. 部分氧化结束后, 再切换为 10% H_2/N_2 混合气, 按照 TPR 操作方法进行程序升温还原. 根据两次还原所消耗的氢量和 Cu 原子的物性参数, 可以计算金属 Cu 的表面分散度.^[16]

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在高压固定床管式反应器中进行. 取 0.90 ~ 0.45 mm 的催化剂 2.0 mL 装入反应管正中部. 常压下通入体积比 9 : 1 的 N_2/H_2 混合气, 在 300 $^{\circ}C$ 下还原 3 h. 还原完成后, 切换为体积比为 1 : 3 的 CO_2/H_2 反应气, 空速为 4 800 h^{-1} , 在 3.0 MPa 的压力, 270 $^{\circ}C$ 的温度下反应. 反应产物常温下分液样和气样, 分别经气相色谱 TCD 检测,

选用 GDX-101 和 Porapak T 的串联色谱柱分析.

2 结果与讨论

2.1 沉淀剂滴加顺序对催化剂性能的影响

采用草酸为沉淀剂, 用正加、反加及并流共沉淀的方法制备 $CuO-ZnO-Al_2O_3/HZSM-5$ 催化剂, 并分别编号为 ZJ、FJ 和 BL, 考察沉淀顺序对催化反应的影响, 实验结果见表 1. 由表 1 可见, 以并流法所制备催化剂 (BL) 的催化性能最好, CO_2 的转化率为 27.1%, 二甲醚的选择性为 47.6%; 反加法制备催化剂 (FJ) 的性能最差, CO_2 的转化率为 23.1%, 二甲醚的选择性仅仅是 41.3%. 这可能是因为沉淀顺序影响催化剂活性组分的晶粒尺寸、表面分散度以及对 CO_2 、 H_2 的吸附性能, 进而影响了催化反应性能^[17].

不同沉淀剂加入顺序制备的催化剂 XRD 谱图见图 1a. 3 种催化剂中均没有出现 ZnO 的特征衍射峰, 这说明 ZnO 以非晶态高度分散在催化剂中. 在衍射角 $2\theta = 23.3^{\circ}$ 附近均出现 HZSM-5 分子筛特征峰, 这与加入的分子筛晶相一致, 说明在催化剂制备过程中, HZSM-5 分子筛晶体结构保持完好. 催化剂在衍射角 $2\theta = 35.4^{\circ}$ 、 38.7° 、 48.7° 分别对应 CuO 的 ($\bar{1}11$)、(111) 和 ($\bar{2}02$) 的衍射峰, 这与 PDF 卡片号 80-1917 相一致. 不同沉淀剂加入顺序制备的催化剂还原后的 XRD 谱图见图 1b. 由图可见, 催化剂在衍射角 $2\theta = 43.3^{\circ}$ 、 50.4° 和 74.1° 分别出现 Cu 的的衍射峰 (PDF No. 04-0836); 在衍射角 $2\theta = 31.7^{\circ}$ 、 36.2° 、 62.8° 、 67.3° 和 67.9° 分别出现 ZnO 的衍射峰 (PDF No. 65-3411), 这说明还原后 ZnO 晶粒长大; 谱图中没有出现 Al_2O_3 的衍射峰. 通过谢乐公式计算 (衍射角 $2\theta = 43.3^{\circ}$ 的衍射峰), ZJ、FJ 和 BL 三种催化剂还原后 Cu 晶粒大小分别为 10 nm、12 nm 和 9 nm. BL 催化剂的 Cu 晶粒尺寸最小, 这可能是催化性能较好的原因. 这与表 1 的结果相一致.

