

· 快 讯 ·

Co 修饰碳纳米管促进的 Cu-ZrO₂ 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇

李 辉, 马春辉, 林国栋, 张鸿斌*

(厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室,
醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用微波助多元醇化学还原沉积法, 制备一类 Co 修饰的多壁碳纳米管 (CNT) 基复合材料 ($y\% \text{Co}/\text{CNT}$), 进而用其作为添加剂, 制备共沉淀型 $y\% \text{Co}/\text{CNT}$ 促进的 Cu-ZrO₂ 催化剂, Cu₁Zr_{1-x}% ($y\% \text{Co}/\text{CNT}$). Co 对 CNT 的修饰明显地提高了该催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇的催化活性. 在 Cu₁Zr₁₋₁₀% (4.3% Co/CNT) 催化剂上, 5.0 MPa, 513 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 69/23/8$, GHSV = 8 000 mL/(h·g) 的反应条件下, CO₂ 加氢的转化频率 (TOF, 即单位时间 (s) 内在单个表面活性金属 Cu⁰ 位上 CO₂ 加氢转化的分子数) 达 $2.89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 是相同条件下非促进的原基质 Cu₁Zr₁ 和单纯 CNT 促进的对应物 Cu₁Zr₁₋₁₀%CNT 上这个值 ($2.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.40 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) 分别的 1.22 和 1.20 倍; 在 CO₂ 加氢产物中甲醇的 C-基选择性为 ~92%, 时空产率达 176 mg/(h·g_{cat}). 催化剂的表征研究显示, Co 修饰 CNT 促进的催化剂对 H₂ 优良的吸附活化性能对 CO₂ 加氢转化频率 (TOF) 的显著提高起着重要作用.

关键词: Co 修饰多壁碳纳米管基复合材料; Cu₁Zr_{1-x}% ($y\% \text{Co}/\text{CNT}$) 催化剂; CO₂ 加氢; 甲醇合成

中图分类号: O 643.36

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)06-0765-07

温室效应对我们这个星球的环境已被认为是一严重威胁. 减少主要温室气体之一的 CO₂ 的排放已成为一个紧迫的问题. 通过加氢转化, 将 CO₂ 加工为有价值的燃料或化学品被认为是现时固定大量排放的 CO₂ 的最好方法. 在诸多 CO₂ 加氢的可能产物中, 甲醇因其既是重要化工原料、又是非石油基洁净合成燃料, 成为首选的目标产物.

催化剂的研制开发是实现该过程实用化的关键. 最早报道用于催化 CO₂ 加氢制甲醇的催化剂是 CuO/ZnO. ZrO₂ 因其具有高的热稳定性、大的比表面、以及某些固有的催化性质, 在可作为 CuO-基催化剂载体材料的诸多金属氧化物中, 尤其引人注目. 在随后的研究中, Amenomiya 等^[1], Pommier 等^[2] 和 Koppel 等^[3-4] 发现, 就 CO₂ 加氢生成甲醇而言, CuO/ZrO₂ 的催化活性优于 CuO/ZnO, 也优于 CuO/Al₂O₃, CuO/SiO₂, CuO/MgO 和 CuO/TiO₂ 等 CuO-基体系. Koppel 等^[4] 认为, 在 ZrO₂ 表面上 CuO 的负载/分散更加均匀、并形成一特定界面, 有利于甲醇的生成. 近年来, 添加多促进剂组分的 CuO 基催化剂的开发研究^[5-8] 以

及不同方法制备催化剂的比较研究^[9-11] 均有所报道. 然而, 从实用角度考虑, 现有 CuO/ZrO₂-基催化剂的活性还有待提高. 研发更加有效的 CO₂ 加氢制甲醇催化剂一直是许多研究工作追求的目标.

在另一前沿领域, 多壁碳纳米管 (CNT)-基纳米复合材料正在引起国际催化学界的日益注意^[12-15]. 本文报道用一类 Co 修饰 CNT-基纳米复合材料作为促进剂, 研发出一种 Co 修饰 CNT 促进的 CuO/ZrO₂ 催化剂, 该催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇兼具高的活性和选择性, 具有应用开发前景.

1 实 验

CNT 及 Co 修饰 CNT 纳米复合材料 (记为 $y\% \text{Co}/\text{CNT}$, $y\%$ 为质量分数) 按文献^[15, 16] 报道的方法制备.

Co 修饰 CNT 促进的 Cu-Zr 氧化物基催化剂由“恒温恒 pH 分步沉淀法”^[3] 制备, 过程大致如下: 在 363 K 温度下, 将含计量 ZrO(NO₃)₂·H₂O 的水溶液和含计量沉淀剂 NaOH + HCOONa·2H₂O 的水溶液等速、并流滴加入装有一定量 $y\% \text{Co}/\text{CNT}$ 的玻璃容器中, 强烈搅拌并调节、维持溶液的 pH 值为 7, 加料毕继续搅拌 5 min, 停止搅拌让其老化 20 min; 后将分别含计量 Cu(NO₃)₂·H₂O 的水溶液和计量的上述沉淀剂水溶液, 在相同条件下等速、并流滴加入上述先行

