

负载型 CuO/TiO₂ 催化剂催化 CO₂ 加氢制甲醇

刘超恒 郭晓明* 钟成林 李 亮 华玉喜 毛东森* 卢冠忠
(上海应用技术大学化学与环境工程学院,应用催化研究所,上海 201418)

摘要: 采用浸渍法制备了 CuO/TiO₂ 负载型催化剂,并将其用于 CO₂ 加氢制甲醇反应。重点考察了铜的负载量对催化剂性能的影响,并对其物化性能和催化性能之间的关系进行了讨论。结果发现,随着铜负载量的增加,催化剂中金属铜的比表面先增加后减小,当铜的负载量为 10%(质量百分数)时达到最大值。催化剂的表面碱性位数量随铜含量的增加持续减小,中等碱位和强碱位的强度下降。当铜的负载量不高于 10%时,CO₂ 的转化率与铜的比表面积呈线性关系。甲醇选择性与催化剂的表面碱性位性质有关,过强的碱性位会降低甲醇选择性。

关键词: CuO/TiO₂; 负载量; 铜的比表面; 碱性; 二氧化碳加氢; 甲醇

中图分类号: O643 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)08-1405-08

DOI: 10.11862/CJIC.2016.192

Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation over Supported CuO/TiO₂ Catalysts

LIU Chao-Heng GUO Xiao-Ming* ZHONG Cheng-Lin LI Liang HUA Yu-Xi MAO Dong-Sen*
LU Guan-Zhong

(Research Institute of Applied Catalysis, School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: CuO/TiO₂ catalysts were prepared by the impregnation method and used for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. The influences of Cu loading amount on the properties of CuO/TiO₂ were investigated, and the relationship between the physicochemical and catalytic properties was discussed. The results show that the copper surface area increases first and then decreases with increasing Cu loading amount, and a maximum is obtained as Cu loading amount is 10% (*w/w*). Moreover, with the increase in Cu loading, the amount of basic sites decreases continuously accompanied by a decline in the strength of the medium and strong basic sites. For catalysts with Cu loading of no more than 10%, the CO₂ conversion increase linearly with the increase in the copper surface area. The methanol selectivity is related to the surface basicity, and an excessive basicity leads to a decrease in methanol selectivity.

Keywords: CuO/TiO₂; loading amount; copper surface area; basicity; CO₂ hydrogenation; methanol

大气中二氧化碳(CO₂)浓度的上升是导致全球气候变暖的主要原因。CO₂ 催化加氢制甲醇既可减少 CO₂ 的排放又可得到清洁能源甲醇,因此被认为是 CO₂ 有效利用的最佳途径^[1-2]。基于该过程在环境

和能源问题上的重要意义,诺贝尔化学奖获得者 Olah 提出了“甲醇经济”的概念^[3]。全球首家 CO₂ 加氢制甲醇的商业化工厂已经在冰岛建立并于 2011 年末开始运营^[4]。

收稿日期:2016-04-20。收修改稿日期:2016-06-29。

上海市教委科研创新项目(No.13YZ117)、上海市科委自然科学基金(No.13ZR1441200)和国家自然科学基金(No.21273150,21502116)资助。

*通信联系人。E-mail: guoxiaoming@sit.edu.cn; dsmao@sit.edu.cn

性能优良的催化剂是实现 CO₂ 加氢制甲醇反应的关键。大量研究表明^[5-12],以 ZrO₂ 作载体或助剂的铜基催化剂表现出良好的 CO₂ 催化加氢性能。TiO₂ 与 ZrO₂ 同为 IVB 族元素的氧化物,性质较为相似,因此,近年来 TiO₂ 负载或改性的铜基催化剂也开始受到人们的关注。Zhang 等^[13]比较了助剂 SiO₂、TiO₂ 和 SiO₂-TiO₂ 对 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂的影响,发现助剂的添加增加了 CuO 的分散度,其中添加 SiO₂-TiO₂ 的催化剂表现出最高的催化性能。于杨等^[14]在 CuO-ZnO/ZrO₂ 中添加 TiO₂,发现适量 TiO₂ 的添加促进铜与载体的相互作用,提高了铜活性中心的数量,从而提高了 CO₂ 的转化率和甲醇选择性。Xiao 等^[15]在 CuO-ZnO 体系中引入 TiO₂、ZrO₂ 和 TiO₂-ZrO₂ 复合氧化物,结果显示,TiO₂、ZrO₂ 或 TiO₂-ZrO₂ 的引入不但提高了 CuO 的分散度,还增加 CO₂ 的吸附量,从而改善了催化性能。上述研究都是采用共沉淀法引入 TiO₂,且是在较复杂的三组分或四组分催化剂体系中考察 TiO₂ 的作用。Bando 等^[16]采用浸渍法制备了 Al₂O₃、SiO₂ 和 TiO₂ (P25)负载的铜基催化剂,发现 Cu/TiO₂ 催化剂上合成甲醇的频率转换因子(TOF)较高。他们用原位红外技术对反应中间产物进行了检测,但并没有就催化剂的表面性能进行深入探讨。

