

Cu/AC 催化剂在气相氧化羰基化反应中铜状态变化分析

郑华艳 秦 瑶 李 忠* 张国强 孟凡会

(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: 采用活性炭(AC)载体浸渍醋酸铜后热分解制得 Cu/AC 催化剂,用于催化甲醇直接气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯,通过对反应不同时间的催化剂进行 XRD、TEM、H₂-TPR、AAS、XPS 和 O₂-TPD 等表征,探讨反应过程中铜物种状态的变化规律及其催化性能。结果表明,新鲜催化剂中铜物种以单质 Cu 形式存在;进行反应后,单质 Cu 吸附反应气氛中的 O₂ 并转化为晶格氧生成 Cu₂O 物种,反应 4 h 时,催化剂表面主要为分散均匀、粒径较小的 Cu₂O,为反应的进行提供活性组分和晶格氧,表现出较好的催化活性;随着反应继续进行,催化剂中 Cu₂O 晶粒长大,并被表面吸附氧进一步氧化为 CuO,Cu₂O 含量减少,CuO 含量增加,同时铜物种发生了较严重的团聚现象,导致催化剂活性下降。

关键词: 铜基催化剂;无氯;铜状态;氧化羰基化;气相法;碳酸二甲酯

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)09-2111-08

DOI: 10.11862/CJIC.2014.276

Copper States in Cu/AC Catalyst during Gas-Phase Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate

ZHENG Hua-Yan QIN Yao LI Zhong* ZHANG Guo-Qiang MENG Fan-Hui

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

Abstract: The chloride-free copper-based activated carbon (Cu/AC) catalyst was prepared via pyrolysis of copper acetate supported on activated carbon (Cu(CH₃COO)₂/AC) by the incipient wetness impregnation method and used to catalyze vapor-phase oxycarbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC). The chemical composition and morphology of the catalysts with different reaction times were characterized by means of XRD, TEM, H₂-TPR, AAS, XPS and O₂-TPD. The results show that the main copper species in fresh Cu/AC catalyst is Cu, which is easily oxidized to Cu₂O during reaction process. After reaction for 4 h in the gas phase reaction system, the main active species Cu₂O is well dispersed on the surface of AC, providing Cu (I) and lattice oxygen for oxycarbonylation of methanol. With the growing up of crystalline grain size of Cu₂O species, Cu₂O is further oxidized to CuO. Subsequently, the amount of Cu₂O species is decreased, leading to the decreasing of catalytic activity. Meanwhile, the deactivation rate of the catalyst is accelerated by the aggregation of copper species during the reaction process.

Key words: copper based catalyst; chloride-free; copper states; oxidative carbonylation; gas-phase; dimethyl carbonate

收稿日期:2014-03-22。收修改稿日期:2014-04-28。

国家自然科学基金(No.21106092, 21276169)和山西省科技攻关项目(No.20120321003-03)资助。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; 会员登记号: S06N4167M1005。

甲醇直接气相氧化羰基化法是非光气合成碳酸二甲酯(DMC)路线,具有热力学平衡常数大、原料丰富、成本低廉且反应绿色、原子经济性好等优点^[1-2]。含氯 CuCl₂/AC(活性炭)或 Wacker 型催化剂在反应过程中由于催化剂中 Cl⁻离子的流失^[3-4],活性组分晶粒长大、聚集^[5-6],反应体系中生成副产物 H₂O^[7-8]等原因导致催化活性下降。

采用非氯铜源制备的完全无氯催化剂可以彻底避免 Cl⁻流失带来的活性下降和设备腐蚀等问题^[9-11]。王延吉等^[12]采用 Cu(NO₃)₂ 和 La(NO₃)₃ 分解制备了 CuO-La₂O₃ 负载催化剂,发现活性炭载体制备的催化剂具有一定的催化活性,XPS 和 AES 表征发现催化剂表面存在 CuO 和 Cu₂O 两种活性物种。李忠等^[13]将 Cu(CH₃COO)₂ 浸渍在活性炭,然后直接在 350 °C 下热解制备了无氯负载型 Cu₂O/AC 催化剂,表现出较好的催化活性,并通过催化剂微观结构表征确定了催化剂负载单一组分 Cu₂O 是唯一的催化活性物种。进一步研究发现,Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC 前驱体在惰性气氛不同温度热解处理得到的催化剂活性中心铜物种不同:200 °C 处理制得的催化剂中,Cu 物种以 CuO 为主;随着处理温度的升高至 400 °C,催化剂中铜物种以 Cu₂O 形式存在;而 450 °C 以上处理时则以 Cu⁰ 形式存在,且其活性大小的顺序为 CuO<Cu₂O<Cu⁰^[13]。分别采用水合肼作为还原剂^[14]和对载体进行酸碱改性^[15]制备的 Cu/AC 催化剂,也都证明 CuO、Cu₂O 和 Cu⁰ 均具有催化活性。

