第 29 卷第 12 期
2013 年 12 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.29 No.12
2575-2581

浸渍顺序对 CuCe/AC 催化剂结构和性能的影响

郑华艳 郭天玉 李 忠* 孟凡会 秦 瑶
(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：通过在 Cu/AC 催化剂中添加稀土助剂 Ce,考察不同的浸渍顺序对 CuCe/AC(活性炭)催化剂表面结构及其催化甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯性能的影响,并采用 XRD、XPS、H_2-TPR、AAS 和 HR-TEM 等表征了催化剂活性组分含量、分散状态和价态等性质。发现共浸渍法制备的催化剂,Ce 对活性组分 Cu 在活性炭表面的分散起到一定的促进作用;先浸渍 Cu 后浸渍 Ce 制备的催化剂,后浸渍的 Ce 覆盖部分 Cu 组分,使这些 Cu 组分难以还原并无法与反应物分子接触,导致其催化性能有所降低;而先浸渍 Ce 后浸渍 Cu 制备的催化剂,Ce 组分和 Cu 组分产生相互作用,使表面存在较多分散均匀的 Cu(0)和 Cu(I)物种,其催化性能最佳,碳酸二甲酯的时空收率及选择性分别达到了 142 $mg\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$ 和 85%。

关键词：助剂 Ce；浸渍顺序；Cu/AC 催化剂；氧化羰基化
中图分类号：O643.3; O643.36 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4861(2013)12-2575-07
DOI：10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.388

Effect of Impregnation Strategy on Structure and Catalytic Performance of CuCe/AC Catalyst

ZHENG Hua-Yan GUO Tian-Yu LI Zhong* MENG Fan-Hui QIN Yao
(*Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*)

Abstract: The effect of impregnation sequence on the surface structure and catalytic performance of CuCe/AC (Activated carbon) (by adding rare earth Ce promoter to Cu/AC)catalyst was studied for gas-phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. The active component content, surface dispersion and valence state of as-prepared catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), H_2-temperature programmed reduction (H_2-TPR), High resolution transmission electron microscope (HR-TEM). The results show that Ce promoter plays a key role for active component Cu to disperse on the surface of activated carbon in CuCe/AC catalyst prepared by co-impregnation. The Cu components are difficult to be reduced and difficult to contact with reactant molecules for CuCe/AC catalyst prepared by first impregnation with Cu and then with Ce because part of Cu components are covered by Ce impregnation leading to the decrease of catalytic activity. For CuCe/AC catalyst prepared by first impregnation with Ce and then with Cu, the Ce and Cu components interact with each other, resulting in an optimal catalytic performance because of a more uniform dispersion of Cu (0) and Cu(I) species on the surface of the catalyst. The space time yield and selectivity of dimethyl carbonate are 142 $mg\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$ and 85%, respectively.

Key words: Ce promoter; impregnation sequence; Cu/AC catalyst; oxidative carbonylation

收稿日期:2013-03-18。收修改稿日期:2013-06-24。
国家自然科学基金(No.20976113,21276169)、山西省科技攻关项目(20120321003-03)和山西省归国留学基金(No.20100038)资助项目。
*通讯联系人。E-mail:lizhong@tyut.edu.cn,Tel/Fax: +86-351-6018526

0 引 言

碳酸二甲酯(简称 DMC),是无毒或微毒的绿色化学品,分子中含有多种官能团,可以替代甲基叔丁基醚(MTBE)作燃料添加剂、替代光气合成聚碳酸酯和异氰酸酯,以及用作环境友好的甲基化试剂和溶剂等[1]。在甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)反应中,铜基催化剂起着重要作用,早期研究的催化剂主要采用 CuCl 或 $CuCl_2$ 催化剂,基本都存在氯离子,在反应过程中,严重腐蚀设备,存在氯离子的流失导致催化剂失活等问题[2]。

采用非氯铜盐作为铜源制备出完全无氯铜基催化剂。King[3]在 650 ℃热处理下制备的 Cu_2O/LZ-20M 催化剂具有一定的活性,未交换的 Cu_2O 堵塞分子筛孔道,反应 90 min 后,活性迅速下降。Richter 等[4]将 $Cu(OH)_2$ 沉淀到 Y 型分子筛上,然后高温焙烧制备的完全无氯 Cu/Y 催化剂,具有一定催化活性。Wang 等[5]在 CO 气氛处理下制备 CuO-La_2O_3/活性炭复合催化剂,结果表明,CuO 和 Cu_2O 是甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯的活性中心。本课题组[6-9]前期采用醋酸铜或硝酸铜作为铜源,活性炭作为载体,通过在不同温度下进行热分解、水合肼还原等方法,制备出 Cu/AC 和 Cu_2O/AC 催化剂,均对甲醇氧化羰基化反应产生较好催化作用。

