

文章编号: 0253-2409(2015)10-1245-07

氧化/还原预处理对 Cu₂O/AC 催化甲醇氧化羰基化的影响

王瑞玉¹, 白思雨¹, 郑传月¹, 李忠^{2,*}

(1. 中国矿业大学 江苏省煤基 CO₂ 捕集与地质储存重点实验室, 江苏 徐州 221006;

2. 太原理工大学 煤科学与技术教育部及山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 将醋酸铜热解制备的 Cu₂O/AC (活性炭) 催化剂, 在氧化 (O₂/N₂) 和还原 (H₂/N₂、CO/N₂) 气氛下进行预处理。350 °C 下预处理 4 h, 氧化气氛中 Cu₂O 完全被氧化为 CuO, 还原气氛中 Cu₂O 被还原为单质铜。经 CO/N₂ 预处理的催化剂表面 Cu⁰ 分散性好, 催化活性显著升高。在常压固定床微型反应装置上测试, 在 140 °C 的反应温度下, 碳酸二甲酯的时空收率和选择性分别达到了 261.9 mg/(g·h) 和 74.7%。反应后, 还原气氛 (H₂/N₂、CO/N₂) 预处理的催化剂与 Cu₂O/AC 催化剂中铜物种价态组成趋于一致, 催化活性亦趋于一致。关联反应前后催化剂表面铜物种的变化和催化活性的差异, 可以认为 Cu⁰ 具有较高的初始催化活性, Cu₂O 活性和价态均较为稳定, CuO 活性较低。

关键词: 铜基催化剂; 活性炭; 预处理; 氧化羰基化; 碳酸二甲酯; 非均相催化

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of oxidative/reductive pretreatment on the performance of Cu₂O/AC catalyst for oxidative carbonylation of methanol

WANG Rui-yu¹, BAI Si-yu¹, ZHENG Chuan-yue¹, LI Zhong^{2,*}

(1. Key Laboratory of Coal-based CO₂ Capture and Geological Storage of Jiangsu province, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221006, China;

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

Abstract: The Cu₂O/AC catalyst prepared by pyrolysis of copper acetate supported on activated carbon was pretreated under oxidative (O₂/N₂) or reductive (H₂/N₂ and CO/N₂) atmospheres. The oxidation/reduction of Cu₂O was completed through pretreatment at 350 °C for 4 h, the Cu₂O in catalyst could be completely oxidized to CuO by oxidative atmosphere, or reduced to metallic copper by reductive atmosphere. The catalyst activities were evaluated in a continuous fixed-bed tubular micro reactor under atmospheric pressure at 140 °C. The catalyst pretreated by CO/N₂ had good Cu⁰ dispersion on its surface and exhibited the highest activity. The space-time yield and selectivity of DMC reached 261.9 mg/(g·h) and 74.7%, respectively. After 58 h reaction, the valence state of copper species and the catalytic activity of catalysts pretreated by reductive atmosphere were found to be close to that of the Cu₂O/AC catalyst. Comparing the catalytic performance, the characterization of surface and bulk copper species before and after reaction, it was obvious that metallic copper exhibited a high initial activity, while Cu₂O was stable in catalytic activity and valence state, and CuO was low in activity.

Key words: copper based catalyst; activated carbon; pretreatment; oxidative carbonylation; dimethyl carbonate; heterogeneous catalysis

碳酸二甲酯(DMC)用途广泛,可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,被誉为绿色有机合成的“新基石”,另外,DMC可用作高品质溶剂和燃油添加剂^[1]。

在众多 DMC 合成工艺中,氧化羰基化法以甲醇、CO 和 O₂ 为原料,生产成本低、产物选择性高,是一条符合中国以煤为主要能源的重要绿色化工路线^[2]。近年来,研究者们^[3-8]以无氯铜盐为前驱物

制备了一系列用于气相法氧化羰基化反应的无氯负载型铜基催化剂。Richter 等^[3,4]研究发现,CuO 分散在 Y 型分子筛中无催化活性,但经高温活化后生成 Cu⁺,具有良好的催化活性;张海涛等^[5]研究发现,AC 表面的 CuO 和 Cu₂O 共同作用促进了催化反应的进行。李忠等^[6,7]采用醋酸铜热解法制备出 AC 载铜催化剂,发现 AC 负载 Cu₂O 的催化剂比负载 CuO 或 Cu⁰ 的催化剂具有更好的催化活性;章日

Received: 2015-03-24; Revised: 2015-06-09.

* Corresponding author: Tel: 0516-83883501, E-mail: wangruiyu0694@163.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21506249), the Jiangsu Postdoctoral Sustentantion Fund (1401096c) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (China University of Mining and Technology, 2014QNA19).

