

金属@分子筛纳米反应器的合成及对CO₂加氢制二甲醚反应的催化性能

孟祥龙, 刘仕轲, 樊兴泽, 向晨, 王纯正, 郭海玲
(中国石油大学(华东)化学化工学院, 重质油全国重点实验室, 青岛 266555)

摘要 采用溶解再结晶策略合成了一系列中空 Cu-ZnO@H-HZSM-5 纳米反应器, 并考察了其 CO₂ 加氢直接制二甲醚反应的催化性能. 结构表征结果显示, 催化剂为中空结构, Cu 和 ZnO 物种以粒径约 2.8 nm 的颗粒形式高度分散在分子筛中空腔体内部, 壳层主要为硅铝分子筛. 研究表明, 在分子筛壳层骨架中引入 Al 原子可实现分子筛骨架酸强度和酸量的有效调控, 该纳米反应器有效抑制了逆水煤气副反应的发生, 二甲醚的产率可达 55.4 mg·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, 稳定反应 100 h 未见明显失活.

关键词 CO₂加氢; 金属-分子筛; 纳米反应器; 二甲醚

中图分类号 O643.3 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250261

Synthesis of Metal@Zeolite Nanoreactors and Their Catalytic Performance in CO₂ Hydrogenation to Dimethyl Ether

MENG Xianglong, LIU Shike, FAN Xingze, XIANG Chen,
WANG Chunzheng, GUO Hailing*

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering,
China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China)

Abstract Hollow Cu-ZnO@H-HZSM-5 nanoreactors were synthesized *via* a dissolution-recrystallization strategy, and their catalytic performance for direct CO₂ hydrogenation to dimethyl ether (DME) was systematically evaluated. Structural characterizations confirmed the formation of a hollow architecture, in which Cu and ZnO species were uniformly dispersed as ~2.8 nm nanoparticles within the internal cavity, while the shell was primarily composed of aluminosilicate zeolite. Incorporation of Al atoms into the zeolite framework enabled precise modulation of both the acidity strength and density. Benefiting from the confined hollow structure and tailored acid-metal synergy, the nanoreactor effectively suppressed the reverse water-gas shift reaction, delivering a high DME productivity of 55.4 mg·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ and exhibiting excellent stability without noticeable deactivation over 100 h of continuous operation.

Keywords CO₂ hydrogenation; Metal-zeolite; Nanoreactor; Dimethyl ether

CO₂ 催化转化策略作为应对工业生产中过量 CO₂ 排放的重要途径, 正受到越来越多的关注, 并在“碳中和”战略中占据重要地位^[1,2]. 在减碳进程中, 多相催化发挥着核心作用, 可通过降低碳排放、提高能效、减少能源需求以及用清洁能源替代化石燃料来实现可持续发展^[3]. 在多种 CO₂ 转化路径中, CO₂ 加氢制二甲醚 (DME) 具有显著优势. DME 是一种清洁、安全、无腐蚀性的能源, 且有较高的十六烷值, 被认为是柴油和汽油的潜在替代燃料^[4,5]; 同时, 它还是一种理想的循环氢载体, 有望解决氢气

收稿日期: 2025-09-15. 网络首发日期: 2025-11-21.

联系人简介: 郭海玲, 女, 博士, 教授, 主要从事分子筛合成及无机膜方面的研究. E-mail: guohl@upc.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2022YFE0116000)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2022YFE0116000).

储运难题^[6]。此外, DME 还是合成醋酸甲酯、航空燃料及低碳烯烃等的重要原料^[7-9]。DME 在分子筛催化剂上可直接转化为低碳烯烃^[10], 或通过水蒸气重整制氢^[11], 其效率均显著高于甲醇。因此, CO₂ 直接加氢制 DME 已成为碳循环和清洁能源领域的研究热点。

目前, CO₂ 制 DME 通常采用级联催化策略: 首先在铜基催化剂(如 Cu-ZnO)上合成甲醇, 随后在酸性催化剂(如 HZSM-5, FER 分子筛等)上实现甲醇缩合^[12,13]。然而, 该体系下存在大量的副产物, 如 CO、甲醇和烃类等, 导致 DME 选择性较低^[14,15]。近年来, 研究逐渐转向双功能催化剂体系, 例如负载于酸性氧化物上的铜纳米颗粒^[16-18]。但这类催化剂仍存在性能不足的问题, 难以抑制逆水煤气副反应的发生, 副产物 CO 选择性较高, 且铜纳米颗粒在反应过程中易发生烧结, 导致稳定性和耐久性较差。这是由于 CO₂ 加氢活性组分与用于甲醇缩合的酸性位点难以有效匹配, 无论是活性的匹配还是空间匹配都存在一定的困难^[19,20]。因此, 如何设计兼具高选择性与优异稳定性的催化剂, 突破 CO₂ 分子化学惰性带来的限制, 实现 CO₂ 加氢位点和甲醇缩合位点的有效耦合仍是 CO₂ 高效转化为 DME 面临的核心挑战。

本文采用分子筛溶解再结晶策略, 将 Cu-ZnO 双金属纳米颗粒(粒径约 2.8 nm)封装于中空硅分子筛的空腔内, 并通过铝(Al)的原位掺杂, 使分子筛壳层功能化, 制备出一系列高分散、高稳定的纳米反应器(Cu-ZnO@H-HZSM-5)。将其用于 CO₂ 加氢制 DME 反应, 并通过改变 Al 的添加量对催化剂的酸性进行优化, 实现了对产物分布的有效调控。该催化剂为 CO₂ 加氢转化提供了有前景的解决方案, 不仅实现了高选择性生成 DME, 还通过中空纳米反应器结构有效抑制了副反应, 展现出优异的长期稳定性和潜在的工业应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三水合硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]和六水合硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]为分析纯, 异丙醇铝为化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司; 四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25%), 上海迈瑞尔生化科技有限公司; 正硅酸四乙酯(TEOS), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 超纯水(电阻率>18.25 MΩ·cm)为实验室自制。

