

# 铜基催化剂上 CO<sub>2</sub> 吸附的 TPD和 TPSR研究\*

李基涛<sup>a</sup> 张伟德<sup>a</sup> 陈明旦<sup>a</sup> 区泽棠<sup>b</sup>

(<sup>a</sup>厦门大学化学系物理化学研究所 361005; <sup>b</sup>香港浸会大学化学系 香港九龙塘)

**摘要:** 采用 TPD TPSR技术研究了铜基催化剂上 CO<sub>2</sub>的吸附行为。结果表明 CO<sub>2</sub>在铜基催化剂上有 4个 TPD峰,它们代表催化剂表面上的 Cu和受 ZnO作用的 Cu分别对 CO<sub>2</sub>进行线形吸附和桥式吸附的结果。TPSR谱研究表明催化剂预吸附 CO后,它能增加有利于甲醇合成的 CO<sub>2</sub>吸附和抑制 CO<sub>2</sub>加氢的逆水汽变换反应,从而增加合成甲醇的选择性和收率。

**关键词:** CO<sub>2</sub>; 吸附态; TPD TPSR表征

## 0 前言

大气中 CO<sub>2</sub>浓度的升高是造成地球“温室效应”的首要原因,此“温室效应”将给人类带来严重的灾难<sup>[1]</sup>。因此,CO<sub>2</sub>的污染问题已引起世界各国政府和科学家的广泛关注<sup>[2,3]</sup>。限制 CO<sub>2</sub>的排放会影响工业发展和人类文明生活的提高,为此固定、催化活化循环利用 CO<sub>2</sub>的研究已成为热门的课题。甲醇是重要的化工原料,又是潜在的车用燃料和大功率燃料电池的燃料<sup>[4]</sup>。铜基催化剂上 CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇的研究具有广阔的应用前景和理论意义,本文考察了 CO<sub>2</sub>在铜基催化剂上的吸附行为,对于研究 CO<sub>2</sub>加氢合成甲醇的反应机理以及开发新型催化剂具有重要的指导作用。

## 1 实验部分

催化剂制备参考文献 [5]

程序升温脱附 (TPD-MS)和程序升温表面反应 (TPSR-MS)<sup>[6]</sup>均采用质谱检测,所用的质谱仪为 HP HEWLETT G1800A PACKARD GCD SYSTEM 温度控制用 XCC-1612智能式程序升温控制仪。升温速率为 15°C/min 在常压系统下,将 20mg 催化剂在 250°C用纯 H<sub>2</sub>还原 2h,用高纯 He吹扫以 CO<sub>2</sub>或 CO+ CO<sub>2</sub>为吸附质,He为载气时作 CO<sub>2</sub>-TPD-MS; H<sub>2</sub>为载气时作 TPSR-MS谱。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TPD谱<sup>[7,8]</sup>

#### 2.1.1 室温吸附 CO<sub>2</sub>的 TPD谱

图 1是  $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al}) = 50/45/5$

\* 香港浸会大学研究基金 (FRG/94-95/II-08)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助项目

mance of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. The results show that the Y zeolite adsorbents modified with a IB's or IIB's element or with one of the lanthanide series' elements have excellent properties for elimination of trace ethene from carbon dioxide with better stability. The proper activation temperature is in the range

of 400~450°C while the space velocity is no more than 15 min<sup>-1</sup>, and adsorption temperature below 50°C.

**Key words** carbon dioxide; ethylene; Y zeolite adsorbent; adsorption; separation; modification

的催化剂在不同条件下吸附 CO<sub>2</sub> 后的 TPD-MS 谱。由图 1 可见,在所研究的温度范围内,CO<sub>2</sub> 在铜基催化剂上有 4 个脱附峰,其中两个峰温较低,两个峰温较高。铜基催化剂表面主要存在两种 Cu 的活性物种,即表面 Cu 和受 ZnO 作用的 Cu。CO<sub>2</sub> 的活化吸附分为线型 O

