

甲醇氧化羰基化反应中水对 Cu/C 催化剂结构与性能的影响

张文胜, 孟凡会, 李浩杰, 李 忠

(太原理工大学化学与化工学院, 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 太原 030024)

摘要 在甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)的反应中, 炭材料负载铜 Cu/C 催化剂展现出良好的催化活性与选择性, 但副产物水对催化剂性能有显著影响. 本文考察了原料甲醇中的水含量对 Cu/C 催化剂性能的影响规律. 研究表明, 随着水含量的增加, 催化剂的反应活性显著下降, 但水含量对反应产物 DMC 选择性无明显影响. 气相副产物中 CO₂ 含量随水含量的增加而显著上升; 当水含量不同时, 催化剂的反应活性呈相同的变化规律, 且甲醇转化率均在反应 15 h 时达到最大值, 随着反应时间的延长, 活性逐渐下降并在 150~250 h 时达到相对稳定. 当反应时间不同时, 水含量增加导致催化剂活性显著下降的主要原因是水分子在 Cu/C 催化剂上与反应物甲醇发生竞争吸附, 水分子优先占据活性物种导致反应物甲醇分子与活性 Cu 物种的接触减少, 直接且快速地抑制了催化剂活性. 随着反应持续进行, 活性 Cu 物种与反应物 O₂ 和副产物水以及 CO₂ 的共同作用下转化为无催化活性的 Cu₂(OH)₂CO₃. 同时, CO₂ 溶于水形成酸性环境促使 Cu₂(OH)₂CO₃ 溶解流失, 造成活性 Cu 物种的不可逆的流失. 此外, 水的存在加剧了 Cu 物种的氧化与团聚, 加速了催化剂失活. 本研究对指导氧化羰基化反应中铜基催化剂的设计及研究副产物水对 Cu/C 催化剂的影响提供了理论依据.

关键词 Cu 基催化剂; 水; 稳定性; 甲醇氧化羰基化; 碳酸二甲酯

中图分类号 O643; TQ426; TQ225.5

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20260045

Effect of Water on the Structure and Performance of Cu/C Catalyst in Methanol Oxidative Carbonylation Reaction

ZHANG Wensheng, MENG Fanhui*, LI Haojie, LI Zhong*

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, College of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract Copper-based catalysts exhibit high activity and selectivity in the oxidation and carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC), however, the presence of water as a byproduct can significantly affect the catalytic performance. This study investigated the effect of water in the methanol feedstock on the conversion of methanol to DMC using a copper-based catalyst supported on carbon material (Cu/C). The results indicate that, as the water content in the methanol feedstock increases, the initial catalytic activity decreases significantly, the water content has no apparent effect on the selectivity of DMC; however, the CO₂ content in the gas-phase products increases remarkably as the water content increases. Under different water content conditions, the catalyst exhibits identical patterns of reactivity variation. Methanol conversion reaches its maximum value at 15 h into the reaction. As reaction time progresses, activity gradually declines and stabilizes between 150 and 250 h. Increasing water content

收稿日期: 2026-01-24. 网络首发日期: 2026-04-29.

联系人简介: 孟凡会, 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事一碳化学及多相催化方面的研究. E-mail: mengfanhui@tyut.edu.cn

李 忠, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事一碳化学及多相催化方面的研究. E-mail: lizhong@tyut.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2023YFB4103302)和国家自然科学基金(批准号: 22278293)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2023YFB4103302) and the National Natural Science Foundation of China(No.22278293).

significantly reduces the initial catalytic activity. This is mainly due to the competitive adsorption of water molecules on the Cu/C catalyst with reactant methanol molecules, which reduces contact between active Cu species and reactant methanol. Under the reaction conditions with a constant water content, the active Cu reacts with the reactant O_2 and the by-products water and CO_2 , and thus converts into $Cu_2(OH)_2CO_3$. Moreover, the acidic environment created by CO_2 dissolving in water promotes the dissolution and loss of $Cu_2(OH)_2CO_3$, which reduces the content of active Cu species in the catalyst and leads to a decrease in catalytic activity and stability. Furthermore, the oxidation and agglomeration of Cu species, induced by water, exacerbate the catalyst deactivation. This work may inform the design of Cu-based catalysts for oxidative carbonylation reactions and provide a theoretical basis for understanding the impact of by-product water on Cu/C catalysts.

Keywords Cu-based catalyst; Water; Stability; Methanol oxidative carbonylation; Dimethyl carbonate(DMC)

碳酸二甲酯(DMC)作为一种重要的绿色化工中间体,在动力电池电解液、绿色溶剂、合成材料等工业领域得到了广泛应用^[1,2].在工业生产中,合成DMC的工艺方法一般采用酯交换法和甲醇氧化羰基化法,其中基于煤化工路线的甲醇氧化羰基化法,凭借反应原料来源广泛且成本廉价、原子利用率高,反应条件相对温和等显著优势,被视为最具前景的合成工艺路线^[3].但由于反应单程DMC产率不够理想,且产物中DMC-甲醇共沸物的形成和分离技术相对不成熟,分离成本较高^[4],故需将产物循环回到原料中.与此同时,在该反应过程($CH_3OH + 1/2O_2 + CO \rightarrow DMC + H_2O$)不可避免地伴随副产物水的生成^[5].因此,为了获得高纯度的DMC和减少分离能耗,反应过程将会在含水的反应体系中进行,故深入了解水对甲醇氧化羰基化合成DMC的影响是一个必要问题.

水的存在对该反应体系广泛使用的铜基催化剂构成了严峻挑战.相关研究表明,在涉及到铜基催化剂的催化反应体系中,水分子极易吸附在催化剂活性中心表面^[6].这种吸附行为不仅会物理阻隔反应物与活性中心的有效接触,还会引起不利的副反应,导致催化剂反应活性与目标产物选择性的显著下降^[7-9].更严重的是,随着反应时间的延长,水的存在会诱导催化剂表面的铜物种发生氧化和团聚^[10,11].在含 CO_2 的反应体系中,水还会诱导铜基催化剂表面的Cu物种发生不可逆的相变形成非活性物种 $Cu_2(OH)_2CO_3$ ^[12,13].此外,水还会导致铜基催化剂表面的活性组分流失而失活^[14].