负载型催化剂体系有利于从分子和原子水平研究催化剂的表面性质,并便于催化反应机理的讨论^[17]。因此,本文采用浸渍法制备了负载型简单二组分 CuO/TiO₂ 催化剂,将其应用于 CO₂ 加氢制甲醇反应。重点考察了铜负载量对催化剂表面物理化学性能尤其是铜的比表面和表面碱性的影响,并结合催化反应机理探讨了物化性能与催化性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

CuO/TiO₂ 催化剂采用等体积浸渍法制备。具体步骤如下:按所需质量配制一定浓度的 Cu(NO₃)₂ 溶液,加入到金红石相 TiO₂ 中,混合均匀,室温下浸渍 6 h,在 110 °C 的烘箱中干燥过夜,再置于 400 °C 的马弗炉中焙烧 4 h,得到 CuO/TiO₂ 催化剂。铜的负载量分别为 1%、4%、7%、10% 和 15% (金属铜相对于载体 TiO₂ 的质量百分数)。为方便起见,所制备的催化剂标示为 *x*%CT,其中 *x*% 表示铜的含量。参照用纯 CuO 粉末由 Cu(NO₃)₂ 在 500 °C 焙烧分解制得。

上述所用试剂均为分析纯,金红石相 TiO₂ 购自

Aladdin 化学试剂有限公司,其余试剂购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相结构测定在荷兰帕纳科公司生产的 PW3040/60X Pert PRO 型多晶 X 射线衍射仪上进行。辐射源为 Cu K α 射线,Ni 滤波片,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,2 θ 扫描角度为 20°~60°,扫描速率为 4°·min⁻¹。

催化剂的 BET 比表面在美国麦克公司生产的 ASAP2020 M+C 型多功能吸附仪上采用 N₂ 吸附法测得。测试前催化剂在 200 °C 真空脱气 10 h。

采用 N₂O 反应滴定法测定经还原后催化剂中金属 Cu 的表面积^[7]。首先,将 200 mg 的催化剂在 300 °C、H₂/He 气氛下还原 1 h,然后用 He 气吹扫并冷却至 60 °C,再切换到 1% 的 N₂O/He 混合气(体积分数),用质谱仪(OmniStar 200)记录生成的 N₂ 信号。

催化剂的表面电子态及元素组成采用 X 射线光电子能谱 (ESCALAB 250Xi) 测定,以 Al K α (1 486.6 eV)为激发源,键合能以 C1s(284.6 eV)校准。

氢气程序升温还原(H₂-TPR)实验在自建装置上进行。催化剂装量为 30 mg,还原气为 10% 的 H₂/N₂ 混合气(体积分数),还原气流速为 50 mL·min⁻¹,升温速率为 5 °C·min⁻¹,用热导池检测器(TCD)检测耗氢量。反应器出口装有 5 A 分子筛以除去反应中生成的水。

催化剂的 CO₂ 程序升温脱附测试 (CO₂-TPD)在自建装置上进行,用质谱仪(OmniStar 200)检测脱附气体信号。称取 100 mg 催化剂,在 300 °C 用 10%(体积分数) 的 H₂/N₂ 混合气还原 1 h。He 吹扫降温至 50 °C,在此温度下吸附 CO₂ (30 mL·min⁻¹)1 h,再用 He (30 mL·min⁻¹)吹扫至基线走平,然后以 5 °C·min⁻¹ 的升温速率升温至 550 °C。CO₂ 的脱附量采用 CO₂ 脉冲法定量,催化剂表面的碱性位数量对应 CO₂ 的脱附量。

1.3 催化剂的评价

催化剂性能的评价在加压微型固定床流动反应装置上进行,反应器为内径为 5 mm、长为 300 mm 的不锈钢管。反应前催化剂先在 10% 的 H₂/N₂ 混合气中于 300 °C 预还原 3 h。然后冷却到反应温度,将气体切换至原料气(*n*_{CO₂}:*n*_{H₂}=1:3),缓慢升压至 3.0 MPa。反应产物用气相色谱仪(6820, Agilent)进行在线检测,碳分子筛填充柱和 TCD 用于 CO₂、CO 的分离、检测,Porapak Q 柱和氢火焰离子化检测器(FID)