收稿日期: 2008-07-07

基金项目: 国家“973”项目 (2005CB221403), 国家自然科学基金 (20590364), 福建省科技重大专项 (2005HZ01-3) 资助

* 通讯作者: hbzhang@xmu.edu.cn

沉淀的 $Zr(OH)_4$ 料液中,强烈搅拌并调节、维持溶液的 pH 值为 7,加料毕继续搅拌 5 min,停止搅拌让其老化 30 min;后停止加热让其自然降温,降至室温后继续老化 2 h. 沉淀物经过滤、去离子水洗涤后,在 383 K 温度下烘干 6 h,纯 N_2 气氛中 623 K 温度下焙烧 2 h,即得所欲制备的 $y\%Co/CNT$ 促进的 $Cu-Zr$ 氧化物基催化剂(氧化前驱态),记为 $Cu_iZr_j-x\%(y\%Co/CNT)$. 作为对比研究用的非促进的原基质(Cu_iZr_j)催化剂和单纯 CNT 促进的对应物($Cu_iZr_j-x\%CNT$)的制备方法同上.

催化剂的活性评价在加压固定床连续流动反应器-GC 组合系统上进行. 每次催化剂用量为 0.5~1.0 g. CO_2 加氢制甲醇反应在 2.0~5.0 MPa, 493~533 K, $V(H_2)/V(CO_2)/V(N_2) = 69/23/8$, GHSV = 3 000~8 000 mL/(h·g) 的条件下进行. 反应前,氧化前驱态催化剂先经 N_2 载低氢还原气 $V(H_2)/V(N_2) = 5/95$ 按一定升温程序进行原位预还原,历时 18 h,还原结束后调至反应所需温度,导入原料气进行反应. 反应物和产物由 GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器公司)的热导检测器(TCD)和氢焰检测器(FID)联合作在线分析. 前者色谱柱填料为 TDX-01 碳分子筛(天津化学试剂有限公司产品),柱长 1 m,用 H_2 作载气,在室温下工作,用于分离检测 CO_2 , N_2 (作为内标)和 CO ;后者色谱柱填料为 Porapak Q-S (USA 产品),柱长 2 m,用 N_2 作载气,用于分离检测低碳烃、醇及其它含氧有机物. CO_2 转化率由 N_2 内标法测算,醇、烃、 CO 等含碳产物的选择性由 C 基归一化法计算.

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成的优化

图 1 给出在固定促进剂(4.3%Co/CNT)的添加量为 10%(质量分数)、变动 Cu/Zr 摩尔比的 5 种催化剂上 CO_2 加氢反应活性的评价结果. CO_2 加氢转化率先是随着 Cu/Zr 摩尔比的升高而上升,在 Cu/Zr = 1/1 (摩尔比)附近达到极大值,后转而下降. 在 $Cu_iZr_{i-10}\%(4.3\%Co/CNT)$ 催化剂上,2.0 MPa, 503 K, $V(H_2)/V(CO_2)/V(N_2) = 69/23/8$ 和 GHSV = 3 000 mL/(h·g) 的反应条件下,甲醇的时空产率达 61.4 mg/(h·g),而其他 4 种催化剂上这个值依次为 55.6, 51.8, 48.4, 47.6 mg/(h·g).

在优化 Cu/Zr 摩尔比基础上,保持 Cu/Zr = 1/1 (摩尔比)不变,考察催化剂活性与促进剂(4.3%Co/CNT)的添加量的相关性,结果表明所考察 5 种催化剂上甲醇的 STY 的高低顺序为: $Cu_iZr_{i-10}\%(4.3\%$

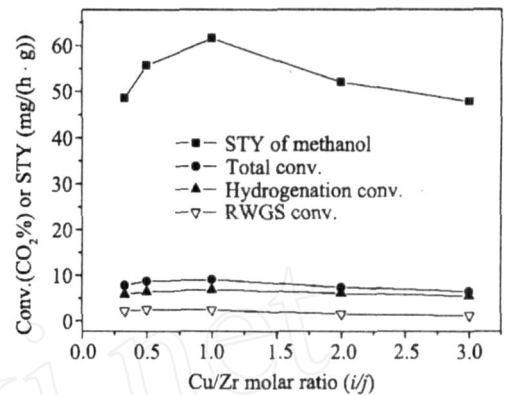


图 1 不同 Cu/Zr 摩尔比 (i/j) 的催化剂上 CO_2 加氢制甲醇的反应活性

Fig. 1 Reactivity of CO_2 hydrogenation to methanol over the $Cu_iZr_{i-10}\%(4.3\%Co/CNT)$ catalysts with varying Cu/Zr molar ratio (i/j); reaction condition: 2.0 MPa, 503 K, $V(H_2)/V(CO_2)/V(N_2) = 69/23/8$, GHSV = 3 000 mL/(h·g)