稀土金属氧化物 CeO_2 的加入可以使 CuO 和 CeO_2 之间产生相互协同作用,增加 CuO/CeO_2 催化剂的氧化还原特性,促进催化剂中高分散 Cu 物种的形成[10]。Qi 等[11]研究发现 CuO-CeO_2 催化剂制备过程中,发生氧化还原可逆反应 $Cu^{2+}+Ce^{3+}\rightleftharpoons Cu^{+}+Ce^{4+}$,较高含量的 Ce^{3+}可促使催化剂中形成更稳定的 Cu(I)物种。Liu 等[12]采用共沉淀法制备了 CuO-CeO_2 催化剂,发现 CeO_2 促进了 CuO_x 物种在催化剂表面分散,并存在较多的氧空穴,在 CO 选择性氧化反应中表现出良好催化活性。Jiang 等[13]发现在 CuO/γ-Al_2O_3 催化剂中加入 CeO_2,可以降低 Cu2$p_{3/2}$ 的电子结合能 0.9 eV,说明催化剂中铜铈之间发生强相互作用,进而改善其催化 NO+CO 反应性能。

因此,本工作在前期研究 Cu/AC 催化剂基础上引入助剂 CeO_2,通过改变浸渍顺序研究助剂 CeO_2 对催化剂的表面结构,活性物种 Cu 的价态、电子环境和分散状态,及其催化甲醇氧化羰基化性能的影响。

1 实验部分

1.1 各催化剂的制备

(1) Cu/AC 催化剂的制备

将 2.5 g AC(椰壳,福建试剂厂,80~100 目(149~177 μm)) 浸渍于在 50 mL Cu $(CH_3COO)_2\cdot H_2O$(A.R.级,天津市光复精细化工研究所试剂)的水溶液(GB50172-92,自制)中浸渍 4 h 后,于 363 K 水浴下蒸干溶剂,烘箱干燥 12 h,然后移入石英舟,置于 N_2 气(99.99 %,太原市福江特种气体有限公司)保护下的管式炉中 350 ℃进行热分解 4 h,冷却至室温,即得制备的 Cu/AC 催化剂。

(2) Cu-Ce/AC 催化剂的制备

将 AC 浸渍于 $Cu(CH_3COO)_2$ 和 $Ce(NO_3)_3$ 的混合溶液 4 h,其中 Cu 和 Ce 的负载量分别为 9%和 1%(质量分数计),浸渍和制备的过程同 Cu/AC 催化剂,该催化剂记为 Cu-Ce/AC;将 AC 先浸渍于 $Cu(CH_3COO)_2$ 溶液中,制备的过程同 Cu/AC 催化剂;然后接着浸渍另一组分 $Ce(NO_3)_3$,重复同一步骤,该催化剂记为 Cu(F)-Ce/AC;将 AC 先浸渍于 $Ce(NO_3)_3$ 溶液中,再浸渍 $Cu(CH_3COO)_2$ 溶液,制备的方法同 Cu(F)-Ce/AC 催化剂,该催化剂记 Cu-Ce(F)/AC。

1.2 催化剂的表征

XRD 表征采用日本理学 Rigaku D/max2500 粉末型 X-射线衍射仪进行分析。采用 Cu $K\alpha$ 射线(经 $K\alpha2$ 剥离处理,λ=0.154 06 nm),石墨单色器,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速率为 8°·min^{-1},步长 0.01°,扫描范围 10°~85°,闪烁计数器记录强度。

H_2-TPR 表征采用美国 Micromeritics 公司 AutochemII2920 型全自动程序升温仪进行。在 N_2 气氛的保护下升温,升温速率为 10 ℃·min^{-1},流速为 50 mL·min^{-1},到 150 ℃恒温吹扫 30 min,等待降温至 50 ℃,切换 H_2 和 Ar 的混合气体,体积比为 1:9,流速 40 mL·min^{-1},等待系统稳定,升温至 450 ℃,速率为 10 ℃·min^{-1},氢消耗信号用热导池检测器检测。

X-射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)采用光电子能谱仪(英国 VG Scientific 公司 ESCALab 220i-XL),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 3×10^{-4} Pa,电子结合能用污染碳的 C1s 峰(284.6 eV)作为内标校正,进行表面分析。

采用 VARIAN 公司的 AA240FS 原子吸收分光光度仪 (AAS) 对催化剂样品进行 Cu 元素含量的测

定,首先将 0.2 g 左右的新鲜催化剂在 600 ℃的马弗炉内恒温焙烧 6 h,以除去活性炭载体,用浓盐酸溶解然后稀释至一定浓度进行测试。

HR-TEM 表征采用日本电子 JEM-2100F 场发射透射电子显微镜,加速电压 200 kV。将催化剂样品分散在乙醇溶液,并通过超声波超声 40 min,将悬浮液滴在铜网格中的碳支撑膜上制样,然后进行分析。