用于甲醇等有机物的分离和检测。为避免反应产物的冷凝,反应器出口至色谱仪进样口之间的连接管用加热带保温至 140 °C 以上。根据所测定的反应尾气中各组分的含量,以碳原子的物质的量计算 CO₂ 的转化率和产物中各物质的选择性,计算公式如下:

$$X_{\text{CO}_2} = \sum(np_i) / [p_{\text{CO}_2, \text{outlet}} + \sum(np_i)]$$

$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = p_{\text{CH}_3\text{OH}} / \sum(np_i)$$

式中 p_i 为反应尾气中某含碳物种的分压, n 代表含碳物种中的碳原子数目。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和组构性质

图 1 是 TiO₂ 载体及 CuO/TiO₂ 催化剂的 XRD 图。在 2θ 为 27.4°, 36.1°, 41.3°, 54.4° 及 56.7° 处的衍射峰为金红石相 TiO₂ 的特征衍射峰(JCPDS No.21-1276)。与载体 TiO₂ 相比较, CuO/TiO₂ 催化剂中 TiO₂ 的衍射峰位置没有发生改变, 仅是强度有所减小, 这说明铜的负载没有破坏 TiO₂ 的晶体结构。 2θ 为 35.6° 和 38.8° 的衍射峰对应 CuO 的物相(JCPDS 80-1268)。当铜的负载量较低时, 没有 CuO 的衍射峰出现, 表明 CuO 高度分散在载体 TiO₂ 的表面。当铜的含量达到 7% 时, CuO 的衍射峰开始出现, 且其强度随着铜含量的进一步增加而增强, 这意味着 CuO 的分散度逐步降低。

TiO₂ 载体及 CuO/TiO₂ 催化剂的 BET 比表面积如表 1 所示。随着铜负载量的升高, 催化剂的 BET

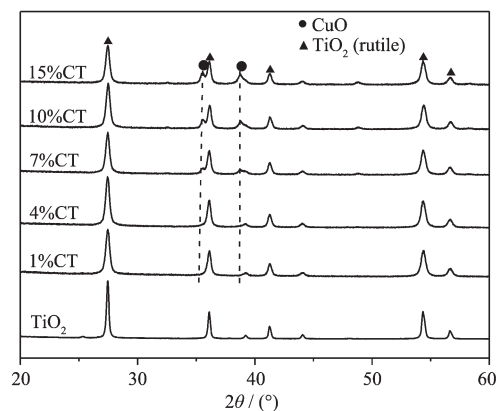


图 1 不同铜含量 Cu/TiO₂ 催化剂的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of Cu/TiO₂ catalysts with different Cu contents

比表面积下降, 从 1%CT 的 40 m²·g⁻¹ 减小到 15%CT 的 30 m²·g⁻¹。这是因为负载 CuO 后, CuO 占据了 TiO₂ 的部分表面及堵塞了其部分孔道所致。经还原后样品中铜的比表面积(S_{Cu})及分散度(D_{Cu})也在表 1 中列出。 S_{Cu} 随着铜含量的升高先增大后减小, 当铜含量为 10% 时达到最大。 D_{Cu} 则随着铜含量的增加持续减小, 这与 XRD 的结果是一致的。 S_{Cu} 的变化与催化剂中铜的含量及铜在 TiO₂ 载体上的分散状态有关。当负载量小于 10% 时, 铜含量的增加占主导地位, 分散度虽有所下降, 但铜的比表面仍然是增加的。但当铜的负载量大于 10% 时, 分散度下降的影响超过了铜含量的增加, 因而比表面反而下降。

表 1 不同铜含量 Cu/TiO₂ 催化剂的物化性能

Table 1 Physicochemical properties of Cu/TiO₂ catalysts with different Cu contents

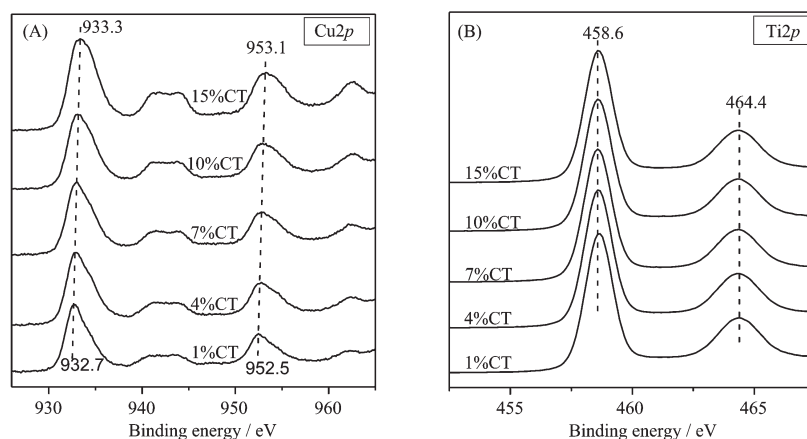
Catalyst	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Cu}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{Cu}} / \%$ ^a	Relative surface concentration of metal / %(atomic percent) ^b	
				Cu	Ti
TiO ₂	46	—	—	—	—
1%CT	40	1.05	16.3	9.8 (1.3)	90.2 (98.7) ^c
4%CT	38	1.52	6.1	10.9 (5.0)	89.1 (95.0)
7%CT	33	1.75	4.1	12.2 (8.8)	87.8 (91.2)
10%CT	32	1.82	3.1	13.3 (12.6)	86.7 (87.4)
15%CT	30	1.66	2.0	17.1 (18.9)	82.9 (81.1)