相较于其它铜基催化剂,炭材料负载铜(Cu/C)催化剂因其原料来源广泛、成本低廉、结构易于调控等显著优势,已成为目前甲醇氧化羰基化合成DMC的主流催化剂体系.尽管水对铜基催化剂的负面效应已被广泛认知,但针对Cu/C催化甲醇氧化羰基化合成DMC这一特定反应体系,水对催化剂活性与稳定性以及微观结构的影响规律缺乏系统性深入的研究.因此,本文考察了不同水含量的反应体系中Cu/C催化剂反应性能的影响规律,并结合表征手段探讨反应过程中水对Cu/C催化剂活性组分、形貌结构及表面性质的影响规律,旨在揭示水诱导Cu/C催化剂的失活机制,为涉及高活性、高稳定性及抗水毒化的铜基催化剂提供理论基础和实验依据.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲醇, A. R. 级, 天津市科密欧化学试剂公司; 氧气, 纯度99.99%, 太原钢铁有限公司; 一氧化碳, 纯度99.9%, 太原钢铁有限公司; 氮气, 纯度99.99%, 太原钢铁有限公司; 去离子水, 自制.

Rigaku SmartLab SE型X射线衍射仪, 日本理学公司; JSM-7900F型高分辨热场发射扫描电子显微镜, 日本电子公司; 3H-2000PS2型比表面与孔径分析仪, 北京贝士德公司; Thermo Fischer DXR型拉曼光谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; Micromeritics AutochemII2920型全自动程序升温化学吸附仪, 美国麦克仪器; ICP-OES730型电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国安捷伦公司; TensorII型红外光谱仪, 德国Bruker公司.

1.2 实验过程

以炭材料为载体通过浸渍法制备得到负载型铜基催化剂, 命名为Cu/C. 将新鲜Cu/C催化剂置于滴

流床反应器中, 在 120 °C、2.5 MPa、 $V(\text{CO}):V(\text{O}_2)=19:1$ 的混合气体流量 50 mL/min、液体甲醇流量 0.05 mL/min 条件下进行反应. 反应后液相产物在气相色谱的氢火焰离子化检测器分析, 色谱柱为 HP-INNOWAX 聚乙二醇毛细管柱, 尾气采用气相色谱 TCD 检测器分析, 色谱柱为 5A 分子筛. 反应 250 h 后将催化剂取出并真空干燥, 得到反应后催化剂样品, 分别命名为 Cu/C*- x , x 为甲醇中水的体积含量, $x=0, 1.5, 3.0, 6.0$. 催化剂详细制备条件、表征及反应评价过程见本文支持信息.

2 结果与讨论

2.1 不同水含量条件下 Cu/C 催化剂的催化性能

在甲醇氧化羰基化反应中, 水含量对 Cu/C 催化剂反应活性和稳定性存在显著影响[图 1(A)]. 在反应过程中, Cu/C 催化剂的甲醇转化率(C_{MeOH})在 0, 1.5%, 3.0% 和 6.0% 水含量条件下具有相同的变化趋势. 催化剂在评价 0~15 h 的 C_{MeOH} 均上升, 并在反应 15 h 时达到峰值, 在此后开始逐渐下降并于反应 150~250 h 趋于稳定. 分别将反应 0~15 h 和 150~250 h 定义为反应的初始阶段和稳定阶段, 反应 15 h 的峰值 C_{MeOH} 定义为初始活性, 反应 150~250 h 的 C_{MeOH} 平均值定义为稳定活性.

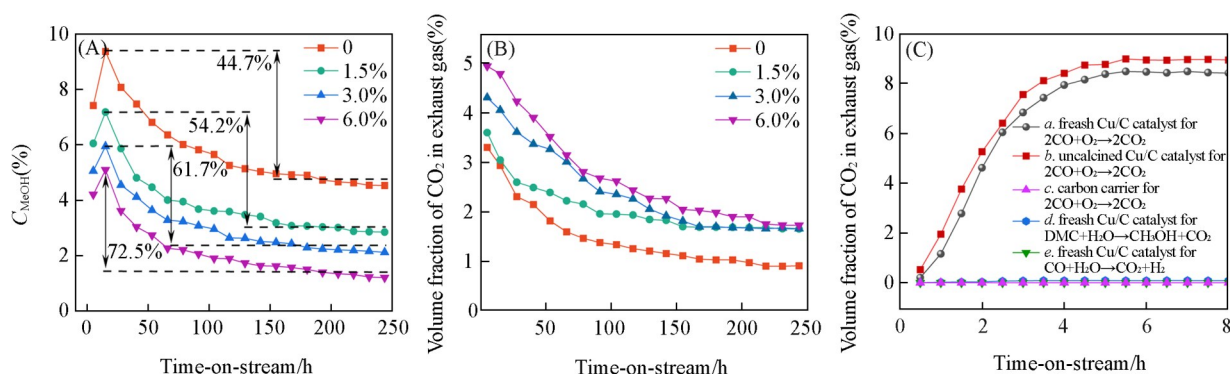


Fig. 1 Effects of water content in feed methanol on catalytic activity and stability over Cu/C catalyst(A), volume fraction of CO_2 in exhaust gas(B) and probe reaction for the generation of CO_2 (C)

在相同反应时间下的催化剂活性随着水含量增加呈现递减的趋势, 具体数据见表 1. 当水含量从 0 增加至 6.0% (体积分数), 初始活性从 9.4% 下降至 5.1%, 稳定活性从 5.2% 下降至 1.3%. 与初始活性相比, Cu/C 催化剂在水含量为 0, 1.5%, 3.0% 和 6.0% 的反应条件下的失活率分别为 44.7%, 54.2%, 61.7% 及 72.5%, 表明水含量增加不仅对催化剂反应初始活性的抑制作用更加显著, 还导致催化剂稳定性明显衰减. 水含量对反应过程的尾气中 CO_2 体积含量具有显著影响[图 1(B)]. 在反应初始阶段, 随着水含量增加, 尾气中 CO_2 体积含量明显上升. 当处于稳定阶段时, 与水含量为 0 时反应生成的 CO_2 含量(0.99%)相比, 水含量为 0, 1.5%, 3.0% 和 6.0% 的条件下, 反应稳定后产生的 CO_2 含量均显著增加, 在反应达到 250 h 时含量达到 1.7% 左右. 值得注意的是, 表 1 中显示反应产物 DMC 选择性(S_{DMC}) 随水含量的增加从 91.1% 降至 88.2%.