Bruker D8 Advanced 型 X 射线衍射仪(XRD)和 Bruker Vertex 70 型红外光谱仪, 德国布鲁克公司; JEOL JSM-7900F 型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司; Themis Z 型高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)、Talos F200X S/TEM 型能量色散 X 射线光谱仪(EDX)、ICAP PRO 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)和 Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国赛默飞世尔科技公司; Autosorb-IQ3 型全自动比表面积及孔径分析仪, 美国康塔仪器公司; Netzsch STA449F5 型热重分析仪(TG), 德国耐驰公司; PCA 2200 型程序升温化学吸附分析仪, 北京彼奥德电子技术有限公司; GC9720Plus 型气相色谱仪, 温岭浙江福立分析仪器股份有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 Silicalite-1 的制备 纯硅 Silicalite-1 (S-1) 分子筛采用水热法合成^[21]: 将 43.30 g 去离子水与 13.30 g TPAOH 混合, 在室温下搅拌 30 min。随后加入 14.28 g TEOS, 并在室温下继续搅拌 6 h。将所得混合物转移至聚四氟乙烯衬里的反应釜中, 于 180 °C 下反应 96 h。固体产物经离心、干燥后, 于 550 °C 下焙烧 6 h, 得到 S-1 分子筛。

1.2.2 Cu-ZnO/S-1 的制备 采用等体积共浸渍法进行制备: 将 0.21 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 0.25 g Zn(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 0.30 g 水中, 加入至 1.00 g S-1 分子筛中, 充分搅拌后在室温下静置 22 h。随后于 100 °C 下干燥 2 h, 并在 550 °C 下焙烧 4 h, 即得到 CuO-ZnO/S-1 催化剂。

1.2.3 Cu-ZnO@H-HZSM-5 的制备 以 CuO-ZnO/S-1 为前驱体制备 Cu-ZnO@H-HZSM-5: 取 1.00 g CuO-ZnO/S-1 催化剂加入 10 mL 0.3 mol/L TPAOH 溶液中, 并加入 0~0.30 g 异丙醇铝, 在反应釜中于 180 °C 下晶化 72 h。所得产物经离心、干燥并在 550 °C 下焙烧 6 h 后, 经 10% H₂/N₂ 气氛还原处理, 得到

Cu-ZnO@H-HZSM-5(*x*)催化剂, 其中*x*代表加入的异丙醇铝的质量, 例如对于Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15), 0.15代表添加的异丙醇铝的质量为0.15 g.

1.2.4 催化性能测试 CO₂加氢制DME性能测试在管式固定床反应器中进行. 反应前, 将0.50 g催化剂在H₂气氛(0.1 MPa, 30 mL/min, 300 °C, 2 h)下还原. 反应条件为3.0 MPa, 240~380 °C, H₂/CO₂/N₂进气比为69/23/8, 质量空速=3000 mL·g⁻¹·h⁻¹, 产物利用气相色谱(配备TCD和FID检测器)进行分析, 以N₂为内标.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图1为S-1分子筛和不同异丙醇铝添加量时制备的Cu-ZnO@H-HZSM-5催化剂的XRD谱图. 分子筛催化剂在溶解再结晶后仍然保持MFI分子筛的拓扑结构, 产率均保持在80%以上. Cu-ZnO@H-HZSM-5催化剂的XRD谱图中均出现了峰强度相似的CuO特征峰, 较低的峰强度表明CuO以纳米颗粒形式存在. 作为晶种的Cu-ZnO/S-1的Cu和Zn负载量(质量分数)分别为6.1%和4.7%, Cu-ZnO@H-HZSM-5(*x*)样品中Cu和Zn的负载量分别为5.4%~5.8%和5.2%~5.8%, 所有催化剂具有相似的金属负载量(表S1, 见本文支持信息). 这源于溶解再结晶过程中, 刻蚀的不饱和硅物种对于金属组分的捕获和再分散作用^[21]. 由图1可知, Cu-ZnO@H-HZSM-5催化剂的特征峰相较于纯S-1分子筛均左移. 当未添加异丙醇铝时, 刻蚀导致的结构松弛、晶胞参数增大或负载金属产生了局域晶格应力导致了XRD峰的左移^[22]; 逐步添加异丙醇铝时, XRD峰进一步左移, 这是由于适量的Al同晶取代了骨架上的Si原子, 分子筛骨架进一步膨胀^[23]; 当添加过量Al时, 由于非骨架Al的生成, 导致晶格收缩或结晶度下降, XRD峰右移.

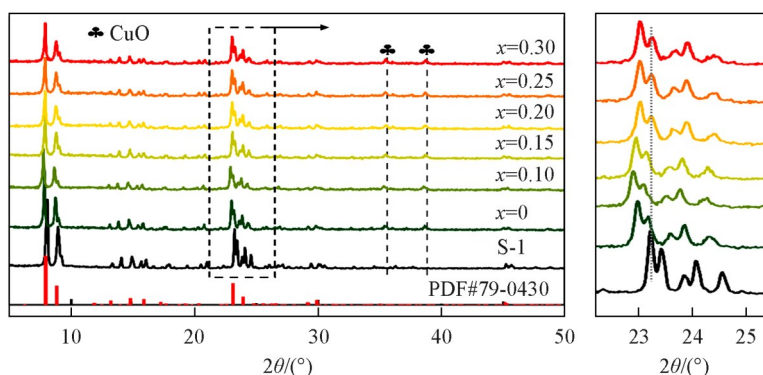


Fig. 1 XRD patterns of S-1 zeolite and Cu-ZnO@H-HZSM-5(*x*)(*x*=0—0.30) catalysts with different Al adding amounts

N₂吸附-脱附等温线结果(图2)表明, Cu-ZnO@H-HZSM-5催化剂表现为IV型等温线, 并且在 $p/p_0 \approx 0.45$ 处出现明显的滞后环, 说明氮气在通过小于4 nm的孔口时形成回滞现象, 这表明催化剂存在大的介孔或空腔结构^[24]. 由孔道尺寸分布可知, 所有催化剂均保持较高的微孔占比, 表明外表面保持完整(图S1, 见本文支持信息)^[24]. 但是随着Al含量的增多, 微孔占比呈下降趋势, 这与表1中比表面积的降低趋势一致, 这表明过量的Al会生成无定型的Al—O—Al结构阻塞孔道.