^a D_{Cu} =exposed copper atoms/total copper atoms; ^b Determined by XPS method; ^c The values in parenthesis are nominal fraction of metal.

2.2 催化剂的表面电子态及元素组成

采用 XPS 技术研究了催化剂的表面电子态和表面组成。如图 2(A) 所示, Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2} 的特征峰分别出现在 932.7~933.3 eV 和 952.5~953.1 eV 处, 其结合能略小于纯 CuO 中相应的结合能(Cu2p_{3/2}

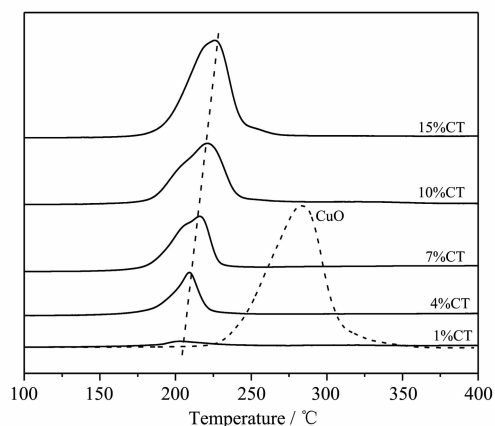
933.5 eV, Cu2p_{1/2} 953.5 eV)^[18]。这是因为 CuO 的 Fermi 能级比 TiO₂ 低, TiO₂ 上的电子会部分转移到负载的 CuO 上, 导致 Cu²⁺ 的电子云密度增大, 结合能降低^[18]。该结果也表明催化剂中 CuO 与 TiO₂ 之间存在相互作用。由图还可以看到, 随着 CuO 负载量

图 2 不同铜含量 Cu/TiO₂ 催化剂的 XPS 图谱Fig.2 XPS spectra of CuO/TiO₂ catalysts with different CuO loadings: (A) Cu2p core electrons and (B) Ti2p core electrons

的增加, Cu²⁺结合能逐渐增大。这可解释为 CuO 负载量的增加降低了 CuO 在 TiO₂ 上的分散度, 削弱了 CuO 与 TiO₂ 之间相互作用, 因而结合能逐渐增大。位于 942.5 eV 处的谱峰归属为 Cu2p_{3/2} 的携上伴峰, 这进一步表明 Cu 是以 Cu²⁺ 的形式存在^[19]。催化剂中 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2} 的谱图如图 2(B), 由图可见, CuO 的负载量对 Ti⁴⁺ 的结合能影响甚微。其原因可能在于 CuO-TiO₂ 之间的相互作用导致的电荷偏移对 Ti⁴⁺ 内层电子的影响不够显著, 因而其键和能没有明显变化。由 XPS 确定的催化剂表面金属相对含量如表 1 所示。当 Cu 的负载量较低时, 表面 Cu 的相对含量明显高于理论添加量; 随着 Cu 的负载量增加, 表面 Cu 的相对含量逐渐趋同于理论添加量。

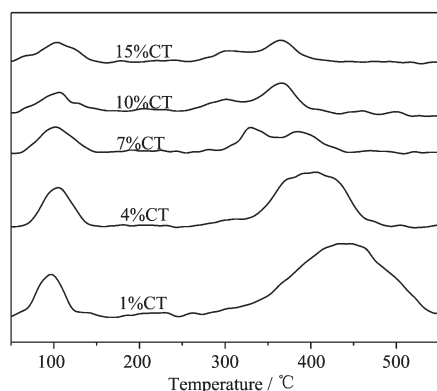
2.3 催化剂的还原性能

CuO/TiO₂ 催化剂及非负载的 CuO 粉体的 H₂-TPR 曲线如图 3 所示。所有样品均呈现一个还原峰。通常, CuO 还原峰温度的高低反映 CuO 分散度的大小, 还原峰温度越高, 分散度越小^[20]。由图可见, 还原峰温度随着铜负载量的增加而升高, 表明 CuO 的分散度逐步减小, 粒径增大, 这与 XRD 的结果相一致。从样品 1%CT 到 15%CT, 还原峰面积的增大则与单位质量催化剂中 CuO 含量的增加有关, 且氢气的消耗量近似等于 CuO 的理论负载量。与非负载的 CuO (还原峰温度大约为 285 °C) 相比, CuO/TiO₂ 中 CuO 的还原峰温度大大降低。这可归结于两方面的因素, 一是载体 TiO₂ 对 CuO 起到了分散的作用, 降低了 CuO 的晶粒尺寸, 从而降低还原温度; 二是 CuO/TiO₂ 催化剂中 CuO 与载体之间存在相互作用, 促进了 CuO 的还原^[10,21]。

