

表面改性对 Cu/活性炭催化剂表面 Cu 物种和催化活性的影响

李 忠* 牛燕燕 郑华艳 付廷俊 朱琼芳 阴丽华

(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: 通过对活性炭表面改性, 研究了醋酸铜溶液浸渍后热分解制备的 Cu/AC 无氯催化剂对甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯催化性能的影响。通过低温氮吸附-脱附、FTIR 等表征对改性前后活性炭的比表面积及表面官能团变化进行了分析, 发现氨水改性的活性炭比表面积略有增大, 表面不饱和还原性官能团($C\equiv N$ 、 $C\equiv C$)增加, 而 $KMnO_4$ 改性的活性炭比表面积减小 7%, 表面 $C=O$ 、 $-COOH$ 显著增加。进一步通过 XRD、 H_2 -TPR、XPS 等表征分析了催化剂表面铜物种($Cu^0/Cu^I/Cu^{II}$)的形态, 发现表面铜物种的价态和配比与活性炭表面性质密切相关, 影响催化剂活性。活性炭改性后, 表面微观结构和表面化学性质的变化对浸渍醋酸铜的表面分布和热分解过程产生明显影响, 导致催化剂表面活性 Cu 物种发生变化。和其它表面改性方法相比, 氨水改性的活性炭更有利于催化剂活性的提高, 碳酸二甲酯的时空收率及甲醇转化率分别达到了 $152.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 7.4%。

关键词: Cu/AC; 活性炭改性; 氧化羰基化; 碳酸二甲酯

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)07-1277-08

Influence of Modification of Activated Carbon Surface on Cu Species and Catalytic Activity of Cu/AC Catalyst

LI Zhong* NIU Yan-Yan ZHENG Hua-Yan FU Ting-Jun ZHU Qiong-Fang YIN Li-Hua

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

Abstract: The chloride-free catalyst Cu/AC (activated carbon) was prepared by impregnation method with copper acetate supported on AC. The performance of the catalyst was evaluated using direct vapor-phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) as a model reaction. The effects of AC surface modification on catalytic activity, microstructure and valence state of copper were investigated by low temperature adsorption-desorption, FTIR, XRD, H_2 -TPR, XPS techniques. When AC is treated with ammonia, its specific surface area and the unsaturated reducing functional groups($C\equiv N$, $C\equiv C$) increase slightly. On the contrary, when AC is modified by $KMnO_4$, its specific surface area decreases 7%, while the $C=O$ and $-COOH$ species on the surface increase significantly. The valence state and ratio of surface copper species ($Cu^0/Cu^I/Cu^{II}$) were determined by the surface microstructure and chemical property of AC. Cu/AC catalyst treated with ammonia exhibits an excellent activity with the methanol conversion and the space time yield of DMC of 7.4% and $152.8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively.

Key words: Cu/AC; activated carbon modification; oxidative carbonylation; dimethyl carbonate