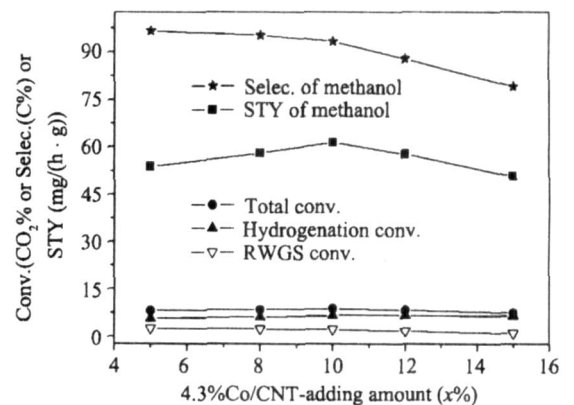


图 2 不同(4.3%Co/CNT)添加量的催化剂上 CO_2 加氢制甲醇的反应活性

Fig. 2 Reactivity of CO_2 hydrogenation to methanol over the $Cu_iZr_{i-x}\%(4.3\%Co/CNT)$ catalysts with varying (4.3%Co/CNT)-adding amounts; reaction conditions are the same as in Fig. 1

$Co/CNT) > Cu_iZr_{i-8}\%(4.3\%Co/CNT) > Cu_iZr_{i-12}\%(4.3\%Co/CNT) > Cu_iZr_{i-5}\%(4.3\%Co/CNT) > Cu_iZr_{i-15}\%(4.3\%Co/CNT)$,以添加 10% 的(4.3%Co/CNT)的催化剂为佳. 在 $Cu_iZr_{i-10}\%(4.3\%Co/CNT)$ 催化剂上甲醇的 STY 为 61.4 mg/(h·g),高于其它 4 种(4.3%Co/CNT)添加量的催化剂的相应值(依次为 58.0, 57.7, 53.7, 50.8 mg/(h·g))(见图 2).

促进剂($y\%Co/CNT$)中 Co 的含量($y\%$)对其促进效应的影响显著. 不同 Co 修饰量催化剂的比较调查结果显示, CO_2 加氢的反应活性先是随 Co 修饰量的增加而上升,在 $y\% = 4.3\%$ 达到极大值,后转而下

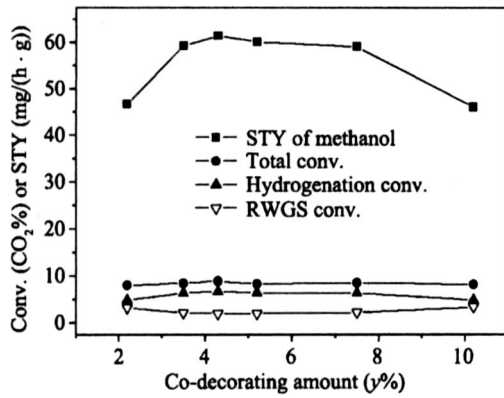


图 3 不同 Co 修饰量 (y%) 的催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇的反应活性

Fig. 3 Reactivity of CO₂ hydrogenation to methanol over the Cu₁Zr₁-10% (y%Co/CNT) catalysts with varying Co-decorating amounts (y%); reaction conditions are the same as in Fig. 1

降. 6 种不同 Co 修饰量 (y% 分别等于 2.2%, 3.5%, 4.3%, 5.2%, 7.5%, 10.2%) 的 (y%Co/CNT) 中, 以 4.3%Co/CNT 的促进效应最为显著 (见图 3).

2.2 Co 修饰碳纳米管促进的 Cu-ZrO₂ 催化剂上 CO₂ 加氢的反应特性

为进一步了解 Co-修饰 CNT 复合材料的促进效应的性质, 在较高的反应压力和原料气空速条件下考察 Co-修饰 CNT 促进的 Cu_iZr_j 催化剂上 CO₂ 加氢的反应特性, 并与不含 CNT 的原基质 (Cu_iZr_j) 催化剂及单纯 CNT 促进的对应物 (Cu_iZr_j-x%CNT) 作比较. 从图 4 所示结果可见, 3 种催化剂上 CO₂ 加氢转化过程有如下相似点: 即随着反应温度从 493 K 逐步升高, CO₂ 加氢的转化率先是升高, 在 513 K 达到极大值, 后转而下降; 而经由逆水煤气变换 (RWGS) 副反应的 CO₂ 转化率则随温度升高而单调上升. 然而, 在 3 种催化剂上“CO₂ 加氢”与“RWGS”两个平行地进行的主、副反应的相对反应度则有明显差别: 与不添加促进剂的原基质 (Cu_iZr_j) 催化剂相比, 在含促进剂的体系 (尤其是 Co 修饰 CNT 促进的体系) 上, RWGS 副反应在相当程度上受到抑制, 而 CO₂ 加氢主反应的转化率大为提高. 在 5.0 MPa, 513 K, V(H₂)/V(CO₂)/V(N₂) = 69/23/8, GHSV = 8 000 mL/(h·g) 的反应条件下, 在 Cu₁Zr₁-10% (4.3%Co/CNT) 催化剂上, CO₂ 加氢的转化率达 7.30%, 是未添加促进剂的原基质 Cu₁Zr₁ 催化剂上相应值 (5.83%) 的 1.25 倍; 前者的 RWGS 副反应 CO₂ 转化率为 1.25%, 只为后者的相应值 (2.77%) 的 45%.