= C=O-M 和桥式  $M-O \begin{matrix} C \\ / \quad \backslash \\ \quad \quad O-M \end{matrix}$  两种 (M 代表金属),前者较易脱附,后者则较难。因此,峰温较低的两个 CO<sub>2</sub> 脱附峰可能分别代表催化剂表面两种 Cu 对 CO<sub>2</sub> 的线型吸附,相应地峰温较高的两个 CO<sub>2</sub> 脱附峰则代表催化剂表面两种 Cu 对 CO<sub>2</sub> 的桥式吸附。比较图 1 的 a、b 可见,预吸附的 CO 能增加催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附(从峰面积看),这是由于催化剂表面的 Cu 吸附 CO 后使其电位降低,通过 Cu-O-Zn-O-Cu 的氧桥和 Zn 桥的电子交换作用使邻近的 Cu 电位上升,从而增加 CO<sub>2</sub> 的吸附。对比图 1 中的 a、b 和 c、d 可知,催化剂预吸附氢后 (H<sup>+</sup> 或 H<sup>0</sup>),也会增加催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附。由于氢吸附在 Zn 上,Zn 吸附氢后其电位升高,通过 Cu-O-Zn 的氧桥的电子交换作用,诱导邻近的 Cu 电位上升,因而也使 CO<sub>2</sub> 的吸附量增加。

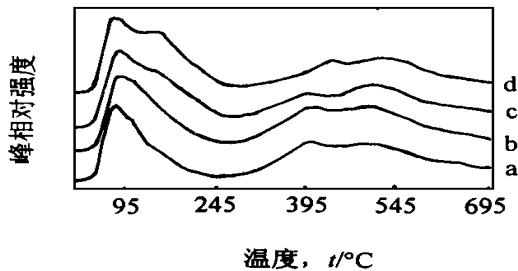


图 1 催化剂室温吸附 CO<sub>2</sub> 的 TPD-MS 谱

a, b- 还原后 He 气氛中降到室温; c, d- 还原后在 H<sub>2</sub> 气氛中降到室温,再用 He 吹扫; a, c- 吸附 CO<sub>2</sub>; b, d- 吸附 CO+ CO<sub>2</sub>

### 2.1.2 高温吸附 CO<sub>2</sub> 的 TPD 谱

图 2 是  $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al})=50/45/5$  的催化剂经还原, He 吹扫 0.5h 并在 250°C 吸

附 CO<sub>2</sub> 或 CO+ CO<sub>2</sub> 后 CO<sub>2</sub> 的 TPD-MS 谱。由图 2 可见预吸附的 CO 能抑制部分 CO<sub>2</sub> 的吸附,这与上述的室温预吸附 CO 能促进 CO<sub>2</sub> 吸附的结果相反,其可能的原因是高温有利于 CO 的活化。此活化的 CO 与 CO<sub>2</sub> 产生竞争吸附,结果使 CO<sub>2</sub> 的吸附量减少。

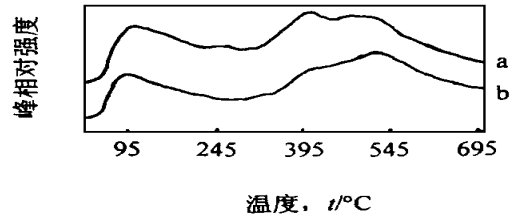


图 2 催化剂高温吸附 CO<sub>2</sub> 的 TPD-MS 谱

a- 吸附 CO<sub>2</sub>; b- 吸附 CO+ CO<sub>2</sub>

## 2.2 TPSR-MS 谱

### 2.2.1 载体的影响

图 3 是载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量不同的催化剂经还原,高温 He 吹扫,吸附 CO<sub>2</sub> 后的 H<sub>2</sub>-TPSR-MS 谱。由图 3 可见,虽然催化剂中 Cu/Zn 的比例相同,但由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量不同,其 TPSR-MS 谱有较大差异。对图 3A 而言,由于催化剂不含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其 CO (质量数 28) 峰面积较大,甲醇 (质量数 31) 峰面积却较小,即此种催化剂易于进行逆水汽变换反应,这是由于催化剂不含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,导致分散在催化剂表面的 Cu 晶粒较大,这种铜晶粒不利于合成甲醇反应。图 3 中的 C 催化剂由于含 40% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,导致催化剂中 ZnAlO<sub>3</sub> 的生成量较多,从而使熔进 ZnAlO<sub>3</sub> 晶格中的 Cu 晶粒较多,TPSR 谱中体现出甲醇峰面积较小,高温逆水汽变换反应生成的 CO 较多。由图 3B 还可见,由于其 Cu/Zn/Al 的比例较合适,从 TPSR 谱中可见其甲醇峰面积最大,CO 峰面积居中。对比图 3 的 A、B、C 可见,C 催化剂产生水 (质量数 18) 较多,而甲烷 (质量数 15) 较少,这是由于 C 催化剂含 Cu 相对较少,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量相对较多的缘故,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在催化反应中对甲醇有脱水作用而生成二甲醚 (质量数 45)。