国家自然科学基金(21506249), 江苏省博士后基金(1401096c)和中央高校基本科研业务费(中国矿业大学,2014QNA19)资助项目

光等^[8]采用密度泛函理论研究了 Cu_2O 催化甲醇氧化羰基化吸附和反应过程,认为 Cu_2O 的(111)面具有较好的吸附和催化活性。Yan 等^[9]研究认为,AC 表面含氧官能团对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂活性的影响非常关键,它与活性 Cu_2O 粒子相互作用共同促进反应的进行。另外,王瑞玉等^[10]在不同温度下热解 $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3/\text{AC}$ 获得了 AC 载铜催化剂,发现三种价态的铜物种均具有催化活性,且催化性能排序为: $\text{CuO} < \text{Cu}_2\text{O} < \text{Cu}^0$ 。任军等^[11]以硝酸铜和可溶性淀粉为原料,经过溶胶-凝胶化、高温炭化和 KOH 活化得到了 Cu^0/AC 催化剂,当碳化、活化温度分别为 500 和 850 °C, KOH:C 为 1 时,催化剂的比表面积达到 1 690 m^2/g ,微孔孔容率为 72.4%,催化活性最高。他们还研究了 Cu^0/AC 催化氧化羰基化反应机理^[12],认为 CO 的插入反应为限速反应;其中,CO 与甲氧基物种反应生成羰基甲氧基,然后再进一步与甲醇反应生成碳酸二甲酯。综合文献的研究可知,低价态的铜物种(Cu_2O 、 Cu^0)对于氧化羰基化反应具有良好的催化活性,但是缺乏铜物种价态对反应活性影响规律的相关报道。

Cu_2O 经过氧化或还原处理可以生成 CuO 或单质铜。对催化剂在氧化和还原气氛下预处理,改变催化剂中活性物种的组成、形貌抑或其他性质,可以进一步影响到催化剂的催化性能^[13-17]。Wang 等^[13]研究发现, O_2 或 H_2 预处理 $\text{Au}/\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 催化剂可使活性物种 Au 颗粒长大, O_2 预处理的催化剂表现出更好的稳定性,而 H_2 预处理过程中造成载体的还原而使催化剂活性降低。邹汉波等^[14]用 O_2 氧化预处理 Cu-Zr-Ce-O 催化剂,使催化剂中 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 电子对数量增加,提高了其催化 CO 选择性氧化的活性。张丽萍等^[15]采用 CO 预处理 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,发现还原产生的分散态 Cu^+ 是催化 CO 氧化反应的活性中心。

为了进一步考察铜物种价态对催化剂催化性能的影响规律,研究从醋酸铜热解法制备的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂^[6,7]出发,采用氧化($\text{O}_2:\text{N}_2$)或还原($\text{H}_2:\text{N}_2$ 、 $\text{CO}:\text{N}_2$)气氛对该催化剂进行预处理,获得了 AC 负载单一 CuO 或 Cu^0 催化剂,考察了预处理对催化剂催化甲醇气相氧化羰基化性能的影响,利用 XRD、XPS 和 H_2 -TPR 等方法对催化剂进行表征,并对反应前后的催化剂进行了比较。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 2.5 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)溶于 200 mL 蒸馏水,加入 10 g AC (椰壳 AC,福建,筛分为 177 ~ 250 μm (60 ~ 80 目))浸渍 4 h,于 90 °C 下干燥 12 h,移入石英舟,置于 N_2 气保护下的管式炉中 300 °C 热处理 4 h,冷却即得催化剂,标记为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 。

1.2 催化剂的预处理和活性评价

将 0.45 g $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂置于固定床不锈钢反应管中(φ 6 mm \times 450 mm),在 30 mL/min N_2 气氛下以 2.5 °C/min 升温至 350 °C 时,气体切换为 30 mL/min 的预处理气体 O_2/N_2 , H_2/N_2 或者 CO/N_2 (体积比为 5:95),常压预处理 4 h,然后在 30 mL/min N_2 气氛下降温至 50 °C 得到处理后的催化剂。

反应器降温至反应温度 140 °C 后,将 0.02 mL/min 液体甲醇由微量进样泵(2PBOOC,北京卫星制造厂)引入到汽化室,和两路原料气体 CO 和 O_2 (标准状态下 28 mL/min 和 2.8 mL/min)混合进入反应器,流过催化剂床层进行反应。反应后的产物经气液分离器分离,液相产物经称量后用气相色谱(Agilent HP-6890N)进行分析。色谱采用毛细管柱 HP-INNO-WAX 柱(30 m \times 0.53 mm \times 1 μm)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,进样口分流比为 50:1;高纯 He (99.999%)为载气,流量 30 mL/min。以 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂作对比实验。