利用扫描电子显微镜观测Cu-ZnO@H-HZSM-5催化剂的形貌. 所有催化剂均表现出MFI分子筛的块体形貌, 尺寸为300 nm左右(图S2, 见本文支持信息). 增大SEM工作电压至8 kV可以进一步观察到催化剂显示出了部分中空形貌, 这与N₂吸附-脱附分析结果一致. 结合HAADF-STEM图像可知, 随着Al含量的增加, 高度发达的孔隙结构逐渐填补内部中空腔体, 沸石内部的逐渐闭合可能加剧不饱和物种在孔道内的沉积, 进一步堵塞沸石孔道[图S3(见本文支持信息)和图3], 且容易产生更多的局部结构缺陷和晶格应变, 导致XRD峰的偏移. 由于过量的Al物种进入分子筛内部与Si作用, 在内部形成Si—O(H)—Al结构, 而碱物质仅对Si—O键有刻蚀作用, 从而逐渐导致内部中空腔体的消失. 且Al含量过高时出现了Cu的团聚现象, 这可能是由于非骨架Al物种与刻蚀后的不饱和硅物质结合, 抢

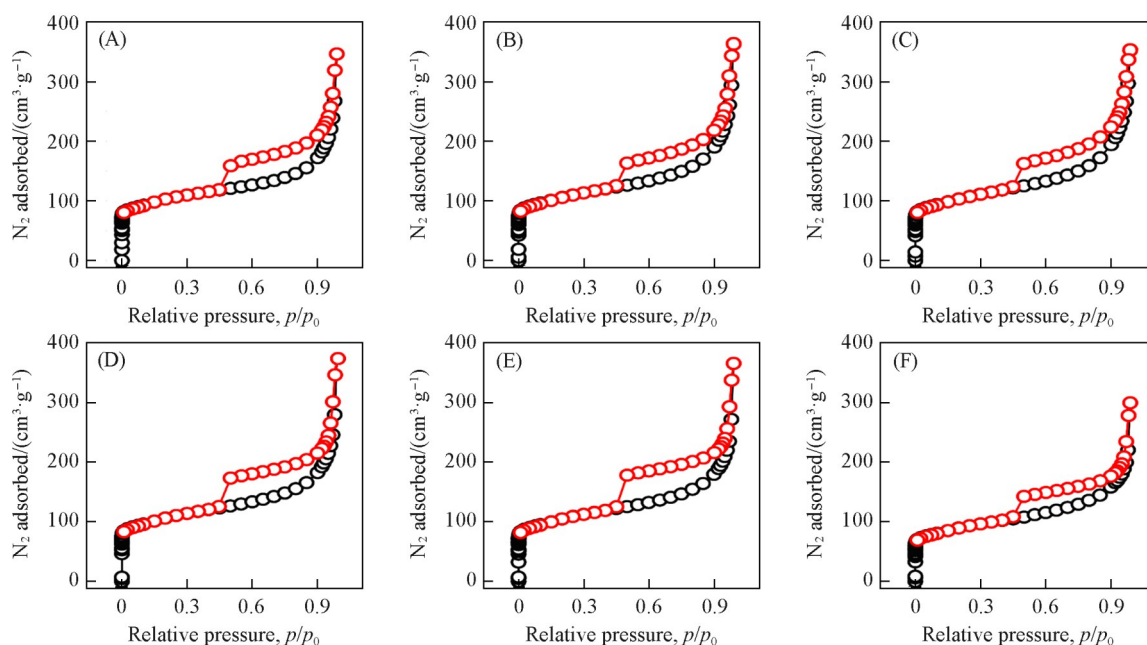


Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms of Cu-ZnO@H-HZSM-5(x) catalysts with different Al adding amounts x : (A) 0; (B) 0.10; (C) 0.15; (D) 0.20; (E) 0.25; (F) 0.30.

Table 1 Surface characteristics constants of Cu-ZnO@H-HZSM-5(x) catalysts with different Al adding amounts

x	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{tot}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/S_{\text{BET}}(\%)$
0	365.3	100.7	264.6	0.54	72.4
0.10	381.8	119.9	261.9	0.56	68.6
0.15	371.0	132.2	238.8	0.55	64.3
0.20	381.4	136.6	244.8	0.57	64.1
0.25	375.9	139.7	236.2	0.57	62.8
0.30	319.2	121.8	197.3	0.46	61.8