Table 1 Catalytic performance results of Cu/C catalyst and the pH values of collected liquid products

Water content(%)	Initial activity, C_{MeOH}^a (%)	Stable activity, C_{MeOH}^b (%)	DMC selectivity, S_{DMC} (%)	Volume fraction of CO_2 in exhaust gas (%, volume ration)	pH value of liquid products collected at initial 0—15 h	pH value of liquid products collected at 150—250 h
0	9.4	5.2	91.1	0.99	4.71	5.34
1.5	7.2	3.3	89.5	1.68	4.70	5.01
3.0	6.0	2.3	88.8	1.70	4.69	4.98
6.0	5.1	1.4	88.2	1.89	4.40	4.84

a. Methanol conversion obtained at a reaction time of 15 h; b. average values for methanol conversion in the TOS range of 150—250 h.

为了阐明甲醇氧化羰基化反应过程中副产物 CO_2 生成的可能生成路径, 设计了4组对照实验并实时检测了 CO_2 的生成量, 实验结果见图1(C). 图中的 CO_2 生成量曲线 $a \sim c$ 组分别为新鲜 Cu/C 催化剂、未经焙烧过的 Cu/C 前驱体和未负载 Cu 物种的炭载体催化 CO 氧化反应 ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$); d 和 e 组为将新鲜 Cu/C 催化剂催化 DMC 水解 ($\text{DMC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}_2$) 和水煤气变换反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). a 组和 b 组均检测到显著的 CO_2 生成产量最终稳定在 8.5% 和 9.0% 附近, 而 c 组未检测到明显的 CO_2 生成量. 说明无论是新鲜催化剂中的 Cu^0/Cu^+ 物种, 还是前驱体中的 Cu^{2+} 物种, 均能有效催化 CO 氧化反应. 对比 a 和 b 组的 CO_2 生成量曲线发现, b 组的 CO_2 生成速率高于 a 组, 表明 Cu^{2+} 物种催化 CO 氧化生成 CO_2 的活性高于 Cu^0/Cu^+ 物种. d 组检测到约 0.08% 的 CO_2 生成量, 表明在反应体系中 DMC 会发生水解反应产生极少量 CO_2 ; c 和 e 组的反应过程中未检测到 CO_2 的生成, 表明炭载体对 CO 氧化反应和新鲜 Cu/C 催化剂对水煤气变换反应无催化活性.

2.2 水与甲醇的竞争吸附

为探究在相同反应时间下水含量对催化剂活性的影响, 对新鲜 Cu/C 催化剂进行了原位红外光谱表征[图2(A)]. 图中位于 2980 和 2848 cm^{-1} 附近的吸收峰是由甲醇的 C—H 键伸缩振动引起的, 2925 和 2821 cm^{-1} 附近的吸收峰是由甲氧基 (CH_3O^*) 的 C—H 键弯曲振动引起的^[15]. 位于 1048 和 1010 cm^{-1} 处的吸收峰可归因于吸附甲醇的 C—O 键伸展振动, 而 1033 cm^{-1} 处的吸收峰则是由甲氧基 (CH_3O^*) 的 C—O 键的伸缩振动引起的^[16,17]. 在 3658, 3528 和 1640 cm^{-1} 附近出现的吸收峰是由于催化剂吸附水的 O—H 键伸缩振动引起的^[18], 而在 3685 cm^{-1} 出现的吸收峰则归因于甲醇的 O—H 键伸缩振动^[19].

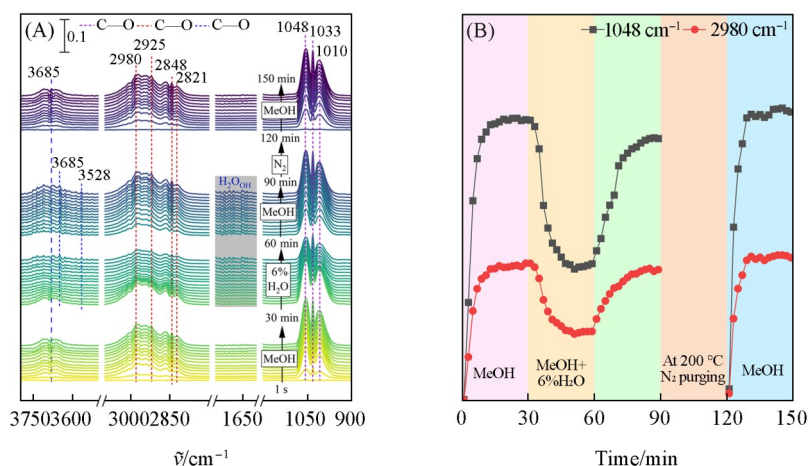


Fig. 2 In situ DRIFTS of methanol and water adsorption on fresh Cu/C catalyst at 120 °C(A) and time-dependent trend of methanol absorption bands at 1048 and 2980 cm^{-1} (B)

在 0 min 时, 使用氮气将甲醇鼓泡进原位池中, 从图2(B)观察到, 1048 cm^{-1} 归属于甲醇的 C—H 键与 2980 cm^{-1} 归属于 C—O 键吸收峰强度随时间逐渐变强. 随着时间的延长, 甲醇的吸收峰趋于稳定, 表明甲醇在催化剂表面达到吸附饱和状态. 在 30 min 时将甲醇切换为含有 6% 水的甲醇鼓泡进入原位池中, 此时归属于甲醇的几个吸收峰强度迅速下降, 并在一段时间后达到稳定, 稳定后 1048 cm^{-1} 处吸收峰和 2980 cm^{-1} 处吸收峰的强度明显低于第一次鼓泡甲醇稳定后的吸收峰强度, 并且从图2(A)可以看出在 3658, 3528 和 1640 cm^{-1} 附近出现了归属于吸附水的吸收峰, 表明催化剂表面吸附的甲醇被水分子迅速取代. 此后, 在 60 min 时重新将甲醇引入原位池中, 稳定一段时间后 1048 和 2980 cm^{-1} 处属于甲醇的吸收峰强度略低于第一次鼓泡甲醇稳定后的吸收峰强度, 与此同时图2(A)显示归属于水的吸收峰依旧存在且强度基本不变. 在 60~90 min 时 200 °C 的氮气气氛下吹扫原位池以除去吸附在催化剂表面的甲醇和水分子. 在 90 min 时重新使用氮气将甲醇鼓泡进原位池中, 维持一段时间后, 甲醇在催化剂表面的吸附再次达到饱和状态, 此时 1048 和 2980 cm^{-1} 处属于甲醇的吸收峰强度与第一次鼓泡甲醇峰时的强度基本相同, 且归属于水的吸收峰消失. 原位红外结果表明, 甲醇与水之间存在竞争吸附, 水分子相比甲醇表现出与催化剂更强的吸附性能. 竞争吸附是反应相同时间下, 催化活性随着甲醇中