1.3　催化剂的活性评价

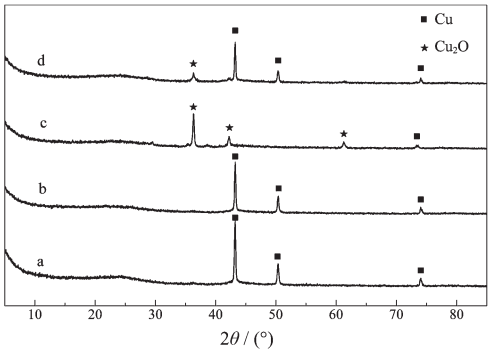
催化剂的活性评价在固定床不锈钢管反应器(Φ16 mm×400 mm 北京昆仑永泰科技有限公司)中进行,甲醇由微型进样泵 (Series II Pump,Scientific Systems,Inc,LabAlliance) 引入,CH_3OH、CO 和 O_2 在汽化室被加热混合后进入反应器,流过催化剂床层进行反应,产物经气液分离器冷凝后分离。液相混合物经称量后用 Agilent HP 6890N 气相色谱进行离线分析。

原料气 CO 和 O_2 流速比分别为 11:1,甲醇进料速度 0.05 mL·min^{-1},催化剂用量 0.8 g,管芯反应温度 130 ℃,反应压力 0.5 MPa,反应时间 9 h。色谱分析条件为:采用 FID 检测器,HP-INNOWAX 毛细管柱,色谱柱长 50 m,柱温 80 ℃,进样品和检测器温度分别为 200 和 250 ℃,载气为 He,He、H_2 和空气的流速分别为 30、35 和 400 mL· min^{-1},分流比 50:1,样品的进样量 0.2 μL。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的 XRD 物相分析

图 1 为催化剂 Cu/AC、Cu-Ce/AC、Cu(F)-Ce/AC 和 Cu-Ce(F)/AC 的 XRD 图。其中,2θ=43.2°、50.3°和 74.0°出现衍射峰对应于单质 Cu 的晶型衍射峰(PDF No.04-0836);2θ=36.3°、42.3°和 61.3°对应 Cu_2O 的晶型衍射峰(PDF No.65-3288)。可以看到,Cu-Ce/AC 催化剂与 Cu/AC 催化剂的 XRD 图中均只存在单质 Cu 物种的晶相衍射峰,Ce 的加入使 Cu 的衍射峰强度有所降低,但没有改变 Cu 物种的价态;Cu(F)-Ce/AC 催化剂上存在 Cu_2O 物种的晶相衍射峰,这可能是由于后浸渍的 Ce 覆盖在部分 Cu 物种表面上,增加其分解还原难度,使得催化剂在 350 ℃焙烧过程中产生的还原性气氛对 Cu(Ⅱ)的还原能力减弱,还原为 Cu_2O 物种;Cu-Ce(F)/AC 催化剂较 Cu/AC 催化剂中单质 Cu 的衍射峰强度降低,且在 2θ=43.2°处出现了少量的 Cu_2O 的晶相衍射峰,其原因在于先浸渍的 Ce 组分对后浸渍的 Cu 组分产生影响,起到两方面的相互作用:一方面使部分 Cu 物种部分还原为 Cu_2O,另一方面提高催化剂中单质 Cu 的分散性。



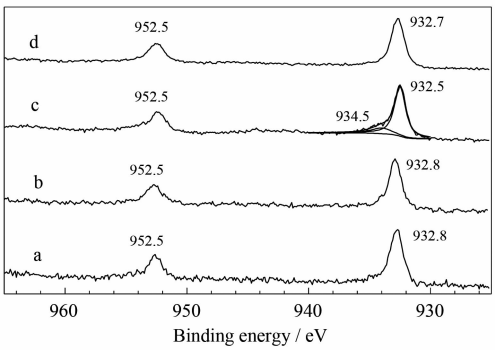
a. Cu/AC; b. Cu-Ce/AC; c. Cu(F)-Ce/AC; d. Cu-Ce(F)/AC

图 1　不同浸渍顺序制备催化剂的 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of the catalysts prepared with different impregnation sequences