图 5 示出 Cu₁Zr₁-10% (4.3%Co/CNT) 催化剂在 5.0 MPa, 513 K 的反应条件下 100 h 操作稳定性的考

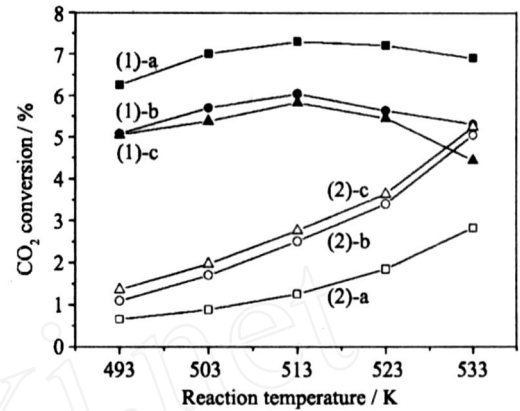


图 4 Cu-Zr 基催化剂上 CO₂ 加氢 (1) 和逆水煤气变换 (2) 的反应性

Fig. 4 Reactivity of CO₂ hydrogenation (1) and RWGS (2) over: a. Cu₁Zr₁-10% (4.3%Co/CNT); b. Cu₁Zr₁-10% CNT; c. Cu₁Zr₁; reaction condition: 5.0 MPa, V(H₂)/V(CO₂)/V(N₂) = 69/23/8, GHSV = 8 000 mL/(h·g)

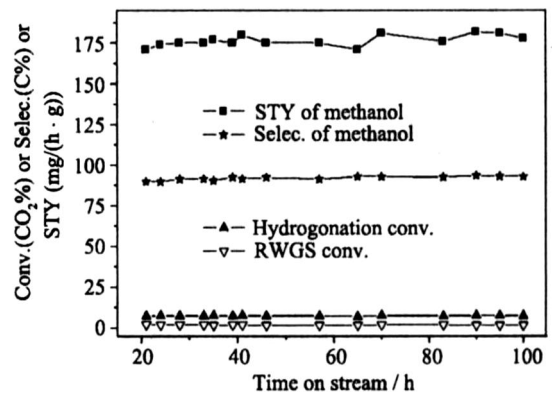


图 5 Cu₁Zr₁-10% (4.3%Co/CNT) 催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇 100 h 操作的稳定性

Fig. 5 Operation stability of CO₂ hydrogenation to methanol lasting for 100 h over the Cu₁Zr₁-10% (4.3%Co/CNT) catalyst, reaction conditions are the same as in Fig. 4, except T = 513 K

察结果. 在经历反应初始 ~ 20 h 之后, 催化剂达到稳定的活性状态; 在反应 100 h 之后, 催化剂的活性无下降迹象.

表 1 示出 3 种催化剂上 CO₂ 加氢制甲醇的对比评价结果. 在 5.0 MPa, 513 K, V(H₂)/V(CO₂)/V(N₂) = 69/23/8, GHSV = 8 000 mL/(h·g) 的反应条件下, (4.3%Co/CNT)-促进的催化剂上, CO₂ 加氢的转化频率 (TOF, 即单位时间 (s) 内在单个表面活性金属 Cu⁰ 位上 CO₂ 加氢转化的分子数) 达 2.89 × 10⁻³ s⁻¹, 是非促进的原基质 Cu₁Zr₁ 和单纯 CNT 促进的对应物 Cu₁Zr₁-10%CNT 上这个值 (2.36 × 10⁻³ s⁻¹ 和

表 1 Co 修饰 CNT 促进的 Cu₁Zr₁ 催化剂及其参比体系上 CO₂ 加氢制甲醇的反应活性Tab. 1 Reactivity of CO₂ hydrogenation to CH₃OH over the (4.3 %Co/CNT)-promoted Cu₁Zr₁ catalyst and the related reference systems

催化剂	Cu ⁰ -表面积 / (m ² · g ⁻¹)	加氢转化率 / (CO ₂ %)	逆水煤气变换 转化率/ (CO ₂ %)	加氢产物选择性/ (C %)		转化频率/ 10 ⁻³ (s ⁻¹)	甲醇时空产率/ (mg · h ⁻¹ · g ⁻¹)
				CH ₃ OH	HC		
Cu ₁ Zr ₁ -10 % (4.3 %Co/CNT) ¹⁾	23.47	7.30	1.25	92.0	8.0	2.89	176
Cu ₁ Zr ₁ -10 %CNT ¹⁾	23.48	6.04	2.51	97.5	2.5	2.40	155
Cu ₁ Zr ₁ ¹⁾	23.04	5.83	2.77	99.1	0.9	2.36	152
促进剂的空白试验	CO ₂ 转化率		产物选择性/ (C %)				
	/ %		CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
4.3 %Co/CNT ²⁾	8.40		88.4	10.0	0.7	0.9	

1) 反应条件: 5.0 MPa, 513 K, V(H₂)/V(CO₂)/V(N₂) = 69/23/8, GHSV = 8 000 mL/(h · g);

2) 反应条件: 2.0 MPa, 513 K, V(H₂)/V(CO₂)/V(N₂) = 69/23/8, GHSV = 3 000 mL/(h · g).