水含量增加而明显下降的主要原因。具体而言,在反应过程中水分子更易替代甲醇吸附在催化剂表面的Cu物种上,导致活性Cu物种与反应物甲醇的接触减少,对催化剂活性产生抑制作用。同时,设计一组液相原料切换实验,实验结果也表明水分子与甲醇在催化剂表面上的竞争吸附会对抑制反应活性(图S1,见本文支持信息)。

2.3 新鲜Cu/C和反应后Cu/C^{*}-x的表征

2.3.1 物相组成与织构性质分析 图3是新鲜的和反应后的Cu/C催化剂的XRD谱图。新鲜Cu/C催化剂有明显的Cu₂O(PDF#05-0067)和金属Cu(PDF#99-0034)的特征衍射峰^[20],未发现明显的CuO特征峰。与新鲜Cu/C催化剂相比,反应后的Cu/C^{*}-0和Cu/C^{*}-1.5催化剂在36.5°处的Cu₂O衍射峰强度明显减弱,但未出现明显的CuO衍射峰,而反应后的Cu/C^{*}-3.0和Cu/C^{*}-6.0催化剂在35.6°和38.8°处出现了微弱的CuO(PDF#80-0076)特征峰,且36.5°处的Cu₂O衍射峰强度显著下降。这表明水含量的增加导致反应过程中Cu物种的氧化加剧。对衍射峰强度下降最明显的Cu/C^{*}-6.0催化剂反应后的液相产物加热蒸干分析,得到少量固体,将此固体命名为Cu/C[#]-6.0,由图3可见,该固体出现的特征衍射峰可归属于碱式碳酸铜[Cu₂(OH)₂CO₃, PDF#41-1390],这是由于反应过程中Cu物种和O₂与水、CO₂反应生成的[2Cu+O₂+H₂O+CO₂→Cu₂(OH)₂CO₃, Cu₂O+1/2O₂+H₂O+CO₂→Cu₂(OH)₂CO₃]^[21]。反应中水含量的增加导致反应产生CO₂的量增多,使得液相产物酸性增强(表1),从而导致Cu₂(OH)₂CO₃在酸性溶液中溶解度增大,加速了Cu₂(OH)₂CO₃的流失^[22]。

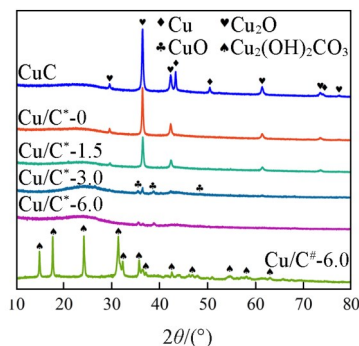


Fig. 3 XRD patterns of fresh Cu/C and spent Cu/C^{*}-x catalysts

研究表明,Cu⁰/Cu⁺是Cu/C催化剂催化甲醇氧化羰基化反应的主要活性中心^[12]。基于此,选取XRD谱图中2θ=36.5°处衍射峰强度最高的Cu₂O(111)晶面并采用Scherrer公式分析Cu₂O晶粒尺寸的变化,结果见表2。新鲜Cu/C催化剂的Cu₂O晶粒尺寸为24.8 nm,反应后的催化剂晶粒尺寸从水含量为0时的26.8 nm增加至水含量为6.0%时的36.3 nm。表2中反应后催化剂的ICP结果表明,新鲜Cu/C催化剂的Cu含量为11.3%(质量分数),反应后降为6.7%(质量分数),且随着水含量逐渐增加,反应后Cu/C^{*}-x催化剂的Cu含量逐渐下降,水含量为6%时催化剂的Cu含量最低,为2.7%(质量分数)。该结果表明水的存在加剧了催化剂中Cu物种的流失。采用SEM表征观察反应前后的Cu/C催化剂表面Cu元素分布,新鲜Cu/C催化剂表面Cu元素分布均匀,而随着反应中水含量的增加,反应后的Cu/C^{*}-x催化剂的Cu物种的分散性明显降低(图S2,见本文支持信息)。此外表2中N₂O滴定分析结果表明,催化剂中的Cu物种的分散度随水含量的增加逐渐下降,从新鲜催化剂的22.5%降低至反应后Cu/C^{*}-6.0的10.1%,表明增加水含量会导致Cu物种团聚。

Table 2 Effects of water content on Cu₂O crystallite size, Cu content and dispersion of fresh Cu/C and spent Cu/C^{*}-x catalysts

Sample	Crystallite size $d_{Cu_2O}^a$ /nm	Cu content ^b (%, mass fraction)	Dispersion of Cu D_{Cu}^c (%)
Cu/C	24.8	11.3	22.5
Cu/C [*] -0	26.8	6.7	20.3
Cu/C [*] -1.5	29.1	5.5	19.9
Cu/C [*] -3.0	35.3	3.1	12.1
Cu/C [*] -6.0	36.3	2.7	10.1

a. Calculated from XRD diffraction peaks for Cu₂O (111) crystal plane at 2θ=36.5°; b. determined by ICP-OES; c. calculated by N₂O titration analysis.

