

Cu/活性炭催化剂:水合肼还原制备及催化甲醇氧化羰基化

李 忠* 朱琼芳 王瑞玉 牛燕燕 郑华艳

(煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原理工大学煤化工研究所,太原 030024)

摘要:以活性炭为载体,水合肼为还原剂制备了负载型 Cu/活性炭催化剂,考察了水合肼/硝酸铜物质的量的比对催化甲醇气相氧化羰基化性能的影响,并采用 XRD、XPS、H₂-TPR 和 SEM 等手段对催化剂进行了表征。结果表明,不加入还原剂水合肼时,催化剂中仅有 CuO;随着水合肼/硝酸铜物质的量的比的增加,二价铜逐步被还原为 Cu₂O 和/或单质 Cu⁰,未被还原的 Cu(OH)₂ 在催化剂干燥过程中分解形成分散态 CuO 存在于催化剂表面。当水合肼/硝酸铜物质的量的比为 0.75 时,催化剂的催化性能最好,碳酸二甲酯的时空收率为 120.62 mg·(g·h)⁻¹,选择性为 74.51%,甲醇转化率达到 3.88%。在 93 h 反应时间内,催化剂都保持了较高的反应活性和选择性。此时铜物种以 Cu₂O 和分散态 CuO 为主,Cu₂O 是主要的活性物种。

关键词: Cu/活性炭;水合肼;氧化羰基化;碳酸二甲酯

中图分类号:O643.36 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2011)04-0718-07

Cu Supported on Activated Carbon Catalyst Prepared by Hydrazine Hydrate Reduction for Catalyzing Oxidative Carbonylation of Methanol

LI Zhong* ZHU Qiong-Fang WANG Rui-Yu NIU Yan-Yan ZHENG Hua-Yan

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

Abstract: The Cu/activated carbon(AC) catalyst was prepared by hydrazine hydrate reduction for catalyzing oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC). The effects of the molar ratio of hydrazine hydrate to copper nitrate on the catalytic properties were investigated, and the catalyst was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, temperature-programmed reduction. The results show that Cu²⁺ is gradually reduced to Cu₂O and/or Cu⁰ with increasing the molar ratio of hydrazine hydrate to copper nitrate. During drying process of the catalyst, the unreduced Cu(OH)₂ decomposed to CuO and highly dispersed on the surface of AC. When the molar ratio of hydrazine hydrate to copper nitrate was 0.75, the catalytic activity for oxidative carbonylation of methanol was the highest, the space-time yield of DMC, selectivity of DMC and conversion of methanol reached 120.62 mg·g⁻¹·h⁻¹, 74.5% and 3.88%, respectively, and the activity and selectivity had maintained during 93 h running time. Cu₂O and dispersed CuO were proved as main copper species, and Cu₂O as main catalytic active centre.

Key words: Cu/activated carbon; hydrazine hydrate; oxidative carbonylation; dimethyl carbonate

CuCl₂/AC(活性炭)和 CuCl₂-PdCl₂/AC 是甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)的重要催化剂^[1-3]。该催化剂使用金属氯化物作为前驱物,催化

剂中含有大量的 Cl⁻,在催化反应中 Cl⁻易于形成 HCl 而流失,导致催化剂失活和严重的腐蚀设备。采用固体离子交换制备的 Cu/分子筛催化剂^[4]和浆

收稿日期:2010-10-25。收修改稿日期:2010-12-08。

国家自然科学基金(No.20976113,20936003)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:lizhong@tyut.edu.cn, Tel: (0351)6018526

液浸渍法制备的负载型 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}/\text{AC}^{[5]}$ 催化剂大幅降低了催化剂中 Cl 含量, 但仍保持较好的催化活性。King 等^[6-7]在 650 °C 下热处理 Cu_2O 和 HY 分子筛的物理混合物, 制备的无氯 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{HY}$ 催化剂也表现出较好的初始催化活性。