表 1 不同沉淀次序所制备催化剂的反应性能

Table 1 The catalytic activities of the catalysts prepared by different additive sequence

Catalyst	$X_{CO_2}/\%$	$S_{DME}/\%$	$S_{MeOH}/\%$	$Y_{DME}/\%$	$Y_{MeOH}/\%$
ZJ	26.3	41.4	11.6	10.9	3.1
FJ	23.1	41.3	10.6	9.5	2.4
BL	27.1	47.6	12.1	12.9	3.3

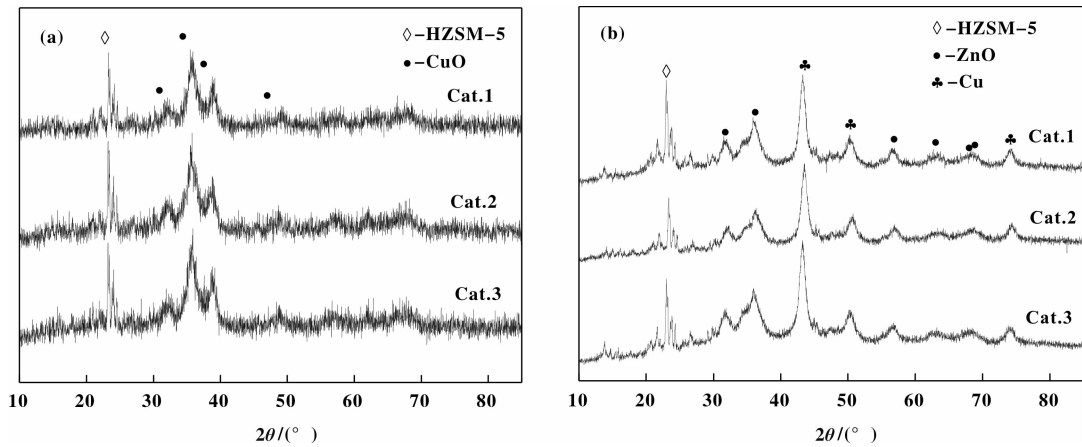


图 1 (a)不同沉淀次序制得催化剂和(b)还原后催化剂的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of the catalysts (a) prepared with different additive sequence and (b) and as-reduced

不同沉淀剂加入顺序制得催化剂的 TPR 谱图见图 2. 由图 2 可见, 催化剂中的氧化铜具有两个还原峰, 一个在 170 ℃ 附近, 另一个在 240 ℃ 左右, 这说明催化剂中的 CuO 以两种状态存在于催化剂中, 低温峰是催化剂表面上高分散态 CuO 的还原峰, 而高温峰是催化剂体相中 CuO 的还原峰. 和低温还原峰相比, 高温还原峰强度较大, 说明催化剂中体相 CuO 比较多. 正加(TN)、反加(TA)和并流(AS)3 种方法制备的催化剂高温还原峰分别为 239 ℃、249 ℃ 和 237 ℃. TA 高温还原峰还原温度较宽, 峰顶温度最高, 说明其 CuO 还原最困难; AS 高温还原峰峰形较尖锐, 峰顶温度最低, 说明其 CuO 还原最容易; TN 高温还原峰宽度和峰顶温度介于 TA 和 AS 之间. H₂-TPR 结果表明并流法制备的复合催化剂中 CuO 较容易还原, 一定程度上提高了催化剂的整体反应活性. 这可能是并流法制备的催化剂, CuO 和 ZnO 发生铜锌取代, 促使体相中的 CuO 晶粒变小, 分散均匀所致^[18].

2.2 沉淀剂种类对催化剂性能的影响

沉淀剂的种类会影响催化剂的比表面积、孔径大小和分布、酸性位的强度和分布. 以碳酸钠、碳酸氢铵、氨水和草酸作沉淀剂, 用悬浮并流共沉淀法制备 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂, 分别编号为 TN、TA、AS 和 CS. 在固定床反应器中反应, 催化性能见图 3. 由图 3 可见, TN 作催化剂时, CO₂ 转化率为 22.8%, 甲醇选择性为 25.2%, 二甲醚选择性为 0, 这说明 Na⁺严重影响了催化剂的脱水性能, 使甲醇不能进一步转化为二甲醚. 和 TN 相比, TA 和 AS 作催化剂时, CO₂ 转化率略降低,