采用氮气吸附-脱附方法研究了新鲜的和反应后的Cu/C催化剂织构性质。图4示出了炭载体(C)和Cu/C催化剂反应前后均呈现出典型的IV型吸附等温线,且都呈现出H4型回滞环^[23],表明炭载体和催

化剂中存在明显的微孔和介孔结构^[24]. 炭载体、新鲜的和反应后的 Cu/C 催化剂的等温吸附曲线形态基本一致, 表明反应过程中水分的存在并未明显改变炭载体的孔道结构. 对比炭载体、新鲜的和反应后的 Cu/C 催化剂织构参数(表3)发现, 负载前的炭载体的比表面积和孔容分别为 1965 m²/g 和 0.621 cm³/g, 负载后的 Cu/C 催化剂的比表面积和孔容明显减小, 表明 Cu 物种占据了炭载体表面和部分孔道. 此外, 反应后的催化剂比表面积与孔容随水含量的升高呈现递增趋势. 结合先前的分析认为, 比表面积和孔容升高主要归因于水加剧了 Cu 活性物种的大量流失造成更多的炭载体暴露出来.

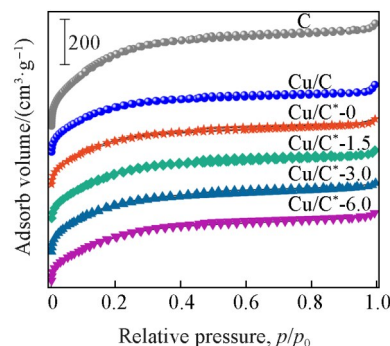


Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms of C support, fresh Cu/C and spent Cu/C*-x catalysts

Table 3 Textural properties of C support, fresh Cu/C and spent Cu/C catalysts

Sample	BET surface area ^a /(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume ^b /(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore size ^c /nm
C	1965	0.621	2.6
Cu/C	1180	0.441	2.5
Cu/C*-0	1241	0.455	2.5
Cu/C*-1.5	1304	0.491	2.5
Cu/C*-3.0	1323	0.495	2.5
Cu/C*-6.0	1374	0.537	2.6

a. Determined by the multi-point BET method; b. Barrett-Joyner-Halenda(BJH) desorption pore volume; c. BJH desorption average pore diameter.

利用拉曼光谱对炭载体、新鲜的和反应后的 Cu/C 催化剂缺陷结构和石墨化结构进行分析(图5). 在位于 1350 和 1573 cm⁻¹附近观察到的 2 个明显的特征峰, 分别为 D 峰和 G 峰. D 峰的出现归因于破坏结构对称性的无序结构的振动峰, 碳链和碳环中 sp² 原子对的拉伸振动是 G 峰出现的原因^[25]. D 峰和 G 峰的强度比值 I_D/I_G 来反应催化剂的缺陷程度. 炭载体(C)的 I_D/I_G 值为 1.76, 新鲜 Cu/C 催化剂的 I_D/I_G 值为 1.97, 表明在催化剂制备过程中 Cu 物种分散在载体表面, 覆盖住部分炭载体, 导致 Cu/C 催化剂的缺陷程度相较于炭载体上升^[26]. 值得注意的是

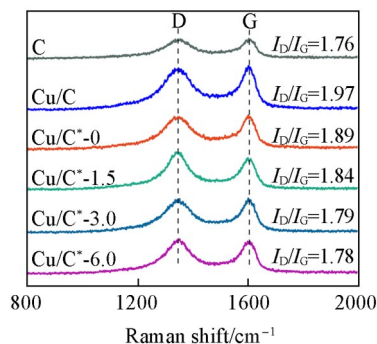


Fig. 5 Raman spectra of fresh Cu/C and spent Cu/C*-x catalysts

是, 反应后的 Cu/C*-x 催化剂 I_D/I_G 值随水含量的增加呈现规律性变化: 在水含量为 0, 1.5%, 3.0% 和 6.0% 的条件下, 反应后的 Cu/C*-x 催化剂 I_D/I_G 值依次下降. 结合表2中 ICP 结果分析认为, 反应过程中炭载体表面的 Cu 物种流失, 导致催化剂暴露出更多的炭载体, 且随着水含量的增加, 反应过程中 Cu 物种的流失加剧, 使得反应后的 Cu/C*-6.0 催化剂缺陷程度更加接近炭材料表面的缺陷程度.

2.3.2 表面性质分析 通过对 H₂-TPR 曲线进行拟合研究新鲜的和反应后的 Cu/C 催化剂中 Cu 物种的分布变化(图6). 催化剂的 H₂-TPR 曲线可拟合为 3 个还原峰, 其中 α 峰归属于 Cu₂O → Cu⁰ 的还原, β 峰归属于分散态 CuO → Cu⁰ 的还原, γ 峰归属于难还原的结晶态 CuO → Cu⁰^[27]. 由表4中的拟合结果分析发现, 新鲜 Cu/C 催化剂中 Cu₂O 物种占比高达 54.2%. 然而, 随着水含量的增加, 反应后 Cu/C*-x 催化剂的 Cu₂O 还原峰面积呈明显的递减趋势, 同时结晶态 CuO 峰面积相对百分含量从 26.9% 显著增加至 64.6%. 尽管水含量的增加导致反应后催化剂的结晶态 CuO 还原峰面积占比增加, 但反应后 Cu/C*-x 催化剂的耗氢量却从 1.79 mmol/g 下降至 1.19 mmol/g, 表明反应后催化剂中的 Cu 含量减少. 此外, 反

应后催化剂的Cu物种的还原峰高度呈现明显的下降趋势,进一步表明水含量的增加加剧了Cu物种的流失。

值得注意的是,Cu物种的氢气还原温度随水含量的增加呈现先降后升的趋势(表4)。相较于新鲜Cu/C催化剂,不同水含量条件下反应后催化剂的还原温度均显著降低,表明水的存在显著削弱了Cu物种与炭载体的相互作用^[28]。反应后Cu/C*-3.0和Cu/C*-6.0催化剂相较于反应后Cu/C*-1.5催化剂,Cu物种的还原温度略有回升,这主要归因于Cu物种的团聚。其产生的受限效应进一步略微增强了载体锚定Cu物种的作用,使得还原温度向更高温度转变^[27],但其仍远低于Cu/C的还原温度。同时,团聚也使得Cu物种的粒径分布宽化、分散度降低,表现为结晶态CuO的还原峰半峰宽的增大。