1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积、孔容测定在 Autosorb-1 MP 型物理吸附仪上测定,吸附气 N_2 ,温度 -196 °C,连续流动法。

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, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$)为辐射源,石墨单色器,靶电压 40 kV,靶电流 30 mA,扫描速率 8 (°)/min,5° ~ 80° 扫描,步长 0.01 °,闪烁计数器记录强度。

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 3×10^{-4} Pa,电子结合能用污染碳的 C 1s 峰(284.6 eV)作为内标校正。

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, 流量 50 mL/min, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温吹扫 30 min, 降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 切换 $V(\text{H}_2):V(\text{Ar}) = 10:90$ 混合气体, 恒速 40 mL/min, 系统稳定后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 氢消耗信号用热导池检测器(TCD)检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性测试

在固定床上对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 和预处理的催化剂进行氧化羰基化性能测试, 结果见表 1。各催化剂具有相近的比表面积和总孔容, 表明预处理未改变催

化剂的结构特征。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 上, 甲醇的转化率 ($x_{\text{MeOH}}/\%$), DMC 的时空收率 (STY) 和选择性 (s_{DMC}) 分别为 9.4%, 214.6 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 75.9%, 甲酸甲酯 (MF) 选择性 (s_{MF}) 22.1%, 并生成了微量二甲氧基甲烷 (DMM)。经过还原 (CO/N_2 或 H_2/N_2) 预处理, 催化剂对 DMC 的选择性略有降低, 而副产物 DMM、MF 选择性相应地有所升高。而经 O_2/N_2 预处理, 催化剂选择性有所升高, 副产物选择性略有降低。经 CO/N_2 预处理的催化剂, DMC 的 STY 明显升高, 达到 261.9 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。经 H_2/N_2 预处理的催化剂 DMC 的 STY 与 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂的 STY 接近。 O_2/N_2 预处理的催化剂活性较低, STY 约为 CO/N_2 预处理催化剂的一半。可见, 氧化/还原气氛预处理改变了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 的催化性能。

表 1 氧化/还原预处理对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂催化性能的影响

Table 1 Effect of oxidative/reductive treatment on catalytic performance of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$v_p/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$x_{\text{MeOH}}/\%$	STY/ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$s_{\text{DMC}}/\%$	$s_{\text{DMM}}/\%$	$s_{\text{MF}}/\%$
$\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$	1 580.3	1.32	9.4	214.6	75.9	2.0	22.1
CO/N_2	1 552.5	1.29	11.5	261.9	74.7	2.3	23.0
H_2/N_2	1 548.7	1.35	9.3	211.6	72.4	2.4	24.3
O_2/N_2	1 599.0	1.22	5.9	138.5	78.3	1.8	19.9

reaction conditions: catalyst 0.45 g, $\text{SV}=5\ 600\ \text{h}^{-1}$, $n(\text{MeOH})/n(\text{O}_2)/n(\text{CO})=1:4:10$, atmospheric pressure, $140\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h

图 1 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 和预处理的催化剂氧化羰基化反应活性随时间的变化。由图 1 可知, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 在前 20 h 的反应时间内保持了较高的催化活性, DMC 的 STY 和选择性分别约为 210 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 75.0%。随着反应的进行, 反应活性略有降低。反应 60 h 内, DMC 的 STY 和选择性分别维持在 200 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 72%, 可见 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂稳定性良好。经 CO/N_2 预处理, 催化剂的活性明显升高, 在反应 20 h 内, DMC 的时空收率达到 260 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 选择性约为 72%。随着反应进行到 58 h, STY 降低至 220 $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 失活率为 0.27%/h, 选择性也降低至 69%。经 H_2/N_2 预处理, 催化剂的 STY 与 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 的 STY 接近, 但选择性较低, 催化活性随着反应进行呈下降趋势。 O_2/N_2 预处理的催化剂稳定性良好, 但活性较低, STY 仅为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化的 70%, 选择性约为 78%。

2.2 预处理对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 结构的影响

图 2 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 和经过预处理的催化剂的 XRD 谱图。由图 2 可知, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂表面仅出现 Cu_2O 的物相衍射峰。经过还原气氛预处理 (CO/N_2 、 H_2/N_2) 的催化剂仅出现 Cu^0 的物相衍射

峰, 且经 H_2/N_2 预处理的催化剂表面 Cu^0 衍射峰略强于经 CO/N_2 预处理的催化剂。经 O_2/N_2 预处理的催化剂表面仅出现 CuO 的物相衍射峰。