Richter 等^[4]发现分散在 Y 型分子筛上的 CuO 几乎没有催化活性, 但高温活化后自还原产生的 Cu^+ 具有甲醇氧化羰基化催化活性。我们的前期工作^[8-9]表明, 活性炭表面负载单一组分 Cu_2O 催化剂具有较好的甲醇氧化羰基化催化活性。已有文献^[10-11]研究表明, 水合肼还原二价铜盐能够制备出多种形貌和价态的铜氧化物, 因此, 采用水合肼还原制备 Cu/AC 催化剂有利于深入研究催化活性中心, 从而提高催化活性。本工作先将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 浸渍在 AC 上, 通过改变还原剂水合肼与硝酸铜物质的量的比, 制备出含有 CuO、 Cu_2O 和单质 Cu^0 的催化剂, 并进一步研究甲醇气相氧化羰基化合成 DMC 催化活性物质的结构和性质。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 2.5 g AC(椰壳 AC, 福建, 筛分为 177~250 μm (60~80 目)) 搅拌浸渍于 18 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 天津市科密欧化学试剂有限公司) 的水溶液中, 6 h 后于 98 °C 下干燥 12 h 制得催化剂前驱体 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 。在室温下快速加入一定体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH(A.R., 天津市科密欧化学试剂有限公司) 水溶液, 搅拌 10 min, 再加入一定体积的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水合肼(天津化学试剂三厂, 分析纯)水溶液, 反应 1 h 后, 过滤洗涤, 在 80 °C 下干燥 12 h, 冷却, 即得制备的催化剂, 标记为 Cu/AC- x , 其中 x 为水合肼/硝酸铜的物质的量的比, 分别为 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2。 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{AC}$ 中加入过量 NaOH 水溶液, 过滤洗涤后在 140 °C 下干燥 12 h 制得 CuO/AC 催化剂, 标记为 Cu/AC-0。

1.2 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射(XRD)测定在日本 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线衍射仪上进行, 实验条件为: Cu $K\alpha$ 射线(经 $K\alpha_2$ 剥离处理, $\lambda=0.15406 \text{ nm}$)为辐射源, 石墨单色器, 靶电压 40 kV, 靶电流 30 mA, 扫描速率 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$, 步长 0.01° , 闪烁计数器记录强度。催化剂形貌由日本 JSM-6700F 扫描电子显微镜(SEM)观测, 加速电压为 20 kV, 发射

电流为 95 mA。催化剂中的 Cu 元素测定采用 VARIAN 公司的 AA240FS 型号原子吸收分光光度仪(AAS)进行。程序升温还原(H_2 -TPR)实验在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上进行, 催化剂用量 20 mg, 将样品置于 U 型石英反应管中, N_2 气氛, 流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 150 °C, 恒温吹扫 30 min, 降温至 50 °C, 切换 $V_{\text{H}_2}:V_{\text{Ar}}=10:90$ 混合气体, 恒速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 系统稳定后, 以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 450 °C, 氢消耗信号用热导池检测器(TCD)检测。X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)实验采用英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab 220i-XL 型光电子能谱仪分析, 激发源为 Al $K\alpha$ X 射线, 功率约为 300 W。分析时的基础真空为 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, 电子结合能用污染碳的 $\text{C}1s$ 峰(284.6 eV)作为内标校正。

1.3 催化反应性能评价

催化剂的活性评价在固定床不锈钢管反应器($\varphi 16 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$, 北京昆仑永泰科技有限公司)中进行, 甲醇由微量进样泵(Series II Pump, Scientific Systems, Inc., LabAlliance)引入, 随着 CO 和 O_2 两路气体混合进入汽化室, 在汽化室内汽化混合后一起进入反应器, 流过催化剂床层, 反应后的混合物经气液分离器分离, 液相混合物经称量后用气相色谱(Agilent HP-6890N 气相色谱)分析。在标准状态下, 原料气 CO 和 O_2 流速分别为 $5.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 甲醇进料速度 $0.05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 催化剂用量 0.8 g, 反应温度 130 °C, 反应压力 0.5 MPa, 反应时间 9 h。液相混合物中的甲醇, DMC, 甲酸甲酯, 二甲氧基甲烷用毛细管柱 HP-INNO-WAX 柱 ($30 \text{ m} \times 530 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$) 分离, 氢火焰离子化检测器(FID)检测。色谱的基本分析条件为: 进样口温度 200 °C; 柱温恒温 80 °C; FID 温度 300 °C, 分流比为 50:1; 高纯 He(99.999%)为载气, 流速 $3.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性及稳定性测试

将不同水合肼/硝酸铜物质的量的比制备的催化剂用于甲醇气相氧化羰基化合成 DMC 反应 9 h, 其 DMC 的时空收率(STY_{DMC})、选择性(S_{DMC})和甲醇转化率(X_{MeOH})的平均值如表 1 所示。可以看出: 不加入还原剂时, 催化剂 Cu/AC-0 对 DMC 的 S_{DMC} 、 STY_{DMC} 以及 X_{MeOH} 都很低; 随着还原剂水合肼的加入, 水合

表 1 水合肼/硝酸铜物质的量的比对催化剂催化性能的影响

Table 1 Effect of the molar ratio of hydrazine hydrate to copper nitrate on catalytic activity