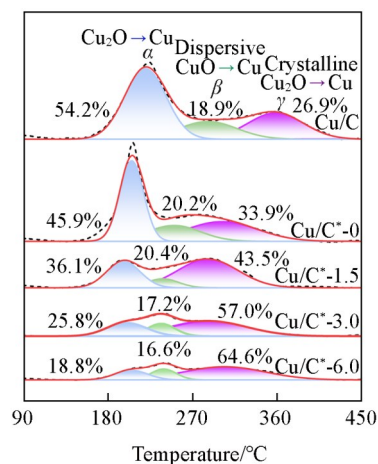


Fig. 6 H_2 -TPR profiles of fresh Cu/C and spent Cu/C*-x catalysts

Table 4 H_2 consumption from H_2 -TPR profiles and XPS fitting results of fresh Cu/C and spent Cu/C*-x catalysts

Sample	H_2 consumption/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Peak temperature of H_2 -TPR/ $^{\circ}\text{C}$			Binding energy peak area of surface $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ /a.u.	
		α	β	γ	Cu^{2+}	$\text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$
Cu/C	1.79	219.5	286.1	358.3	7066	13477
Cu/C*-0	1.43	205.3	250.1	300.9	4753	6220
Cu/C*-1.5	1.41	193.4	229.6	285.3	3502	3101
Cu/C*-3.0	1.27	199.9	236.3	286.7	2686	1362
Cu/C*-6.0	1.19	204.7	238.9	303.7	2263	973

图7(A)的XPS全谱显示,与新鲜Cu/C催化剂相比,反应后Cu/C*-x催化剂的 Cu_{2p} 的结合能峰强度明显减弱,且随着水含量的增加,Cu物种的结合能峰强度越低,这是由于Cu物种的流失所致,与ICP结果一致。新鲜和反应后的Cu/C催化剂的 $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ XPS谱图及拟合结果见图7(B),图中约932.8 eV的位置均出现的结合能峰归属于 $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+$,在约935.6 eV处出现的峰归属于 Cu^{2+} ^[29]。新鲜Cu/C催化剂中 $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+$ 的相对含量高达65.2%。随着水含量的增加,反应后Cu/C*-x催化剂表面 $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+$ 的结合能峰面积相对百分含量呈现递减趋势:56.6%>45.5%>33.6%>30.1%,而 Cu^{2+} 结合能峰面积百分比规律反之,这可能是由于 $\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+$ 被氧化为 Cu^{2+} 。值得注意的是,图7(B)中反应后催化剂的 Cu^{2+} 结合能峰面积百分比上升,但表4中其结合能的绝对峰面积呈下降趋势。这是因为反应后Cu/C*-x催化剂表面Cu含量降低所致。

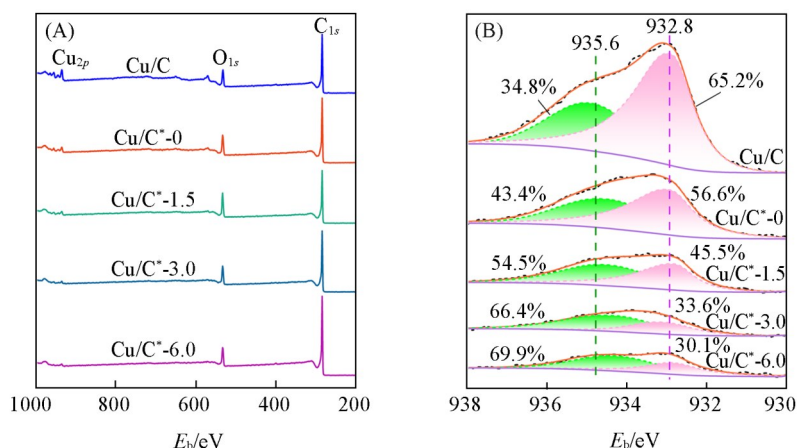


Fig. 7 Full XPS spectra(A) and $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ XPS spectra(B) of fresh Cu/C and spent Cu/C*-x catalysts

2.4 水对催化剂的构效关系的影响

不同水含量与催化剂初始活性和稳定活性的关系如图8所示。随着水含量的增加,初始活性与稳定活性都呈现衰减趋势。研究表明,液相催化反应的活性失活趋势的最佳表达方式指数衰减函数^[30]。采用指数型函数拟合Cu/C催化剂的初始活性和稳定活性随水含量的衰减曲线,发现 R^2 均高达0.999。随着水含量从0增加至6%,决定初始活性衰减函数趋势的2个系数分别为4.66和-0.43,稳定活性衰减函数分别为4.17和-0.40,表明2条拟合曲线趋势基本相同,近似平行。结合图1(A)的实验数据可以得出结论:相同反应时间条件下催化剂活性随着水含量的增加而下降是由相同因素引起的;在相同的水含量条件下,初始活性与稳定活性的显著差异则可能是水引起的催化剂不可逆的变化导致。综合活性评价与表征结果分析,在相同的反应时间下,水含量导致的Cu/C催化剂的初始活性之间的差异,主要源于水分子与甲醇分子的竞争吸附;而在固定水含量条件下,催化剂初始活性与稳定活性之间的显著差异,则归因于水对催化剂的活性组分、形貌结构及表面性质产生不利的影响。研究表明,Cu/C催化剂中 Cu^0/Cu^+ 是催化剂催化甲醇氧化羰基化反应的主要活性中心^[13]。本文制备的Cu/C催化剂在水含量为0条件下,凭借其高Cu含量(11.25%,质量分数)且 Cu^0/Cu^+ 活性物种占主导(65.2%),初始活性为9.4%。然而,随着反应达到平台期,其稳定活性降至5.5%。ICP, XRD以及拉曼等表征结果直接证明,在副产物水与 CO_2 的共同作用下,活性Cu物种以 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 形式严重流失,导致反应后的Cu/C*-0催化剂的Cu含量仅为6.66%。甲醇中水含量的增加会加剧Cu物种的流失,当水含量为6.0%时,反应后的Cu/C*-6.0催化剂的Cu含量仅为2.72%,对应平台期的稳定活性仅为1.4%。SEM和 N_2O 滴定结果一致表明,随着水含量的增加,反应前高度分散的Cu物种发生团聚,形成大颗粒的条状/块状的聚集体。这种团聚现象减少了暴露在表面的活性 Cu^0/Cu^+ 物种的数量^[31]。XRD和XPS结果表明,水还会加剧活性组分 Cu^0/Cu^+ 氧化为 Cu^{2+} ,结合图1(C)的新鲜Cu/C催化剂和其前驱体催化CO氧化生成 CO_2 活性数据表明, Cu^{2+} 催化CO氧化生成 CO_2 的活性高于 Cu^0/Cu^+ 物种, CO_2 生成量的增多又进一步加速了Cu物种的流失。