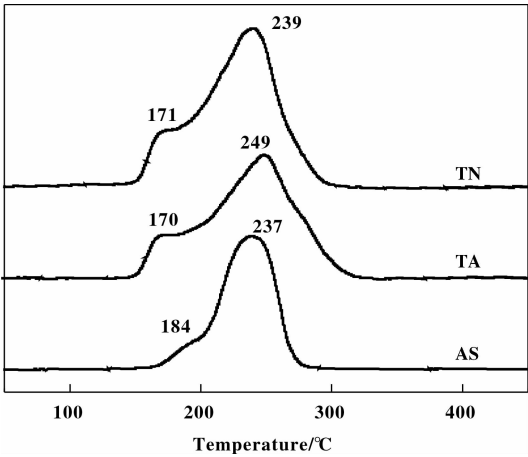


图 2 不同沉淀次序制得催化剂的 TPR 谱图
Fig. 2 TPR curves of the catalysts prepared with different additive sequence

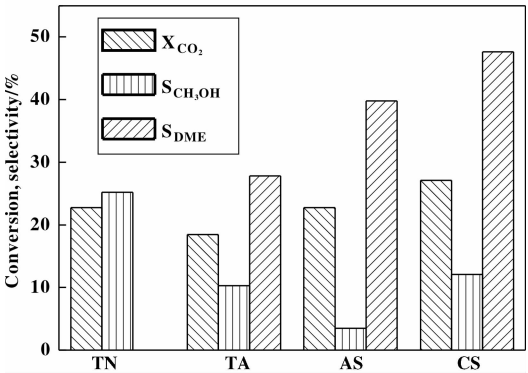


图 3 不同沉淀剂制备催化剂的反应性能
Fig. 3 The catalytic activities of the catalysts prepared by different precipitators

甲醇的选择性急剧下降, 而二甲醚的选择性分别提高到 27.9% 和 39.8%, 说明 TA 和 AS 均表现出一

定的甲醇脱水性能. 对于 CS 催化剂, CO_2 转化率为 27.1%, 二甲醚选择性为 47.6%, 展示出最好的催化活性.

不同沉淀剂制备的催化剂的 BET 比表面积、铜

的表面分散度和孔径见表 2. 从表 2 可以看出, 草酸作沉淀剂制备的催化剂比表面积、铜的表面分散度最大, 因此表面活性位较多, 这可能是此催化剂上 CO_2 加氢合成二甲醚反应性能较好的原因^[20].

表 2 不同沉淀剂制备催化剂的 BET 比表面积和孔径
Table 2 Specific surface areas (BET) and pore diameters of different catalysts

Catalyst	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Cu dispersion/D %	Average pore diameter/nm
TN	60.17	14.72	29.84
TA	37.78	7.14	18.80
AS	52.92	6.24	11.60
CS	92.15	66.05	19.28

催化剂的酸性位是甲醇脱水的活性中心, 酸性的强度、酸性位的多少以及分布情况都会影响催化剂的脱水效果. 4 种催化剂以及 HZSM-5 分子筛的 NH_3 -TPD 表征结果见图 4. 从图 4 中可以看出, HZSM-5 具有两种酸性位, 其中 213 $^\circ\text{C}$ 的脱附峰对应着弱酸中心, 430 $^\circ\text{C}$ 的脱附峰对应着强酸中心,

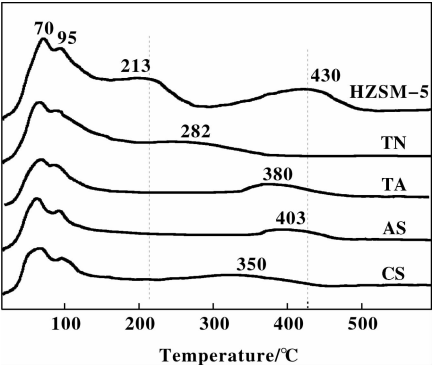


图 4 催化剂的 TPD 谱图

Fig. 4 TPD curves of the catalysts prepared with different precipitants

而图中 70 $^\circ\text{C}$ 和 95 $^\circ\text{C}$ 的两个峰为分子筛的物理吸附的脱附峰. 除了物理吸附峰, TN、TA、AS 和 CS 都只有一个脱附峰, 说明双功能催化剂都只有一种酸性中心. 此酸性中心位于纯 HZSM-5 的弱酸中心和强酸中心之间, 为中强酸中心. 除了物理脱附峰, TN 催化剂的 NH_3 脱附峰在 282 $^\circ\text{C}$, 且峰面积很小, 说明 TN 催化剂中只有少量的弱酸中心. 而 TA、AS 的脱附峰中均出现了 400 $^\circ\text{C}$ 左右高温脱附峰, 峰面积较小, 峰比较窄, 说明其酸性强度较大, 但酸性位的数量较少, 且分布过于集中. 对 CS 催化剂而言, 图中的 NH_3 脱附峰在 350 $^\circ\text{C}$ 左右, 脱附峰比较