碳酸二甲酯(DMC)是一种用途广泛的绿色化学品,被誉为有机合成的“新基块”,由于具有多种官能团,因此在替代剧毒或致癌化学品进行羰基化、甲基

化、甲酯化及酯交换等有机合成反应,以及用作高品质溶媒和燃油添加剂等领域具有广泛的应用前景^[1]。活性炭是一种多孔物质,具有很大的比表面积

收稿日期:2011-01-05。收修改稿日期:2011-03-22。

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

以及较强的吸附性能,孔隙结构发达,耐热、耐酸碱,并具有一定的机械强度和耐磨性,因此广泛应用于气相或液相吸附剂以及催化剂的载体。一般认为,对活性炭吸附催化性能产生影响的主要是活性炭孔结构和表面官能团结构,即物理性质和化学性质。活性炭是由类似石墨的碳微晶按“螺旋形结构”排列,由微晶间的强烈交联形成发达微孔的结构,并通过活化使微孔扩大形成孔隙^[2]。李忠等^[3]将 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液浸渍在活性炭上,并通过直接热解制备了无氯负载型 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂,表现出较好的催化活性。通过对催化剂微观结构表征分析,确定了活性炭负载单一铜组分 Cu_2O 是催化反应的活性物种。Yang 等^[4]对 $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2\text{-CH}_3\text{COOK}/\text{AC}$ 催化剂研究表明,活性炭载体经过 O_2 和 HNO_3 改性后制备的催化剂催化合成 DMC 的活性并未提高,但经过 H_2O 、 KOH 和 H_2 改性后可使催化剂活性大大提高,尤其是活性炭经 H_2O 改性后制备的催化剂在反应温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{GHSV}=4\ 300\ \text{h}^{-1}$ 、 $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{CO}}:V_{\text{O}_2}=22:11:3$ 时,DMC 的时空收率可达到 $389.7\ \text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$,选择性 97.7%,甲醇转化率 7.3%,但该催化剂的稳定性不好,反应 11 h 后活性显著下降,认为可能是由于 Cl^- 的流失造成的。研究表明,用 O_2 和 HNO_3 处理后的活性炭表面酸性官能团增加,而经 H_2O 、 KOH 和 H_2 处理后的活性炭表面碱性官能团增加,因此认为碱性官能团有助于活性物质碱性氯化铜的形成,从而提高了催化性能。Park 等^[5]也做了类似的研究,催化剂是未添加助剂的 $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2/\text{AC}$,并对活性炭做同样的改性,得到相同的结论。大量研究表明,活性炭表面的含氧官能团对其表面金属粒子的分散度和稳定性具有重要的作用^[6-7]。解强等^[8]通过 EDX 和 SEM 研究认为,经 HNO_3 处理后的活性炭表面含氧官能团增加,使得铜盐分散更为均匀,同时提高了催化剂粒子的抗烧结能力。苏伟等^[9]介绍了活性炭微孔作用及活性炭化学改性对氢吸附能力的影响。通过氨水或 HF 改性增强了活性炭对 H_2 的吸附能力, H_3PO_4 改性会降低活性炭的氢吸附能力。分析认为这是由于预处理改变了活性炭的比表面积、孔径分布及表面化学性质,实验结果表明比表面积和氢吸附量成正比。活性炭经 HF 处理后灰分含量减少,活性炭中的矿物被溶解,因此形成了新的微孔,比表面积增大,因此氢吸附能力增强。Stöhr 等^[10]研究认为, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥氨气处理并不会影响活性炭微孔和中孔的结构,而当温度升高到 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,孔容和比表面积显著增加。改

性后的活性炭对 O_2 具有解离吸附的能力,形成过氧离子,提高了催化氧化的能力。刘朝军等^[11]利用空气氧化的方法对沥青基球状活性炭进行了改性,研究结果表明空气氧化处理破坏了微孔结构,并随着氧化强度的增强,沥青基球状活性炭的比表面积减小,同时,改性后的活性炭对苯酚的吸附能力也下降。本工作用氨水、柠檬酸、 KOH 和 KMnO_4 对活性炭进行改性,分别浸渍 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液,热处理得到负载型无氯催化剂,并讨论了其催化氧化羰基化合成 DMC 的性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸、 KOH 和 KMnO_4 (A.R.级,天津市科密欧化学试剂有限公司);蒸馏水 (GB50172-92,自制);活性炭(上海试剂厂,80~100目);甲醇(A.R.级,天津市化学试剂三厂)。

N_2 和 O_2 (分别为 99.99%,99.8%,太原市福江特种气体有限公司); CO (99.9%,北京氮普北分气体工业有限公司); He (99.999%,北京兆格气体科技有限公司)。

常压固定床微反-色谱装置;美国 Agilent 公司 HP-6890N 型气相色谱仪;美国 Bio-Rad 公司 FTS-165 型傅里叶变换红外光谱仪;意大利 Sorptmatic1990 型自动吸附仪;美国麦克公司 Autochem II 2920 型化学吸附仪;日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪;英国 VG Scientific 公司 ESCAL-ab 220i-XL 型光电子能谱仪。

1.2 实验过程

1.2.1 活性炭载体的改性

将 2 g 活性炭分别加入到 50 mL $5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水溶液,或 $1.4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液,或 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液,或 $0.03\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液中,于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴回流搅拌 6 h,抽滤并用蒸馏水反复洗涤至滤液 pH 值为中性,然后放入烘箱中 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,取出备用。将原活性炭标记为 AC-O,将氨水改性、柠檬酸改性、 KOH 改性和 KMnO_4 改性的活性炭分别标记为 AC-A、AC-C、AC-K 和 AC-Mn。

1.2.2 催化剂的制备

分别取 2 g 上述活性炭 AC-A、AC-C、AC-O、AC-K 和 AC-Mn 浸渍于 50 mL $0.12\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液中,室温下搅拌 4 h 后,在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌至溶剂蒸干,得到催化剂前驱物。将催化剂前

驱物在 N_2 保护下 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧热处理 4 h 得到催化剂。将得到的催化剂分别标记为 Cu/AC-A、Cu/AC-C、Cu/AC-O、Cu/AC-K 和 Cu/AC-Mn。

1.2.3 活性炭及催化剂的表征

BET 比表面积: 采用意大利 Sorptmatic1990 型自动吸附仪,首先对样品进行抽真空预处理,然后在液氮温度下进行氮气吸附,并通过脱附测定样品的比表面积和孔径分布;

FTIR: 将样品与 KBr 混合研磨后压片,由美国 Bio-Rad 公司 FTS-165 型傅里叶变换红外光谱仪在 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内检测,定性分析活性炭表面官能团;