图 3 不同铜含量 Cu/TiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图Fig.3 TPR profiles of Cu/TiO₂ catalysts with different Cu contents

2.4 催化剂的表面碱性

采用 CO₂ 作探针分子研究金属氧化物的表面碱性, 通常可检测到 3 种碱性位的存在^[22-23]。第一种是表面的羟基(-OH), 该碱性位属于 Brønsted 碱位, 吸附 CO₂ 后形成碳酸氢盐; 第二种为 Lewis 酸碱对, 此处即 Ti⁴⁺-O²⁻, CO₂ 以双齿吸附形式吸附在 Ti⁴⁺-O²⁻ 位上; 第三种是表面配位不饱和的 O²⁻ (标记为 c.u.s. O²⁻), 属 Lewis 碱位, CO₂ 以单齿形式吸附在 c.u.s. O²⁻ 上^[9,23-25]。碱位的强度依如下次序增强: -OH < Ti⁴⁺-O²⁻ < c.u.s. O²⁻。图 4 是不同铜含量 Cu/TiO₂ 催化剂的 CO₂-TPD 图。由图可见, CO₂ 的脱附可分为低温和高温 2 个区域。低温脱附区对应羟基位上(弱碱位)CO₂ 的脱附, 温度范围约为 50~150 °C。改变铜的负载量, 低温区的脱附温度变化不大, 表明弱碱位的强度变化不大。高温脱附区则对应 Ti⁴⁺-O²⁻(中等碱位)和 c.u.s. O²⁻

图 4 不同铜含量 Cu/TiO₂ 催化剂的 CO₂-TPD 图Fig.4 TPD profiles of Cu/TiO₂ catalysts with different Cu contents

(强碱位)上 CO₂ 的脱附。2 种碱性位的脱附峰发生重叠,说明这 2 种碱性位强度较接近。高温区的脱附温度随着铜负载量的增加明显降低,例如,样品 1%CT 的脱附温度区间为 285~540 °C,而 15%CT 的脱附区间出现在 255~420 °C (见表 2),这表明中等碱位和强碱位的强度显著减弱。王嵩等^[26]研究了 CuO-TiO₂-

ZrO₂ 催化剂上 CO₂ 的脱附,也发现 Cu 含量的增加导致高温区的脱附温度降低。中等碱位和强碱位强度的变化可能与 Cu 和 TiO₂ 载体之间的相互作用有关。

催化剂表面的碱性位数目如表 2 所示。随着铜负载量的增加,低温区的碱性位数目略有减少,由 2.95 μmol·g⁻¹ 减为 1.65 μmol·g⁻¹; 而高温区的碱性位数目显著降低,由样品 1%CT 的 16.9 μmol·g⁻¹ 降至 15%CT 的 2.58 μmol·g⁻¹。这可解释为随着铜负载量的增加,催化剂的 BET 比表面有所下降,同时载体 TiO₂ 表面更多的碱性位被铜所覆盖。该实验结果也说明 CO₂ 的吸附主要是靠载体 TiO₂ 来完成的,Cu 本身不具有吸附 CO₂ 的作用^[16,26]。Gao 等^[27]认为弱碱位上吸附的 CO₂ 在常见的催化反应条件下(180~280 °C)容易脱附,很难进一步加氢,对加氢反应有贡献的是中等碱位和强碱位(有效碱性位)。值得注意的是,本文中样品 15%CT 的中等碱位和强碱位数目远小于文献报道的 CuO-ZnO-Al₂O₃ (77.5 μmol·g⁻¹) 催化剂^[27]及 CuO-ZrO₂(14.1 μmol·g⁻¹)催化剂。

表 2 Cu/TiO₂ 催化剂上 CO₂ 的脱附温度及碱性位数目Table 2 Temperature range of CO₂ desorption (°C) and the number of basic sites over Cu/TiO₂ catalysts

Catalysts	Temperature range of CO ₂ desorption / °C and the number of basic sites / (μmol·g ⁻¹)	
	Low-temperature region	High-temperature region
1%CT	52~152 and 2.95	285~540 and 16.9
4%CT	53~148 and 2.87	270~485 and 9.83
7%CT	54~151 and 2.18	265~445 and 4.00
10%CT	53~152 and 1.83	255~425 and 3.83
15%CT	52~151 and 1.65	255~420 and 2.58