甲醇氧化羰基化合成DMC的机理普遍认为甲醇分子是在活性中心 Cu^0/Cu^+ 上发生吸附和解离生成甲氧基物种(CH_3O),随后CO分子插入甲氧基生成中间产物单甲氧基碳酸盐(MMC),最后MMC与另外的甲氧基进行反应生成DMC^[32]。研究认为, Cu^0/Cu^+ 减少会直接导致吸附于活性中心的甲醇减少,之后可供CO插入的甲氧基减少,导致催化剂的性能下降^[33]。甲醇脉冲吸附结果为反应过程中水影响催化剂提供了直接证据(图9)。新鲜Cu/C催化剂的甲醇脉冲峰在初始几次脉冲时强度较弱,表明新鲜Cu/C催化剂对甲醇的吸附量较大,随着脉冲次数的增加,脉冲峰的强度逐渐增强并趋于稳定。而对于反应后的Cu/C*-x催化剂,只有水含量为0%和1.5%时的第一个脉冲峰强度较弱,水含量达到3.0及以上时,第一个脉冲峰增强,且后续的脉冲峰强度比新鲜催化剂的更快达到稳定。通过定量分析发现,随着反应的进行,甲醇吸附量从新鲜催化剂Cu/C的3.02 mmol/g降低至反应后Cu/C*-0的2.23 mmol/g,且随着水含量从0增加至6.0%时,反应后的Cu/C*-x

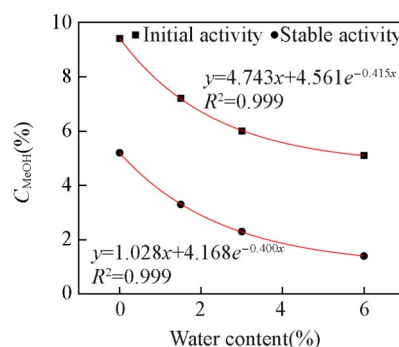


Fig. 8 Relationship between water content and initial activity

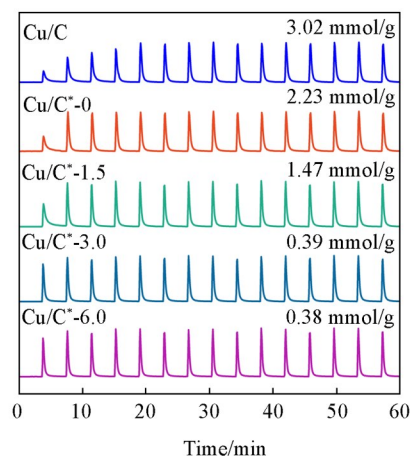


Fig. 9 Methanol pulse chemisorption of fresh Cu/C and spent Cu/C*-x catalysts

催化剂的甲醇吸附量从 2.23 mmol/g 递减至 0.38 mmol/g. 上述分析表明, 水在反应过程中对催化剂的形貌结构、表面性质及活性组分 Cu^0/Cu^+ 产生不利影响, 进而削弱了催化剂对甲醇的吸附能力^[33,34], 且反应过程中水含量越多, 催化剂对甲醇的吸附能力下降越明显, 从而导致后续甲氧基物种的生成受到抑制, 最终导致催化剂的活性与稳定性下降.

3 结 论

采用炭材料负载 Cu 制备的 Cu/C 催化剂, 考察了原料甲醇中水含量(0, 1.5%, 3.0% 和 6.0%, 体积分数)对甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应性能的影响. 随着水含量从 0 增加至 6.0%, 催化剂的初始活性从 9.4% 显著下降至 5.5%, 并且其稳定活性也从 5.2% 降低至 1.4%. 通过对尾气的实时检测发现, 副产物 CO_2 的生成量随水含量的增加而显著上升. 在反应初始阶段, 原料甲醇与水分子同时存在, 在 Cu/C 催化剂上形成竞争吸附, 水分子优先占据 Cu 活性中心, 减少了反应物甲醇与活性 Cu 物种之间的接触, 从而直接且快速抑制了反应的初始活性. 随着反应持续进行, 水的存在还会引起催化剂一系列不可逆的变化. 反应体系中的水、 CO_2 以及反应物 O_2 的共同作用下, 促使活性 Cu 物种转化为无催化活性的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. 更关键的是, 副产物 CO_2 溶于水形成的酸性环境导致生成的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 发生溶解, 造成活性 Cu 物种的不可逆流失, 不可逆地减少了活性物种的数量. ICP 结果显示随着反应的进行, W_{Cu} 从新鲜催化剂的 11.3% 降至反应后 Cu/C*-x 催化剂的 6.7%, 5.5%, 3.1% 和 2.7%. 此外, 水的存在加剧了活性 Cu 物种的氧化和团聚, 降低了 Cu^0/Cu^+ 的百分含量和 Cu 物种的分散度. Cu 物种的流失、氧化以及团聚都直接导致活性物种的数量的减少, 削弱了催化剂对反应物甲醇的吸附能力, 最终导致催化剂性能下降. 值得注意的是, 通过对照实验证实反应中绝大部分 CO_2 来源于 Cu 物种催化的 CO 氧化反应, 且 Cu^{2+} 物种在此反应中表现出比 Cu^0/Cu^+ 更高的活性. 这可能是水含量增加导致 CO_2 生成量增加的原因. 而增加的 CO_2 导致反应体系的 pH 值进一步降低和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 溶解流失过程, 加速催化剂失活.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260045>.