H_2 -TPR: 在美国 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行氢还原测试,首先将样品在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 高纯氮中预处理 30 min ,然后降至 $50\text{ }^\circ\text{C}$,待基线稳定后,在 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $10\%\text{ H}_2/\text{Ar}$ 气流中以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升到 $500\text{ }^\circ\text{C}$;

XRD: 日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 辐射源、Ni 滤波, $\lambda=0.154\,18\text{ nm}$),工作电压 40 kV ,管电流 30 mA ,扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 0.01° ;

XPS: 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 $C1s$ 峰(284.6 eV)作为内标校正。

1.2.4 催化剂催化性能的评价

催化剂活性评价在常压连续固定床上进行,反应器为不锈钢管($\Phi\,6\text{ mm}\times 450\text{ mm}$),甲醇由微量进样泵(2PBOOC 型,北京卫星制造厂)引入,并随 CO 和 O_2 气流进入汽化室,在汽化室内汽化、混合后,进入反应器流过催化剂床层,产物由反应器底部流出并通过自动进样阀进入气相色谱仪(Agilent 6890N)

进行在线分析,每隔 20 min 自动取样分析。控制原料气 CO 和 O_2 的流速分别为 28.0 和 $2.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,甲醇流速为 $0.02\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,催化剂用量为 0.45 g ,反应温度为 $140\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 9 h 。

Agilent HP-6890N 气相色谱为三阀四柱,毛细管 HP-INNOWAX 柱($30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 1\text{ }\mu\text{m}$)串联用以分离反应产物二甲醚(DME)、二甲氧基甲烷(DMM)、甲酸甲酯(MF)、甲醇($MeOH$)和碳酸二甲酯(DMC);填充柱 PropackQ 为预分离柱,与毛细管 HP-PLLOT/Q($30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 40\text{ }\mu\text{m}$)和 5A 分子筛柱($30\text{ m}\times 0.53\text{ mm}\times 25\text{ }\mu\text{m}$)串联用以分离不凝性气体 O_2 、 CO 和 CO_2 。以高纯 $He(99.999\%)$ 为载气,分别由氢火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)对甲醇气相氧化羰基化反应的气相产物进行在线分析,采用校正因子面积归一化法进行定量计算。色谱的基本分析条件为:进样口温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$,柱温 $50\text{ }^\circ\text{C}$,TCD 温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$,TCD 进样口分流比为 $5:1$,FID 温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$,FID 进样口分流比为 $10:1$, H_2 流速 $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,空气流速 $400\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,载气 He 流速 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂反应活性

在固定床催化甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应中,催化剂 Cu/AC-A、Cu/AC-C、Cu/AC-O、Cu/AC-K 和 Cu/AC-Mn 的 DMC 时空收率(STY_{DMC})、基于甲醇的摩尔选择性($S_{DMC/MeOH}$)和甲醇转化率(C_{MeOH})的平均值见表 1。

从表 1 看出,在相同的铜负载量及催化剂制备条件下,载体活性炭不同的改性方法影响催化剂的催化活性。相对于催化剂 Cu/AC-O,催化剂 Cu/AC-A 和 Cu/AC-C 时空收率分别提高了 15.9% 和 6.5% ,甲醇转化率分别提高了 15.4% 和 4.5% ;而催化剂 Cu/

表 1 改性活性炭制备的 Cu/AC 催化剂活性评价

Table 1 Catalytic activity of Cu/AC catalysts from modified activated carbon

Catalyst	AC modification	$STY_{DMC} / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$S_{DMC/MeOH} / \%$	$C_{MeOH} / \%$
Cu/AC-O	/	131.9	67.9	6.4
Cu/AC-A	Ammonia	152.8	68.0	7.4
Cu/AC-C	Citric acid	140.5	66.7	6.7
Cu/AC-K	KOH	116.9	64.2	6.1
Cu/AC-Mn	$KMnO_4$	75.5	54.9	4.6

Reaction conditions: $V_{MeOH}:V_{CO}:V_{O_2}=4:10:1$, $m(\text{cat})=0.45\text{ g}$, temperature= $140\text{ }^\circ\text{C}$, $t=9\text{ h}$.

STY=Space time yield of dimethyl carbonate

AC-K 和 Cu/AC-Mn 的时空收率分别下降了 11.4% 和 42.7%, 甲醇转化率分别下降了 5.9% 和 28.3%。可见, 采用氨水改性的活性炭制备的催化剂活性和选择性最好。催化剂 Cu/AC-O 进行 72 h 催化反应后, 催化活性明显下降, 其 DMC 时空收率为 $84.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 比催化反应稳定时活性下降了 36.1%。

2.2 改性活性炭表面分析

在催化剂制备过程中, 铜盐种类、负载量及焙烧条件完全相同, 因此催化剂催化性能的差异是由于活性炭改性条件不同而造成的, 不同的改性条件导致活性炭表面形成不同的空间结构及化学表面, 从而影响铜盐在活性炭表面的分散及活性物种的形成, 最终影响催化剂的催化性能。