2.5 催化剂的催化性能

Cu/TiO₂ 催化剂的催化活性和甲醇选择性如表 3 所示。反应测试中,尾气中的碳含量与原料气中的碳含量之比即碳平衡率为 90%~95%。随着铜负载量的增加,CO₂ 的转化率先增大后减小,当铜含量为 10%时,CO₂ 转化率达到最大值。甲醇选择性则随铜含量的增加有一台阶式的变化。当铜的负载量为 1%时,甲醇选择性为 57.8%;当铜含量增加到 4%时,甲醇选择性显著增加为 77%;进一步增加铜含量,选择性基本不变。甲醇的收率也是先增大后减小,当铜的负载量为 10%时达到最大值。

反应机理的研究表明^[29-31],铜基催化剂用于 CO₂ 加氢反应时涉及 2 个活性中心。一个是铜,另一个则

是所谓的“载体”如 Al₂O₃、ZrO₂ 及 TiO₂ 等。其中,Cu 充当吸附解离 H₂ 的角色,“载体”则起到吸附活化 CO₂ 的作用。Cu 上的原子 H 通过溢流作用到达“载体”表面对活化中间体进行加氢。尽管对活化中间体的种类和反应路径等问题还存在争议,但“双活性位”概念已经被广泛接受^[9,28]。根据上述反应机理,对 CO₂ 加氢合成甲醇反应而言,铜的比表面积(S_{Cu})是一关键参数。研究人员对 S_{Cu} 与催化活性之间的关系进行了广泛探讨。一些作者报道,甲醇收率与 S_{Cu} 之间存在线性关系^[6,32]。然而,Sun 等^[33]指出,甲醇产率虽然随 S_{Cu} 增加而增加,但两者并非线性关系。Arena 等^[5]最近的工作也给出了类似的结果。最近我们的研究发现,CO₂ 的转化率(不是甲醇收率)与 S_{Cu} 之间

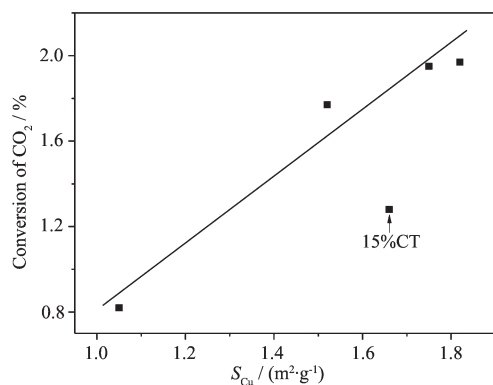
表 3 不同铜含量 Cu/TiO₂ 催化剂的催化剂性能Table 3 Catalytic property for hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/TiO₂ catalysts with different Cu contents

Catalyst	CO ₂ conversion / %	CH ₃ OH selectivity / %	CO selectivity / %	CH ₃ OH yield / %
1%CT	0.82	57.8	42.2	0.47
4%CT	1.77	77.0	23.0	1.36
7%CT	1.95	78.7	21.3	1.53
10%CT	1.97	79.9	20.1	1.57
15%CT	1.28	77.8	22.2	1.00

Reaction conditions: $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CO}_2}=3$, $T=220$ °C, $P=3.0$ MPa, $\text{GHSV}=4\ 800\ \text{h}^{-1}$

存在线性关系^[28]。Gao 等^[27]研究了一系列类水滑石结构的 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂,也得到相同的结果。本实验中,CO₂ 转化率和 S_{Cu} 之间的关系如图 5 所示。可以看到,除样品 15%CT 外,CO₂ 的转化率与铜的比表面之间存在线性相关。这可解释为当 Cu 的含量不高于 10% 时,用于吸附 CO₂ 的碱性位是足量的,而铜的活性位相对不足,因此,转化率由铜的活性位即铜的比表面所决定。 S_{Cu} 的增加会导致解离的原子 H 增加,因而有更多的 H 通过溢流到达“载体”表面并对吸附的碳物种进行加氢反应,从而提高 CO₂ 的转化率。当 Cu 的含量达到 15% 时,样品 15%CT 上 CO₂ 的转化率对 S_{Cu} 偏离了图 5 中的线性关系。可能的原因有二:一是如 CO₂-TPD 的结果所示,15%CT 表面的有效碱性位数量很少,此时铜的活性位可能相对过量,转化率受控于碱性位的数量。二是随着铜负载量的增加,CuO 与 TiO₂ 之间相互作用减弱,降低了单位 Cu 活性位的活性。