2.2　催化剂的 XPS 表面分析

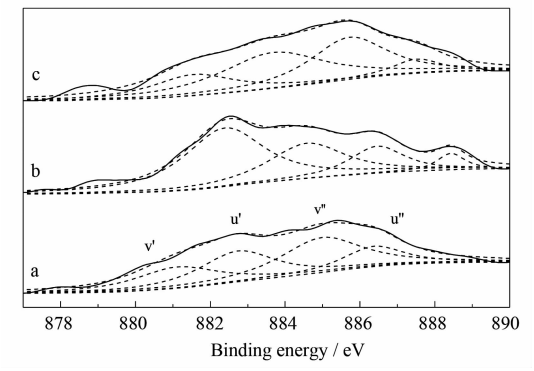
图 2 为不同浸渍顺序制备的催化剂 Cu2p XPS 及高斯拟合图。可以看出,只有 Cu(F)-Ce/AC 催化剂在 940~946 eV 处出现的卫星伴峰,其余 3 个催化剂均没有出现卫星伴峰,说明 Cu/AC、Cu-Ce/AC 和 Cu-Ce(F)/AC 催化剂表面 Cu 组分只以 Cu(Ⅰ)/Cu(0)的形式存在,而 Cu(F)-Ce/AC 催化剂表面则存在 Cu(Ⅱ)物种,结合 XRD 表征中未发现 Cu(Ⅱ)物种的晶相衍射峰,可知 Cu(F)-Ce/AC 催化剂中的 Cu(Ⅱ)是以高度分散的形式存在于催化剂表面[7]。Cu/AC 和 Cu-Ce/AC 催化剂中 Cu(Ⅰ)/Cu(0)的结合能为 932.8 eV,说明 Cu-Ce/AC 催化剂表面 Ce 并未对 Cu 组分的电子结合能产生影响;而 Cu(F)-Ce/AC 和 Cu-Ce(F)/AC 催化剂



a. Cu/C; b. Cu-Ce/AC; c. Cu(F)-Ce/AC; d. Cu-Ce(F)/AC

图 2　不同浸渍顺序制备催化剂的 Cu2p XPS 及 Cu2$p_{3/2}$ 高斯拟合图

Fig.2　Cu2p XPS spectra and Cu2$p_{3/2}$ Gaussian fitting figures of the catalysts



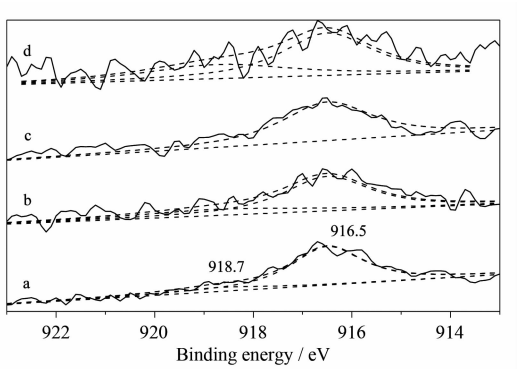
a.Cu-Ce/AC; b. Cu(F)-Ce/AC; c. Cu-Ce(F)/AC

图 3 不同浸渍顺序制备催化剂的 Ce3*d* XPS 谱图

Fig.3 Ce3*d* XPS spectra of the catalysts prepared with different impregnation sequences

Cu(I)/Cu (0) 的结合能较 Cu/AC 分别降低了 0.3 和 0.1 eV。对不同催化剂的 Ce3*d* 谱图进行高斯拟合，结果见图 3，其中 v′和 v″峰对应为 Ce_2O_3 的电子结合能，u′和 u″峰对应为 CeO_2 的电子结合能。可以看出，Cu(F)-Ce/AC 和 Cu-Ce(F)/AC 催化剂中 Ce_2O_3 和 CeO_2 的结合能均较催化剂 Cu-Ce/AC 的有所升高。两种分步浸渍法制备的催化剂中 Cu 和 Ce 之间均产生了相互作用，Cu 的电负性比 Ce 高，Ce 外层电子向 Cu 偏移，使 Cu 的电子云密度增大，结合能减小，Ce 的电子云密度减小，电子结合能增大[14]。

由于 Cu(I)和 Cu(0)的电子结合能相近，因此借助 AES 来加以区分。图 4 为催化剂的 CuLMM AES 谱图，表 1 为催化剂的 Cu2$p_{3/2}$ 俄歇能谱曲线拟合及 Ce3*d* 谱峰高斯拟合的结果。其中，916.5 和 918.7 eV 左右分别为 Cu^{I} 和 Cu^{0} 的电子结合能[15]，结合 XRD 结果可以看出，Cu/AC 催化剂表面的 Cu 组分主要为 Cu(0)，而 XPS 分析大部分是以高分散的 Cu(I)形式存在，前期研究结果表明[9]，醋酸铜在焙烧处理过程中，醋酸根离子会热分解形成还原性产物，同时 AC 载体表面存在 C≡N 和 C≡C 等还原性官能团，将催化剂中 Cu(Ⅱ)还原为低价态的 Cu(I)和 Cu(0)，因此，Cu/AC 表面主要为高分散的 Cu(I)和部分 Cu(0)物种。



a. Cu/AC; b. Cu-Ce/AC; c. Cu(F)-Ce/AC; d. Cu-Ce(F)/AC

图 4 不同浸渍顺序制备催化剂的 CuLMM AES 谱图

Fig.4 CuLMM AES spectra of the catalysts prepared with different impregnation sequences