Catalyst	$\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / (\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\text{NaOH}/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 / (\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\text{STY}_{\text{DMC}} / (\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1})$	$S_{\text{DMC}} / \%$	$X_{\text{MeOH}} / \%$
Cu/AC-0	0	3	68.14	59.99	2.73
Cu/AC-0.25	0.25	1	109.54	73.21	3.63
Cu/AC-0.5	0.5	1	115.15	73.81	3.74
Cu/AC-0.75	0.75	1	120.62	74.51	3.88
Cu/AC-1	1	1	115.82	74.49	3.73
Cu/AC-1.5	1.5	1	90.77	73.38	2.97
Cu/AC-2	2	1	66.73	69.80	2.33

Reaction conditions: $p=0.5\text{ MPa}$, $T=130\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{SV}=6\text{ }250\text{ h}^{-1}$, $n_{\text{MeOH}}:n_{\text{CO}}:n_{\text{O}_2}=5:1:1$.

肼/硝酸铜物质的量的比逐渐增大,DMC 的 S_{DMC} 、 STY_{DMC} 和 X_{MeOH} 逐渐增加,当水合肼/硝酸铜物质的量的比为 0.75(Cu/AC-0.75)时都达到最大,分别为 74.51%、120.62 $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 和 3.88%;当水合肼/硝酸铜物质的量的比在 0.25~1 区间时,催化剂(Cu/AC-0.25,Cu/AC-0.5,Cu/AC-0.75,Cu/AC-1) 活性都比较高, STY_{DMC} 均在 109 $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 以上。随着水合肼/硝酸铜物质的量的比继续增加时,催化剂活性急剧降低,Cu/AC-2 的 STY_{DMC} 只有 66.73 $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$,为最高活性时的 55%,与 Cu/AC-0 活性相当。可见,在制备催化剂过程中,还原剂水合肼的加入量对 Cu/AC 催化的活性影响较大。

在催化甲醇气相氧化羰基化合成 DMC 中,活性较好的催化剂 Cu/AC-0.75 的稳定性考察结果如图 1 所示。可以看出,在反应初始阶段,催化剂活性上升,进行到 21 h 时, STY_{DMC} 达到最高为 124.3 $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 。随着反应时间的延长,催化剂活性逐渐降低,当反应进行到 93 h 时, STY_{DMC} 降低至 93.1 $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$,约为活性最高时的 75%。在催化反应过程中, S_{DMC} 随着反应时间增加而持续增大,由起始的 75%增加到 80%。

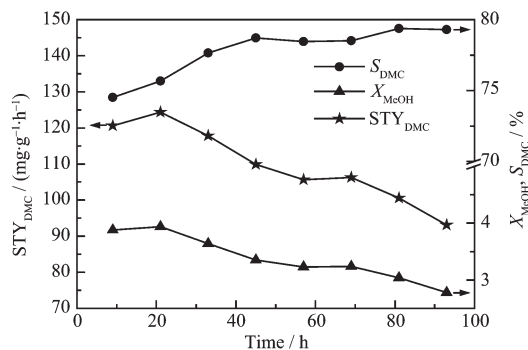


图 1 催化性能随反应时间的变化曲线

Fig.1 Catalytic performance vs time-on-stream

2.2 催化剂的 XRD 表征

图 2 为用不同水合肼/硝酸铜物质的量的比制备催化剂的 XRD 图。在制备催化剂时,加入过量的 NaOH 碱液时产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,使得催化剂 Cu/AC-0 上形成 CuO,由 XRD 图(a)可见催化剂只有 CuO 的特征衍射峰^[10],并且 CuO 衍射峰强度低、峰又宽,表明 CuO 粒子的相对结晶度低和平均粒径小,表明 CuO 在载体表面的分散性较好。催化剂制备过程中,一定的 NaOH 碱液有利于水合肼还原 Cu^{2+} ^[12],但也能形成碱式硝酸铜 $(\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3)$ ^[13]。当还原剂水合肼加入量较少时,即水合肼/硝酸铜物质的量的比为 0.25 时,制备的催化剂 Cu/AC-0.25 中 CuO 的特征衍射峰基本消失,但出现了明显的 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ ^[13] 和 Cu_2O 的特征衍射峰^[11],表明催化剂中有部分 Cu^{2+} 还原为 Cu_2O 。继续增加水合肼的量,当水合肼/硝酸铜物质的量的比在 0.5~1 区间,催化剂(Cu/AC-0.5, Cu/AC-0.75,Cu/AC-1) 的 XRD 图上以 Cu_2O 的特征衍射峰为主,并且随着还原剂量的增加,催化剂上还出现了较弱的单质 Cu 的特征衍射峰^[11]。随着还