2.40 × 10⁻³ s⁻¹) 分别为 1.22 和 1.20 倍; 前者甲醇 STY 达 176 mg/(h · g), 是后两者的相应值 (152 和 155 mg/(h · g)) 依次为 1.16 和 1.13 倍。

3 种催化剂上 CO₂ 加氢反应的表观活化能测试在 2.0 MPa, 493 ~ 533 K, V(H₂)/V(CO₂)/V(N₂) = 69/23/8, GHSV = 10 000 mL/(h · g) 的反应条件下进行, 结果示于图 6。在 Cu₁Zr₁-10 % (4.3 %Co/CNT) 上 CO₂ 加氢反应的表观活化能为 30.2 kJ/mol, 与非促进的原基质 (Cu₁Zr₁) 和单纯 CNT 促进的对应物 (Cu₁Zr₁-10 %CNT) 上的观测值 (29.7 kJ/mol 和 29.9 kJ/mol) 非常接近。这一结果表明, 少量 Co 修饰 CNT 的加入并不引起 Cu₁Zr₁-基催化剂上 CO₂ 加氢反应的表观活化能发生明显变化, 暗示 Co 修饰 CNT 促进剂的参与并不导致 Cu₁Zr₁-基催化剂上 CO₂ 加氢反应的主要途径有所改变。

2.3 催化剂的表征

2.3.1 TPR 测试

图 7 示出 Co 修饰 CNT 促进的催化剂及其参比体系 (均为氧化前驱态) 的 H₂-TPR 测试结果。对于非促进的原基质 Cu₁Zr₁ 和单纯 CNT 促进的对应物 Cu₁Zr₁-10 %CNT, H₂ 的还原峰从 ~ 423 K 开始, 在 ~ 443 K 出现肩峰, 483 K 达到峰顶, 还原过程至 498 ~ 503 K 结束; 还原峰的峰形并不对称, 主要包含 2 个相互部分重叠的子峰, 系源于 CuO 组分连续两步单电子还原 (Cu²⁺ + e⁻ → Cu⁺ 和 Cu⁺ + e⁻ → Cu⁰) 的贡献 (图 7(c) 和 (b))。含 (4.3 %Co/CNT) 的试样, H₂ 的还原峰的位置前移 ~ 10 K, 意味着 (4.3 %Co/CNT) 的加入使 CuO 组分的还原较为容易。鉴于含 CNT-基促进剂的体系的 Cu₁Zr₁ 含量是非促进的原基质 Cu₁Zr₁ 体系的 90 % (质量分数), 因而从这些 H₂-TPR 曲线的相对面

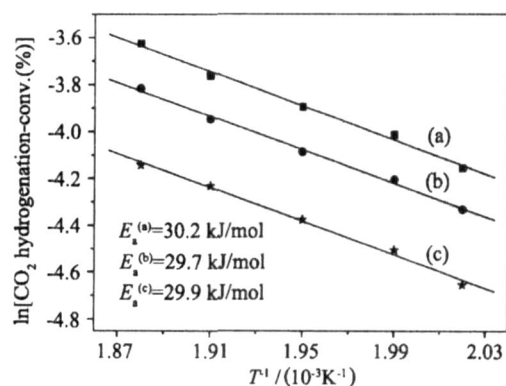


图 6 Cu₁Zr₁-10 % (4.3 %Co/CNT) 及其参比催化剂上 CO₂ 加氢反应的表观活化能

Fig. 6 Arrhenius plots of CO₂ hydrogenation reaction over the catalysts:

(a) Cu₁Zr₁-10 % (4.3 %Co/CNT); (b) Cu₁Zr₁-10 %CNT; (c) Cu₁Zr₁; taken under the reaction conditions of 2.0 MPa, 493 ~ 533 K, V(H₂)/V(CO₂)/V(N₂) = 69/23/8 and GHSV = 10 000 mL/(h · g)

积强度可粗略估算出: 在本文的 H₂-TPR 测试条件下, 含 (4.3 %Co/CNT) 的体系单位质量 Cu₁Zr₁ 的还原“比耗氢量”是非促进的原基质 Cu₁Zr₁ 和单纯 CNT 促进的对应物 Cu₁Zr₁-10 %CNT 分别为 1.24 和 1.04 倍。高的“比耗 H₂ 量”意味着在单位质量 Cu₁Zr₁ 中可还原至零价或较低价态的 Cu 物种所占份额较高。根据主还原峰温度的高低及“比耗 H₂ 量”的多寡, 容易判断 (4.3 %Co/CNT) 促进的 Cu₁Zr₁ 体系的可还原性比非促进的原基质及纯 CNT 促进的对应物都高。这意味着工作态催化剂上将有较多的 Cu 物种被还原至具有催化活性的零价或较低价态, 于是有助于催化剂比活性的提高。

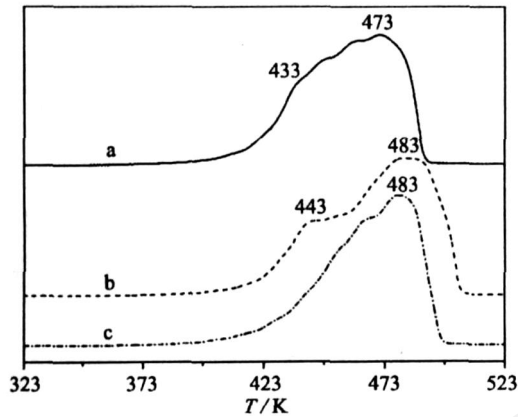


图 7 催化剂氧化态前驱物的 H₂-TPR 曲线
Fig. 7 H₂-TPR profiles of the precursors of the different catalysts: (a) Cu₁Zr₁-10% (4.3% Co/ CNT); (b) Cu₁Zr₁-10% CNT; (c) Cu₁Zr₁

