Chinese Journal of Catalysis

文章编号: 0253-9837(2010)07-0851-06 **DOI**: 10.3724/SP.J.1088.2010.00102

研究论文: 851~856

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

王瑞玉,李 忠,郑华艳,谢克昌

太原理工大学煤科学与技术教育部山西省重点实验室, 山西太原 030024

摘要:以 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ (活性碳)为催化剂前驱体,在惰性气氛中于不同温度热处理分别制得无氯的 CuO/AC, Cu_2O/AC 和 Cu^0/AC 催化剂,并用于甲醇直接气相氧化羰基化合成碳酸二甲酯 (DMC) 反应. 结果表明,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,催化剂中 CuO 含量逐渐降低,而 Cu_2O 含量增加;400 °C 制备的催化剂中,Cu 物种仅以 Cu_2O 形式存在;而 450 °C 以上处理时则以 Cu^0 形式存在。随着热处理温度的提高,相应催化剂活性逐渐增加,表明 CuO, Cu_2O 和 Cu^0 均具有催化活性,其活性大小的顺序为 $CuO < Cu_2O < Cu^0$.在 140 °C,CO:MeOH:CuO = 4:10:1,CuO = 5 600 CuO + 5 600 CuO = 4:10:1,CuO + 5 00 CuO = 4:10:1,CuO + 5 00 CuO = 4:10:1,CuO + 6 00 CuO = 4:10:1,CuO + 7 00 CuO + 7 00 CuO

关键词: 甲醇; 氧化羰基化; 铜; 活性炭; 无氯催化剂; 热处理; 碳酸二甲酯

中图分类号: O643 文献标识码: A

Preparation of Chlorine-Free Cu/AC Catalyst and Its Catalytic Properties for Vapor Phase Oxidative Carbonylation of Methanol

WANG Ruiyu, LI Zhong*, ZHENG Huayan, XIE Kechang

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

Abstract: Chlorine-free CuO/AC, Cu₂O/AC, and Cu⁰/AC catalysts (AC: activated carbon) were prepared by heat treatment of Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC in an inert atmosphere, and their catalytic properties for the direct vapor-phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) were investigated. When the Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC was heated at 200 °C, the main copper species on AC was CuO. With the heating temperature rising, the CuO content decreased and the Cu₂O content increased on the AC support. The Cu species existed as Cu₂O when the heating temperature was 400 °C and as Cu⁰ when the heating temperature was 450 °C. The catalytic activity also increased with the heating temperature rising. This indicated that the CuO, Cu₂O, or Cu⁰ was active, and the catalytic activity increased in the order CuO < Cu₂O < Cu⁰. Under the conditions of 140 °C, CO:MeOH:O₂ = 4:10:1, and SV = 5 600 h⁻¹, the Cu⁰/AC catalyst prepared at 450 °C had excellent catalytic activity, and the methanol conversion, space time yield, and selectivity for DMC reached 11.5%, 261.9 mg/(g·h), and 76.0%, respectively.

Key words: methanol; oxidative carbonylation; copper; active carbon; chlorine free catalyst; heat treatment; dimethyl carbonate

碳酸二甲酯 (DMC) 是一种用途广泛的绿色化学品,被誉为有机合成的"新基石"^[1]. 甲醇氧化羰基化合成 DMC 在热力学上是十分有利的. 用于该反应的活性炭负载的 CuCl₂(CuCl₂/AC) 催化剂和Wacker型 (CuCl₂-PdCl₂/AC) 催化剂由于 CI⁻易流失,导致催化剂寿命短和设备腐蚀等问题^[2,3],而固相离

子交换法制备的 Cu/分子筛催化剂上 DMC 选择性高、稳定性好,但 DMC 收率较低,且仍存在 Cl^- 离子残留的问题 $^{[4,5]}$. $King^{[6]}$ 通过热处理 Cu_2O 与 Y 型分子筛的混合样品制得无氯 Cu_2O/Y 催化剂,该催化剂具有较高的活性,但反应 1.5 h 后迅速失活. 我们的前期研究表明 $^{[7,8]}$,通过醋酸铜热分解制备的无氯

收稿日期: 2010-03-10.