参 考 文 献

- [1] Schöffner B., Schöffner F., Verekin S. P., Börner A., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4554—4581
- [2] Guan X. S., Wang X. K., Zhang X. C., Zhang C. M., Chuang S. S. C., Li Z., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202423958
- [3] Peng L. L., Song W. H., Ren J., *ChemCatChem*, **2025**, *17*, e202401528
- [4] Ma C. J., Li T., An W. Z., Lin Z. X., Bie H. Y., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2024**, *43*(12), 6608—6614 (马长金, 李腾, 安维中, 林子昕, 别海燕. 化工进展, **2024**, *43*(12), 6608—6614)
- [5] Li W. J., Gao S. L., Lai C. B., Li X. L., Xiao W. J., Wang X. Y., Lin H. B., Zhang Y., Liu H. J., Yang G., Xu C. H., Higgins L. J. R., Beale A. M., Pera-Titus M., Deng Z. Y., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2025**, *13*, 11637—11651
- [6] Ding P. F., Meng F. H., Wang L. P., Qiao Z. P., Deng R. J., Yao H. C., Li Z., *Surf. Interfaces*, **2024**, *50*, 104467
- [7] Tan M. H., Tian S., Zhang T., Wang K. Z., Xiao L. W., Liang J. M., Ma Q. X., Yang G. H., Tsubaki N., Tan Y. S., *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 4633—4643
- [8] Li H. J., Fang W., Wang L. X., Liu Y. F., Liu L. J., Sun T. L., Liao C. Q., Zhu Y. H., Wang L., Xiao F. S., *Innovation*, **2023**, *4*, 100445
- [9] Lu Q., Chen X., Liu Y. Y., Wang F., Tuo Y. X., Zhao H. Y., Yi C. X., Mu T. Y., Xu S. F., Qin H. T., Feng X., Chen D., *Chem. J. Chinese Universities*, **2025**, *46*(10), 20250167 (卢庆, 陈雪, 刘园园, 王菲, 脱永笑, 赵浩扬, 伊晨雪, 穆涛洋, 徐少飞, 秦浩田, 冯翔, CHEN De., 高等学校化学学报, **2025**, *46*(10), 20250167)
- [10] Xu C. Q., Yan Z. Q., Yu J., Wang X. Y., Ban H. Y., Wang Y., Li C. M., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2021**, *623*, 118299
- [11] Wang D. S., Tan Y. S., Han Y. Z., Chun F. L., *Chin. J. Catal.*, **2008**, *29*(1), 63—68 (王东升, 谭猗生, 韩怡卓, 椿范立, 催化学报, **2008**, *29*(1), 63—68)
- [12] Wang D. S., Han Y. Z., Tan Y. S., Tsubaki N., *Fuel Process. Technol.*, **2009**, *90*, 446—451
- [13] Zhang G. Q., Li Z., Zheng H. Y., Fu T. J., Ju Y. B., Wang Y. C., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2015**, *179*, 95—105
- [14] Wang H. B., Xiang Y., Guo M. M., Su J., Wang G. Y., Cui W., Deng Z. Y., *Energy & Fuels*, **2020**, *34*, 8697—8706
- [15] Wang X. T., Arvidsson A. A., Cichocka M. O., Zou X. D., Martin N. M., Nilsson J., Carlson S., Gustafson J., Skoglundh M., Hellman A., Carlsson P. A., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 27389—27398

- [16] Chiarello G. L., Ferri D., Selli E., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *450*, 146—154
- [17] Zaeadzki J., Azambre B., Heintz O., Krztoń A., Weber J., *Carbon*, **2000**, *38*, 509—515
- [18] Fu C., Zhang Y. S., Sun X., Fang F., Huang W. X., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*, 8615—8626
- [19] Shiroishi H., Ayato Y., Kunimatsu K., Okada T., *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, *581*, 132—138
- [20] Shi K., Huang S. Y., Zhang Z. Y., Wang S. P., Ma X. B., *Chinese Chem. Lett.*, **2017**, *28*, 70—74
- [21] Gallagher T. C., Wu C. Y., Lucero M., Sandstrom S. K., Hagglund L., Jiang H., Stickle W., Feng Z., Ji X. L., *Angew. Chem.*, **2022**, *134*, e202203837
- [22] Zhang Y. X., *Mater. Lett.*, **2023**, *336*, 133875
- [23] Zhang G. Q., Yan J. F., Wang J. J., Jia D. S., Zheng H. Y., Li Z., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *455*, 696—704
- [24] Ren X. J., Quan Y. H., Yang W., Zhao J. X., Shi R. N., Ren J., *Molecular Catalysis*, **2022**, *531*, 112694
- [25] Kong M. Y., Liu X. H., Jia Z. R., Wang B. B., Wu X. M., Wu G. L., *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *604*, 39—51
- [26] Jiang X., Xia H. Y., Zhang L. B., Cheng S., Zhang Q., Chen Q., Hu W. H., *J. Mol. Liq.*, **2018**, *272*, 353—360
- [27] Wang J. J., Fu T. J., Meng F. H., Zhao D., Chuang S. S. C., Li Z., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, *303*, 120890
- [28] Yousefzadeh H., Bozbag S. E., Sushkevich V., van Bokhoven J. A., Erkey C., *Catal. Commun.*, **2023**, *174*, 106574
- [29] Wei X. X., Liu S. Q., Liu H. J., Ding Y. T., Lei P. X., Wu S. W., Song L., Fu X. Z., Luo J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*, 6049—6057
- [30] Gendy T. S., Pratt K. C., *Chem. Eng. Sci.*, **1982**, *37*, 37—43
- [31] Zhang G. Q., Zheng H. Y., Hao Z. Q., Li Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, *37*(7), 1380—1389(张国强, 郑华艳, 郝志强, 李忠. 高等学校化学学报, **2016**, *37*(7), 1380—1389)
- [32] Engeldinger J., Domke C., Richter M., Bentrup U., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, *382*, 303—311
- [33] Yin J., Zhang G. Q., Yan L. F., Jia D. S., Zheng H. Y., Li Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(7), 1510—1519(尹娇, 张国强, 阎立飞, 贾东森, 郑华艳, 李忠. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(7), 1510—1519)
- [34] Wang R. Y., Li Z., Zheng H. Y., Xie K. C., *Chin. J. Catal.*, **2010**, *31*(7), 851—856(王瑞玉, 李忠, 郑华艳, 谢克昌. 催化学报, **2010**, *31*(7), 851—856)

(Ed.: F, K, V)