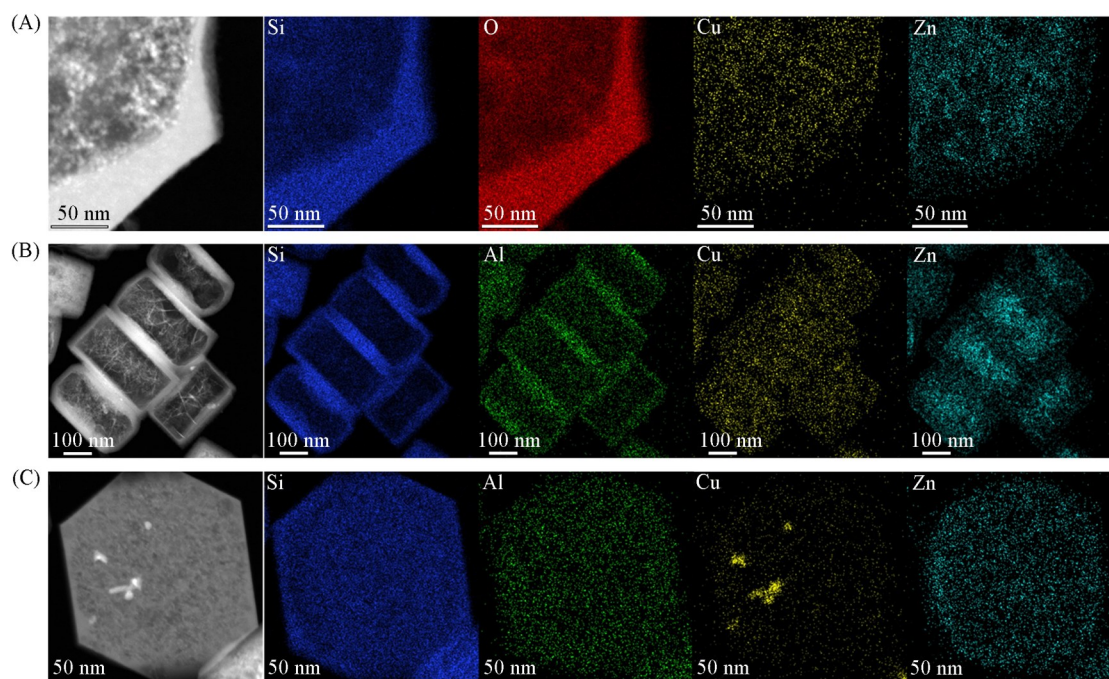


Fig. 3 HAADF-STEM images and EDX elemental mappings of the Cu-ZnO@H-HZSM-5(0)(A), Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15)(B) and Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.30)(C) catalysts

占了原本可锚定 Cu^{2+} 的负电荷位点, 从而降低了 Cu 的分散性, 引发了团聚. 进一步表征了分子筛的元素分布. 如图 3 所示, 当 Al 添加量为 0 或 0.15 g 时, 可以直观观察到催化剂的中空形貌, Si , O 和 Al 主要分布在催化剂的壳层, 这进一步证明 Al 成功发生了同晶取代, 进入了分子筛的骨架形成 Si-O-Al 结构. Al 的掺杂并未对高分散的金属纳米颗粒的尺寸分布造成显著影响, 除添加量为 0.20 g 和 0.30 g 的样品出现了少量的 Cu 团聚外, Cu 和 ZnO 金属物种主要以粒径约 2.8 nm 左右的颗粒形式高度分散于催化剂中, 并未发现明显的金属团聚现象(图 4).

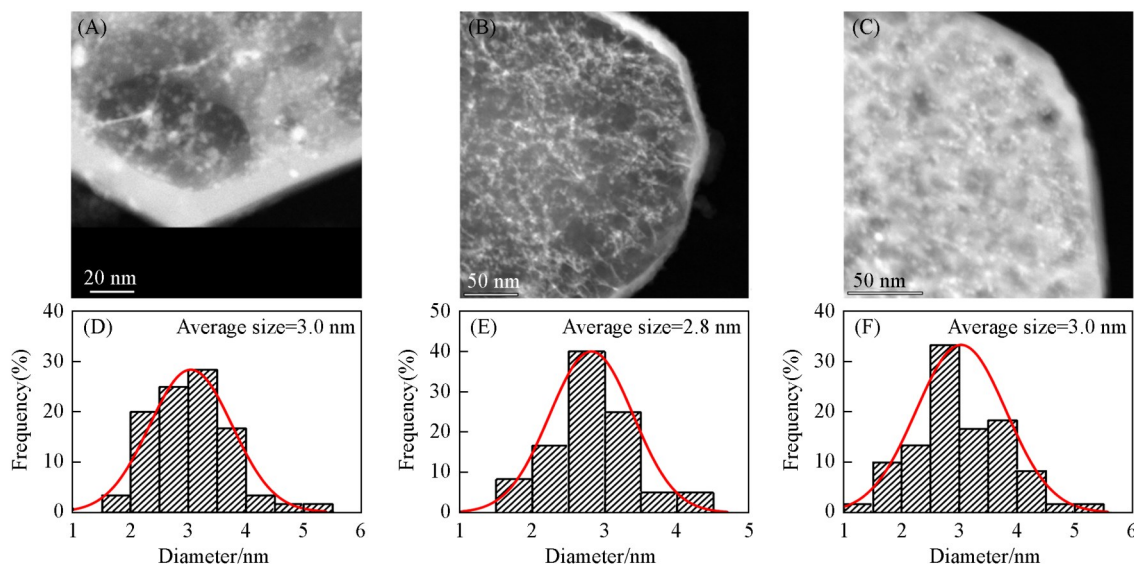


Fig. 4 TEM images and particle size distribution of the $\text{Cu-ZnO@H-ZSM-5}(0)$ (A, D), $\text{Cu-ZnO@H-ZSM-5}(0.15)$ (B, E) and $\text{Cu-ZnO@H-ZSM-5}(0.30)$ (C, F) catalysts

利用吡啶吸附红外光谱对催化剂的 Brønsted 酸的酸量进行了表征. 如图 5(A) 所示, 随着 Al 添加量的增多, 1540 cm^{-1} 处归属于 Brønsted 酸的谱带逐渐增强, 表明更多的 Al 物种进入分子筛骨架, 形成更