宽, 峰面积较大, 说明其是中强酸性中心, 酸性位分布较分散, 酸性中性数量较多. 对比图 3 结果, 可以看出, 双功能催化剂中甲醇的脱水主要靠中强酸的作用, 强酸有一定的脱水作用, 弱酸没有脱水效果; 中强酸的数量越多, 分布越分散, 甲醇脱水效果越好. 以草酸为沉淀剂制备的催化剂有大量的中强酸, 酸性位分布分散, 在 CO_2 加氢合成二甲醚反应中表现出最好的催化性能.

2.3 沉淀剂用量对催化剂的影响

为了使活性组分能够完全沉淀, 实验均采用过量的沉淀剂制备 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ 双功能催化剂, 不同条件下所制备催化剂的催化性能见图 5. 由图 5 可见, 随着草酸与铜锌铝硝酸盐 (CZA) 的摩尔量比的增加, DME 的选择性先增加后减小, 摩尔比为 2 : 1 时, CO_2 转化率最大为 28.7%, 二甲醚的选择性达到 53.2%, 二甲醚最大收率达到 15.3%.

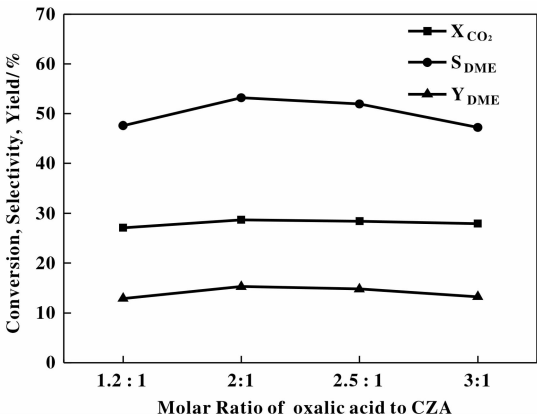


图 5 不同沉淀剂用量制备催化剂的反应性能

Fig. 5 The catalytic activities of the catalysts with different molar ratio of oxalic acid to CZA

TPR 表征(图 6)发现沉淀剂与铜锌铝硝酸盐的摩尔量比的摩尔比为 1.2 : 1 时, 催化剂的还原温度为 284 °C, 随着沉淀剂量的增加, 催化剂的还原温度逐渐降低. 当沉淀剂与铜锌铝硝酸盐的摩尔量比为 3 : 1 时, 催化剂的还原温度降低到 271 °C. 这说明随着沉淀剂量增加, CuO 分散性增强, CuO 组分变得容易还原. 由图 5 可以看出, 当沉淀剂与活性组分的摩尔比为 2 : 1 时, 催化剂具有较好的转化 CO₂ 为二甲醚的性能, 这可能是沉淀剂的量影响催化剂结构所致.

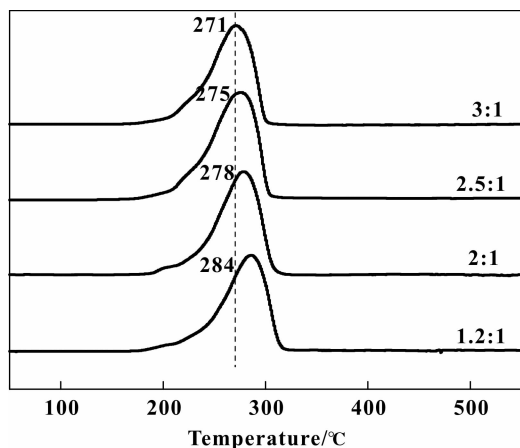


图 6 催化剂的 TPR 谱图

Fig. 6 TPR curves of the catalysts prepared with different amount of oxalic acid

3 结 论

3.1 加料方式影响催化剂中金属组分的存在状态, 并流共沉淀法制备的 CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂具有较好的 CO₂ 加氢合成二甲醚性能.