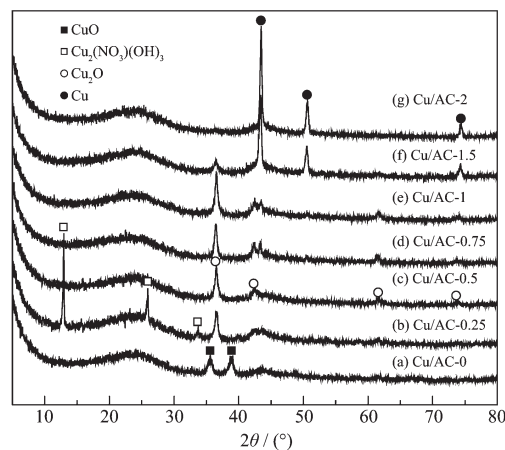


图 2 不同催化剂的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of catalysts

原剂量的继续增加, Cu_2O 的特征衍射峰变弱而单质 Cu^0 的特征衍射峰增强。当水合肼/硝酸铜物质的量的比为 2 时, 催化剂上已经观察不到 Cu_2O 的特征衍射峰, 只能看到明显的单质 Cu^0 的特征衍射峰。表明随着水合肼/硝酸铜物质的量的比增加, 催化剂中 Cu^{2+} 物种被还原成 Cu^+ 和/或 Cu^0 。

2.3 催化剂的 XPS 及 AES 表征

不同水合肼/硝酸铜物质的量的比制备催化剂的 $\text{Cu}2p$ XPS 谱图(A)及 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 高斯拟合图(B)如图 3 所示, 其中结合能位于 933.9 eV 附近的为 Cu^{2+} 的结合能, 932.4 eV 附近的为 Cu^+ 或 Cu^0 的结合能。在

催化剂的 XPS 谱图上都有明显的 Cu^{2+} 物种的卫星伴峰, 并且在 933.9 eV 附近有能谱峰, 说明催化剂表面都存在 Cu^{2+} 物种。由图 3(B)可知, 催化剂 Cu/AC-0 只有 Cu^{2+} , 没有 Cu^+/Cu^0 , 而水合肼还原制备的催化剂 Cu/AC-0.5, Cu/AC-0.75 和 Cu/AC-2 除 Cu^{2+} 外, 还含有 Cu^+/Cu^0 。随着水合肼/硝酸铜物质的量的比的增加, 催化剂中 Cu^{2+} 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 电子结合能由 933.90 eV 逐步变化为 934.49 eV, 并且 Cu^{2+} 物种的百分含量逐渐减低, 分别为 63.92%、53.61% 和 42.79%。催化剂中 Cu^{2+} 结合能的增大是由于表面 CuO 的量减少导致的^[14]。

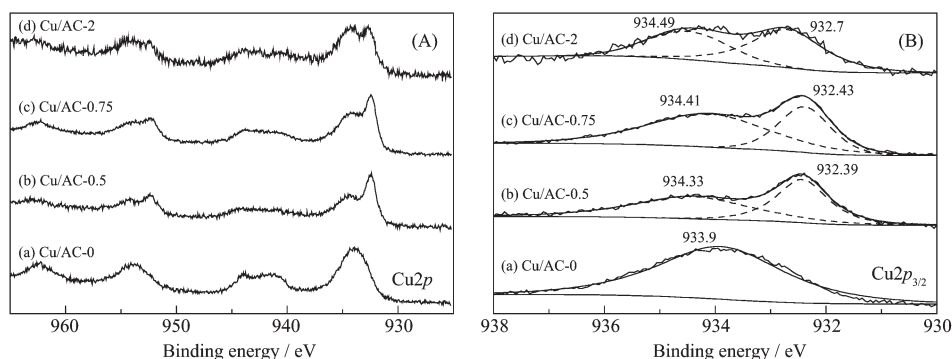


图3 催化剂的 XPS 谱图(A)及其高斯拟合图(B)

Fig.3 XPS spectra (A) and Gaussian fitting figures (B) of catalysts

Cu^+ 和 Cu^0 的 XPS 电子结合能很接近, 借助 AES 谱图可以区分^[15], 图 4 为催化剂的 Cu LMM AES 谱图及高斯拟合图。催化剂 Cu/AC-0 的 Cu LMM 俄歇峰只出现在 917.37 eV, 归属于 CuO ^[16]。当水合肼/硝酸铜物质的量的比为 0.5、0.75 和 2 时, 催化剂的 AES 谱图拟合为位于 916.5 eV 处 Cu^+ 物种和 918.10 eV 附近的 Cu^0 物种的 2 个峰, 且 916.5 eV 处峰面积较大, 说明催化剂 Cu/AC-0.5、Cu/AC-0.75 和 Cu/AC-2 表面低价铜以 Cu_2O 为主。