联系人: 李 忠. Tel/Fax: (0351)6018526; E-mail: lizhong@tyut.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金 (20976113, 20936003); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221204).

Cu₂O/AC 催化剂具有较高的活性,以硝酸或氨水改性载体 AC 可显著提高催化剂活性. Richter 等^[9,10] 将 Cu(NO₃)₂ 或与有机碱反应生成的 Cu(OH)₂ 浸渍在 Y 型分子筛上,经 400 °C 焙烧获得无氯 CuO/Y 催化剂,该催化剂对气相甲醇氧化羰基化反应无催化活性,但经 600~700 °C 高温活化后催化剂却表现出较高的活性. 碱式硝酸铜 Cu₂(NO₃)(OH)₃ 化学性质稳定,常被用作制备 Cu(OH)₂ 或 CuO^[11,12]. AC 比表面积大,且其电子效应有利于氧化还原反应的电子传递,本文在前期工作^[7,8]的研究基础上,以碱式硝酸铜 Cu₂(NO₃)(OH)₃ 为前驱物,浸渍在 AC 上,通过在 N₂ 气氛中不同温度下的热处理,分别制得无氯的 CuO/AC,Cu₂O/AC 和 Cu⁰/AC 催化剂,考察了热处理温度对活性物种的结构及其催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

搅拌下,将氨水 (AR, 25%~28%, 天津市化学试剂三厂) 逐滴加入到 0.1 mol/L $Cu(NO_3)_2$ (AR, 北京化工厂) 溶液中. 当溶液的 pH=8 时,加入 5 g 活性炭 (AR, 上海化学试剂采购供应站,比表面 1091.77 m²/g),继续搅拌 10 min,静置 30 min. 过滤洗涤 3 次,将滤饼于 100 °C 干燥过夜,即得前驱体 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$,Cu 含量为 10%. 然后在 N_2 保护下加热处理 4 h,即得 Cu/AC 催化剂.

1.2 催化剂的表征

催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 谱用日本 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪测定, Cu K_{α} 射线 (λ = 0.154 nm), 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率 8°/min, 扫描范围 2 θ = 5°~65°.

在德国 NETZSCH 公司 STA409C 型热分析仪 上进行热重 (TG-DTG) 分析, 氮气流量 50 ml/min, 升温速率 10°C/min.

样品的程序升温还原 (H_2 -TPR) 谱采用美国 Micromeritics 公司 2920 II 型化学吸附仪测定. 将催化剂 (约 40 mg, 粒度 100~120 目) 置于 U 形石英反应管中, 通入 50 ml/min He 气, 以 5 °C/min 的速率升温至 120 °C, 恒温吹扫 30 min, 降至 35 °C, 再切换成 10% H_2 -90%He 混合气 (50 ml/min), 基线稳定后, 以 5 °C/min 的速率升至 500 °C, TCD 检测 H_2 消耗量.

1.3 催化剂的评价

甲醇氧化羰基化反应在常压连续固定床微型不锈钢管反应器 (φ 6 × 450 mm) 中进行,甲醇由 2PBOOC 型微量进样泵 (北京卫星制造厂) 引入,随后 CO和 O₂ 经气化室混合后进入反应器,产物从底部流出并通过自动进样阀进入 Agilent 6890N 型气相色谱仪进行在线分析. 原料气 O₂和 CO 流量分别为 2.8 和 28 ml/min,甲醇进料量 0.02 ml/min,催化剂用量 0.45 g,反应温度 140 °C,反应时间 10 h,每隔 20 min 自动取样分析. Agilent 6890N 型气相色谱仪配备三阀四柱,其中 HP-INNOWAX 毛细管柱用以分离甲醇, DMC,二甲醚 (DME)、二甲氧基甲烷 (DMM) 和甲酸甲酯 (MF); Porapak Q 为预分离柱,与 HP-PLOT/Q 毛细管柱及 5A 分子筛柱串联用以分离 O₂, CO 和 CO₂. He 为载气,分别由 FID 检测器和 TCD 检测器对气相产物进行在线分析.