早期对甲醇选择性的解释多是从铜活性位的性

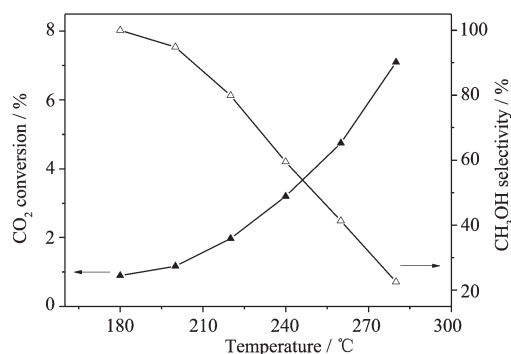


Reaction conditions: $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CO}_2}=3$, $T=220$ °C, $P=3.0$ MPa, $\text{GHSV}=4\ 800\ \text{h}^{-1}$

图 5 CO₂ 转化率与铜比表面之间的关系Fig.5 Relationship between the CO₂ conversion and Cu surface area

质出发,且观点很不一致^[34-36]。双活性位反应机理的研究表明,CO₂ 吸附在载体上形成含碳中间体,该中间体可进一步加氢形成甲醇,也可分解形成逆水汽反应的产物 CO,也就是说甲醇和 CO 是通过同一个中间体形成的^[9,28-29]。因此,载体的表面性质尤其是表面碱性直接影响含碳中间体的性质,并进而影响催化反应的选择性。我们在研究 La 掺杂的 CuO-ZrO₂ 催化剂时发现,吸附在强碱性位上的含碳中间体更倾向于进一步加氢生成甲醇而不是分解形成 CO^[28]。Gao 等^[27]也报道,甲醇选择性与强碱性位的比例呈线性关系。然而,载体上的碱性位强度也不能太强。例如,王冠男等^[12]在考察铬助剂对 Cu/ZrO₂/CNTs-NH₂ 催化剂的影响时发现,碱性位太强会形成超强吸附的 CO₂,反而不利于甲醇形成。本文中,当铜的负载量为 4%~15% 时,甲醇选择性为 77%~79.9%,较高的甲醇选择性表明这些样品的碱性位强度处于一个比较合适的范围,有利于甲醇的生成。对样品 1%CT 而言,CO₂-TPD 的结果揭示其高温脱附区温度为 285~540 °C,可能由于其碱性位过强,导致吸附的含碳中间体不易进一步活化加氢,因此,其甲醇选择性反而明显低于其它样品。

图 6 为 10%CT 催化剂上 CO₂ 转化率和甲醇选择性随反应温度的变化。在温度高于 240 °C 时检测到少量甲烷和二甲醚。由图可见,随着反应温度的升高,CO₂ 的转化率增大,而甲醇的选择性则持续减小。这可以从热力学和动力学 2 个方面加以解释。二氧化碳加氢过程涉及 2 个平行反应,即甲醇合成和逆水汽反应(RWGS)^[33]。甲醇合成反应是一放热过程,而逆水汽反应是一吸热反应,反应温度的升高有利于 CO 的生成。另外,相对于甲醇合成反应,RWGS 反应具有较高的表观活化能^[21,37]。这意味着随反应温度的上升,CO 生成速率的增加快于甲醇生成速率的增加。因此,在测试温度范围内,随温度的升高,



Reaction conditions: $P=3.0$ MPa, GHSV=4 800 h⁻¹

图 6 CO₂ 转化率和甲醇选择性随反应温度的变化

Fig.6 Effects of temperature on conversion of CO₂ (solid symbols) and selectivity of methanol (open symbols) over 10%CT

CO₂ 的转化率增大,而甲醇的选择性减小。

3 结 论

随着催化剂中铜负载量的增加,CuO 的分散度降低且还原难度增加,经还原后催化剂中金属铜的比表面先增加后减小。铜的负载量显著影响催化剂的表面碱性,随着铜含量的增加,各种碱性位的数量均减小,中等碱位和强碱位的强度降低。当铜的负载量不高于 10%时,用于吸附 CO₂ 的碱性位过量,而铜的活性位相对不足,CO₂ 转化率由铜的比表面决定。当铜的负载量高于 10%时,CO₂ 转化率与铜的比表面偏离线性关系。甲醇选择性则与催化剂的表面碱位强度有关,过强的碱位会降低甲醇的选择性。当铜的负载量为 10%时,CO₂ 的转化率、甲醇选择性及甲醇收率均达到最大值。此外,本文的结果也为 CO₂ 加氢制甲醇的“双活性位”机理提供了佐证。

参考文献:

- [1] Wang W, Wang S P, Ma X B, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, **40**:3703-3727
- [2] ZHANG Jian-Xiang(张建祥), ZHAO Yan-Qiao(赵彦巧), CHEN Ji-Xiang(陈吉祥), et al. *Natural Gas Chem. Ind.*(天然气化工), **2004**,**29**(6):43-46
- [3] Olah G A, Goepfert A, Prakash G K S. *J. Org. Chem.*, **2009**, **74**:487-498
- [4] Halper M, *Renew. Energy Focus*, **2011**,**12**:56-58
- [5] Arena F, Barbera K, Italiano G, et al. *J. Catal.*, **2007**,**249**: 185-194
- [6] Soczyński J, Grabowski R, Olszewski P, et al. *Appl. Catal. A*, **2006**,**310**:127-137
- [7] Guo X M, Mao D S, Lu G Z, et al. *J. Catal.*, **2010**,**271**:178-185
- [8] Guo X M, Mao D S, Wang S, et al. *Catal. Commun.*, **2009**, **10**:1661-1664
- [9] Gao P, Li F, Zhan H J, et al. *J. Catal.*, **2013**,**298**:51-60
- [10] ZHUANG Hui-Dong(庄会栋), BAI Shao-Fen(白绍芬), LIU Xin-Mei(刘欣梅), et al. *J. Fuel Chem. Technol.*(燃料化学学报), **2010**,**38**(4):462-467
- [11] ZHAO Yun-Peng(赵云鹏), JING Tao(荆涛), TIAN Jing-Zhi(田景芝). *Natural Gas Chem. Ind.*(天然气化工), **2007**,**32** (5):9-11
- [12] WANG Guan-Nan(王冠男), CHEN Li-Min(陈礼敏), GUO Yuan-Yuan(郭园园), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2014**,**30**(5):923-931
- [13] Zhang L X, Zhang Y C, Chen S Y. *Appl. Catal. A*, **2012**, **415-416**:118-123
- [14] YU Yang(于杨), HAO Ai-Xiang(郝爱香), CHEN Hai-Bo(陈海波), et al. *Petrochem. Technol.*(石油化工), **2014**,**43** (5):511-516
- [15] Xiao J, Mao D S, Guo X M, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, **338**:146-153
- [16] Bando K K, Sayama K, Kusama H, et al. *Appl. Catal. A*, **1997**,**165**:391-409
- [17] DONG Lin(董林), YAO Xiao-Jiang(姚小江), CHEN Yi(陈懿). *Chin. J. Catal.*(催化学报), **2013**,**34**(5):851-864
- [18] Xu S P, Du A J, Liu J C, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2011**,**36**:6560-6568
- [19] HAN Qi-Wei(韩骥伟), ZHU Bao-Lin(朱宝林), TIAN Jing(田晶), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**,**30**(3):573-578
- [20] Zhang Y P, Fei J H, Yu Y M, et al. *Energy Convers. Manage.*, **2006**,**47**:3360-3367
- [21] Melián-Cabrera I, López Granados M, Fierro J L G. *J. Catal.*, **2002**,**210**:273-284
- [22] Liu Z, Cortés-Concepción J A, Mustian M, et al. *Appl. Catal. A*, **2006**,**302**:232-236
- [23] Díez V K, Apesteguía C R, Di Cosimo J I. *Catal. Today*, **2000**,**63**:53-62
- [24] TANG Xiao-Bo(汤小波), Noritatsu T, XIE Hong-Juan(解红娟), et al. *J. Fuel Chem. Tech.*(燃料化学学报), **2014**,**42**(6):704-709
- [25] Verziu M, Cojocaru B, Hu J C, et al. *Green Chem.*, **2008**,**10**:373-381
- [26] WANG Song(王嵩), MAO Dong-Sen(毛东森), GUO Xiao-Ming(郭晓明), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报)

- 报), **2011,27**(11):2651-2658
- [27]Gao P, Li F, Zhao N, et al. *Appl. Catal. A*, **2013,468**:442-452
- [28]Guo X M, Mao D S, Lu G Z, et al. *J. Mol. Catal. A*, **2011,345**:60-68
- [29]Arena F, Italiano G, Barbera K, et al. *Appl. Catal. A*, **2008,350**:16-23
- [30]Bianchi D, Chafik T, Khalfallah M, et al. *Appl. Catal. A*, **1995,123**:89-110
- [31]Fisher I A, Bell A T. *J. Catal.*, **1997,172**:222-237
- [32]Chinchen G C, Denny P J, Parker D G, et al. *Appl. Catal.*, **1987,30**:333-338
- [33]Sun Q, Zhang Y L, Chen H Y, et al. *J. Catal.*, **1997,167**:92-105
- [34]Fujita S, Moribe S, Kanamori Y, et al. *Appl. Catal. A*, **2001,207**:121-128
- [35]Toyir J, Piscina P R, Fierro J L G, et al. *Appl. Catal. B*, **2001,34**:255-266
- [36]Wang J B, Lee H K, Huang T J. *Catal. Lett.*, **2002,83**:79-86
- [37]Yoshihara, J, Campbell C T. *J. Catal.*, **1996,161**:776-782