3.2 采用草酸作沉淀剂, 既避免了碱金属离子对催化剂的影响, 又使双功能催化剂具有较多的中强酸性中心, 因此具有较好的 CO₂ 加氢合成二甲醚性能.

3.3 草酸的量会影响催化剂活性组分的晶粒尺寸及表面酸性, 当草酸与金属离子的摩尔比为 2 : 1 时, 催化剂催化性能较好, CO₂ 的单程转化率达到 28.7%, 二甲醚的选择性达到 53.2%.

参考文献:

[1] Chen Song-cong(陈松丛), Liu Jian-hua(刘建华), Wang Yan(汪妍), *et al.* Indirect utilization of carbon dioxide: Recent progress in the application of ethylene

carbonate(二氧化碳的间接利用: 碳酸乙烯酯应用研究进展)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24**(6): 556-567.

- [2] Feng Guo-lin(冯国琳). The study of CO₂ comprehensive utilization. (CO₂ 综合利用的研究)[J]. *Nitrogen fertilizer* (氮肥技术), 2011, **32**(3): 45-52.
- [3] Li Meng-qing(李梦青), Deng Guo-cai(邓国才), Chen Rong-ti(陈荣悌), *et al.* Synthesis of light olefins from CO₂ hydrogenation on FeCoMnK/BeO catalysts and in situ FT-IR studies(FeCoMnK/BeO 催化剂上二氧化碳加氢合成低碳烯烃的反应性能和原位 FT-IR 研究)[J]. *Chinese J. Catal.* (催化学报), 2000, **21**(1): 71-74.
- [4] Guo Ming(郭明). Application on chemical engineering development of carbon dioxide(CO₂ 在化工行业的开发应用)[J]. *Shanxi Coking Coal Science & Technology*(山西焦煤科技), 2008, **10**: 11-14.
- [5] Sun Kun-peng(孙鲲鹏), Qiu Feng-yan(邱凤炎), Xu Xian-lun(徐贤伦), *et al.* Catalytic conversion of carbon dioxide in chemical synthesis(二氧化碳催化转化在化学合成中的应用)[J]. *Modern Chem. Ind.* (现代化工), 2002, **22**(11): 57-61.
- [6] Liu Yan, Liu Da-zhuang. Study on properties of manganese-based catalysts for hydrogenation of carbon dioxide[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998, **26**(5): 411-416.
- [7] Yin Xiu-li(阴秀丽), Chang Jie(常杰), Wang Jun-feng(汪俊峰), *et al.* Methanol synthesis from CO/CO₂ hydrogenation over Cu/Zn/Al/Mn catalyst(Cu/Zn/Al/Mn 催化剂上 CO/CO₂ 加氢合成甲醇特性研究)[J]. *J. Fuel Chem. and Tech.* (燃料化学学报), 2004, **32**(4): 492-497.
- [8] Toshiyasu Sakakura, Jun-Chul Choi, Hiroyuki Yasuda. Transformation of carbon dioxide[J]. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(6): 2365-2387.
- [9] Ma Hai-rui(马海锐), Wang Shu-xian(王树轩). The process and prospect of dimethyl ether(二甲醚的生产工艺及前景分析)[J]. *Qinghai Science and Technology* (青海科技), 2004, (4): 21-24.
- [10] Sardesai Abhay, Gunda Arun, Lee Sunggyu, *et al.* Carbon dioxide tolerance in the single-stage liquid-phase synthesis of dimethyl ether[J]. *Energy Sources*, 2000, **22**(1): 77-82.
- [11] Ge Qing-jie(葛庆杰), Huang You-mei(黄友梅), Qiu Feng-yan(邱凤炎), *et al.* Direct synthesis of DME from CO₂ and H₂(CO₂ 加氢直接制取二甲醚的研究)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 1997, **11**(4): 297-300.