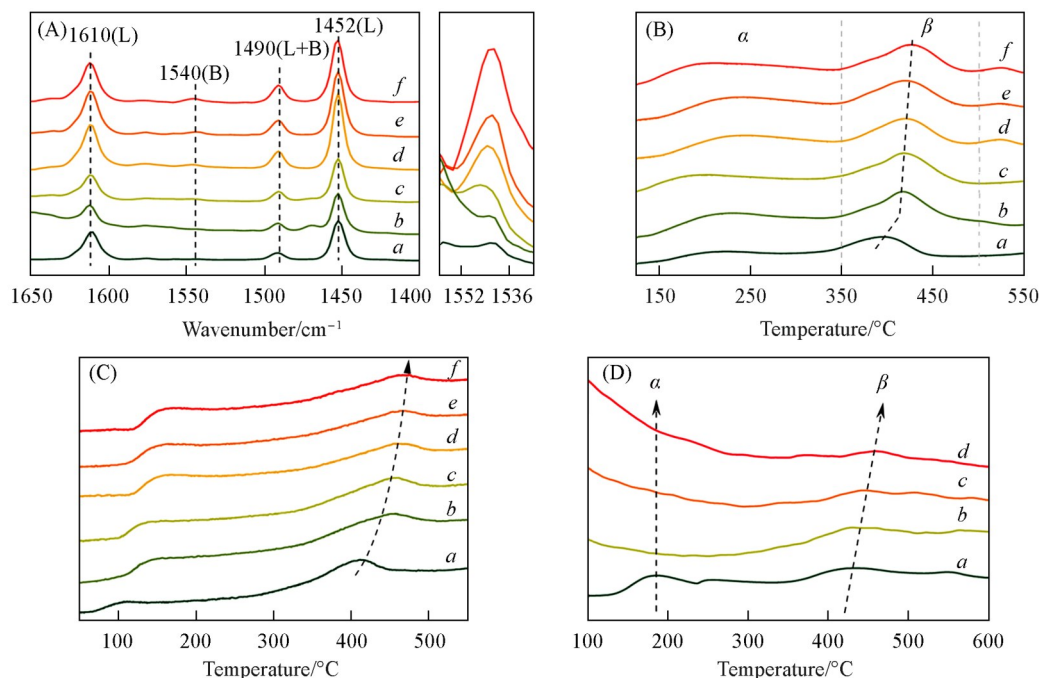


Fig. 5 Pyridine-IR spectra(A), NH_3 -TPD profiles(B), CO_2 -TPD profiles(C) and H_2 -TPD profiles(D) of $\text{Cu-ZnO@H-ZSM-5}(x)$ catalysts with different Al adding amounts

(A)–(C) $x=0$ (a), 0.10(b), 0.15(c), 0.20(d), 0.25(e), 0.30(f). (D) $x=0$ (a), 0.15(b), 0.20(c), 0.30(d).

多的Si—O(H)—Al结构. Brønsted酸的含量也由0.001 mmol/g增加到0.022 mmol/g(表2). 在氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)曲线[图5(B)]中, 归属于中强酸性的β峰随Al添加量的增大逐渐向高温移动, 这表明催化剂的酸强度逐渐增强^[25], 总的酸量也由38.3 μmol/g增加到110.4 μmol/g(表2). 这些结果表明Al在催化剂内的成功沉积, 无论是在骨架或孔道内, 均给催化剂提供了一定的酸性. 对反应前后的催化剂进行了XPS表征, 结果显示反应后Cu²⁺已被还原成Cu⁰/Cu⁺, Zn以Zn²⁺的形式存在(图S4, 见本文支持信息). 通过二氧化碳程序升温脱附(CO₂-TPD)和氢气程序升温脱附(H₂-TPD)实验进一步评估了不同催化剂的CO₂吸附和H₂活化能力. 如图5(C)和图5(D)所示, 随着Al添加量的增大, 催化剂对CO₂与H₂的吸附/活化表现出明显且相互关联的变化: CO₂在约400~500 °C区间的脱附峰向更高温度移动, 表明增加的Al增强了催化剂上强吸附位对CO₂的吸附能力; 与此同时, H₂-TPD曲线中原有的低温(<200 °C)处的解吸峰逐渐消失(该低温吸附通常被认为是形成可用活化氢物种, 促进加氢反应的关键因素^[26]), 而高温区(>400 °C)的H₂解吸峰不仅出现并向更高温度移动, 表明H₂在表面的吸附变得过强. 总体来看, 增加Al会增强CO₂的强吸附但导致对H₂的过强束缚与低温活性氢位的缺失, 造成CO₂/H₂活化能力的不平衡, 进而可能抑制加氢反应的进行.

Table 2 Acid site distribution and total acidity of Cu-ZnO@H-HZSM-5(x) catalysts with different Al adding amounts

<i>x</i>	Total acidity ^a /(μmol·g ⁻¹)	Brønsted(B) ^b /(mmol·g ⁻¹)	Lewis(L) ^b /(mmol·g ⁻¹)	B/L
0	38.3	0.001	0.143	0.007
0.10	90.4	0.004	0.115	0.03
0.15	91.5	0.009	0.167	0.05
0.20	95.0	0.013	0.181	0.07
0.25	98.0	0.018	0.179	0.10
0.30	110.4	0.022	0.180	0.12

a. Data calculated from NH₃-TPD; *b.* data calculated from Py-IR.

2.2 催化剂的CO₂加氢性能

在固定床反应器中对Cu-ZnO@H-HZSM-5催化剂的CO₂加氢性能进行了对比(250~280 °C, 3 MPa, H₂/CO₂摩尔比为3, 质量空速为3000 mL·g⁻¹·h⁻¹). 结果表明, 当催化剂中不添加Al时, CO₂加氢产物主要以甲醇和副产物CO为主, 260 °C时CO₂转化率可达10.5%, 甲醇选择性和CO选择性分别为63.9%和27.6%(图S5, 见本文支持信息). 当催化剂中引入Al时, 同样条件下产物转变为以二甲醚和甲醇为主, 这是由于在催化剂中引入了Brønsted酸位点, 促进了甲醇脱水反应的发生, 并抑制了逆水煤气反应的发生^[27], 从而改变了产物的分布(图6). 以Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15)为催化剂在260 °C下反应时, 二甲醚和甲醇的选择性分别为76.2%和23.8%, 且在该温度条件下完全抑制了逆水煤气副反应的发生[图6(B)]. 如图6所示, 随着Al含量的增加, 在相同反应条件下, 二甲醚的选择性呈现逐渐上升的趋势, 这是由于Brønsted酸强度和数量的增加导致的. 但是CO₂的转化率却呈现降低的趋势, 例如在260 °C下, CO₂转化率由Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.10)的4.8%降至Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.30)的3.6%. 这可能是由于两方面的影响导致的: 一方面, Al含量的增加使部分孔道被阻塞, 导致反应物或产物的扩散受到影响^[28]; 另一方面, 随着Al含量的增加, 对CO₂的吸附作用逐渐增强, 对H₂的活化能力逐渐削弱, 导致其转化逐渐受到影响^[29].

Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15)催化剂在各个温度下均表现出了最优的二甲醚产率[图6(F)], 在260 °C时表现出34.4 mg·g_{cat}⁻¹·h⁻¹的时空收率(STY), 超过了多数文献报道的铜基催化剂(表S2, 见本文支持信息). 这是由于在异丙醇铝添加量为0.15 g时, 催化剂具有最匹配的酸性和CO₂吸附强度, 这使得关键中间体具有最优的转化速率. 测试了不同空速下Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15)的催化性能, 发现随空速的增加, 二甲醚的产率增加, 质量空速为15000 mL·g⁻¹·h⁻¹时达到55.4 mg·g_{cat}⁻¹·h⁻¹的时空收率(图S6, 见本文支持信息).

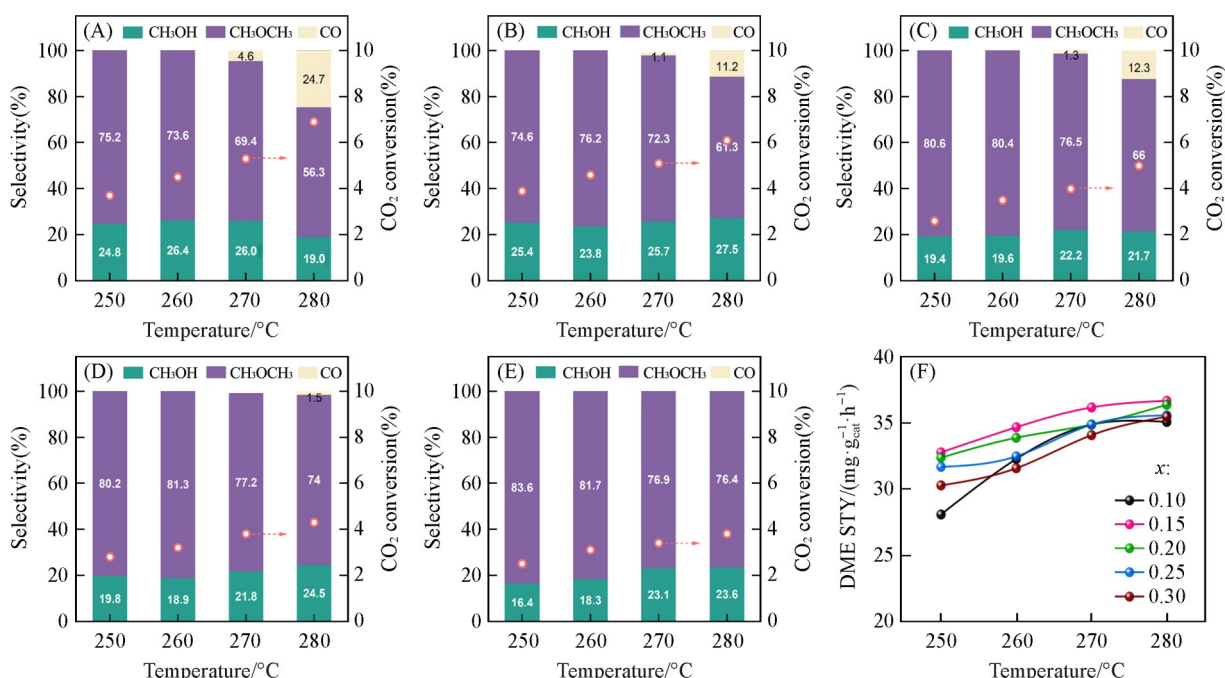


Fig. 6 CO₂ conversion and product selectivity in CO₂ hydrogenation(A—E) and DME yield(F) of Cu-ZnO@H-HZSM-5(x) catalysts with different Al adding amounts

x : (A) 0.10; (B) 0.15; (C) 0.20; (D) 0.25; (E) 0.30.

2.3 催化剂的稳定性

在固定床反应器中对 Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15) 和 Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.30) 催化剂的 CO₂ 加氢稳定性进行了 100 h 的测试对比(260 °C, 3 MPa, H₂/CO₂ 摩尔比为 3). 如图 7 所示, 两种催化剂在反应过程中并未出现较大的失活现象, 总体稳定性较高. 当以 Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15) 为催化剂时, 在 100 h 的反应过程中, CO₂ 的转化率(X_{CO_2})由 4.8% 降低至 4.0%, 二甲醚的选择性($S_{\text{CH}_3\text{OCH}_3}$)由 72.2% 降低至 68.2%, 二甲醚的产率由 34.4 mg·g⁻¹·h⁻¹ 降低至 28.5 mg·g⁻¹·h⁻¹, 产率降低了大约 19%; 而以 Al 含量