表 1 催化剂的 Cu2$p_{3/2}$ 俄歇能谱曲线拟合及 Ce3*d* 谱峰高斯拟合的结果

Table 1 Ce3*d* XPS curve-fitting analysis of the catalysts

Catalyst	Cu(0) / %	Cu(I) / %	Cu(Ⅱ) / %	Ce^{3+} / %	Ce^{4+} / %
Cu/AC	0.3	2.0	0	–	–
Cu-Ce/AC	0.7	1.8	0	53.1	46.9
Cu(F)-Ce/AC	0.0	3.1	0.6	66.2	33.8
Cu-Ce(F)/AC	0.6	3.6	0	50.2	49.7

由表 1 可以看出，Cu-Ce/AC 催化剂较 Cu/AC 催化剂表面存在更多的 Cu(0)，说明 Ce 的引入可以促使催化剂表面约 14%的 Cu 组分部分还原为 Cu(0)，同时可以看出催化剂中的 Ce 不仅存在 CeO_2，而且有部分的 Ce_2O_3 存在，说明热分解过程产生的还原性气氛将 CeO_2 部分还原为 Ce_2O_3。文献中[16]也证实了 CeO_2 可在高温还原性环境条件下可以发生还原反应 $Ce^{4+}+e \rightarrow Ce^{3+}$，部分生成 Ce_2O_3。

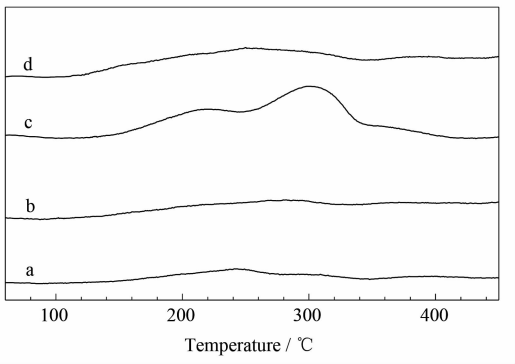
Cu(F)-Ce/AC 催化剂表面主要存在 Cu(I)和部分 Cu(Ⅱ)，没有 Cu(0)的存在，这是由于部分 Cu 组分被 Ce 覆盖，这部分的 Cu 物种不易与还原性气氛接触而以 CuO 的形式存在。相反，Cu(F)-Ce/AC 催化剂表面 Ce_2O_3 的含量较 Cu-Ce/AC 催化剂的增多了 24.8%，说明与 Cu 发生作用覆盖在表面的 Ce 组分则更容易被还原为 Ce_2O_3 物种。

而 Cu-Ce (F)/AC 催化剂由于 Cu 组分部分覆盖在 Ce 组分上，两金属组分发生相互作用，使该部分的 Cu 更容易被还原为 Cu(0)，因此 Cu-Ce(F)/AC 催化剂表面较其它 3 个催化剂含有更多的 Cu(0)组分。同时，被 Cu 组分覆盖的 Ce 组分则由于难以接触还

原性气氛，因而与 Cu-Ce/AC 催化剂相比存在较多的 CeO_2。另外,CeO_2 可以提供较多的氧空穴,这也是 Cu-Ce(F)/AC 催化剂活性较好的原因之一。

2.3　催化剂的 H_2-TPR 与元素分析

图 5 为不同浸渍顺序制备催化剂的 H_2-TPR 图。可以看出，催化剂 Cu/AC 和 Cu-Ce/AC 仅在 150~350 ℃之间存在还原峰,有微弱的耗氢峰,结合 XRD 和 XPS 表征可知其对应于表面高度分散态 Cu_2O 的还原,其耗氢量分别为 0.3 和 0.2 $mmol\cdot g^{-1}$;Cu(F)-Ce/AC 催化剂则存在 2 个较大的还原峰，结合 XRD 和 XPS 表征可知，对应于分散态的 CuO 和结晶态的 Cu_2O 物种的还原,其耗氢量为 0.9 $mmol\cdot g^{-1}$,将还原峰进行分峰拟合，其中低温还原峰对应为分散态 CuO 的还原，高温还原峰对应为结晶态 Cu_2O 的还原[7,17]。Cu-Ce(F)/AC 催化剂在 150~350 ℃之间出现比较宽泛的还原峰，其耗氢量为 0.4 $mmol\cdot g^{-1}$，结合 XRD 及 XPS 表征结果,可知该峰归属于部分高分散态的 Cu_2O 与部分结晶态的 Cu_2O 物种的还原。



a. Cu/AC; b. Cu-Ce/AC; c. Cu(F)-Ce/AC; d. Cu-Ce(F)/AC

图 5　不同浸渍顺序制备催化剂的 H_2-TPR 图

Fig.5　H_2-TPR profiles of the catalyst prepared with different impregnation sequences