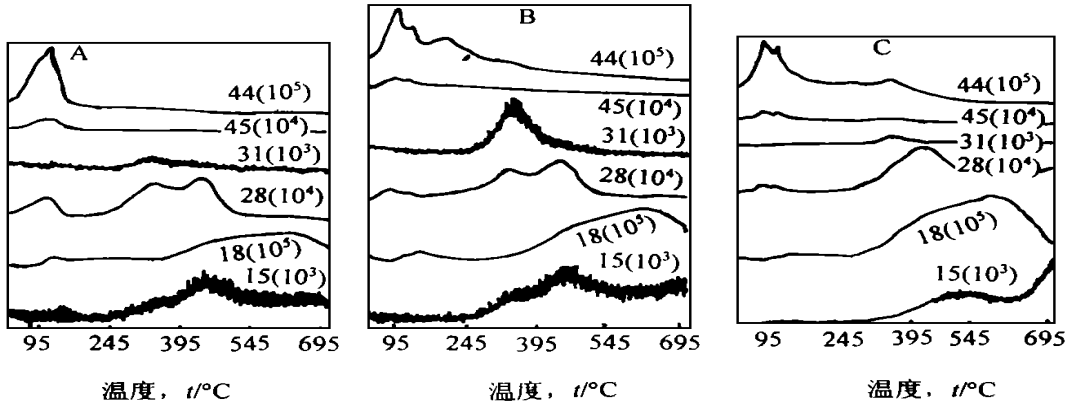


图 3 载体含量不同的催化剂吸附  $\text{CO}_2$  后的 TPRS 谱

催化剂组成: A-  $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})=50/50$ ; B-  $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al})=45/45/10$ ; C-  $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al})=30/30/40$

### 2.2.2 $\text{CO}$ 对 $\text{CO}_2$ 吸附 TPRS 谱的影响

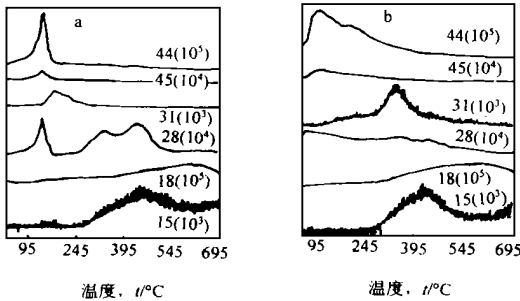


图 4 催化剂的 TPRS 谱

a- 吸附  $\text{CO}_2$  后; b- 吸附  $\text{CO} + \text{CO}_2$  后

图 4 为  $m(\text{Cu})/m(\text{Zn})/m(\text{Al})=50/45/5$  的催化剂经还原、 $\text{He}$  吹扫、 $250^\circ\text{C}$  吸附  $\text{CO}_2$  或  $\text{CO} + \text{CO}_2$  并降到室温后的 TPRS-MS 谱。比较图 4 的 a、b 可见,二者在  $245^\circ\text{C}$  以上都有大致相同的水峰(质量数 18)和甲烷峰(质量数 15),在小于  $120^\circ\text{C}$  都有甲酸根峰(质量数 45),但它们的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  峰有较大的差别,比较 a、b 的  $\text{CO}_2$  峰可见,图 b 的  $\text{CO}_2$  峰面积较大,且初脱附温度较低,这似乎与前面所讲的高温吸附  $\text{CO}_2$  后的 TPD 谱结论相矛盾。实际上在 TPRS 谱的图 4a 中,吸附的  $\text{CO}_2$  有部分已与  $\text{H}_2$  作用生成  $\text{CO}$  或  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 所以使其峰面积较小。而图 4b 在此温度区间的  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  作用所生成的  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$  较小,故其峰面积较大。在  $245\sim 545^\circ\text{C}$  之间,图 4a 的  $\text{CO}_2$  (好像已反应完全) 主要与  $\text{H}_2$  作用生成  $\text{CO}$ , 而图 4b 的  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  作用主要生成

$\text{CH}_3\text{OH}$ 。从总体上比较可知, a 的  $\text{CO}$  峰面积较大, b 的  $\text{CH}_3\text{OH}$  峰面积较大,即预吸附的  $\text{CO}$  能有效抑制逆水汽变换反应,促进甲醇的合成。