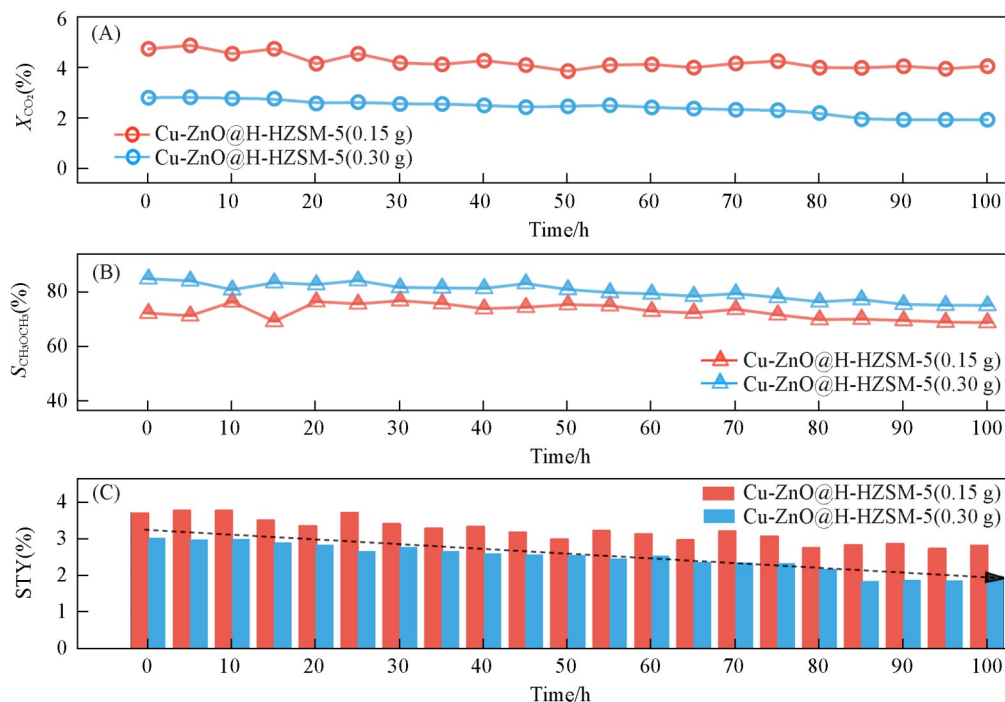


Fig. 7 Long-term stability test of Cu-ZnO@H-HZSM-5 catalyst over 100 h

更高的Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.30)为催化剂时, CO₂的转化率由2.8%降低至1.9%, 二甲醚的选择性由85.7%降低至75.8%, 二甲醚的产率由29.3 mg·g_{cat}⁻¹·h⁻¹降低至19.4 mg·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, 降低了大约34%. 这可能是由于Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.30)较强的酸性促进了焦炭的积累或吸附了生成的大量的水, 导致二甲醚的产率下降较为严重.

对反应后的催化剂进行了进一步表征. 首先对反应100 h后的两种催化剂进行了空气气氛下的热重表征, 发现二者在50~800 °C的温度范围内均未出现失重现象, 与Silicalite-1样品保持一致, 这排除了积碳的可能(图S7, 见本文支持信息). 对比反应100 h前后的催化剂, 由SEM和TEM照片可知, 反应后的催化剂均出现了不同程度的破损(图8), 这可能是由于CO₂加氢直接制二甲醚过程中会产生较多的水, 高温蒸气或液态水极易与Si—O—Al键或含有Si—OH键的部位作用, 会导致骨架脱铝以及结构的崩解^[30], 但是其中的活性组分并没有发生明显的团聚现象(图8). Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.30)催化剂

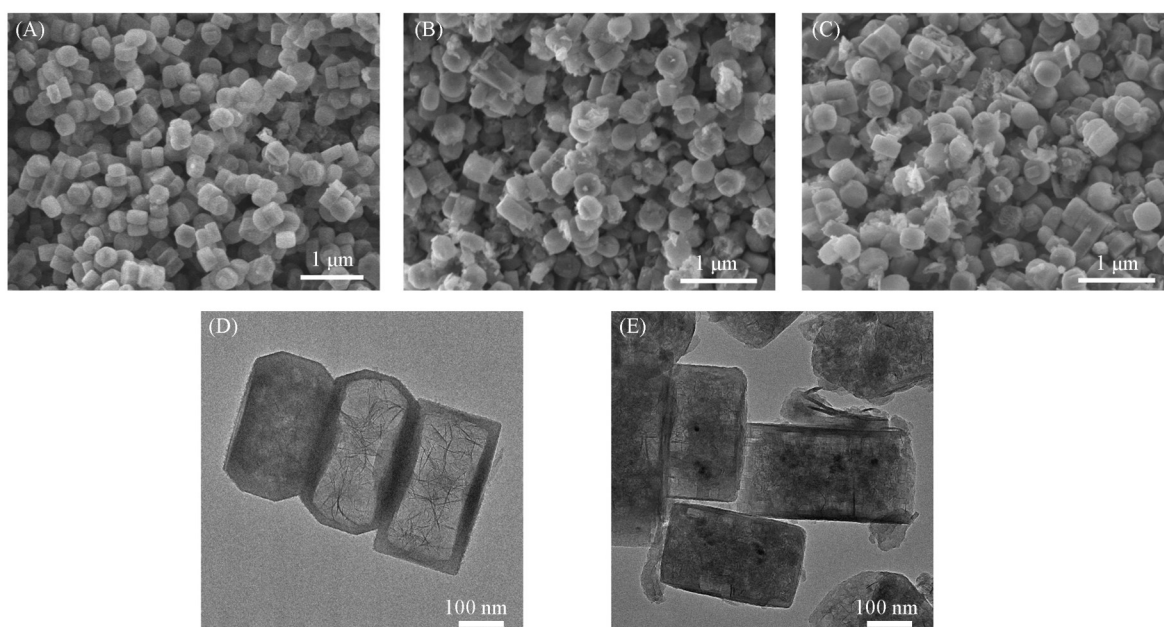


Fig. 8 SEM images(A—C) and TEM images(D, E) of Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15) fresh catalyst(A) and Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15)(B, D) and Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.30)(C, E) after 100 h reaction

反应100 h后的破损程度更高[图8(C)]. 由ICP数据可知, 催化剂在反应100 h后, Cu和Zn的含量均降低了1%左右(表S1, 见本文支持信息). 对不同Al添加量的催化剂进行了静态水吸附测试(相对湿度: 83%, 24 h). 如图9所示, 随着Al含量的增加, 骨架中的缺陷增多, 对水的吸附能力增强, 过高的吸附能力反而会导致反应的缓慢与稳定性的下降^[31,32]. 因此, 催化剂稳定性的降低可能是由于产生了过多的水, 从而导致了骨架的破损以及活性位点的逐渐流失.

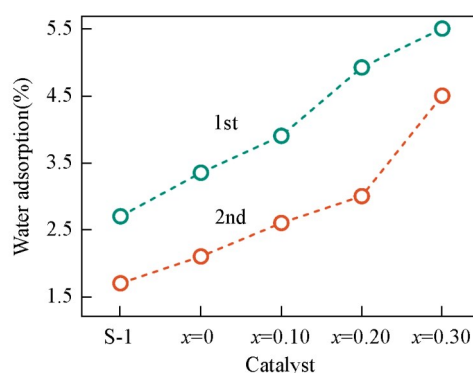


Fig. 9 Static water adsorption of S-1 zeolite and Cu-ZnO@H-HZSM-5(x) catalysts with varying Al adding amounts

3 结 论

采用溶解再结晶策略制备了不同Al掺杂量的中空Cu-ZnO@H-HZSM-5纳米反应器, Al原子遵循同晶取代规则取代部分骨架Si原子, 使得催化剂壳层具备酸性. 活性金属Cu和ZnO以金属颗粒形式高度

分散于催化剂腔体内部. 对该系列催化剂进行CO₂加氢性能评价, 发现功能化的壳层可以实现CO₂加氢制甲醇到甲醇脱水制二甲醚的快速转化, 且可在一定条件下抑制逆水煤气副反应的发生. 其中, Cu-ZnO@H-HZSM-5(0.15)催化剂具有最适宜的酸性和CO₂吸附强度, 展示出最优的催化性能, 而且在100 h的长时间反应下未见其明显失活. 这表明该催化剂在CO₂转化领域具有广阔的应用前景, 也为纳米催化反应器的制备开拓了思路.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20250261>.