通过原子吸收光谱可以分析出催化剂中 Cu 元素的质量百分含量,由 XPS 分析可以得到催化剂表面 Cu 的质量百分含量,由催化剂 H_2-TPR 表征中的耗氢量还可以计算出催化剂中 Cu(I)和 Cu(II)的质量百分含量,结果见表 2 所示。

表 2　催化剂中铜元素分析结果(质量百分含量)

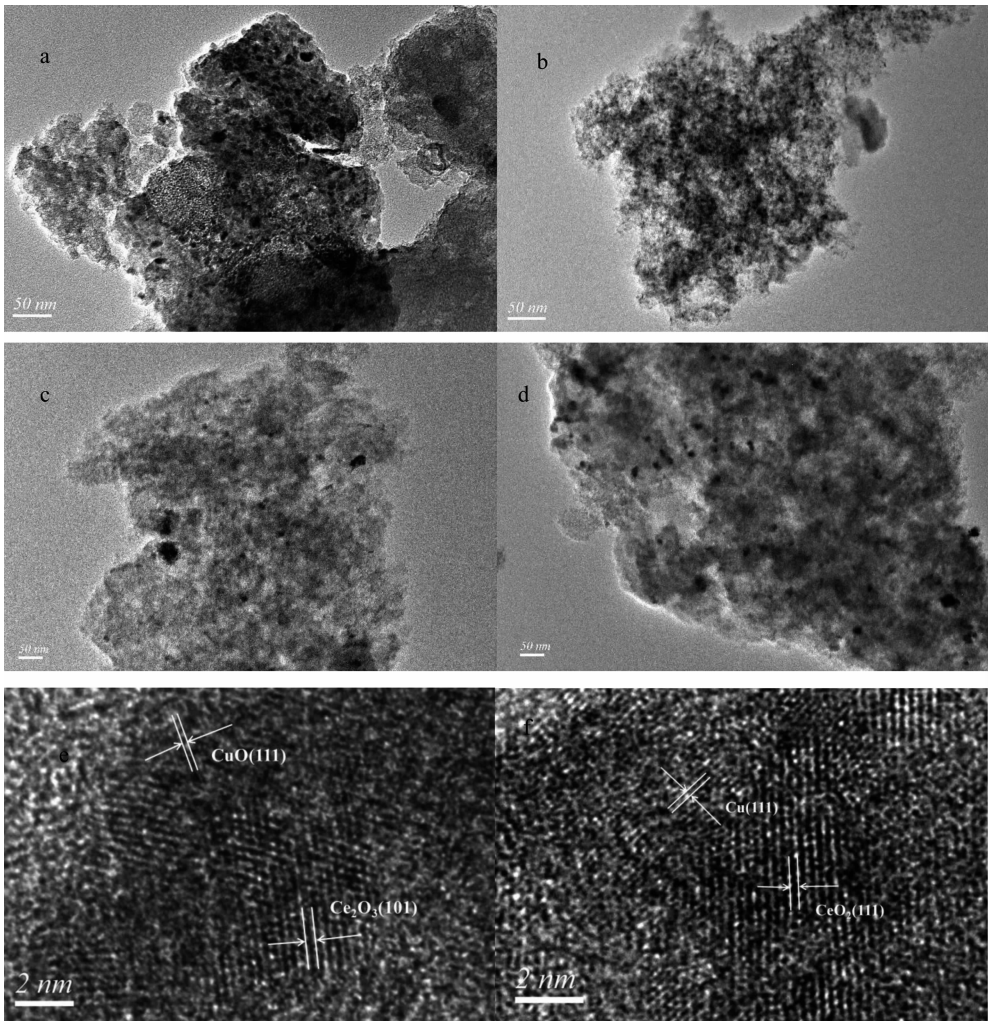
Table 2　Analysis results of copper mass content of the catalysts

Catalyst	AAS	H_2-TPR		XPS
	Cu / %	Cu(I) / %	Cu(II) / %	Surface Cu / %
Cu/AC	7.8	3.2	0	2.3
Cu-Ce/AC	7.9	2.8	0	2.5
Cu(F)-Ce/AC	8.5	7.0	1.8	3.8
Cu-Ce(F)/AC	7.4	5.4	0	4.3