然而,甲醇氧化羰基化法制备碳酸二甲酯反应的原料气中含有 CO 和 O₂,新鲜催化剂中铜物种在反应气氛中可能会被 CO 还原或者 O₂ 氧化,前期研究表明^[11],350 °C 热处理制得的 Cu₂O/AC 催化剂需要经过 2 h 的反应诱导期,其活性才能上升到稳定值,也就是说新鲜催化剂中铜物种的状态并不能简单认为是催化反应的活性物种,反应活性最佳时对应的催化剂铜物种才是催化反应的活性中心。目前,完全无氯 Cu/AC 催化剂在氧化羰基化反应过程中铜物种的状态变化以及相应催化性能的研究尚未见文献报道。

因此,本工作对反应不同时间(即失活不同程度)的无氯 Cu/AC 催化剂进行 XRD、H₂-TPR、AAS、XPS、O₂-TPD 和 TEM 等表征,研究 Cu/AC 催化剂在氧化羰基化过程中铜物种状态的变化规律,结合催化剂在各反应阶段的催化性能,研究其催化反应的活性中心。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

取 250 mL 0.12 mol·L⁻¹ 的 Cu(CH₃COO)₂·H₂O (AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)的水溶液,加入 10 g 椰壳活性炭(椰壳 AC,福建鑫森炭业,比表面积 1 792 m²·g⁻¹,平均孔径 3.68 nm,147~177 μm (80~100 目))搅拌浸渍 4 h 后,于 90 °C 下水浴蒸干溶剂,放入 120 °C 烘箱。然后装入管式炉,通入 60 mL·min⁻¹ 氮气,程序升温至 400 °C 下焙烧 4 h,冷却,即得到无氯 Cu/AC 新鲜催化剂。

1.2 催化剂的评价

催化剂的活性评价实验是在固定床微反装置(Φ16×400 mm,北京昆仑永泰科技有限公司)上进行。原料甲醇以微量进样泵(Series II Pump, Scientific Systems, Inc., LabAlliance)引入系统,进料速度 0.05 mL·min⁻¹,原料气 CO、O₂ 流速分别为 55 mL·min⁻¹ 和 5 mL·min⁻¹ (原料物质的量的配比为 33% CH₃OH, 6% O₂ 和 61% CO),CH₃OH、CO 和 O₂ 经预热炉混合加热后进入反应器,流过催化剂床层进行反应,液相产物经气液分离器冷凝后分离。液相混合物经称量后用 Agilent 6890N 气相色谱仪进行离线分析。反应条件:催化剂 0.8 g,管芯反应温度 130 °C,反应压力 0.5 MPa。色谱分析条件为:采用 FID 检测器,HP-INNOWAX 毛细管柱(30m×0.53mm×1.0 μm),载气为 He,柱温 80 °C,进样品和检测器温度分别为 200 和 250 °C,He 的柱流量为 9.7 mL·min⁻¹,H₂ 和空气的流速分别为 35 和 400 mL·min⁻¹,分流比 10:1,样品的进样量 0.2 μL。将新鲜催化剂在固定床反应器中分别反应 4、32、84、144 和 288 h 后取出,进行表征。

1.3 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 Kα 射线(经 Kα₂ 剥离处理,λ=0.154 056 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°·min⁻¹,扫描范围 20°~80°,步长 0.01°,闪烁计数器记录强度。

程序升温还原(H₂-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,N₂ 气氛,流速 50 mL·min⁻¹,以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 150 °C,恒

温吹扫 30 min, 降温至 50 ℃, 切换 $V_{H_2}:V_{Ar}=10:90$ 混合气体, 恒速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 系统稳定后, 以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 500 ℃, 氢消耗信号用热导池检测器(TCD)检测。

元素分析(AAS)采用 Varian 公司的 AA240FS 型号原子吸收分光光度计对催化剂样品中 Cu 元素含量进行测定。首先将 0.2 g 催化剂在 600 ℃ 的马弗炉内恒温焙烧 6 h, 然后用浓盐酸溶解并稀释至一定浓度, 用原子吸收分光光度计进行分析。

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 ESCALAB 220i-XL 型光电子能谱仪分析, 激发源为 Al $K\alpha$ X 射线($h\nu=1486.6 \text{ eV}$), 功率 300 W, 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。

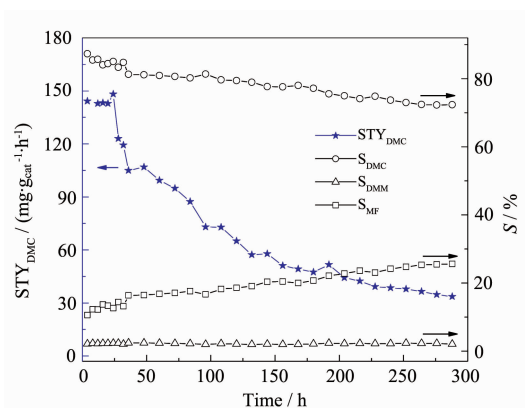
O_2 程序升温脱附 (O_2 -TPD) 实验在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上进行, 催化剂用量 40 mg, 将样品置于 U 型石英反应管中, N_2 气氛下 200 ℃ 预处理, 降温至 50 ℃, 切换 $V_{O_2}:V_{He}=3:97$ 混合气体, 恒速 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 吸附 30 min, 在 He 气氛下以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 800 ℃ 进行脱附, TCD 检测 O_2 脱附信号。

TEM 表征采用日本电子 JEM-2100F 场发射透射电镜, 加速电压 200 kV。将催化剂样品分散在乙醇溶液中, 并通过超声波分散 10 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。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性及稳定性考察

Cu/AC 催化剂催化甲醇气相氧化羰基化合成 DMC 反应过程中, 产物 DMC 的时空收率(STY_{DMC})和选择性(S_{DMC})、副产物甲酸甲酯(MF)和甲缩醛(DMM)的选择性随反应时间的变化曲线如图 1 所示。前期研究表明^[1], 350 ℃ 热处理制得的无氯负载铜基催化剂需要经过 2 h 的反应诱导期, 其活性才能上升到稳定值, 也就是说新鲜催化剂需要在反应气氛中反应 2 h 后, 其催化活性才能达到最佳。由图 1 可以看出, Cu/AC 催化剂在反应 24 h 内保持较高的催化活性, DMC 的平均时空收率和液相产物选择性分别达到了 $144.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 85.3% 以上; 随后, 催化剂活性开始急剧降低, 反应到 32、84 和 144 h 时, STY_{DMC} 分别降低到反应 24 h 平均时空收率的 82.7%、60.6% 和 40.0%; 随着反应继续进行, 催化剂



Conditions: $p=0.5 \text{ MPa}$, $t=130 \text{ }^\circ\text{C}$, $n_{CH_3OH}:n_{CO}:n_{O_2}=33:61:6$, $SV=2478 \text{ h}^{-1}$, $m_{cat}=0.8 \text{ g}$

图 1 Cu/AC 催化剂的催化性能随时间的变化曲线
Fig.1 Influence of time on steam on the catalytic performance of Cu/AC catalyst

活性下降变得缓慢, 当反应 288 h 时, DMC 时空收率降为 $36.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 仅为初始活性的 25.3%, 液相产物选择性降为初始的 84.9%。但副产物甲酸甲酯(MF)的液相产物选择性则在持续上升, 由初始的 10.5% 升至 25.6%; 副产物甲缩醛(DMM)的液相产物选择性变化不大, 保持在 2.2% 附近。

2.2 催化剂的 XRD 和 TEM 表征

新鲜及反应不同时间后催化剂的 XRD 图如图 2 所示。可见, 反应前新鲜催化剂仅在 $2\theta=43.3^\circ$ 、 50.4° 和 74.1° 处出现了单质 Cu 的特征衍射峰。前期研究结果表明^[1], 醋酸铜在焙烧处理过程中, 醋酸根阴离子会热分解形成还原性产物, 同时 AC 载体表面存在 $C\equiv N$ 和 $C\equiv C$ 等还原性官能团, 将催化剂中 Cu(II) 还原为低价态的 Cu 物种。本实验结果进一步

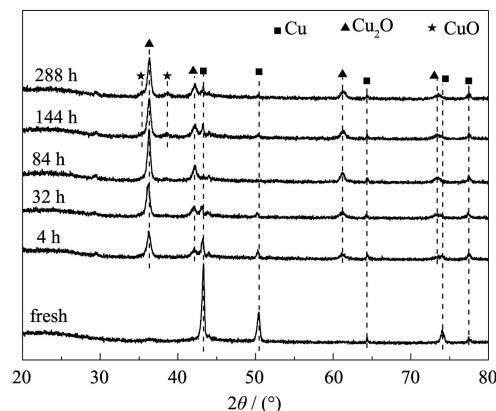


图 2 新鲜及不同反应时间催化剂的 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of the fresh and used catalysts with different reaction times

证明了,400 °C下焙烧处理 4 h 后,催化剂中 Cu(II)物种被 AC 载体表面还原性官能团还原为单质 Cu 物种。

反应 4 h 后,催化剂在 $2\theta=36.4^\circ$ 、 42.3° 、和 61.4° 处出现了 Cu_2O 的特征衍射峰,同时单质 Cu 特征衍射峰的强度显著降低,催化剂中铜物种以 Cu_2O 和单质 Cu 为主;反应 84 h 后,催化剂中单质 Cu 的特征衍射峰基本消失,而 Cu_2O 特征衍射峰强度较反应 4 h 的催化剂有所增强,表明 Cu_2O 结晶度升高,晶粒长大;继续反应至 144、288 h 时,催化剂中

Cu_2O 特征衍射峰强度略有所减弱,同时出现了微弱的单质 Cu 和 CuO 的特征衍射峰。通过 Scherrer 公式计算出 Cu_2O 晶体粒径大小,结果如表 1 所示,可以看出,反应 84 h 时, Cu_2O 晶粒最大,达到 17.5 nm,随着反应时间继续增加, Cu_2O 晶粒又开始变小,反应 288 h 时, Cu_2O 晶粒粒径为 14.7 nm。综合 XRD 表征和活性结果可知,催化剂活性最好时(反应 4 h),其 Cu 物种主要以晶粒较小的 Cu_2O 和单质 Cu 为主;而在失活过程中, Cu_2O 晶体粒径先增大后减小,且生成部分 CuO。

表 1 新鲜及反应不同时间催化剂中 Cu_2O 晶粒大小

Table 1 Cu_2O crystalline size of the used catalysts with different reaction times

Reaction time / h	4	32	84	144	288
Cu_2O Size* / nm	11.5	14.4	17.5	14.5	14.7

*Size is defined with the peak of Cu_2O phase at $2\theta=36.4^\circ$ by Scherrer equation

为了更直观的观察催化剂中活性组分的分散状态,分别对反应 4、84 和 288 h 后的催化剂进行了高分辨透射电镜表征,结果如图 3 所示。可以看出,反应 4 h 后的催化剂中铜物种颗粒分散均匀,没有发生团聚现象,且粒径较小,在 10~20 nm 范围内;

反应 84 h 后的催化剂中铜物种粒径变大,在 15~30 nm 范围之内,且有少部分的铜物种发生了团聚;而反应 288 h 后,催化剂中大部分的铜物种发生团聚。由 TEM 结果可知,铜物种在反应过程中先是粒径变大,随后发生团聚,导致其催化剂活性下降。

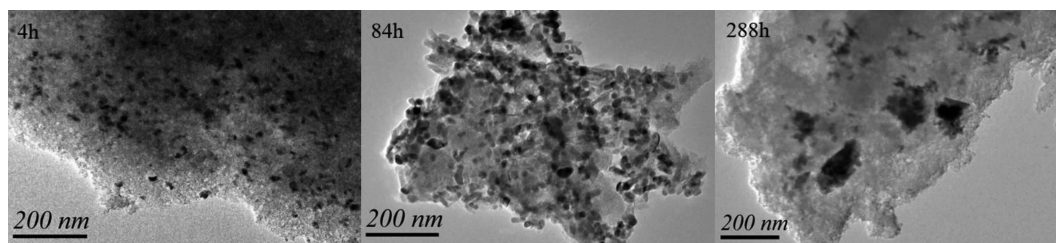


图 3 反应后催化剂的 TEM 图

Fig.3 TEM images of the catalysts after reaction

2.3 催化剂的 H_2 -TPR 与铜元素含量表征

图 4 为新鲜及反应不同时间催化剂的 H_2 -TPR

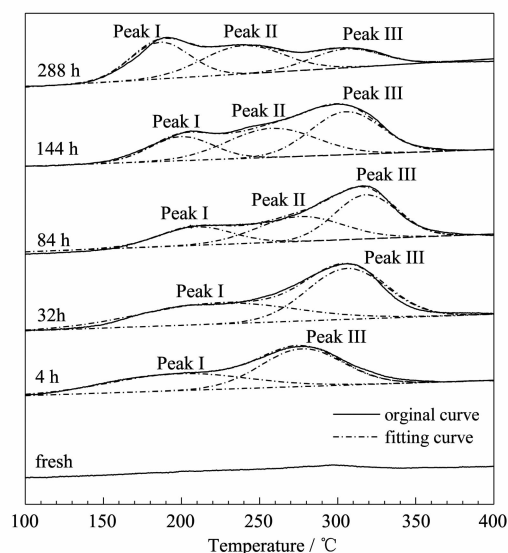
图。结合 XRD 表征及文献结果^[14-18]可知,180~220 °C (peak I)和 240~270 °C(peak II)范围内的还原峰分别

表 2 新鲜及反应不同时间催化剂中铜元素含量分析

Table 2 Copper content data for the fresh and used catalysts with different reaction times

Reaction time / h	Cu(I) / wt% ^a	Cu(II) / wt% ^a	O / wt% ^a	Cu / wt% ^b
0	0	0	0	10.6
4	5.4	2.0	1.175	10.3
32	6.3	2.5	1.413	10.2
84	6.8	2.8	1.550	10.1
144	5.0	3.4	1.475	9.7
288	2.2	3.8	1.225	9.4

^aResults from H_2 -TPR analysis; ^bResults from atomic absorption spectrometry(AAS)

图4 新鲜及不同反应时间催化剂的 H_2 -TPR 图Fig.4 H_2 -TPR profiles of the fresh and used catalysts with different reaction times

对应于分散态和结晶态的 $CuO \rightarrow Cu(0)$ 的还原, 280~320 °C (peak III) 范围内的还原峰对应于 $Cu_2O \rightarrow Cu(0)$ 的还原。还原 1 mol 的 CuO 需要 1 mol 的 H_2 , 而还原 1 mol 的 Cu_2O 需要 0.5 mol 的 H_2 , 根据各还原峰的峰面积与实际的耗氢量, 可以计算出催化剂中 Cu(I) 和 Cu(II) 的含量。表 2 列出由 H_2 -TPR 计算得到的铜含量及元素分析(AAS)得到的总铜含量数据。

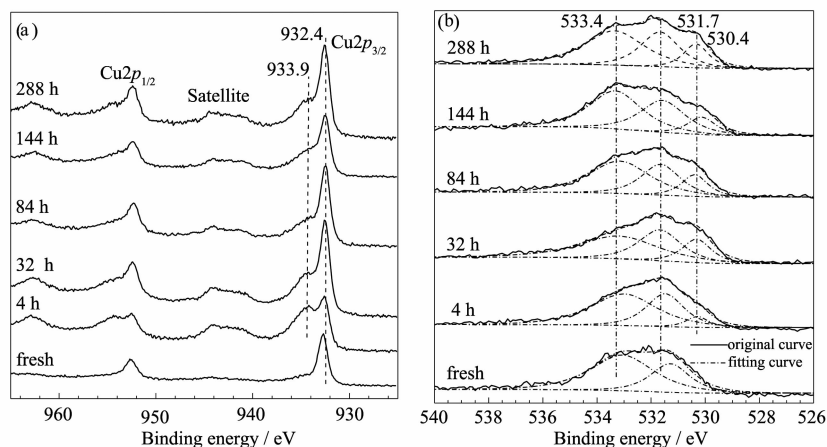
结合 AAS 和 H_2 -TPR 结果可知, 新鲜催化剂中没有氧化态的铜物种, 而总铜含量却达到了 10.6wt%, 进一步说明催化剂中 Cu 物种为单质 Cu; 而反应 4 h 后, 催化剂中 Cu^0 的含量急剧降低, CuO 和 Cu_2O 的含量增加到 2.0wt% 和 5.4wt%; 随着反应

时间的增长, 催化剂中 CuO 的含量不断地增加, 而 Cu_2O 含量则在 84 h 时达到最大, 反应时间继续延长时其含量开始降低, 到 288 h 时 Cu_2O 含量仅为 2.2wt%、 CuO 含量为 3.8wt%, 而总 Cu 含量为 9.4wt%, 说明催化剂中有部分单质 Cu, 这与 XRD 表征结果相一致。

另外, 由 AAS 结果可知, 随着反应的进行, 催化剂中总铜量一直在有规律的降低少许, 当反应 288 h 后, 催化剂的总 Cu 含量较新鲜催化剂下降了 11.3%。液相反应中, 氧化羰基化反应副产物 H_2O 没有及时移出, 会与催化剂表面的 Cu 物种结合形成没有催化活性的 $Cu(Cl)_x(OH)_y \cdot nH_2O$ ^[9] 或 $Cu_2(OH)_3Cl$ ^[10], 并部分流失到反应溶液中, 导致 Cu 含量的下降。而在气相反应过程中, 催化剂中 Cu 含量减少可能有三方面的原因, 一是催化剂中金属 Cu 在反应过程中逐步形成 Cu_2O 和 CuO 氧化物, 增加了催化剂总重量, 导致 Cu 含量下降; 二是反应过程中催化剂发生积碳, 也增加了催化剂的总重量; 三是在反应过程中, 极少部分的 Cu 活性物质脱离活性炭载体, 造成部分流失, 从而减少了 Cu 含量。

2.4 催化剂的 XPS 表征

图 5(a) 是新鲜及反应不同时间催化剂的 $Cu2p$ XPS 图。新鲜催化剂仅在 932.4 eV 处出峰, 且在 941~944 eV 范围内未出现卫星伴峰, 说明新鲜催化剂表面没有 Cu(II) 物种^[20-21], 结合其 Auger 谱仅在 918.3 eV 附近有俄歇能谱峰, 说明新鲜催化剂表面 Cu 物种以 Cu^0 形式存在。而所有反应后的催化剂则均出现 Cu(II) 的卫星伴峰, 在 932.4 和 933.9 eV 处均出峰, 同时在 918~920 eV 俄歇动能范围内均未出

图5 催化剂的 $Cu2p$ XPS 图(a)和 $O1s$ XPS 的高斯拟合图(b)Fig.5 $Cu2p$ XPS (a) and $O1s$ Gaussian fitting figures(b) of the samples

峰,说明所有反应后的催化剂表面中 Cu 元素均以 CuO 和 Cu₂O 的形式存在,而不存在 Cu。但由 XRD 和 H₂-TPR 表征结果可以看出,反应 144 h 以后的催化剂中均含有单质 Cu,说明催化剂表面的单质 Cu 在反应过程中容易被氧化成高价态的 Cu 物种,而体相中的单质 Cu 则相对较稳定。

图 5 (b) 是新鲜及反应不同时间催化剂的 O1s XPS 的曲线高斯拟合图。图中 533.4 eV 附近的谱峰归属于载体活性炭表面的羧基或酯基 CO-O 基团中的 O^[22-23],531.7 eV 附近的谱峰归属于活性炭表面的醇类 C-OH 和/或醚类 C-O-C 基团中的 O^[22-23],而 530.4 eV 附近的谱峰则归属于 Cu₂O 中的晶格氧^[24-25]。可以看出,未反应的新鲜催化剂表面的氧化物均来源于载体活性炭表面的羟基、羧基和酯基等官能团,并未出现晶格氧物种,说明新鲜催化剂中没有氧化态铜物种,与 XRD、H₂-TPR 和 Cu2p XPS 分析结果一致。反应 4 h 后,催化剂表面开始出现晶格氧物种;随着催化剂失活程度的增加,催化剂表面的晶格氧含量先增多后减少,说明催化剂中 Cu₂O 的含量也是先增加后减少,与 H₂-TPR 表征的结果一致。Engeldinger 等^[26-27]发现催化剂表面 CuO_x 中的晶格氧是形成中间产物单甲氧基碳酸盐(MMC)的氧来源,而反应气氛中的 O₂ 主要是先形成吸附氧,然后氧化在反应过程中被还原的 Cu 物种,另外部分氧化 CO 和甲醇产生副产物甲酸甲酯(MF)^[27]。

2.5 催化剂的 O₂-TPD 表征

图 6 是新鲜及反应不同时间催化剂的 O₂-TPD 表征结果。可以看出,催化剂主要有 3 个氧脱附峰,分别是 200~300 °C 范围的 α 峰,300~450 °C 之间的 β 峰,以及 450~600 °C 的 γ 峰。氧化物上的氧物种通常按如下顺序脱附:O₂(分子氧)→O₂⁻(氧分子负离子)→O⁻(氧负离子)→O²⁻(晶格氧)^[28]。其中,分子态的 O₂ 不直接参与反应,表面吸附的 O₂⁻和 O⁻物种归属于催化剂表面上的化学吸附氧,较容易脱附,脱附峰温在 200~300 °C 之间,而体相吸附的 O₂⁻和 O⁻物种较表面吸附的难脱附,脱附峰温在 300~400 °C 之间,晶格氧 O²⁻最难脱附,且脱附峰温一般在 500 °C 以后^[28-30]。因此,图 6 中 α 峰归属为催化剂表面吸附氧的脱附,β 峰归属为催化剂中体相吸附氧的脱附,γ 峰归属为催化剂中晶格氧的脱附。