2 结果与讨论

2.1 前驱体 Cu₂(NO₃)(OH)₃ 的热分解

氨水滴加到 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中生成产物的 XRD 谱如图 1 所示. 可以看出, 样品衍射峰与单斜晶系的 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ (JCPDS 15-0014) 一致.

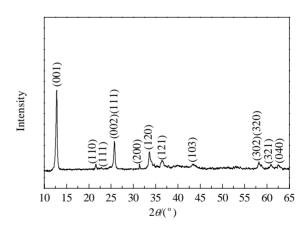


图 1 制备的 Cu₂(NO₃)(OH)₃产物的 XRD 谱 Fig. 1. XRD pattern of the Cu₂(NO₃)(OH)₃ sample.

图 2 为 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 样品在 N_2 气氛下的 TG-DTG 曲线.可以看出,在 150~300 和 800~950 °C 范围内出现两个失重峰,峰值温度分别为 215 和 886 °C,失重率分别为 32.71% 和 6.75%.研究表明 [11,13],在 N_2 气氛中 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 于 150~300 °C 分解生成 CuO,在 250~800 °C 范围内无失重变化,

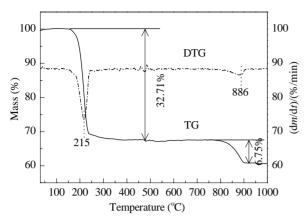


图 2 制备的 Cu₂(NO₃)(OH)₃产物的 TG-DTG 曲线 Fig. 2. TG-DTG curve of the Cu₂(NO₃)(OH)₃ sample.

800 °C 以上的热失重未见文献报道. 而本文发现于800~900 °C 出现热失重, 其失重率为 6.75%, 刚好接近于 CuO 生成 Cu₂O 的理论失重率 6.67%. 因此, 该过程极有可能是 CuO \rightarrow Cu₂O. 可见, 在 N₂ 气氛下, Cu₂(NO₃)(OH)₃ 的两个热失重过程对应的化学过程为:

$$Cu_2(NO_3)(OH)_3 \rightarrow CuO + 33.75\%$$
 mass
 $CuO \rightarrow Cu_2O + 6.67\%$ mass

第一步 Cu₂(NO₃)(OH)₃ 分解为 CuO 的实际失重率为 32.71%, 低于理论计算值 (33.75%), 而第二步 CuO 生成 Cu₂O 的实验失重率大于理论计算值, 这是由于生成副产物所致. 在制备过程中, 随着氨水的继续加入, OH⁻在固液界面形成了一层负电荷保护膜, 阻碍了 Cu₂(NO₃)(OH)₃ 的继续生成而转为 Cu(OH)₄²⁻的形式^[14], 并热分解为 CuO^[15], 从而使得产物 Cu₂(NO₃)(OH)₃ 中含有少量的 CuO, 导致第一个失重峰减小, 第二个失重峰增大.

2.2 催化剂的表征结果

图 3 为 AC 与 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 催化剂前驱体的 TG-DTG 曲线. 可以看出, AC 载体在 $100 \,^{\circ}$ C 前失重率约为 6%, 对应于表面物理吸附水的脱除. 在 $100 \,^{\circ}$ C 基本无失重, 此后随着温度进一步升高而缓慢失重, 这是由于 AC 表面含氧官能团逐渐分解释放出 CO_2 和 CO 所致 $^{[16]}$. 然而 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 前驱体的热失重过程不同于载体 AC 和 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$. $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 样品在 $200 \,^{\circ}$ C 附近出现 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 分解为 CuO 的失重峰. 此后, 样品出现持续缓慢失重, 直至 $500 \,^{\circ}$ C

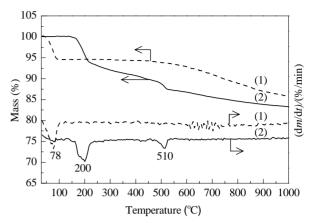


图 3 AC 和 Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC 催化剂前驱体的 TG-DTG 曲线

Fig. 3. TG/DTG curves of AC (1) and Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC precursor (2).