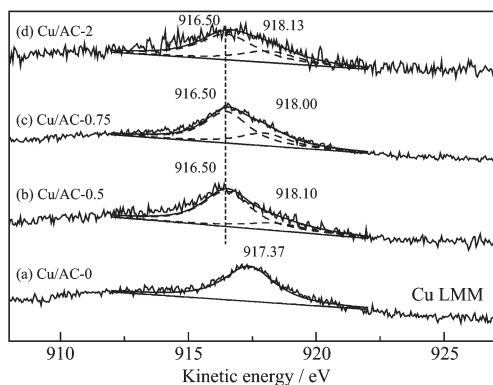


图4 催化剂的 Cu LMM AES 谱图

Fig.4 Cu LMM AES spectra of catalysts

表 2 为催化剂 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 Cu LMM AES 能谱曲线拟合的数据分析结果。由表 2 中各种价态铜的面积百分含量可知, 当水合肼/硝酸铜物质的量的比逐渐增大时, 催化剂表面的 Cu^{2+} 逐渐减少而 Cu^+ 和 Cu^0 逐渐增多, 且始终是 $\text{Cu}^{2+} > \text{Cu}^+ > \text{Cu}^0$ 。XRD 分析得出催化剂 Cu/AC-0.5 和 Cu/AC-0.75 中晶相铜物种主要以 Cu_2O 和 Cu^0 形式存在, Cu/AC-2 中晶相铜物种主要以 Cu^0 形式存在, 也可能是由于 CuO 被还原为单质 Cu 时, 金属-载体间的强相互作用导致部分 Cu_2O 和 Cu 迁移到载体内部, 被 AC 包围并以体相 Cu_2O 和 Cu^0 形式存在^[17-18]。催化剂表面分散态 CuO 是由催化剂制备过程中产生的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在催化剂干燥过程中分解形成的。

表 3 为催化剂铜元素含量分析结果。原子吸收光谱的结果表明催化剂铜元素含量随着水合肼量的增加而增加, 而基于 XPS 的分析结果则表明, 催化剂表面 Cu 含量先增加后降低。表明随着水合肼量的增加, 催化剂中表面 Cu 物种逐渐减少。催化剂 Cu/AC-2 表面 Cu 含量仅为催化剂整体 Cu 含量的 48%, 表明 Cu/AC-2 催化剂中单质 Cu^0 主要存在于体相中, 被 AC 载体包围, 其表面存在少量高度分散

表 2 催化剂的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 和 Cu LMM AES 曲线拟合结果分析
Table 2 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS and Cu LMM AES curve-fitting analysis of catalysts

Catalysts	BE of $\text{Cu}2p_{3/2}$ / eV		KE of Cu LMM / eV		Area of $\text{Cu}2p_{3/2}$ / % ^①		Area of Cu LMM / % ^②		Cu^+ / % ^③	Cu^0 / % ^④
	Cu^{2+}	$\text{Cu}^+ + \text{Cu}^0$	Cu^+	Cu^0	Cu^{2+}	$\text{Cu}^+ + \text{Cu}^0$	Cu^+	Cu^0		
Cu/AC-0	933.90	—	—	—	100	0	0	0	0	0
Cu/AC-0.5	934.33	932.39	916.5	918.10	63.92	36.08	78.36	21.64	28.27	7.81
Cu/AC-0.75	934.41	932.43	916.5	918.00	53.61	46.39	69.06	30.94	32.04	14.35
Cu/AC-2	934.49	932.70	916.5	918.13	42.79	57.21	68.86	31.14	39.39	17.82

① Area percentage calculated from $\text{Cu}2p_{3/2}$; ② Area percentage calculated from Cu LMM Auger; ③ Multiply Cu^+ in area percentage of Cu LMM by Cu^+/Cu^0 in area percentage of $\text{Cu}2p_{3/2}$; ④ Multiply Cu^0 in area percentage of Cu LMM by Cu^+/Cu^0 in area percentage of $\text{Cu}2p_{3/2}$.

的 Cu^{2+} 。Cu/AC-0.75 表面铜含量较高,这也是其催化活性较高的原因。

表 3 催化剂中铜元素含量分析结果
Table 3 Copper content analysis of catalysts

	Cu/AC-0	Cu/AC-0.5	Cu/AC-0.75	Cu/AC-2
Cu / % ^①	5.74	6.23	6.35	6.96
Surface Cu / % ^②	7.22	6.04	9.34	3.37

① Results from atomic absorption spectrometry(AAS);

② Results from XPS.