文献研究表明^[28,19],在金属氧化物催化剂上进行氧化反应一般是气相 O₂ 首先吸附在催化剂表面,与表面的离子发生相互作用从而不断得到电子,使亲

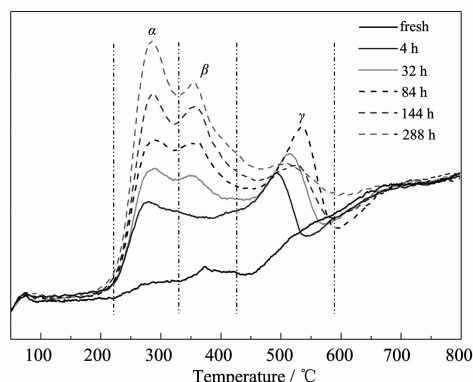
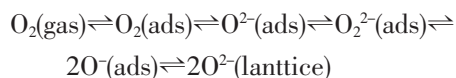


图 6 新鲜及反应不同时间催化剂的 O₂-TPD 图

Fig.6 O₂-TPD profiles of the fresh and used catalyst with different reaction times

电的 O₂ 变为亲核的晶格氧 O²⁻后参与催化反应,吸附氧维持催化剂表面较高的氧浓度,及时补充晶格氧,使催化剂不断循环反应。气相氧、吸附氧以及晶格氧之间保持着动态平衡,吸附氧与晶格氧可以相互转化,过程如下:



由图 6 可知,随着反应进行,催化剂表面和体相化学吸附氧含量均显著增加,而晶格氧含量则先增加后减小,同时,晶格氧脱附峰温也是先升高后降低,反应 84 h 的催化剂中晶格氧的脱附温度最高(535 °C),脱附峰面积也是最大,这与 O1s XPS 的结果是一致的。一般认为^[31],脱附峰温越低,对应催化剂的晶格氧活性越高,催化活性越好。结合 XRD 和 H₂-TPR 结果可知,新鲜催化剂中的单质 Cu 由于吸附 O₂ 转化为晶格氧形成 Cu₂O,其晶格氧脱附温度较低,催化活性较高;随着反应进行,Cu₂O 晶粒开始长大,晶格氧脱附温度上升,导致其催化活性降低;反应至 84 h 时,晶格氧含量最多且脱附温度最高,对应的 Cu₂O 含量最大,粒径也最大;继续反应时,晶格氧含量反而减少,这是由于 Cu₂O 含量减少较多,而 CuO 含量增加较少。

2.6 催化反应过程铜物种状态及其催化性能分析

结合新鲜催化剂和反应过程中不同阶段催化剂的结构表征及其催化活性结果,可以推测出 Cu/AC 催化剂在氧化羰基化反应中铜状态变化规律,如图 7 所示。氧化羰基化反应初始阶段,新鲜无氯 Cu/AC 催化剂中单质 Cu 吸附 O₂ 转化为晶格氧形成 Cu₂O,为反应提供了活性中心,同时提供晶格氧与吸附在活性中心 Cu(I)上的甲氧基 CH₃O-及 CO 反应生成中

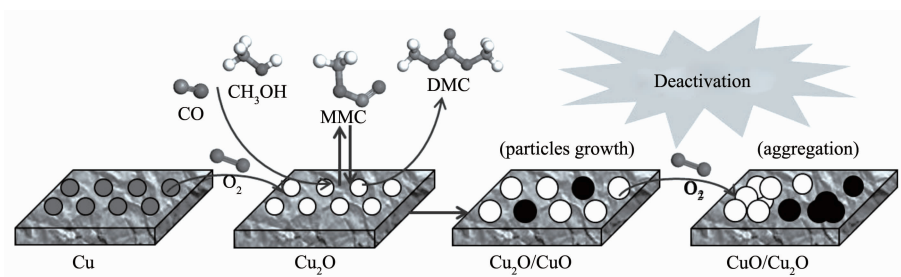


图7 Cu/AC 催化剂在氧化羰基化反应中铜状态变化示意图

Fig.7 Diagram of copper status in Cu/AC catalyst during oxidative carbonylation process

间产物单甲氧基碳酸盐(MMC)^[27],表面吸附氧在 Cu 上继续转化为晶格氧,使催化剂不断循环反应,此时催化剂活性最佳;随着反应继续进行,催化剂中 Cu_2O 晶粒长大,其晶格氧脱附温度上升,催化活性下降;继续反应时,气相 O_2 转化为表面吸附氧后难以进一步转化为晶格氧,使得表面吸附氧浓度增加,一方面 Cu_2O 被表面吸附氧进一步氧化为 CuO ,另一方面铜物种发生了较严重的聚集,导致其催化活性持续下降。同时,催化剂表面吸附氧含量增加,会氧化 CO 和甲醇使副产物甲酸甲酯(MF)含量升高^[27]。