- [12] Wang Dun-jun(王丹君), Tao Fu-rong(陶芙蓉), Zhao Hua-hua(赵华华), *et al.* Preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst via coprecipitation-amonia evaporation for methanol synthesis from CO₂ and H₂(Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂的共沉淀—蒸氨法制备及其对二氧化碳加氢制甲醇的研究)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2011, **25**(2):124–129.
- [13] Cong Yu(丛昱), Tian Jin-zhong(田金忠), Wang Ning-biao(黄宁表), *et al.* Preparation of ultrafine Cu-Zn-ZrO₂ catalysts and CO₂ hydrogenation performance (超细 Cu-Zn-ZrO₂ 催化剂的制备及其催化 CO₂ 加氢合成甲醇的性能)[J]. *Chinese J. Catal.* (催化学报), 2000, **21**(3):247–250.
- [14] Inui T, Takeguchi T, Kohama A, *et al.* Effective conversion of carbon dioxide to gas oline[J]. *Energy Conve-rs and management*, 1992, **33**(58): 513–520.
- [15] Yang Hai-xia(杨海霞), Sun Qing(孙清), Fu Yu-chuan(傅玉川), *et al.* Dehydration of methanol to dimethyl ether over Al₂(SO₄)₃/SiO₂ catalysts (Al₂(SO₄)₃/SiO₂ 催化甲醇脱水合成二甲醚)[J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2009, **23**(2): 139–144.
- [16] An Xin, Zuo Yi-zan, Zhang Qiang, *et al.* Dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation on a CuO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalyst [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, **47**(17): 6547–6554.
- [17] Guerreiro E D, Gorriz O F, Larsen G, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts for methanol to methyl formate dehydrogenation: a comparative study using different preparation techniques[J]. *Appl. Catal. A: General*, 2000, **204**(1): 33–48.
- [18] Zhang Jian-xiang(张建祥), Zhao Yan-qiao(赵彦巧), Chen Ji-xiang(陈吉祥), *et al.* Study on direct synthesis of dimethyl ether by hydrogenation of carbon dioxide- effects of precipitation agent on structure and properties of catalyst (二氧化碳加氢直接合成二甲醚催化剂的研究. 沉淀剂对催化剂结构和性能的影响)[J]. *J. Fuel Chem. Tech.* (燃料化学学报), 2003, **31**(5):444–447.
- [19] Zhao Yan-qiao(赵彦巧), Chen Ji-xiang(陈吉祥), Zhang Jian-xiang(张建祥), *et al.* Study on direct synthesis of dimethyl ether from carbon dioxide hydrogenation—effect s of precipitation order on st ructure and properties of catalyst (CO₂ 加氢直接合成二甲醚催化剂的研究—沉淀次序对复合催化剂结构和性能的影响)[J]. *Natural Gas Chem. Ind.* (天然气化工), 2006, **31**(3):5–8.
- [20] Sittichai Natesakhawat, Lekse J W, Baltrus J P, *et al.* Active sites and structure-activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol. *ACS catal.*, 2012, **2**:1667–1676.

Influence of Precipitators on Catalysts for Synthesis of Dimethyl Ether Prepared by Suspended Coprecipitation Method

ZHANG Ya-jing¹, DENG Ju-lei¹, WU Jing¹, WANG Kang-jun¹, ZHANG Su-juan¹, ZHANG Kuan¹
(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China)

Abstract: Bifunctional catalysts of CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 for dimethyl ether synthesis from hydrogenation of CO₂ were directly prepared by parallel-flow-coprecipitation method, using anhydrous ethanol as solvent. The influence of the kinds of precipitators, additive sequence and the amount of precipitators on the activity of the catalysts were investigated. The experiments results demonstrated that the as-prepared bifunctional catalysts showed higher catalytic activity for dimethyl ether synthesis. At 270 °C, 3.0 MPa, space velocity 4 800 h⁻¹, the one way conversion of CO₂ was 28.7%, the yield of dimethyl ether could reach 53.2%. BET, XRD, TPR, TPD and N₂O decomposition were employed to investigate the structure and surface performance of the catalysts. The results indicated the catalytic performance was determined by the structure of the catalysts. an interaction existed between the metal oxides, which exhibits with the composite effect of HZSM-5.

Key words: parallel-flow-coprecipitation; oxalic acid; suspension; bifunctional catalyst; hydrogenation of carbon dioxide