活性炭中微孔构成的内表面积约占总内表面积

的 95% 以上, 过渡孔和大孔仅占 5% 左右。对活性炭载体 AC-A、AC-O 和 AC-Mn 进行比表面积测试。表 2 和图 1 分别是改性前后活性炭比表面积的测试结果和孔径分布的结果。

从表 2 和图 1 看出, 经氨水改性的活性炭, 比表面积略有增大, 比孔容减小 25.3%; 经 KMnO_4 改性的活性炭, 比表面积减小, 比孔容减小 33.3%。这是由于氨水改性部分消除了表面阴性基团, 使活性炭形成了更多的微孔结构; 而 KMnO_4 具有强氧化性, 活性炭经 KMnO_4 改性后, 部分微孔被破坏, 孔道坍塌, 比表面积减小, 孔径分布相对集中。这说明, 一方面活性炭载体较高的比表面积有利于铜盐在活性炭表面分散形成更多的活性中心, 另一方面, 孔径分布也会影响活性中心的形成。

表 2 改性前后活性炭的比表面积和比孔容

Table 2 Specific surface area and pore volume of activated carbon before and after modification

Activated carbon	Specific surface / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AC-A	1906	1.3
AC-O	1886	1.7
AC-Mn	1756	1.2

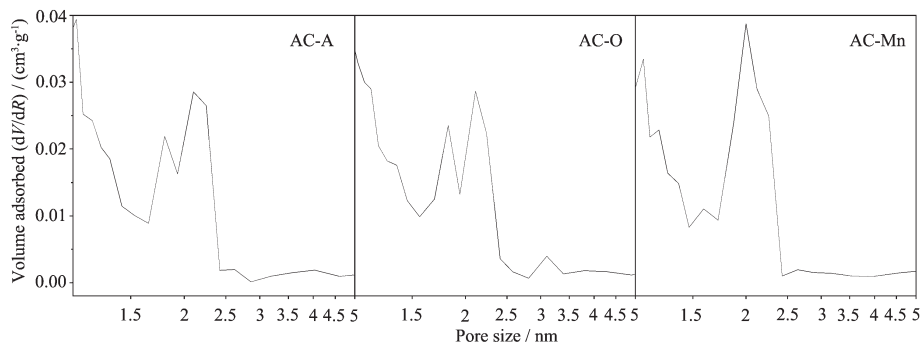


图 1 改性前后活性炭的孔径分布

Fig.1 Pore size distribution for activated carbon before and after modification

为弄清改性前后活性炭表面化学性质的变化情况, 分别对 AC-A、AC-O 和 AC-Mn 进行红外表征, 图 2 是改性前后活性炭的 FTIR 谱图。从 FTIR 谱图看出, 活性炭改性改变了活性炭表面有机官能团的组成和含量。其中, $3\,200\sim 3\,700 \text{ cm}^{-1}$ 归属为样品表面羟基 O-H 键的伸缩振动, 或者样品表面物理吸附的水^[12]; $2\,250\sim 2\,400 \text{ cm}^{-1}$ 归属为 $\text{C}\equiv\text{N}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键特征峰^[13]; $1\,640 \text{ cm}^{-1}$ 归属为 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动; $2\,850\sim 2\,980 \text{ cm}^{-1}$ 归属为甲基和亚甲基官能团^[14-15]; $1\,580\sim 1\,800 \text{ cm}^{-1}$ 归属为 $\text{C}=\text{O}$ 官能团(羧基、酸酐、内酯等)^[16-17]; $1\,500\sim 1\,580 \text{ cm}^{-1}$ 归属为芳香碳环碳骨架

振动^[14]; $1\,000\sim 1\,250 \text{ cm}^{-1}$ 归属为含氧的 C-O-C(对称伸缩振动)醚键、内酯和酚结构^[12,14,17]。由此可见, 活性炭 AC-A 表面含氮官能团和不饱和还原性官能团 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 明显增加, 说明活性炭表面的部分含氧官能团被还原, 形成了较多具有还原性的不饱和键; 而活性炭 AC-Mn 表面的含氧官能团羧基及羰基明显增加, 载体表面具有一定的氧化性。也就是说, 经过氨水改性后形成的还原性表面更利于铜盐在其表面形成活性中心, 而 KMnO_4 改性后具有氧化性的表面不利于活性中心的形成。同时, 对比 AC-O 和 Cu/AC-O 的 FTIR 谱图结果, 发现没有明显变化, 说明