附近出现第二个明显的失重过程. AC 本身具有还原性,高温下可将 CuO 还原 $[^{17]}$. 因此,在 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 前驱体的热失重过程中, $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 首先热分解生成 CuO,继而与 AC 发生缓慢还原反应生成 Cu_2O ,并最终转变为 Cu^0 .

各样品的失重率、相应的失重温度范围及化学过程列于表 1. 可以看出,峰值温度为 200 °C 的失重率为 6.0%,略高于 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 分解生成 CuO的理论失重率 (5.8%). 220~470 °C 间的失重率略高于计算值,而 470~550°C 之间 $Cu_2O+C\rightarrow Cu^0+CO_2$ 的失重率低于计算值.这是由于 $Cu_2(NO_3)(OH)_3\rightarrow CuO\rightarrow Cu_2O\rightarrow Cu^0$ 的失重过程发生重合,未能完全分开.而 CuO 在高温下可自发生成 Cu_2O , AC 消耗量低于理论计算量.因此 550 °C 前的总失重率12.8% 低于计算值 13.8%.可见,在 N_2 气氛下,与 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ 的热失重类似, $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 也经历了 $Cu_2(NO_3)(OH)_3\rightarrow CuO\rightarrow Cu_2O$ 的过程,但由于 AC 的还原作用,CuO 的还原温度显著降低,至550 °C 时表面 Cu 物种已完全还原为 Cu^0 .

表 1 Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC 催化剂前驱体的热重分析 Table 1 TG analysis of Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC precursor

| Temperature | Ch | Mass loss (%) | | |
|-------------|------------------------------------|-------------------------|--------------|--|
| (°C) | Chemical process | Calculated ^a | Experimental | |
| <220 | $Cu_2(NO_3)(OH)_3 \rightarrow CuO$ | 5.8 | 6.0 | |
| 220-470 | $4CuO+C\rightarrow 2Cu_2O+CO_2$ | 4.0 | 4.5 | |
| 470-550 | $2Cu_2O+C\rightarrow 4Cu+CO_2$ | 4.0 | 2.3 | |

 $^{\text{a}}\text{The calculated mass loss was equal to the sum of corresponding mass loss of <math display="inline">\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ and AC in $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3/\text{AC}$ (10%Cu).

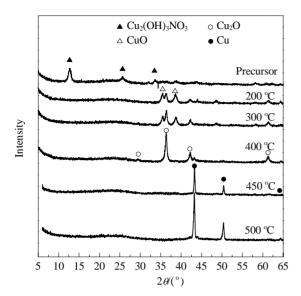


图 4 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 前驱体在 N_2 中于不同温度加热 4 h 得到的催化剂的 XRD 谱

Fig. 4. XRD patterns of the Cu/AC catalysts prepared by heat treatment of $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3/\text{AC}$ precursor at different temperatures in N_2 for 4 h.

Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC 前驱体在 N₂气氛下加热处 理 4 h, 所得催化剂的 XRD 谱见图 4. 可以看出, 前 驱体仅显示较弱的 Cu₂(NO₃)(OH)₃ 晶相衍射峰, 当 在 200 或 300°C 进行热处理时, 样品中同时出现 CuO和 Cu₂O的特征衍射峰,并且随着温度升高, Cu₂O 特征衍射峰增强. 当热处理温度为 400 °C 时, CuO 特征衍射峰完全消失, 仅检测到 Cu₂O. 可见, 随着加热处理温度的升高, CuO 逐渐转化为 Cu₂O. 当热处理温度继续升高到 450 °C 时, Cu₂O 衍射峰 也完全消失, 仅观察到 Cu⁰ 的特征衍射峰. 当热处 理温度为 500°C 时, Cu⁰特征衍射峰增强, 表明 Cu⁰ 晶粒长大. 根据 Scherrer 公式计算可知, 450 和 500 °C 制得的催化剂上 Cu⁰ 晶粒大小分别为 42.6 和 46.9 nm. 由此可见, Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC 在加热过程 中, 表面 Cu 物种确实经历了 Cu₂(NO₃)(OH)₃ → CuO → Cu_2O → Cu^0 的过程.