3 结 论

通过对催化甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应不同时间的无氯 Cu/AC 催化剂进行表征分析,发现新鲜催化剂中铜物种主要以单质 Cu 状态存在;反应过程中,催化剂中单质 Cu 吸附反应气氛中的 O_2 并转化为晶格氧生成 Cu_2O 物种,且 Cu_2O 晶粒随着反应时间的延长而长大;继续反应时, Cu_2O 被表面吸附氧进一步氧化为 CuO , Cu_2O 含量减少, CuO 含量增加,同时铜物种发生了较严重的团聚现象。结合催化剂在各反应阶段的催化性能,发现催化剂中 Cu_2O 是氧化羰基化反应的活性中心, Cu_2O 含量减少以及发生团聚是催化剂失活的主要原因。另外,催化剂表面吸附氧含量的增加导致副产物甲酸甲酯的含量升高。

参考文献:

[1] Ono Y. *Catal. Today*, **1997**,**35**(1/2):15-25
 [2] Trost B M. *Science*, **1991**,**254**:1471-1477
 [3] Pacheco M A, Marshall C L. *Energ. Fuel*, **1997**,**11**(1):2-29
 [4] Romano U, Tesel R, Mauri M M, et al. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**,**19**(3):396-403
 [5] Jiang R X, Wang S F, Zhao X Q, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**,

238(1):131-139

[6] Tomishige K, Sakaihor T, Sakai S-i, et al. *Appl. Catal. A*, **1999**,**181**(1):95-102
 [7] Itoh H, Watanabe Y, Mori K, et al. *Green Chem.*, **2003**,**5**(5):558-562
 [8] Sato Y, Yamamoto T, Souma Y. *Catal. Lett.*, **2000**,**(65)**:123-126
 [9] King S T. *Catal. Today*, **1997**,**33**(1/2/3):173-182
 [10] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *J. Catal.*, **2007**,**245**(1):11-24
 [11] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), WANG Rui-Yu(王瑞玉), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), **2009**,**30**(10):2024-2031
 [12] Wang Y J, Jiang R X, Zhao X Q, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2000**,**9**(3):205-211
 [13] WANG Rui-Yu(王瑞玉), LI Zhong(李忠), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **2010**,**31**(7):851-856
 [14] LI Zhong(李忠), ZHU Qiong-Fang(朱琼芳), WANG Rui-Yu(王瑞玉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(04):718-724
 [15] LI Zhong(李忠), NIU Yan-Yan(牛燕燕), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2011**,**27**(07):1277-1284
 [16] Robertson S D, McNicol B D, De Baas J H, et al. *J. Catal.*, **1975**,**37**(3):424-431
 [17] Chary K V R, Seela K K, Sagar G V, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2003**,**108**(2):658-663
 [18] Huang Z W, Cui F, Kang H X, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(15):5090-5099
 [19] Zheng H Y, Ren J, Zhou Y, et al. *J. Fuel. Chem. Technol.*, **2011**,**39**(4):282-286
 [20] Ghodselahi T, Vesaghi M A, Shafiekhani A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2008**,**255**(5):2730-2734
 [21] Velu S, Suzuki K, Vijayaraj M, et al. *Appl. Catal. B*, **2005**,**55**(4):287-299
 [22] Boudou J P, Paredes J I, Cuesta A, et al. *Carbon*, **2003**,**41**

- (1):41-56
- [23]Zielke U, Hüttinger K J, Hoffman W P. *Carbon*, **1996**,**34**(8): 983-998
- [24]Schön G. *Surf. Sci.*, **1973**,**35**(0):96-108
- [25]Svintsitskiy D A, Stadnichenko A I, Demidov D V, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2011**,**257**(20):8542-8549
- [26]Engeldinger J, Domke C, Richter M, et al. *Appl. Catal. A*, **2010**,**382**(2):303-311
- [27]Engeldinger J, Richter M, Bentrup U. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(7):2183-2191
- [28]Bielański A, Haber J. *Catal. Rev.*, **1979**,**19**(1):1-41
- [29]Gao L Z, Au C T. *Catal. Lett.*, **2000**,**65**(1/2/3):91-98
- [30]Hao Z P, Cheng D Y, Guo Y, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**,**33**(3):217-222
- [31]Ciambelli P, Cimino S, De Rossi S, et al. *Appl. Catal. B*, **2001**,**29**(4):239-250