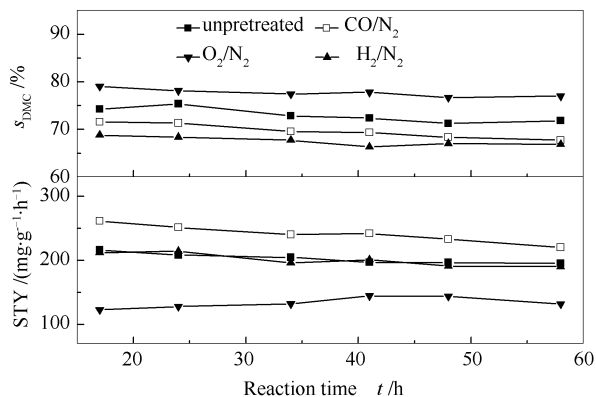


图 1 催化剂的稳定性

Figure 1 Stability of the catalysts

图 3 和 4 分别为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 和经过预处理的催化剂的 $\text{Cu}\ 2p$ XPS 谱图和 AES 谱图。由图 3 可知, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 的 $\text{Cu}\ 2p_{3/2}$ 能谱峰位于 932.4 eV 处, 且其 $\text{Cu}\ 2p$ XPS 谱图上未出现 Cu^{II} 物种的卫星伴峰, 表明催化剂表面 Cu 物种以 Cu^0 或 Cu^{I} 形式存在; 而 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 的 AES 谱上仅有 916.2 eV 处的 Cu^{I} 的

峰,进一步表明 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 表面铜物种以 Cu^{I} 形式存在^[16,18-21]。 O_2/N_2 预处理的催化剂中出现了明显的 Cu^{II} 物种的卫星伴峰,且其 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 能谱峰位于 933.9 eV 处,表明催化剂表面为 Cu^{II} 物种^[18]。 CO/N_2 预处理催化剂的 $\text{Cu } 2p$ XPS 谱线中有微弱的 Cu^{II} 物种的卫星伴峰,其 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 能谱峰可拟合为位于 934.6 eV 处的 Cu^{II} 物种的峰和位于 932.4 eV 处的低价铜物种的峰,表明催化剂表面有少量 Cu^{II} ;而催化剂的 AES 谱(图 4)显示, CO/N_2 预处理的催化剂俄歇峰出现在 917.6 eV ,可认为催化剂表面 Cu^0 在测试过程中部分发生氧化生成 Cu_2O 和 CuO ^[22,23]。 H_2/N_2 预处理的催化剂 XPS 谱线出峰位置与 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ XPS 谱线的相同,该催化剂表面没有 Cu^{II} 物种,AES 俄歇峰出现在 918.7 eV ,表明催化剂表面为单质 Cu^0 ,这与 XRD 表征结果一致。可见,经 CO/N_2 、 H_2/N_2 预处理的催化剂均仅含有 Cu^0 ,但这两种催化剂仍具有较大差异, CO/N_2 预处理得到的催化剂表面 Cu^0 性质活泼,在空气中易于发生氧化反应。