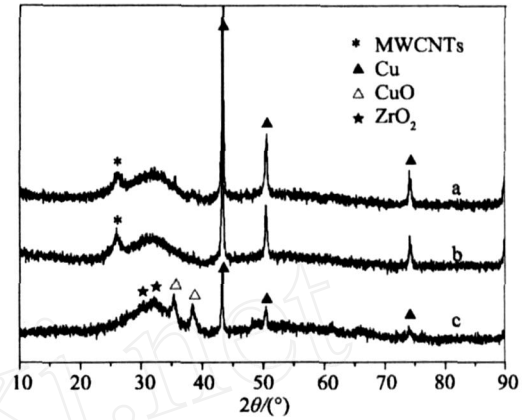


图 8 准工作状态催化剂的 XRD 谱
Fig. 8 XRD patterns of the tested catalysts: (a) Cu₁Zr₁-10% (4.3% Co/ CNT); (b) Cu₁Zr₁-10% CNT; (c) Cu₁Zr₁

2.3.2 XRD 测量

图 8 示出 3 种反应后催化剂试样的 XRD 谱. 除属于 CNTs 石墨碳(002)面的特征衍射峰($2\theta = 26.1^\circ$)之外, 3 种准工作状态催化剂试样的物相结构大体相近. 可观测/ 鉴别的主要物相是: 金属 Cu (Cu_x^0) ($2\theta = 43.4^\circ, 50.4^\circ$ 和 74.1°), CuO ($2\theta = 35.5^\circ$ 和 38.3°) 和 ZrO₂ ($2\theta = 30.5^\circ$ 和 31.7°)^[17]. 比较而言, 不含促进剂的原基质 Cu₁Zr₁ 催化剂的 CuO 相特征衍射峰最强, 相应地, 其金属 Cu (Cu_x^0) 相特征衍射峰最弱, 暗示其在 3 种催化剂试样中的还原程度(即 CuO 的被还原率)最低, 这与上述 H₂-TPR 结果相一致.

2.3.3 XPS 表征

图 9 示出 3 种反应后催化剂试样的 Cu(2p) 和 Zr(3d) 的 XPS 谱. 3 个试样的 Zr(3d)-XPS 谱的谱峰位置及形状无明显差别, Zr(3d_{5/2}) 和 Zr(3d_{3/2}) 的 XPS 峰分别出现在 182.2 和 184.5 eV (B. E.), 这是 Zr⁴⁺

物种的特征^[18]. 3 个试样的 Cu(2p)-XPS 谱的谱峰位置和形状稍有差别, 并暗示工作状态催化剂表面存在混合价态的 Cu. 参照文献[18]并利用计算机对多重谱峰进行解叠, 结果(见表 2)显示, 工作状态催化剂表面 Cu 物种主要是 Cu⁰ 和 Cu⁺, 相应的 Cu⁰ (2p_{3/2,1/2}) 和 Cu⁺ (2p_{3/2,1/2}) 的 XPS 峰分别出现在 932.7/952.7 和 931.6/951.6 eV (B. E.), 而 Cu²⁺ 的相对含量在 XPS 检测极限以下. 3 种催化剂表面 Cu⁰ 物种的相对含量高低顺序为: Cu₁Zr₁-10% (4.3% Co/ CNT) > Cu₁Zr₁-10% CNT > Cu₁Zr₁ (见表 2). 这个顺序与以表面 Cu⁰ 位作为计算基准的这些催化剂上 CO₂ 加氢的转化频率实验值的高低顺序(见表 1)相一致. 这个结果也为“表面 Cu⁰ 是负责 CO₂ 加氢的催化活性 Cu 物种”的论断提供实验支持.

2.3.4 TPD 测量

图 10 示出 H₂ 预还原的 3 种催化剂的 H₂-TPD 曲线. 每 1 条曲线都包含 1 个低温峰(峰 I, 323 ~ 473

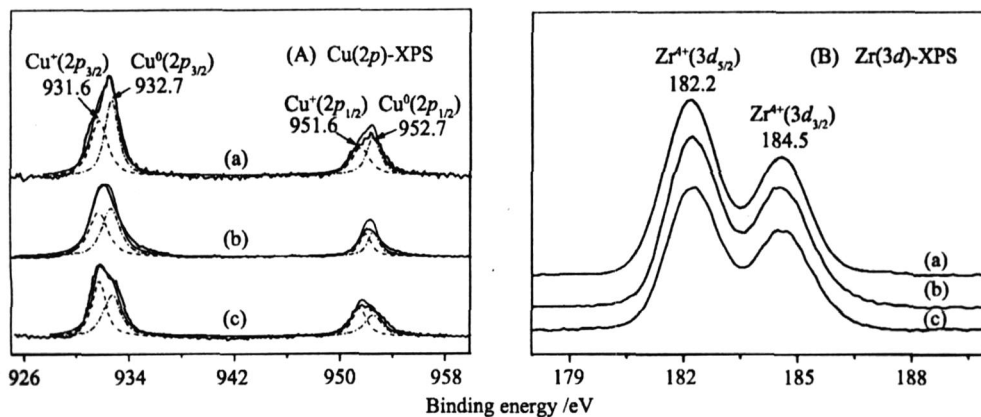


图 9 工作状态催化剂的 Cu(2p) (A) 和 Zr(3d) (B) 的 XPS 谱
Fig. 9 XPS spectra of Cu(2p) (A) and Zr(3d) (B) of the tested catalysts: (a) Cu₁Zr₁-10% (4.3% Co/ CNT); (b) Cu₁Zr₁-10% CNT; (c) Cu₁Zr₁