参 考 文 献

- [1] Alvarez A., Bansode A., Urakawa A., Bavykina A. V., Wezendonk T. A., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F., *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 9804—9838
- [2] Zhong J., Yang X., Wu Z., Liang B., Huang Y., Zhang T., *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 1385—1413
- [3] Navarro-Jaen S., Virginie M., Bonin J., Robert M., Wojcieszak R., Khodakov A. Y., *Nat. Rev. Chem.*, **2021**, *5*, 564—579
- [4] Leonzio G., *J. CO₂ Util.*, **2018**, *27*, 326—354
- [5] Saravanan K., Ham, H., Tsubaki N., Bae J. W., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2017**, *217*, 494—522
- [6] Livescu A., Navar R., Mangalindan J. R., Mahnaz F., Ge Y., Shetty M., Yang X., *Top. Catal.*, **2024**, *338*, 1—22
- [7] Zhou Z., Liu H., Ni Y., Wen F., Chen Z., Zhu W., Liu Z., *J. Catal.*, **2021**, *396*, 360—373
- [8] Kim J. Y., Li Z. J., Jung H. S., Nam J. Y., Sung W. C., Bae J. W., Lee D. H., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *489*, 151326
- [9] Kecskeméti A., Barthos R., Solymosi F., *J. Catal.*, **2008**, *258*, 111—120
- [10] Ezhova N. N., Kolesnichenko N. V., Batova T. I., *Petrol. Chem.*, **2020**, *60*, 459—470
- [11] Zhang J. K., Wang H., Wang S., Feng X. Q., Zhang S. H., Zhao Y. H., *Chem. Eng. Technol.*, **2025**, *48*, e12008
- [12] Mohamed A. T., Ahmad Y. H., Anwer A. H., Soliman A., Saad M. A. H., Aroua M. K., *Energ. Fuels*, **2025**, *39*, 2059—2074
- [13] Kraveva E., Armbruster U., Saladino M. L., Giacalone F., Mizugaki T., Pieta I. S., *Catal. Sci. Technol.*, **2025**, *15*, 5552—5573
- [14] Qin Z. Z., Su T. M., Ji H. B., Jiang Y. X., Liu R. W., Chen J. H., *AIChE J.*, **2015**, *61*(5), 1613—1627
- [15] Ahmad W., Chan F. L., Hoadley A., Wang H., Tanksale A., *Appl. Catal. B-Environ.*, **2020**, *269*, 118765
- [16] Li H., Xiao Y., Xiao J., Fan K., Li B., Li X., Wang L., Xiao F. S., *Chin. J. Catal.*, **2023**, *54*, 178—187
- [17] Kosari M., Lee K., Wang C., Rimaz S., Zhou S., Hondo E., Xi S., Seayad A. M., Zeng H. C., Borgna A., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *470*, 144196
- [18] Ebrahimian S., Vongsvivut J., Williams T., Bhattacharya S., *Energ. Fuels*, **2025**, *39*(28), 13688—13702
- [19] Guo X., Yin J., Xia S., Gong J., He J., Tang F., Zuo C., Liu P., *Fuel*, **2024**, *364*, 131057
- [20] Fan X., Jin B., Ren S., Li S., Yu M., Liang X., *AIChE J.*, **2021**, *67*(11), e17353
- [21] Meng X., Wang C., Chae S., Wang Y., Wu C., Xi S., Catizzzone E., Giordano G., Guo H., Mintova S., *ACS Catal.*, **2025**, *15*(7), 5412—5425
- [22] Liu Y., Zheng D., Tao S., Lyu Y., Wang X., Liu X., Liu S., Li M., Zhao R., Yu S., *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, *11*(14), 4812—4822
- [23] Liu Y., Chen Y., Gao Z., Zhang X., Zhang L., Wang M., Chen B., Diao Y., Li Y., Xiao D., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, *307*, 121202
- [24] Dai C., Zhang A., Li L., Hou K., Ding F., Li J., Mu D., Song C., Liu M., Guo X., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*(21), 4197—4205
- [25] Dai X., Cheng Y., Liu T., Wei Q., Zhou Y., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *472*, 144781
- [26] Yan Z. Q., Xu C. Q., Guo X. H., Li P. W., Wang X. Y., Song Y. Y., Tian Y. H., Yao R. W., Ban H. Y., Li C. M., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *525*, 169872
- [27] Ghorbanpour A., Rimer J. D., Grabow L. C., *ACS Catal.*, **2016**, *6*(4), 2287—2298
- [28] Han J., Liu Z., Li H., Zhong J., Zhang W., Huang J., Zheng A., Wei Y., Liu Z., *ACS Catal.*, **2020**, *10*(15), 8727—8735
- [29] Ozden M., Altinsoy N. S., Avci A. K., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2025**, *172*, 151320
- [30] Chen F. J., Yu J., *Acc. Chem. Res.*, **2025**, *58*(15), 2402—2414
- [31] Yue W., Wan Z., Li Y., He X., Caro J., Huang A., *J. Membr. Sci.*, **2022**, *660*, 120845
- [32] Mohamud M. Y., Abdullah T. A. T., Ahmad A., Ikram M., Alir A., Phey M. L. P., Nabgan W., *Catal.*, **2023**, *13*(2), 408—418

(Ed.: H, K, M)