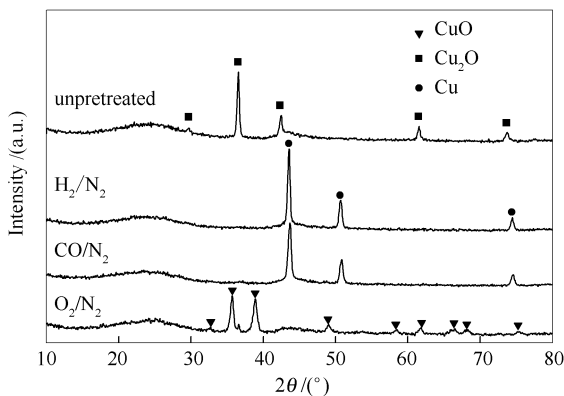


图 2 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the catalysts

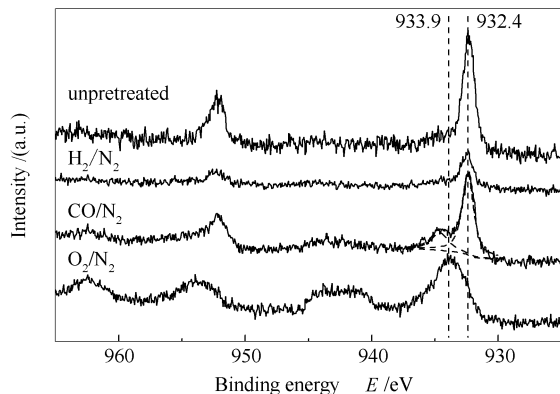


图 3 催化剂的 XPS 谱图

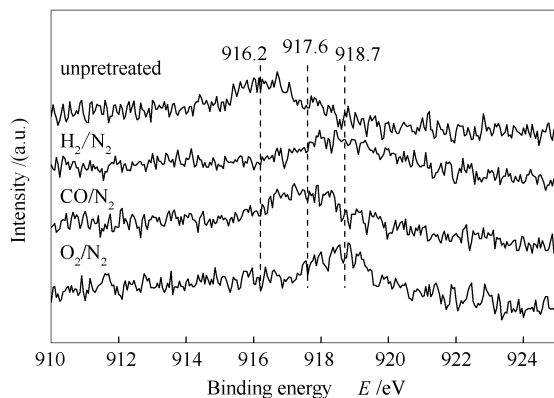
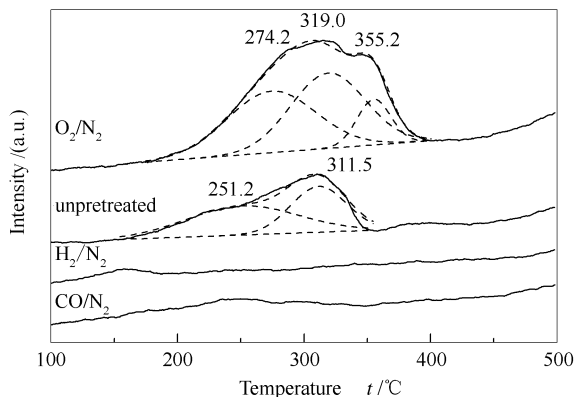
Figure 3 $\text{Cu } 2p$ XPS patterns of the catalysts

图 4 催化剂的 AES 谱图

Figure 4 AES patterns of the catalysts

图 5 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 和经过预处理的催化剂的 H_2 -TPR 谱图,表 2 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 和 O_2/N_2 预处理催化剂的 H_2 -TPR 分析结果。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 催化剂在 251.2 和 $311.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 处出现了两个耗氢峰,结合 XRD 和 XPS 分析结果, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 上铜物种为 Cu_2O 。研究表明^[24],催化剂中分散态物相较易还原,结晶态物相较难还原,因此,可将低温耗氢峰归属为分散态 Cu_2O 的还原峰,高温耗氢峰归属为结晶态 Cu_2O 的耗氢峰。

图 5 催化剂的 H_2 -TPR 谱图Figure 5 H_2 -TPR patterns of the catalysts

O_2/N_2 预处理催化剂的还原峰为形状不规则的宽包峰,其耗氢量 1.12 mmol/g 大于 CuO 的理论耗氢量 1.01 mmol/g ,表明催化剂中不仅铜物种全部被氧化为 CuO ,载体也有一定程度的氧化,这与前面 XRD 和 XPS 表征结论一致。 CuO 在 H_2 作用下可以一步还原为 Cu^0 ,也可以是 $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的过程,但其还原峰耦合在一起为宽峰^[4,25]。 O_2/N_2 预处理催化剂的 H_2 -TPR 谱线中的宽峰可拟合为三个耗氢峰,且分别位于 274.2 、 319.0 和 $355.2 \text{ }^\circ\text{C}$ 。前两个耗氢峰面积相当,因此,可将

274.2 °C 处的耗氢峰归属为 $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ 的还原峰, 319.0 °C 处的耗氢峰归属为 $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原峰; 355.2 °C 的耗氢峰归属于未与载体发生相互作用的聚集态 CuO 的还原峰^[24~26]。

CO/N_2 与 H_2/N_2 预处理催化剂的 H_2 -TPR 谱图中均没有耗氢峰出现, 说明还原预处理后催化剂中铜物种主要以 Cu^0 形式存在, 与 XRD 表征结果一致, 也进一步说明了 CO/N_2 预处理催化剂表面氧化态铜是在 XPS 表征分析过程中产生的。

综上, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 经 O_2/N_2 预处理, 表面含氧官能团增加、铜物种转变为 CuO , 催化活性降低, 但对目标产物 DMC 的选择性有所增加。文献^[27,28]一般在 950 °C、氢气下进行预处理, 以除去活性炭表面酸性含