K) 和 1 个高温峰(峰 II, 473 ~ 673 K). 低温峰源于弱吸附氢物种(包括分子态吸附氢和弱解离吸附氢)的脱附. 表 2 反应后催化剂表层不同价态 Cu 物种的 XPS 结合能及相对含量

Tab. 2 XPS binding energy and relative content of the Cu species with different valence states at the surface of the tested catalysts

催化剂	E_b of $\text{Cu}2p_{3/2}$ / eV		相对含量/ mol %	
	Cu^0	Cu^+	Cu^0	Cu^+
$\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\%$ (4.3%Co/CNT)	932.7	931.6	55.5	44.5
$\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\%\text{CNT}$	932.7	931.6	50.8	49.2
Cu_1Zr_1	932.7	931.6	47.3	52.7

表 3 还原态催化剂上 H_2 吸附的 TPD 峰的相对面积强度

Tab. 3 Relative area-intensity of H_2 -TPD peaks I and II for the pre-reduced catalysts

催化剂	相对强度 *	
	Peak I	Peak II
$\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\%$ (4.3%Co/CNT)	196	100
$\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\%\text{CNT}$	171	81
Cu_1Zr_1	126	61

*以最强的峰-II 面积强度作为 100.

附, 高温峰可归属于强吸附氢物种(主要为强解离吸附氢)的脱附. 表 3 给出这些峰 I 和峰 II 的相对面积强度. 可以想象, 在本文的 CO_2 加氢制甲醇的反应温度范围(473 ~ 533 K), 与峰-I 相关的那类弱吸附氢物种的稳态表面浓度可期相当低, 工作状态催化剂表面绝大多数氢吸附物种是同峰 II 相关的那类强吸附氢物种. 由表 3 可见, 3 种催化剂的峰 II 的相对面积强度比为 $S_{\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\% (4.3\% \text{Co}/\text{CNT})}^{\text{II}} / S_{\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\% \text{CNT}}^{\text{II}} / S_{\text{Cu}_1\text{Zr}_1}^{\text{II}} = 100/81/61$. 这个大小顺序与这 3 种催化剂上 CO_2 加氢的转化频率实验值的高低顺序(见表 1)相一致. 由此可以推测, 与峰 II 相对应的那类强吸附氢物种与 CO_2 加氢的反应活性密切相关.

上述结果表明, 添加少而适量的 Co 修饰 CNT 于基质催化剂 Cu_1Zr_1 中并不引起 CO_2 加氢反应的表现活化能发生明显变化, 但却改进了催化剂氧化态前驱物的可还原性, 并导致工作状态催化剂活性金属 Cu 表面积有所提高; 这无疑有助于以单位质量催化剂为计算基准的催化剂比活性(也即 CO_2 加氢的比反应速率)的提高. 在另一方面, 与非促进的原基质和单纯 CNT 促进的对应物相比, 添加(4.3%Co/CNT)的催化剂的工作态表面存在较高浓度的可逆吸附氢物种,

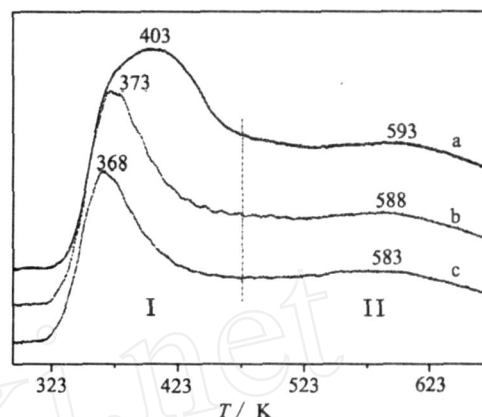


图 10 H_2 在还原态催化剂上吸附的 TPD 曲线

Fig. 10 TPD profiles of H_2 adsorption on the pre-reduced catalysts: (a) $\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\%$ (4.3% Co/CNT); (b) $\text{Cu}_1\text{Zr}_1-10\%\text{CNT}$; (c) Cu_1Zr_1

营造出具有较高活泼氢稳态浓度的表面氛围. 这些活泼氢吸附物种通过氢溢流作用容易传输到 $\text{Cu}_x^0\text{-ZrO}_y$ 催化活性位, 于是有助于提高单个表面活性位上 CO_2 加氢的转化频率(TOF). 以上两方面的促进效应对 Co 修饰 CNT 促进的 Cu_1Zr_1 催化剂上 CO_2 加氢反应活性的提高均有不同程度的贡献. 研究工作在深入进展中.