2.4 H_2 -TPR 表征

不同水合肼/硝酸铜物质的量的比制备催化剂的 H_2 -TPR 图及高斯拟合图如图 5 所示。表 4 为催化剂 H_2 -TPR 中氢气消耗峰面积的数据分析结果。催化剂中分散态物相较易还原,结晶态物相较难还原^[19-20],因此认为 Cu/AC-0 中 158.8 °C 的低温还原峰为分散态 CuO 的还原峰,而 182.5 °C 的高温还原峰为结晶态 CuO 的还原峰。由谱图可见,除了 Cu/AC-2,其它催化剂中均有 2 个氢气消耗峰: α 峰 (161~167 °C) 和 β 峰 (201~212 °C)。随着水合肼/硝酸铜物质的量的比的增加, α 和 β 2 个峰的耗氢量都逐渐

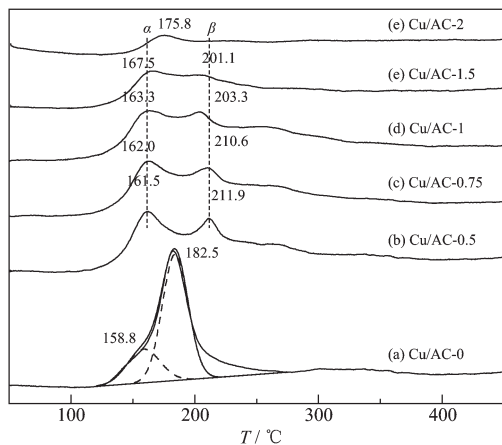


图 5 催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.5 H_2 -TPR profiles of catalysts

减少,并且 α 峰向高温方向移动, β 峰向低温方向移动。其中, α 峰与催化剂 Cu/AC-0 的分散态 CuO 还原温度接近,将该峰归属于分散态 CuO 的还原峰。催化剂 Cu/AC-0.5, Cu/AC-0.75, Cu/AC-1 中均有 Cu_2O 存在,因此将 β 峰归属于 Cu_2O 的还原峰。随着水合肼量的增加,2 种铜物种的量都逐渐减少,使得分散态 CuO 与载体之间结合更紧密,而 Cu_2O 之间的相互作用减弱,故还原峰 α 温度逐渐升高,而还原峰 β 温度逐渐降低^[20]。

表 4 催化剂的 H_2 -TPR 分析结果

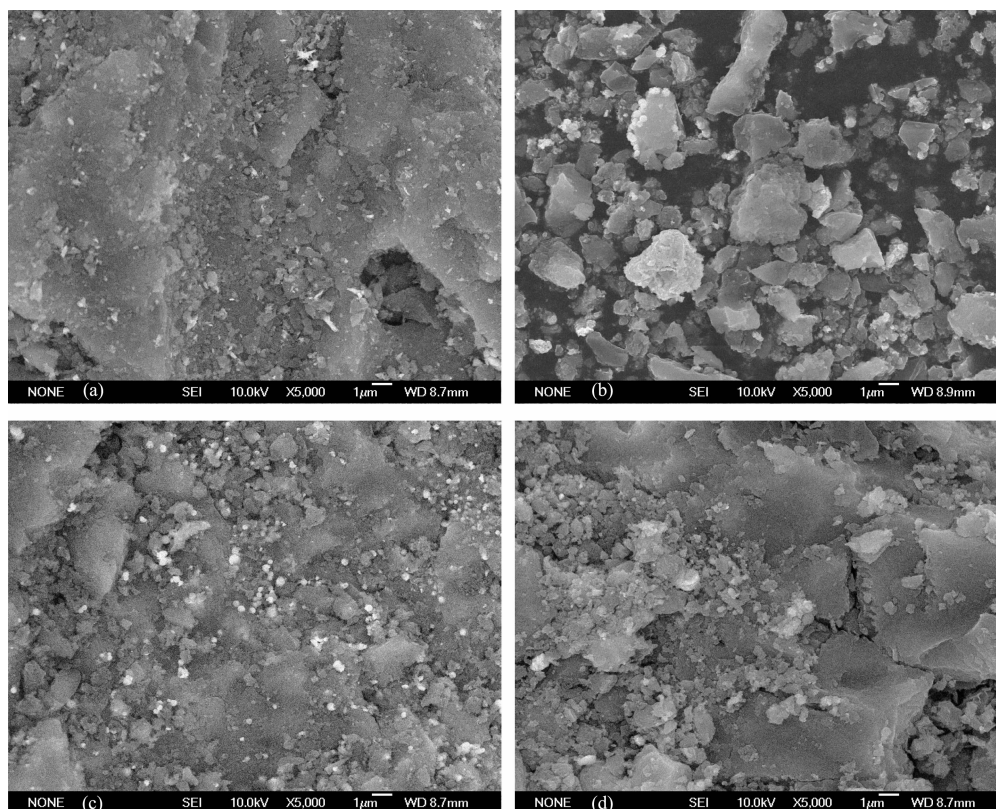
Table 4 H_2 -TPR analysis of catalysts

Catalyst	$n_{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} / n_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$	Peak α / °C	Peak β / °C	H_2 -consumption / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Cu/AC-0	0	158.8	182.5	31.12
Cu/AC-0.5	0.5	161.5	211.9	29.33
Cu/AC-0.75	0.75	162.0	210.6	28.44
Cu/AC-1	1	163.3	203.3	28.77
Cu/AC-1.5	1.5	167.5	201.1	18.41
Cu/AC-2	2	175.8	—	4.09

由表 4 可以看出,不加还原剂时,由于催化剂中只有 CuO 物种,催化剂的还原峰强度很大,耗氢量基本等于 CuO 的理论耗氢量($30.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)。当水合肼/硝酸铜物质的量的比在 0.5~1 范围时,单位质量催化剂的耗氢量变化不大,但是比 Cu_2O 的理论耗氢量($15.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)要大的多,这说明催化剂 Cu/AC-0.5、Cu/AC-0.75 和 Cu/AC-1 不仅含有 Cu_2O ,还存在大量分散态 CuO, XPS 表征证明了这点。

2.5 催化剂的 SEM 表征

不同水合肼/硝酸铜物质的量的比制备催化剂的 SEM 图如图 6 所示。SEM 给出了催化剂活性组分的分散性及其在载体表面的形貌。当不加入水合肼时, CuO 很好地分散在载体表面,其形貌大小不规则。 Cu_2O 形貌多样,改变制备方法和制备条件可



(a) Cu/AC-0, (b) Cu/AC-0.5, (c) Cu/AC-0.75, (d) Cu/AC-2

图6 催化剂的SEM图

Fig.6 SEM images of catalysts

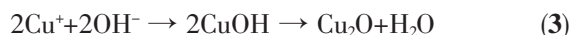
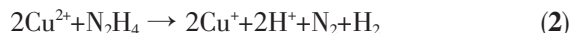
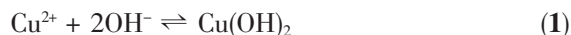
以获得不同形貌的 Cu_2O 颗粒^[10,12,21],作者在水合肼/硝酸铜物质的量的比为 0.5 和 0.75 时制备的催化剂中 Cu_2O 主要以球形颗粒存在。当水合肼/硝酸铜物质的量的比为 0.75 时, Cu_2O 粒径大约为 $0.3\ \mu\text{m}$, 呈球形颗粒, 分布均匀, 粒径大小均一, 并且很好的分散在载体表面, 此时催化剂活性最好。

由图可见, 催化剂 Cu/AC-0.75 表面铜含量最高, 加入过量或少量还原剂制备的催化剂 Cu/AC-0.5 或 Cu/AC-2 表面铜含量均较低, 尤其是 Cu/AC-2 表面铜含量很低, 这也证实了对催化剂 Cu/AC-2 中单质 Cu 迁移到载体内部以体相 Cu^0 形式存在的推测。

2.6 催化剂形成过程分析

在水合肼还原 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的过程中, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解产生 Cu^{2+} 离子的过程是反应的控制步骤^[10]。制备催化剂时, 先用等物质的量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 NaOH 反应, 一部分 Cu^{2+} 沉淀形成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分散在载体 AC 表面, 另一部分 Cu^{2+} 以离子形式存在, 如方程(1)所示; 当加入水合肼时, 溶液中 Cu^{2+} 离子先被还原为 Cu^+ , Cu^+ 逐渐沉淀聚集形成 Cu_2O , 如方程(2)和(3)所示; 随着水合肼量继续增加, Cu^+ 被进一步还原为单

质 Cu^0 , 如方程式(4)所示^[11]。随着水合肼量的增加, Cu^{2+} 被还原, 方程式(1)平衡向左移动, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 逐渐水解, 然后还原。未被还原的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 通过干燥过程分解成 CuO 分散在催化剂表面。因此, 未加入水合肼制备的催化剂中只有 CuO 物种。加入水合肼还原后, 催化剂中存在 CuO 、 Cu_2O 和 Cu 物种, 随着水合肼量的增加, 催化剂中 CuO 不断减少, Cu_2O 和 Cu 的量有所增加。



还原剂水合肼量对催化剂的活性组分和催化性能影响很大。液相还原法制备的各催化剂表面均有分散态 CuO 存在。未加水合肼时, 催化剂 Cu/AC-0 中活性物种为 CuO , 其时空收率仅为 $68.14\ \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$; 随着水合肼/硝酸铜物质的量的比的增加, 各催化剂活性逐渐增加, 催化剂 Cu/AC-0.5、Cu/AC-0.75 和 Cu/AC-1 的时空收率均达到了 $115\ \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 以上, 此时催化剂中铜物种都以 Cu_2O 和分散态 CuO

为主;水合肼/硝酸铜物质的量的比继续增加,催化剂活性急剧降低,Cu/AC-2 的时空收率仅为最高活性时的 55%,催化剂中活性组分以单质 Cu^0 为主。 Cu_2O 含量较高的催化剂比纯 CuO 或单质 Cu^0 较多的催化剂催化活性都高,因此 Cu^{2+} 经适度还原产生的 Cu_2O 比 CuO 和单质 Cu 具有更好的催化性能。

表 5 给出了各催化剂表面中各种价态 Cu 的含量(利用表 2 中各种价态 Cu 的百分含量计算),Cu/AC-0.75 表面 Cu^+ 最高为 2.99%。催化剂 Cu/AC-0.75 的 X_{MeOH} 、 STY_{DMC} 和 S_{DMC} 最大,表面高含量、分散均匀、形貌规则、粒径大小均一的 Cu_2O 是该催化剂活性较高的原因。

表 5 催化剂表面各价态铜含量分析结果

Table 5 Surface copper content analysis of catalysts^①

	Cu/AC-0	Cu/AC-0.5	Cu/AC-0.75	Cu/AC-2
Surface Cu^{2+} / %	7.22	3.86	5.01	1.44
Surface Cu^+ / %	0	1.71	2.99	1.33
Surface Cu^0 / %	0	0.47	1.34	0.60

^① Results from XPS & AES and AAS: multiply results in Table 2 and Table 3.

3 结 论

以水合肼为还原剂将二价铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /AC) 适度还原制备的催化剂具有较好的催化活性,过度还原制备的催化剂活性降低。不加入还原剂时,催化剂中只有 CuO 物种,随着水合肼/硝酸铜物质的量的比增加, Cu^{2+} 被还原为 Cu_2O 和/或单质 Cu^0 ,当水合肼/硝酸铜物质的量的比为 0.75 时,催化剂 Cu/AC-0.75 活性最高,此时催化剂中铜物种以 Cu_2O 和分散态 CuO 为主。 Cu_2O 是主要的活性物种,催化剂 Cu/AC-0.75 中高含量、分散均匀、形貌规则、粒径大小均一的 Cu_2O 是催化剂活性较高的原因。

参考文献:

- [1] Han M S, Lee B G, Ahn B S, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, **211**(1/2/3/4):76-81
- [2] YANG Ping (杨平). *Thesis for the Doctorate of Fudan University*(复旦大学博士论文). **2003**.
- [3] Li Z, Xie K C, Slade R C T. *Appl. Catal. A*, **2001**,**205**(1/2): 85-92
- [4] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *J. Catal.*, **2007**,**245**(1):11-24
- [5] WANG Rui-Yu(王瑞玉), LI Zhong(李忠), ZHENG Hua-Yan (郑华艳), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(10):1068-1072
- [6] King S T. *Catal. Today*, **1997**,**33**(1/2/3):173-182
- [7] King S T. *J. Catal.*, **1996**,**161**:530-538
- [8] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), ZHENG Hua-Yan (郑华艳), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**31**(1):145-152
- [9] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), WANG Rui-Yu(王瑞玉), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**(10):2024-2031
- [10] Muramatsu A, Sugimoto T. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1997**,**189**(1):167-173
- [11] Xiang J Y, Tu J P, Yuan Y F, et al. *Electrochem. Commun.*, **2009**,**11**(2):262-265
- [12] ZHU Jun-Wu(朱俊武), CHEN Hai-Qun(陈海群), XIE Bo(谢波), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2004**,**25**(8):637-640
- [13] Henrist C, Traina K, Hubert C, et al. *J. Cryst. Growth*, **2003**, **254**(1/2):176-187
- [14] Huang L, Peng F, Yu H, et al. *Solid State Sci.*, **2009**,**11**(1): 129-138
- [15] SHI Qiu-Jie(石秋杰), LIU Ning(刘宁), LIANG Yi(梁义). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**,**28**(1):57-61
- [16] Zhang Y, Tang J, Wang G, et al. *J. Cryst. Growth*, **2006**,**294**(2):278-282
- [17] Wang L C, He L, Liu Y M, et al. *J. Catal.*, **2009**,**264**(2):145-153
- [18] Guczi L, Horvath D, Paszti Z, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(14):3183-3193
- [19] Luo M F, Fang P, He M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, **239**(1/2):243-248
- [20] ZHANG Li-Ping(张丽萍), WAN Hai-Qin(万海勤), ZHU Jie (朱捷), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(3):427-431
- [21] Dong Y, Li Y, Wang C, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2001**, **243**(1):85-89