氧官能团, 但比表面积和孔结构的变化很小。实验在 350 °C、体积分数为 5% 的 H_2/N_2 下预处理 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$, 对载体 AC 比表面积和孔结构未造成影响, 但是还原性气氛一定程度上降低了 AC 表面含氧官能团含量, 导致 AC 疏水性增加, 进而减弱了 Cu^0 与载体 AC 之间的相互作用, 使得 Cu^0 分散度降低, 平均粒径增大, XPS 显示催化剂表面铜含量降低 10.5% 也证实了这点, 因此, 虽然 Cu^0 催化活性高于 Cu_2O , 但经 H_2/N_2 预处理的 Cu^0/AC 催化活性未有明显增长。经 CO/N_2 预处理, 载体 AC 的比表面积、孔结构以及表面性质均得到良好的维持, 而催化剂表面铜物种转化为 Cu^0 , 催化活性明显升高。

表 2 催化剂的 H_2 -TPR 谱图分析
Table 2 H_2 -TPR results of the catalysts

Catalyst	Peak temperature $t/^\circ\text{C}$			Peak area/%			H_2 -consumption $w_{\text{mol}}/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$	Theoretical H_2 -consumption $w/(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})$
	I	II	III	I	II	III		
Unpretreated	251.2	311.5	—	56.07	43.93	—	0.49	0.57
O_2/N_2	274.2	319.0	355.2	44.32	46.03	9.65	1.12	1.01

图 6 为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 和预处理后的催化剂反应 58 h 后的 XRD 谱图。由图 6 可知, 反应后 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 的表面铜物种仍为 Cu_2O , 而还原预处理的催化剂由反应前单一的 Cu^0 变为主要为 Cu_2O , 仍存在少量 Cu^0 , 这表明 Cu^0 在反应过程中逐渐转化为 Cu_2O , Cu_2O 在反应气氛下可稳定存在。 O_2/N_2 预处理催化剂的 XRD 谱图变化不大, 催化剂中仍只有 CuO 物相存在。

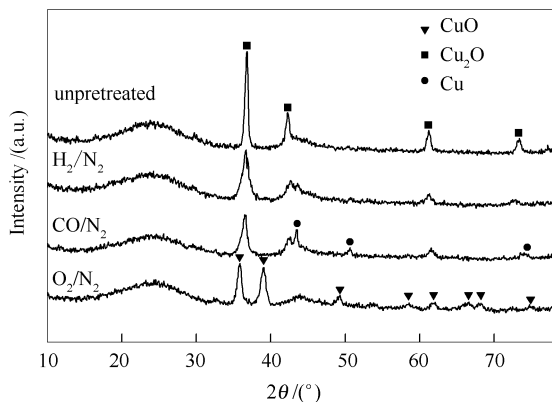


图 6 反应 58 h 后催化剂的 XRD 谱图

Figure 6 XRD patterns of the catalysts after 58 h reaction

由此可知, 还原预处理 (CO/N_2 和 H_2/N_2) 的催化剂在反应后都发生了一定程度的氧化, 催化剂中 Cu^0 大部分转化为 Cu_2O 。与 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 相比, 三者反应 58 h 时催化活性相近, 表明当催化剂中铜物种价态组成相近时, 其催化活性也相近。而经氧化预处理 (O_2/N_2) 的催化剂仅含 CuO 物种, 催化活性较低, 这表明铜物种的价态影响着催化剂的活性, Cu^0 具有较高的初始催化活性但稳定性较差, Cu_2O 活性和价态均较为稳定, CuO 活性较低。

3 结论

350 °C、氧化 (O_2/N_2) 或还原 (CO/N_2 和 H_2/N_2) 气氛下预处理可对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 中 Cu 物种的价态进行准确调控。 O_2/N_2 气氛预处理增加了催化剂表面含氧官能团, 同时 Cu_2O 全部转化为 CuO , 催化活性降低; H_2/N_2 和 CO/N_2 预处理则将 Cu_2O 还原为 Cu^0 , CO/N_2 预处理后的催化剂表面 Cu^0 分散性好, 催化活性明显升高。140 °C 的反应条件下, 经 H_2/N_2 和 CO/N_2 还原预处理的 Cu^0/AC 催化剂在反应气氛中逐渐转化为 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$, 活性也降低至 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ 的水平。

参考文献

- [1] KELLER N, REBMANN G, KELLER V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethyl carbonate synthesis[J]. J Mol Catal A: Chem, 2010, 317(1/2): 1-18.
- [2] 宋一兵, 罗爱国, 杜玉海, 方奕文. 甲醇直接气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯[J]. 化学进展, 2008, 20(2/3): 221-226. (SONG Yi-bin, LUO Ai-guo, DU Yu-hai, FANG Yi-wen. Synthesis of dimethyl carbonate by direct vapor-phase oxycarbonylation of