由原子吸收光谱分析和 XPS 表征结果可以看出，采用不同浸渍顺序引入助剂 Ce 对于催化剂中 Cu 的总含量影响不大,保持在 8 %左右,但对于催化剂表面的 Cu 含量影响较大,助剂 Ce 的引入增加了催化剂中 Cu 组分在催化剂表面的分布,且 Cu-Ce(F)/AC 催化剂表面的 Cu 含量最高,达到 4.3%。Jung 等[18]在研究 CO 选择性氧化反应过程中也证实了 CeO_2 促进铜离子在热处理过程中迁移到催化剂表面,使表面 Cu 含量增大。H_2-TPR 仅能测出催化剂中 Cu(I)和 Cu(II)的含量，而 Cu/AC、Cu-Ce/AC 和 Cu-Ce(F)/AC 催化剂的 XRD 和 XPS 分析结果表明，催化剂中含有 Cu(0),因此 H_2-TPR 分析的 Cu 质量百分含量要低于原子吸收光谱分析的结果。而 Cu(F)-Ce/AC 催化剂中只含有 Cu(I)和 Cu(II)、不含有 Cu(0),H_2-TPR 分析 Cu 的总质量百分含量为 8.8%,与 AAS 分析的结果基本一致，进一步说明催化剂两种分析结果的可靠性。

2.4　催化剂的 TEM 表征

不同浸渍顺序制备催化剂高分辨透射电镜表征结果如图 6 所示。可以看出,未加入助剂 Ce 的 Cu/AC 催化剂(图 6a)表面 Cu 的分散度较差,聚集比较严重。通过共浸渍法引入助剂 Ce 制备的 Cu-Ce/AC 催化剂(图 6b)表面活性组分呈松散堆积的状态,说明 Ce 的加入对 Cu 起到一定的分散作用。Cu(F)-Ce/AC 催化剂(图 6c)中活性组分分散较为均匀,但有部分聚集现象,同时由图 6e 的高分辨透射电镜图可以看出,Cu(F)-Ce/AC 催化剂表面存在 Ce_2O_3(101)面和 CuO(111)面的晶格线,且 Ce_2O_3 覆盖在 CuO 上,进一步说明后浸渍的 Ce 覆盖在 Cu 物种上发生相互作用,使 Ce 物种较容易还原成 Ce_2O_3,而被覆盖的 Cu 物种较难被还原。Cu-Ce(F)/AC 催化剂(图 6d)表面分散较均匀的 Cu 纳米颗粒，约 13.5 nm 左右，这与



a. Cu/AC; b. Cu-Ce/AC; c. Cu(F)-Ce/AC; d. Cu-Ce(F)/AC; e. Cu(F)-Ce/AC HR-TEM; f. Cu-Ce(F)/AC HR-TEM

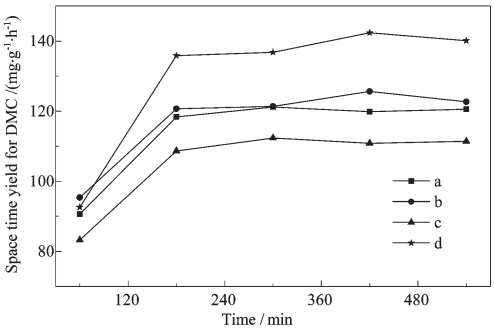
图 6 不同浸渍顺序制备催化剂的 TEM 图

Fig.6 TEM images of the catalyst prepared with different impregnation sequences

XRD 表征计算得到的结果 Cu 晶粒尺寸 12.7 nm 基本一致,同时由图 6f 的高分辨透射电镜图可以检测到 Cu(F)-Ce/AC 催化剂表面存在 CeO_2(111)面和 Cu(111)面的晶格线,并且 Cu 覆盖在 CeO_2 上,进一步证明了先浸渍 Ce 后浸渍 Cu 制备的催化剂 Cu 物种覆盖在 Ce 物种表面并发生相互作用,Cu 物种较容易被还原成金属 Cu。

2.5 催化剂活性评价

不同浸渍顺序制备的催化剂催化甲醇氧化羰基化合成 DMC 的活性结果如表 3 所示。可以看出,催化剂经过 2 h 的诱导期后其催化活性基本稳定,且在相同 Cu 负载量(质量分数计)下,Cu-Ce/AC 催化剂与 Cu/AC 催化剂相比,其催化活性略有升高,结合催化剂表征可知,Ce 与 Cu 共浸渍时,Ce 对活性组分 Cu 在活性炭表面的分散起到一定的促进作用,导致其催化活性有所上升。Cu(F)-Ce/AC 催化剂,由于后浸渍的 Ce 可能覆盖了部分的 Cu 组分,使这些 Cu 组分无法与反应物分子 CO、O_2 和 CH_3OH 接触,



a.Cu/AC b.Cu-Ce/AC c.Cu(F)-Ce/AC d. e.Cu(F)-Ce/AC
Reaction conditions: 130 ℃, 0.5 MPa, $v_{CO}:v_{O_2}$=11:1