## 3 结论

(1)  $\text{CO}_2$  在铜基催化剂上有 4 个吸附峰,它们分别对应催化剂表面的  $\text{Cu}$  与受  $\text{ZnO}$  作用的  $\text{Cu}$  对线型  $\text{CO}_2$  吸附和桥式  $\text{CO}_2$  吸附的结果。

(2)  $\text{CO}$  能抑制  $\text{CO}_2$  的逆水汽变换反应,提高  $\text{CO}_2$  加氢合成甲醇的选择性和收率。

(收稿日期: 1998-05-28)

本文第一作者:男,1940年生,副教授

## 参考文献

- 1 李飞. 应大力开展  $\text{CO}_2$  化学科研工作 [J]. 现代化工, 1989, 9: 10
- 2 Amenoniy Y, Methanol synthesis from  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Copper-based binary and ternary catalysts [J]. Appl. Catal., 1987, 30: 57
- 3 Lee J S, Lee K H, Lee S Y, et al., A comparative study of methanol synthesis from  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  and  $\text{CO}/\text{H}_2$  over a  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. J. Catal., 1993, 144: 314
- 4 蔡启瑞, 彭少逸等. 碳一化学中的催化作用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1995
- 5 李基涛, 高利珍, 张伟德等. 高分散度铜基甲醇

# 酸碱性和氧化还原性对负载型钒基催化剂丙烷氧化脱氢性能的影响\*

陈明树 翁维正 许翩翩 万惠霖\*\*

(厦门大学化学系物理化学研究所 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要: 用 XRD Raman TPR和 Py-IR表征乙酰丙酮络钒法制备的不同氧化物和磷酸盐负载的钒氧化物催化剂,结果表明,钒氧化物在载体 MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> AlPO<sub>4</sub>和 Zn(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>上是高分散的,没有生成明显的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>晶相;催化剂的可还原性与相应载体氧化物或磷酸盐的金属还原电位序有较好的对应关系,同时与其丙烷氧化脱氢活性也存在较好的平行关系,表明钒氧化物与载体的阳离子形成 V-O-M 桥键,该桥键氧较易移去,可能是丙烷氧化脱氢的活性氧物种;催化剂表面酸性位有利于丙烷 C-H键的活化,但导致深度氧化产物增多。

关键词: 钒氧化物;丙烷;氧化脱氢;氧化还原性质;酸性

## 0 前言

负载型钒氧化物具有有趣的烷烃氧化脱氢反应催化性能<sup>[1]</sup>,但不同载体负载的钒物种因其结构及其键合环境不同而具有不同的氧化还原性质,同时不同载体的酸性也不同<sup>[2-4]</sup>,因而具有不同的催化性能。但目前对

在负载型钒基催化剂上烷烃选择氧化的作用机制还不很清楚,活化烷烃的物种究竟是晶

\* 国家自然科学基金(批准号 29392006)和国家教委博士点基金资助项目

\*\* 通讯联系人

合成催化剂的研究 [J].化学通报,1997, 3: 31

6 毛利群,徐征,千载虎等. CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>催化剂上 CO<sub>2</sub>加氢反应机理的研究 [J].催化学报,1992, 13 (3): 187

7 Vanden Bussche K M, Froment G F, Nature of formate in methanol synthesis on Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Appl. Catal., 1994, 144: 37

8 Mark J, Sandoval, Bell A J. Temperature-programmed desorption studies of the interactions of H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> with Cu/SiO<sub>2</sub> [J]. J. Catal., 1993, 144: 227

## TPD and TPSR studies of CO<sub>2</sub> adsorption on Cu-based catalysts

Li Jitao<sup>a</sup>, Zhang Weide<sup>a</sup>,

Chen Mingdan<sup>a</sup>, Au Chak-Tong<sup>b</sup>

(a Department of Chemistry and Research Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005; b Department of

Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong)

TPD and TPSR techniques were employed to study the adsorption of CO<sub>2</sub> on Cu-based catalysts. There were 4 peaks appearing on the CO<sub>2</sub>-TPD profiles, corresponding to CO<sub>2</sub> adsorbed on different active sites (Cu particles and Cu-O-Zn site) in linear and bridge-bonded forms. TPSR result showed that the pre-adsorption of CO on the catalysts enhanced the adsorption of CO<sub>2</sub>, which would bring about CH<sub>3</sub>OH synthesis and inhibit CO<sub>2</sub> hydrogenation to produce CO and H<sub>2</sub>O (reverse water-gas shift), resulting in an increase in CH<sub>3</sub>OH yield.

**Key words** adsorption state of CO<sub>2</sub>; TPD; TPSR; methanol synthesis