在 200~450 °C 处理 Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC 前驱体 4 h 后得到的催化剂的 H₂-TPR 谱见图 5. 由图可见, 热处理温度为 200 和 300 °C 时制备的催化剂有两个耗氢峰, 400 °C 制备的催化剂仅一个耗氢峰, 而 450 °C 制备的催化剂无耗氢峰. 由前文可知, 200 °C 制备的催化剂中, Cu 物种以 CuO 和 Cu₂O 的形式存在. 研究表明^[9,18], CuO 在 H₂ 作用下可一步还

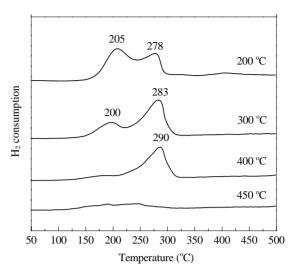


图 5 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 前躯体在 N_2 中于不同温度加热 4 h 得到的催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 5. H₂-TPR profiles of the Cu/AC catalyst prepared by heat treatment of $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3/\text{AC}$ precursor at different temperatures in N_2 for 4 h.

原为 Cu^0 , 也可经历 $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+ \rightarrow Cu^0$ 的过程, 但还 原峰耦合为一宽峰. 李忠等[7]热处理 Cu(CH₃COO)₂/ AC 制备了 Cu 基催化剂, 并在与本文相同条件下进 行了 H2-TPR 实验. 结果表明, AC 中分散态的 CuO 被一步还原为 Cu⁰, 还原峰出现在 225 °C, 并且随着 CuO 从分散态到结晶态的转变, 还原温度降至 200 °C 左右. 因此,本文中 205°C 的低温还原峰对应于 $CuO \rightarrow Cu^0$ 的还原, 而 278°C 的高温还原峰为 $Cu_2O \rightarrow Cu^0$ 的还原. 在 300 °C 制得的催化剂中 CuO 含量降低, 而 Cu₂O 含量升高, CuO 与 Cu₂O 结 晶度均升高, CuO→Cu⁰的还原温度降至 200°C, 而 $Cu_2O \rightarrow Cu^0$ 的还原温度升至 283 °C. 在 400 °C 制 得的催化剂 $CuO \rightarrow Cu_2O$ 的还原峰消失, 仅观察到 290 °C 归属于 $Cu_2O \rightarrow Cu^0$ 的还原峰. 这是因为该 催化剂中仅存在 Cu_2O 且结晶较好, 导致 $Cu_2O \rightarrow$ Cu⁰的还原温度升高. 当加热处理温度为 450 和 500°C时,催化剂中Cu物种仅以Cu⁰形式存在,无 需还原, 因此未出现耗氢峰.

表 2 是根据图 5 谱图进行处理后的结果. 可以看出,随着催化剂热处理温度的升高,样品中 CuO 含量逐渐降低,而 Cu₂O 含量逐渐升高. 在 200 °C 制备的催化剂中, Cu₂O 约占总 Cu 量的 28.7%,当加热温度升高到 400 °C 时, Cu₂O 含量升高到约 100%. Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC 催化剂前驱体在加热过

表 2 不同热处理温度制备的催化剂的 **H₂-TPR** 结果 **Table 2** H₂-TPR analysis of Cu₂(NO₃)(OH)₃/AC heat-treated in N₂ for 4 h at different temperatures

| Heat treatment | Peak temperature (°C) | | Peak area (%) | |
|------------------|-----------------------|-----|---------------|------|
| temperature (°C) | Cu_2O | CuO | Cu_2O | CuO |
| 200 | 278 | 205 | 28.7 | 71.3 |
| 300 | 283 | 200 | 72.3 | 27.7 |
| 400 | 290 | _ | 100 | _ |

程中依次发生了 $Cu_2(NO_3)(OH)_3 \rightarrow CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow Cu^0$. 可见, 通过调节热处理温度, 可以控制 AC 表面负载的 Cu 物种的价态和形式, 从而获得具有较高活性的催化剂.

2.3 Cu/AC 催化甲醇氧化羰基化反应性能

表 3 为 200~500°C 热处理制备的催化剂用于 甲醇氧化羰基化反应 10 h 内甲醇转化率、DMC 选 择性和时空收率 (STY), 可以看出, 200 °C 制备的 催化剂活性较低, 甲醇转化率和 DMC 的 STY 分别 为 6.1% 和 134.0 mg/(g·h). 当催化剂处理温度升至 300 °C 时, 甲醇转化率和 DMC 的 STY 迅速升高. 当处理温度为 300~400 ℃ 时, 催化剂活性基本不 变. 由前文可知, 200°C 制备的催化剂中 Cu 物种主 要以 CuO 形式存在,并有少量 Cu₂O; 随着热处理 温度的升高,样品中 CuO 逐渐转化为 Cu₂O. 300~400°C 制得的催化剂中 Cu 物种主要为 Cu₂O, 并表现出相近的催化活性,可见 Cu₂O 的催化活性 也较高,这与前期研究结果[7,8]相一致. 但当热处理 温度升至 450°C时,相应催化剂活性进一步提高, 甲醇转化率和 DMC 的 STY 分别达到 11.5% 和 261.9 mg/(g·h). 由于该催化剂中铜物种以 Cu⁰形式 存在, 说明 Cu⁰催化活性比 Cu₂O 高. 当加热温度为 500 °C 时, 相应催化剂活性有所降低. 这是由于较

表 3 热处理温度对 Cu/AC 催化剂催化甲醇氧化羰基化反应的影响

 Table 3
 Effect of heat treatment temperature on catalytic activity of the Cu/AC catalyst

| Heat treatment | Conversion of | STY | Selectivity for |
|------------------|---------------|--------------------|-----------------|
| temperature (°C) | MeOH (%) | $(mg/(g \cdot h))$ | DMC (%) |
| 200 | 6.1 | 134.0 | 72.9 |
| 300 | 9.2 | 211.6 | 76.8 |
| 350 | 9.4 | 214.1 | 75.9 |
| 400 | 9.2 | 213.6 | 76.0 |
| 450 | 11.5 | 261.9 | 76.0 |
| 500 | 11.1 | 252.3 | 75.7 |

Reaction conditions: catalyst 0.45 g, SV = 5600 h⁻¹, n(MeOH):n(CO): $n(O_2) = 4:10:1$, 140 °C, 10 h. STY—space time yield.

高温度制备的催化剂中 Cu^0 的晶粒较大所致. 因此,由 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 制备的 Cu/AC 催化剂,随着加热温度的升高,经历了 $CuO/AC \rightarrow Cu_2O/AC \rightarrow Cu^0/AC$ 的变化,各 Cu 物种均有催化活性,其活性大小顺序为 $CuO < Cu_2O < Cu^0$.

Cu 负载量对 450°C 制得的 Cu⁰/AC 催化剂活性的影响如图 6 所示. 由图可见, 随着 Cu 负载量增加, DMC 的 STY 与甲醇转化率增加, 但 DMC 选择性有所下降. 当 Cu 负载量高于 10% 时, 催化剂的活性中心趋于饱和, 因而活性增加变缓.

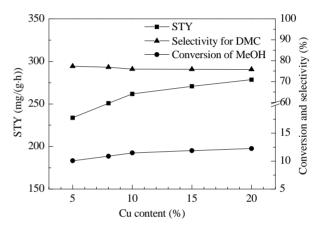


图 6 Cu 负载量对 Cu⁰/AC 催化剂催化性能的影响

Fig. 6. Effect of Cu loading on catalytic properties of the $\mathrm{Cu^0\!/AC}$ catalyst.

图 7 为 450 °C 制得的 Cu⁰/AC 催化剂上甲醇氧化羰基化反应性能随时间的变化.可以看出,在反应初始阶段该催化剂活性很高,但反应 5 h 后其活性开始下降,至 50 h 时, DMC 的 STY 约为初始阶段的 50%,失活率为 0.93%/h. 随着反应的进行,其

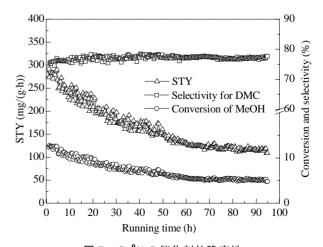


图 7 Cu⁰/AC 催化剂的稳定性

Fig. 7. Stability of the Cu⁰/AC catalyst.

活性降低变缓, 至 95 h 时, STY 降低至 95 mg/(g·h), 约为初始阶段的 34%. 在 95 h 的反应过程中, 平均失活率为 0.64%/h.

3 结论

在 N_2 气氛下, 通过控制 $Cu_2(NO_3)(OH)_3/AC$ 前驱体的热处理温度可以分别制得 CuO/AC, Cu_2O/AC 和 Cu^0/AC 无氯催化剂. 这 3 种催化剂均具有催化甲醇氧化羰基化反应活性, 其活性大小顺序为 $CuO/AC < Cu_2O/AC < Cu^0/AC$.

参 考 文 献

- Delledonne D, Rivetti F, Romano U. Appl Catal A, 2001, 221: 241
- 2 Tomishige K, Sakaihori T, Sakai S I, Fujimoto K. Appl Catal A, 1999, 181: 95
- 3 Jiang R X, Wang S F, Zhao X Q, Wang Y J, Zhang Ch F. Appl Catal A, 2003, 238: 131
- 4 Li Zh, Xie K Ch, Slade R C T. Appl Catal A, 2001, 209: 107
- 5 Drake I J, Fujdala K L, Bell A T, Tilley T D. *J Catal*, 2005, 230: 14
- 6 King S T. Catal Today, 1997, 33: 173

- 7 李忠, 文春梅, 王瑞玉, 郑华艳, 谢克昌. 高等学校化学 学报 (Li Zh, Wen Ch M, Wang R Y, Zheng H Y, Xie K Ch. Chem J Chin Univ), 2009, **30**: 2024
- 8 李忠, 文春梅, 郑华艳, 谢克昌. 高等学校化学学报 (Li Zh, Wen Ch M, Zheng H Y, Xie K Ch. *Chem J Chin Univ*), 2010, **31**: 145
- 9 Richter M, Fait M J G, Eckelt R, Schreier E, Schneider M, Pohl M M, Fricke R. Appl Catal B, 2007, 73: 269
- 10 Richter M, Fait M J G, Eckelt R, Schneider M, Radnik J, Heidemann D, Fricke R. *J Catal*, 2007, **245**: 11
- 11 Niu H X, Yang Q, Tang K B. Mater Sci Eng B, 2006, 135:
- 12 Biswick T, Jones W, Pacula A, Serwicka E. *J Solid State Chem*, 2006, **179**: 49
- 13 Kong L H, Chen X H, Yang G B, Yu L G, Zhang P Y. Appl Surf Sci, 2008, 254: 7255
- 14 冯绪胜, 刘洪国, 郝京城. 胶体化学. 北京: 化学工业出版社 (Feng X Sh, Liu H G, Hao J Ch. Colloid Chemistry. Beijing: Chem Ind Press), 2005. 49
- 15 Cao M H, Hu C W, Wang Y H, Guo Y H, Guo C X, Wang E B. Chem Commun, 2003: 1884
- 16 Shin S, Jang J, Yoon S H, Mochida I. Carbon, 1997, 35: 1739
- 17 Barbooti M M. Solar Energy Mater, 1984, 10: 35
- 18 李忠, 黄海彬, 谢克昌. 高等学校化学学报 (Li Zh, Huang H B, Xie K Ch. Chem J Chin Univ), 2008, **29**: 1609