参考文献:

- [1] Amenomiya Y, Emesh A I T, Oliver K W, et al. Copper-zirconium oxide catalysts for the synthesis and dehydrogenation of methanol [C]//Phillips M J, Ternan M, eds. Proc 9th Int Congr Catal, Chem Inst of Canada, Calgary, 1988:634 - 641.
- [2] Pommier B, Teichner S J. New aerogel catalysts for methanol synthesis [C]//Phillips M J, Ternan M, eds. Proc 9th Int Cong Catal, Chem Inst of Canada, Calgary, 1988:610 - 617.
- [3] Koppel R A, Baiker A, Schild C, et al. Effect of preparation variables on catalytic behaviour of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide [J]. Stud Surf Sci Catal, 1991, 63:59 - 68.
- [4] Koeppel R A, Baiker A, Wokaun A. Copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide: influence of preparation variables on structural and catalytic properties of catalysts [J]. Appl Catal A: General, 1992, 84(1):77 - 102.
- [5] Frohlich C, Koppel R A, Baiker A, et al. Hydrogenation of carbon dioxide over silver promoted copper/zirconia catalysts [J]. Appl Catal A: General, 1993, 106(2):275 - 293.
- [6] Saito M, Fujitani T, Takeuchi M, et al. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for

- methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen[J]. Appl Catal A: General, 1996, 138(2): 311 - 318.
- [7] Kilo M, Weigel J, Wokaun A, et al. Effect of the addition of chromium- and manganese-oxides on structural and catalytic properties of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide[J]. J Mol Catal A: Chemical, 1997, 126(2/3): 169 - 184.
- [8] Toyir J, Piscina P R, Fierro J L G, et al. Highly effective conversion of CO₂ to methanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter[J]. Appl Catal B: Environmental, 2001, 29(3): 207 - 215.
- [9] Cong Y, Tin K C, Wang N B, et al. Preparation of ultrafine Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts and CO₂ hydrogenation performance[J]. Chin J Catal, 2000, 21(3): 247 - 250.
- [10] Koppel R A, Stocker C, Baiker A. Copper- and silver-zirconia aerogels: preparation, structural properties and catalytic behavior in methanol synthesis from carbon dioxide[J]. J Catal, 1998, 179: 515 - 527.
- [11] Liu J, Shi J, He D, et al. Surface active structure of ultrafine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂ + H₂ to methanol reaction[J]. Appl Catal A: General, 2001, 218(1/2): 113 - 119.
- [12] Serp P, Corrias M, Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis[J]. Appl Catal A- General, 2003, 253(2): 337 - 358.
- [13] Zhang H B, Lin G D, Yuan Y Z. Multiwalled carbon nanotubes as novel support or promoter of catalysts[J]. Curr Topics Catal, 2005, 4: 1 - 21.
- [14] Ma X M, Lin G D, Zhang H B. Co-decorated carbon nanotube-supported Co-Mo-K sulfide catalyst for higher alcohol synthesis[J]. Catal Lett, 2006, 111(3/4): 141 - 151.
- [15] Wu X M, Guo Y Y, Zhou J M, et al. Co-decorated carbon nanotubes as a promoter of Co-Mo-K oxide catalyst for synthesis of higher alcohols from syngas[J]. Appl Catal A: General, 2008, 340(1): 87 - 97.
- [16] Chen P, Zhang H B, Lin G D, et al. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst[J]. Carbon, 1997, 35(10/11): 1495 - 1501.
- [17] XRD data bank attached[DB/CD]. Netherlands: PANalytical.
- [18] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy - A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data[M]. Eden Prairie MN (USA): Physical Electronics Inc, 1995.

CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-ZrO₂ Catalyst Promoted by Co-decorated CNTs

LI Hui, MA Chun-hui, LIN Guo-dong, ZHANG Hong-bin *

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols, Ethers and Esters, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: With the homemade Co-decorated multiwalled carbon nanotubes (y% Co/CNT) as promoter, a type of y% Co/CNT-promoted co-precipitated Cu-ZrO₂ catalysts, Cu₁Zr_{1-x}(y% Co/CNT), were developed. Over a Cu₁Zr₁₋₁₀(4.3% Co/CNT) catalyst under reaction conditions of 5.0 MPa, 513 K, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 69/23/8$ and GHSV = 8 000 mL/(h · g), the observed turn-over frequency (TOF) of CO₂ hydrogenation reached $2.89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. This value was 1.22 and 1.20 times that ($2.36 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $2.40 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) of the CNT-free substrate Cu₁Zr₁ and the simple CNT-promoted counterpart Cu₁Zr₁₋₁₀CNT, respectively, under the same reaction conditions. The selectivity of methanol in the CO₂ hydrogenation products reached ~92%, with corresponding STY reaching 176 mg-CH₃OH/(h · g-cat.). Characterization of the catalysts revealed that the hydrogen adsorption capacity of the Co-decorated CNT-promoted Cu₁Zr₁-based catalyst was considerably higher than that of the CNT-free substrate or the simple CNT-promoted counterpart. This would be favorable to generating a surface micro-environment with a high concentration of H-adspecies on the functioning catalyst, thus increasing the rate of surface CO₂ hydrogenation reactions.

Key words: Co-decorated MWCNT-based composite materials; Cu₁Zr_{1-x}(y% Co/CNTs) catalysts; CO₂ hydrogenation; methanol synthesis