图 7 不同浸渍顺序对催化性能的影响

Fig.7 Effect of impregnation sequence on catalytic activity

导致其催化性能有所降低,DMC 的时空收率较 Cu/AC 催化剂下降了 8%。Cu-Ce(F)/AC 催化剂中 Ce 组分和 Cu 组分产生相互作用，使表面存在较多分散均匀的 Cu(0)和 Cu(I)物种,研究表明,Cu_2O 可以促进 CH_3OH 的解离吸附，同时 Cu(I)可以与 CO 形成作用较强的化学吸附,而在常温下 Cu(0)表面可以强烈吸附 O_2[19-21]。因此可以推测得到:Cu-Ce(F)/AC 催化剂表面的 Cu (0) 优先吸附 O_2，然后在该条件下 CH_3OH 解离为 CH_3O 大量吸附在 Cu(I)上,其后与吸附在 Cu(I)的 CO 发生作用,CO 插入 CH_3O 形成 CH_3OCO,生成的 CH_3OCO 进一步与 CH_3O 作用得到产物 DMC。Cu-Ce(F)/AC 催化剂的 DMC 时空收率较 Cu/AC 催化剂提高了 19%。

3 结　论

通过不同浸渍顺序将助剂 Ce 引入到 Cu/AC 中制备了 CuCe/AC 催化剂,发现浸渍顺序对催化剂表面结构及其催化甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯性能均产生影响。共浸渍法制备的催化剂,Ce 对活性组分 Cu 在活性炭表面的电子环境影响较小,但对 Cu 的分散起到一定的促进作用。先浸渍 Cu 后浸渍 Ce 制备的催化剂,后浸渍的 Ce 覆盖了部分的 Cu 组分,并与 Cu 发生相互作用,导致该部分 Ce 物种更容易被还原为 Ce_2O_3,同时被覆盖的 Cu 组分难以被还原,主要以分散 CuO 和体相 Cu_2O 物相存在,并难与反应物分子 CO、O_2 和 CH_3OH 接触，导致其催化性能有所降低。先浸渍 Ce 后浸渍 Cu 制备的催化剂,Ce 组分与 Cu 组分发生相互作用，促进了 Cu 组分的还原与分散,使表面存在较多分散均匀的 Cu(0)和 Cu(I)物种,其催化性能最佳,碳酸二甲酯的时空收率及选择性分别达到了 142 $mg\cdot g^{-1}\cdot h^{-1}$ 和 85%。

参考文献:

[1] Keller N, Rebmann G, Keller V. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2010**,**317**(1/2):1-18

[2] Jiang R, Wang Y, Zhao X, et al. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2002**,**185**(1/2):/159-166

[3] King S T. *Catal. Today*, **1997**,**33**(1/2/3):173-182

[4] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *J. Catal.*, **2007**,**245**(1):11-24

[5] Wang Y J, Jiang R X, Zhao X Q, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2000**,**9**(3):205-211

[6] LI Zhong(李忠), ZHU Qiong-Fang(朱琼芳), WANG Rui-Yu(王瑞玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2011**,**27**(4):718-724

[7] LI Zhong(李忠), NIU Yan-Yan(牛燕燕), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (*Wuji Huaxue Xuebao*), **2011**,**27**(7):1277-1284

[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]Zou H, Dong X, Lin W. *Appl. Surf. Sci.*, **2006**,**253**(5):2893-2898

[11]Qi L, Yu Q, Dai Y, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2012**, 119-120:308-320

[12]Liu Z G, Zhou R X, Zheng X M. *J. Nat. Gas Chem.*, **2008**, **17**(2):125-129

[13]Jiang X Y, Lou L P, Chen Y X, et al. *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2003**,**197**(1/2):193-205

[14]LI Zhong(李忠), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), XIE Ke-Chang(谢克昌). *Chin. J. Catal.* (*Cuihua Xuebao*), **2008**,**29** (5): 431-435

[15]Shishido T, Yamamoto M, Li D, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**,**303**(1):62-71

[16]Beck D D, Capehart T W, Hoffman R W. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**,**159**(2/3):205-213

[17]Luo M F, Fang P, He M, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**,**239**(1/2):243-248

[18]Jung C R, Kundu A, Nam S W, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**84**(3/4):426-432

[19]XIE You-Chang(谢有畅), ZHANG Jia-Ping(张佳平), ZHANG Xian-Zhong(童显忠), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**,**18**(7): 1159-1165

[20]Idem R O, Bakhshi N N. *Chem. Eng. Sci.*, **1996**,**51** (14): 3697-3708

[21]ZHANG Ri-Guang(章日光), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), WANG Bao-Jun(王宝俊), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2010**,**31** (6):1246-1251