- methanol[J]. Prog Chem, 2008, **20**(2/3): 221-226.)
- [3] RICHTER M, FAIT M J G, ECKELT R, SCHNEIDER M, RADNIK J, HEIDEMANN D, FRICKE R. Gas-phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on chloride-free Cu-precipitated zeolite Y at normal pressure[J]. J Catal, 2007, **245**(1): 11-24.
- [4] RICHTER M, FAIT M J G, ECKELT R, SCHREIER E, SCHNEIDER M, POHL M-M, FRICKE R. Oxidative gas phase carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over chloride-free Cu-impregnated zeolite Y catalysts at elevated pressure[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, **73**(3/4): 269-281.
- [5] 张海涛, 王淑芳, 赵新强, 王延吉. 负载型 CuO 催化剂上甲醇气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应研究[J]. 河北工业大学学报, 2004, **33**(4): 36-40.
(ZHANG Hai-tao, WANG Shu-fang, ZHAO Xin-qiang, WANG Yan-ji. Study of synthesis of dimethyl carbonate by gas-phase oxidative carbonylation of methanol over supported copper catalysts[J]. J Hebei Univ Technol, 2004, **33**(4): 36-40.)
- [6] 李忠, 文春梅, 王瑞玉, 郑华艳, 谢克昌. 醋酸铜热解制备无氯 Cu₂O/AC 催化剂及其催化氧化羰基化[J]. 高等学校化学学报, 2009, **30**(10): 2024-2031.
(LI Zhong, WEN Chun-mei, WANG Rui-yu, ZHENG Hua-yan, XIE Ke-chang. Chloride-free Cu₂O/AC catalyst prepared by pyrolysis of copper acetate and catalytic oxycarbonylation[J]. Chem J Chin Univ, 2009, **30**(10): 2024-2031.)
- [7] 李忠, 文春梅, 郑华艳, 谢克昌. 载体表面性质对 Cu₂O/AC 催化剂结构和活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(1): 145-152.
(LI Zhong, WEN Chun-mei, ZHENG Hua-yan, XIE Ke-chang. Effects of the active carbon surface properties on the structure and catalytic activity of Cu₂O/AC catalyst[J]. Chem J Chin Univ, 2010, **31**(1): 145-152.)
- [8] 章日光, 郑华艳, 王宝俊, 李忠. CO 和 CH₃O 在 Cu₂O (III) 表面吸附特性及其共吸附的理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2010, **31**(6): 1246-1251.
(ZHANG Ri-guang, ZHENG Hua-yan, WANG Bao-jun, LI Zhong. Theoretical study on the properties of CO and CH₃O adsorption on Cu₂O (111) surface and co-adsorption[J]. Chem J Chin Univ, 2010, **31**(6): 1246-1251.)
- [9] YAN B, HUANG S Y, WANG S P, MA X B. Catalytic oxidative carbonylation over Cu₂O nanoclusters supported on carbon materials: The role of the carbon support[J]. Chem Cat Chem, 2014, **6**(9): 2671-2679.
- [10] 王瑞玉, 李忠, 郑华艳, 谢克昌. 无氯 Cu/AC 催化剂的制备及其催化气相甲醇氧化羰基化反应性能[J]. 催化学报, 2010, **31**(7): 851-856.
(WANG Rui-yu, LI Zhong, ZHENG Hua-yan, XIE Ke-chang. Preparation of chlorine-free Cu/AC catalyst and its catalytic properties for vapor phase oxidative carbonylation of methanol[J]. Chin J Catal, 2010, **31**(7): 851-856.)
- [11] 任军, 郭长江, 杨雷雷, 李忠. 淀粉基炭负载纳米铜催化合成碳酸二甲酯[J]. 催化学报, 2013, **34**(9): 1734-1744.
(REN Jun, GUO Chang-jiang, YANG Lei-lei, LI Zhong. Synthesis of dimethyl carbonate over starch-based carbon-supported Cu nanoparticles catalysts[J]. Chin J Catal, 2013, **34**(9): 1734-1744.)
- [12] REN J, WANG W, WANG D L, ZUO Z J, LIN J Y, LI Z. A theoretical investigation on the mechanism of dimethyl carbonate formation on Cu/AC catalyst[J]. Appl Catal A: Gen, 2014, **472**: 47-52.
- [13] WANG L C, HE L, LIU Y M, CAO Y, HE H Y, FAN K N, ZHUANG J H. Effect of pretreatment atmosphere on CO oxidation over α -Mn₂O₃ supported gold catalysts[J]. J Catal, 2009, **264**(2): 145-157.
- [14] 邹汉波, 陈胜洲, 林维明. Cu₁Zr₁Ce₉O₈ 催化剂选择性氧化 CO 性能的研究[J]. 工业催化, 2008, **16**(2): 23-27.
(ZOU Han-bo, CHEN Sheng-zhou, LIN Wei-ming. Effect of reaction conditions on the performance of Cu₁Zr₁Ce₉O₈ catalyst for selective oxidation of CO[J]. Ind Catal, 2008, **16**(2): 23-27.)
- [15] 张丽萍, 万海勤, 朱捷, 宋春燕, 刘斌, 李丹, 董林. CO 预处理对 CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J]. 无机化学学报, 2007, **23**(3): 427-431.
(ZHANG Li-ping, WAN Hai-qin, ZHU Jie, SONG Chun-yan, LIU Bin, LI Dan, DONG Lin. Effect of CO pretreatment on properties of CuO/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. Chin J Inorg Chem, 2007, **23**(3): 427-431.)
- [16] WAN H Q, LI D, DAI Y, HU Y H, ZHANG Y H, LIU L J, ZHAO B, LIU B, SUN K Q, DONG L, CHEN Y. Effect of CO pretreatment on the performance of CuO/CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts in CO+O₂ reactions[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, **360**(1): 26-32.
- [17] BUKUR D B, LANG X S, DING Y J. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor[J]. Appl Catal A: Gen, 1999, **186**(1/2): 255-275.
- [18] ZHANG Y C, TANG J Y, WANG G L, ZHANG M, HU X Y. Facile synthesis of submicron Cu₂O and CuO crystallites from a solid metalorganic molecular precursor[J]. J Cryst Growth, 2006, **294**(2): 278-282.
- [19] HUANG L, PENG F, YU H, WANG H J. Preparation of cuprous oxides with different sizes and their behaviors of adsorption, visible-light driven photocatalysis and photocorrosion[J]. Solid State Sci, 2009, **11**(1): 129-138.
- [20] CHEN A P, LONG H, LI X C, LI Y H, YANG G, LU P X. Controlled growth and characteristics of single-phase Cu₂O and CuO films by pulsed laser deposition[J]. Vacuum, 2009, **83**(6): 927-930.
- [21] WANG L C, LIU Y M, CHEN M, CAO Y, HE H Y, WU G S, DAI W L, FAN K N. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis[J]. J Catal, 2007, **246**(1): 193-204.
- [22] GÜNTNER M M, RESSLER T, JENTOFT R E, BEMS B. Redox behavior of copper oxide/zinc oxide catalysts in the steam reforming of methanol studied by in situ X-ray diffraction and adsorption spectroscopy[J]. J Catal, 2001, **203**(1): 133-149.
- [23] LUO M F, FANG P, HE M, XIE Y L. In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation[J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, **239**(1/2): 243-248.
- [24] 李忠, 黄海彬, 谢克昌. Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 和 Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 催化剂的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2008, **29**(8): 1609-1615.