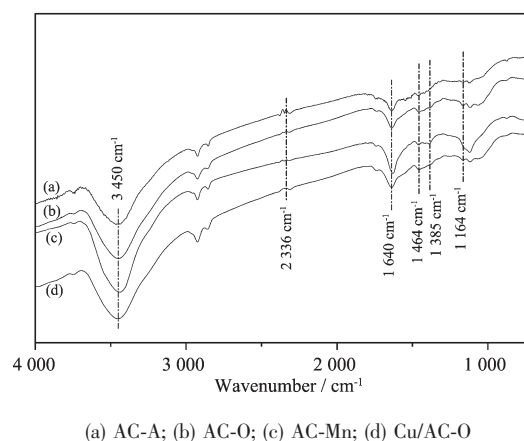


图 2 改性前后活性炭的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra for activated carbon before and after modification

铜盐的负载及催化剂的热处理,对活性炭表面官能团数量及种类未产生明显的改变。

2.3 催化剂 XRD 物相分析

催化剂 Cu/AC-A、Cu/AC-C、Cu/AC-O、Cu/AC-K 和 Cu/AC-Mn 的 XRD 表征结果见图 3。从图中看出,五种催化剂中都有 Cu 和 Cu_2O 的特征衍射峰,随着催化剂活性的降低, Cu_2O 特征衍射峰先增大后减小,Cu 特征衍射峰先减小后增大,活性最好的催化剂 Cu/AC-A 中 Cu 和 Cu_2O 的特征衍射峰都是中等强度,当结晶态 Cu_2O 增加而 Cu 减少时,活性下降了 8.1%(Cu/AC-C)和 13.7%(Cu/AC-O),当结晶态 Cu_2O 减少而 Cu 增加时,活性下降了 23.5%(Cu/AC-K)和 50.6%(Cu/AC-Mn)。由此看出,催化剂中结晶态 Cu 和 Cu_2O 的相对含量是影响催化剂性能的重要因素。

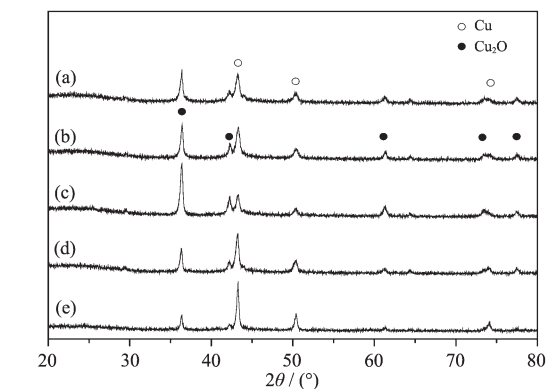


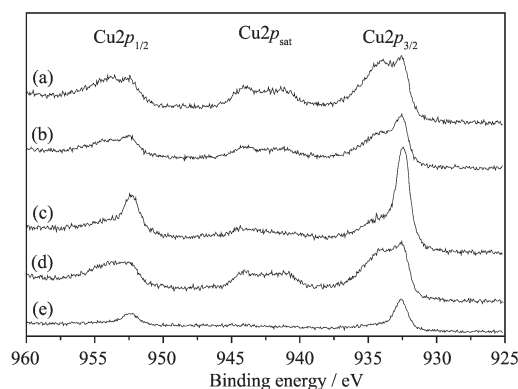
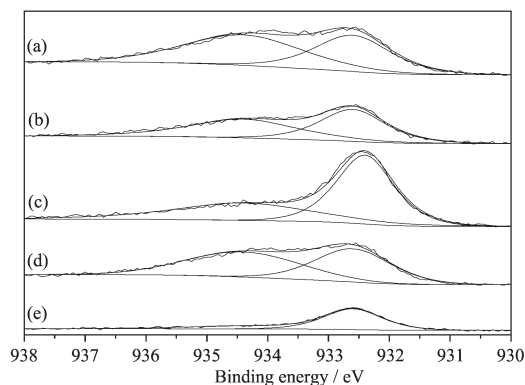
图 3 改性活性炭制备的 Cu/AC 催化剂的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of Cu/AC catalysts from modified activated carbon

2.4 催化剂 XPS 表面分析

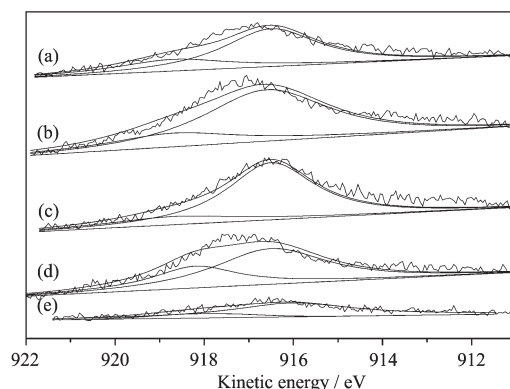
XRD 表征仅分析出催化剂中结晶态物种,不能检测出无定形或高度分散的铜物种,因此进一步对催化剂进行 XPS 表征。图 4 表示改性前后的活性炭制备的催化剂 $\text{Cu}2p$ XPS 谱图。从图 4 不难看出,除了 Cu/AC-Mn 以外,其余 4 个催化剂的 XPS 谱图上均有 Cu(II)物种的卫星伴峰,表面均存在 Cu(II),这在 XRD 表征中未检测到,说明 Cu(II)在催化剂表面呈高度分散,而且是催化反应的活性物种之一;而 Cu(I)和 Cu(0)的电子结合能很接近,需要借助 AES 谱图加以区分^[18]。

图 5 表示催化剂 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 能谱的曲线高斯拟合,从图 5 看出,经碱性溶液(氨水和 KOH)改性的活性

图 4 改性活性炭制备的 Cu/AC 催化剂的 $\text{Cu}2p$ XPS 谱图Fig.4 $\text{Cu}2p$ XPS spectra of Cu/AC catalysts from modified activated carbon图 5 改性活性炭制备的 Cu/AC 催化剂 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 的 XPS 曲线拟合Fig.5 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS curve-fitting for Cu/AC catalysts from modified activated carbon

炭制备的催化剂表面 Cu(II)(BE=934.5 eV)含量明显占有优势,这是因为经氨水和 KOH 改性的活性炭表面具有碱性,憎水性增强^[19],因此不利于醋酸铜溶液进入微孔体系,在浸渍醋酸铜溶液时,醋酸铜在载体表面分散不均匀,不利于焙烧过程的自还原,导致 Cu(II)含量较高,催化剂 Cu/AC-A 和 Cu/AC-K 中 Cu(II)含量分别达到 56.31%和 52.82%;而经柠檬酸和 KMnO₄ 改性的活性炭表面酸性较强,亲水性增强^[20],有利于醋酸铜溶液与载体表面接触,使醋酸铜在载体表面均匀分散,高温焙烧使较多的 Cu(II)还原为 Cu(0)或 Cu(I) (BE=932.4~932.6 eV),Cu(II)含量下降,催化剂 Cu/AC-C 和 Cu/AC-Mn 中 Cu(II)含量分别为 49.04%和 0。其中,Cu/AC-C 中 Cu(II)含量高于 Cu/AC-O,这可能是由于活性炭改性使活性炭的孔道结构发生了变化,造成醋酸铜分散度的差异,不利于焙烧过程的自还原,Cu(II)含量略高。也就是说,当催化剂表面没有高度分散的 Cu(II)时(Cu/AC-Mn),反应活性最差;当催化剂表面高度分散有 Cu(II)时,Cu(0)/Cu(I)的相对含量影响催化剂活性。

图 6 表示催化剂俄歇峰高斯拟合,表 3 是根据催化剂 Cu2p_{3/2} 能谱曲线拟合和俄歇峰曲线拟合的结果分析。从图 6 看出,随着催化剂活性的改变,Cu(I)和 Cu(0)俄歇电子的能量都有所变化,分别为 916.2~916.5 eV 和 918.2~919.2 eV,这是由于活性炭改性导致表面官能团变化而造成不同的电子效



(a) Cu/AC-A; (b) Cu/AC-C; (c) Cu/AC-O; (d) Cu/AC-K; (e) Cu/AC-Mn

图 6 改性活性炭制备的 Cu/AC 催化剂 AES 曲线拟合

Fig.6 AES curve-fitting for Cu/AC catalysts from modified activated carbon

应。结合表 3 的分析,可知催化剂 Cu/AC-A、Cu/AC-C、Cu/AC-O、Cu/AC-K 中 Cu(I)/Cu(0)先增大后减小,与 XRD 结果相吻合,而 Cu/AC-Mn 的 Cu(I)含量明显高于 Cu(0),Cu(I)/Cu(0)=5.72,这是由于经 KMnO₄ 改性后的活性炭表面亲水性增强,相当一部分 Cu(II)进入活性炭孔道内,被还原成 Cu(0),以体相 Cu(0)形式存在。结合 XRD 和 XPS 分析,认为催化剂表面高度分散 Cu(II)并且 Cu(I)/Cu(0)比例适中的催化剂表现出较好的催化活性。结合 XPS 数据分析,在五组催化剂中,当催化剂表面 Cu(0):Cu(I):Cu(II)=1:2.55:4.58 时,催化剂的活性较好。

表 3 改性活性炭制备的 Cu/AC 催化剂 Cu2p_{3/2} 的 XPS 和 AES 曲线拟合的结果分析

Table 3 Cu2p_{3/2} XPS and AES curve-fitting analysis for Cu/AC catalysts from modified activated carbon

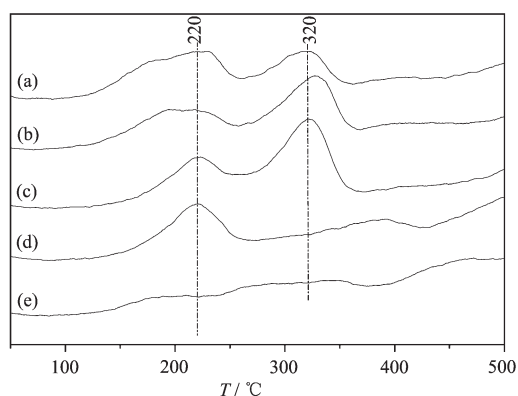
Catalyst	Cu2p _{3/2} XPS curve-fitting		AES curve-fitting			Cu(0)/Cu(I)/Cu(II)
	Cu(II) / %	Cu(0/I) / %	Cu(I) / %	Cu(0) / %	Cu(I) / Cu(0)	
Cu/AC-A	56.31	43.69	71.86	28.14	2.55	1:2.55:4.58
Cu/AC-C	49.04	50.96	75.12	24.88	3.02	1:3.02:3.87
Cu/AC-O	31.90	68.10	80.37	19.63	4.09	1:4.09:2.39
Cu/AC-K	52.82	47.18	64.23	35.77	1.80	1:1.80:3.13
Cu/AC-Mn	0	100	85.12	14.88	5.72	1:5.72:0

2.5 催化剂 H₂-TPR 分析

XRD、XPS 表征分析都证明在催化剂表面含有多种价态的铜物种,而对不同价态、不同比例、不同存在结构的铜的氧化物,其被还原的能力不同。因此,对催化剂 Cu/AC-A、Cu/AC-C、Cu/AC-O、Cu/AC-K 和 Cu/AC-Mn 进行 H₂-TPR 分析,图 7 是催化剂的 H₂-TPR 图,从图 7 看出,主要有 220 °C 低温还原峰和 320 °C 高温还原峰。有文献^[21-22]认为高度分散态物

种接触还原性气体充分,比较容易被还原,结晶态物种则比较难还原。

结合 XRD 和 XPS,我们认为催化剂中高度分散的 CuO 还原温度低,220 °C 还原峰是 Cu(II)→Cu(0)的还原峰,结晶态 Cu₂O 还原温度高,320 °C 还原峰是 Cu(I)→Cu(0)的还原峰。并且从图中看出,Cu(II)→Cu(0)的低温还原峰随着催化剂反应活性的降低,峰面积逐渐减小,说明 CuO 含量逐渐减少,Cu/AC-K



(a) Cu/AC-A; (b) Cu/AC-C; (c) Cu/AC-O; (d) Cu/AC-K; (e) Cu/AC-Mn

图 7 改性活性炭制备的 Cu/AC 催化剂 H₂-TPR 图

Fig.7 H₂-TPR patterns of Cu/AC catalysts from modified activated carbon

表 4 H₂-TPR 和 XPS 对 Cu(II)/Cu(I) 分析的比较

Table 4 Cu(II)/Cu(I) analysis for catalysts based on H₂-TPR and XPS

Catalyst	H ₂ -TPR	XPS
	Cu(II)/Cu(I)	Cu(II)/Cu(I)
Cu/AC-A	1.88	1.80
Cu/AC-C	1.01	1.28
Cu/AC-O	0.61	0.58
Cu/AC-K	2.04	1.74
Cu/AC-Mn	0.38	≈0

根据 XPS、XRD 以及 H₂-TPR 表征分析, Cu(0)、Cu(I) 和 Cu(II) 都是催化反应的活性组分, 催化活性与 3 种铜物种的含量和分散状态相关, 它们相互协同, 共同起催化作用。有文献报道, Cu₂O 促进 CH₃OH 的解离吸附^[23-24], 并且 CO 可以与 Cu(I) 形成作用较强的化学吸附^[23-26]; Cu₂O(111) 表面缺陷氧空位促进 O₂ 的解离吸附^[27]; 不同的铜氧化态中存在不同的氧缺陷、氧空穴, 并形成不同的氧吸附物种^[28]; Cu(0) 在常温下表面强烈吸附 O₂^[23-24]。结合本实验的结果, 我们推测: 催化剂表面不同的活性中心对不同的反应物分子活化吸附, Cu(I) 吸附 CO, 并解离吸附 CH₃OH, Cu(II) 促进 O₂ 解离吸附并溢流至 Cu(0) 表面吸附, 也就是说, CO 和 CH₃OH 在 Cu(I) 表面活化吸附, CH₃OH 解离吸附形成甲氧基并与解离吸附的氧反应生成水, CO 插入两分子甲氧基形成目标产物 DMC。

3 结 论

活性炭通过改性使表面的官能团发生了变化,

的低温还原峰面积有所增大, CuO 含量略有增加, 与 XPS 分析结果一致; Cu(I)→Cu(0) 的高温还原峰随着催化剂反应活性的降低, 峰面积先增大后减小, 也就是说 Cu₂O 含量先增加后减小, 这与 XRD 分析结果相吻合。

表 4 是对催化剂 H₂-TPR 图分析和与 XPS 分析结果的对比。

从计算的结果看出, H₂-TPR 和 XPS 分析得到的 Cu(II)/Cu(I) 相对含量的变化趋势是一致的, Cu(II)/Cu(I) 随催化剂活性降低而减小, 在催化剂 Cu/AC-K 处有例外。Cu(II)/Cu(I) 数值上的差异是由于 XPS 分析的是催化剂表面物种, 而 H₂-TPR 则是对催化剂中所有氧化性物种的还原。

影响了孔道结构以及比表面积, 同时也影响了高温焙烧过程中活性中心 Cu(0)/Cu(I)/Cu(II) 的形成、表面分布、形态及数量, 最终影响催化剂催化甲醇氧化羰基化合成 DMC 的活性。经氨水改性的活性炭, 表面不饱和还原性官能团(C≡N、C≡C)增加, 疏水性增强, 制备的催化剂表面 Cu(0):Cu(I):Cu(II)=1:2.55:4.58, 催化活性较好。

参考文献:

- [1] REN Jun(任军), LI Zhong(李忠), ZHOU Yuan(周媛), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.(Huagong Jinzhan)*, **2007**, **26**(09):1246-1252
- [2] FAN Yan-Zhen(范延臻), WANG Bao-Zhen(王宝贞). *Coal Conv.(Meitan Zhuanhua)*, **2000**, **23**(04):26-30
- [3] 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
- [4] Yang P, Cao Y, Dai W L, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2003**, **243**(02):323-331
- [5] Park E D, Lee J S. *J. Catal.*, **2000**, **193**(1):5-15

- [6] Van Dam H E, Van Bekkum H. *J. Catal.*, **1991**, **131**(02):335-349
- [7] Ehrburger P, Walker P L. *J. Catal.*, **1978**, **55**(01):63-70
- [8] XIE Qiang(解强), ZHANG Xiang-Lan(张香兰), CHEN Qing-Ru(陈清如), et al. *New Carbon Mater. (Xinxing Tan Cailiao)*, **2003**, **18**(03):203-208
- [9] SU Wei(苏伟), ZHOU Ya-Ping(周亚平), WEI Liu-Fang(魏留芳), et al. *New Carbon Mater. (Xinxing Tan Cailiao)*, **2007**, **22**(02):135-140
- [10] Stöhr B, Boehm H P, Schlöhl R. *Carbon*, **1991**, **29**(6):707-720
- [11] LIANG Chao-Jun(刘朝军), TENG Na(滕娜), LIANG Xiao-Yi(梁晓义), et al. *Carbon (Tansu)*, **2007**, (03):26-28
- [12] Park. S J, Jang Y S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **249**(02):458-463
- [13] YANG Hui-Zhu(杨会珠), LIU Zhi-Ying(刘志英), LI Lei(李磊), et al. *Environ. Pollut. Control (Huanjing Wuran Yu Fangzhi)*, **2009**, **31**(10):10-14
- [14] Burg P, Fydrych P, Cagniant D, et al. *Carbon*, **2002**, **40**(09):1521-1531
- [15] Zhu J Z, Yang J, Deng B L. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **166**(2/3):866-872
- [16] Zhang L, Chang X J, Li Z H, et al. *J. Mol. Struct.*, **2010**, **964**(1/2/3):58-62
- [17] Zhu J Z, Deng B L, Yang J, et al. *Carbon*, **2009**, **47**(08):2014-2025
- [18] SHI Qiu-Jie(石秋杰), LIU Ning(刘宁), LIANG Yi(梁义). *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2007**, **28**(01):57-61
- [19] DONG Jie(董洁), WU Bian-Hua(吴边华). *Coal Qual. Technol. (Meizhi Jishu)*, **2008**, (04):51-52
- [20] JIA Jian-Guo(贾建国), LI Chuang(李闯), ZHU Chun-Lai(朱春来), et al. *Carbon Tech. (Tansu Jishu)*, **2009**, **28**(06):11-15
- [21] Luo M F, Fang P, He M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2005**, **239**(1/2):243-248
- [22] 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**(03):427-431
- [23] ZHU Hai-Yan(朱海燕), LIU Bing-Hua(刘炳华), ZHANG Hui-Liang(张惠良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**, **122**(01):53-58
- [24] Idem R O, Bakhshi N N. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**, **51**(14):3697-3708
- [25] ZHOU Qun(周群), DING Hong(丁红), QIU Shi-Lun(裘式纶), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2000**, **21**(03):469-471
- [26] XIE You-Chang(谢有畅), ZHANG Jia-Ping(张佳平), TONG Xian-Zhong(童显忠), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1997**, **18**(07):1159-1165
- [27] Sun B Z, Chen W K, Zheng J D, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**, **255**(5, Part 2):3141-3148
- [28] Nagase K, Zheng Y, Kodama Y, et al. *J. Catal.*, **1999**, **187**(01):123-130