- (LI Zhong, HUANG Hai-bin, XIE Ke-chang. Preparation and characterization of $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ and $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ catalysts[J]. Chem J Chin Univ, 2008, **29**(8): 1609-1615.)
- [25] LEE C Y, HA B H. Reduction behavior of copper oxide in copper/mordenites[J]. Stud Surf Sci Catal, 1994, **84**: 1563-1570.
- [26] WAN Y, MA J X, WANG Z, ZHOU W, KALIAGUINE S. Selective catalytic reduction of NO over Cu-Al-MCM-41[J]. J Catal, 2004, **227**(1): 242-252.
- [27] YANG P, CAO Y, DAI W L, DENG J F, FAN K N. Effect of chemical treatment of activated carbon as a support for promoted dimethyl carbonate synthesis by vapor phase oxidative carbonylation of methanol over Wacker-type catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, **243**(2): 323-331.
- [28] 姜瑞霞, 宋兴涛, 陈大伟, 畅延青, 谢在库. 高温氢气处理对活性炭及钯炭催化剂性能的影响[J]. 化学反应工程与技术, 2007, **23**(4): 375-379.
(JIANG Rui-xia, SONG Xing-tao, CHEN Da-wei, CHANG Yan-qing, XIE Zai-ku. Effects of hydrogen treatment on the properties of activated carbon and Pd/C catalysts[J]. Chem React Eng Technol, 2007, **23**(4): 375-379.)

《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展, 涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质, 以及与此相关的环境保护和应用催化等方面的内容。

栏目设置

- 研究论文** 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果, 全文一般不超过 6000 字;
研究快报 迅速报道学术价值显著的最新进展, 全文一般不超过 4000 字;
研究简报 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果, 全文一般不超过 4000 字;
综合评述 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

投 稿

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿, 中英文稿件均可, 请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信, 说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者, 对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬, 并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版, 均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者, 请投稿时说明。

联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001
联系电话: 0351-2025214 4066044 传真: 0351-2025214
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn