

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60013-0

液相体系 Ru-Co₃O₄ 催化 CO₂ 加氢制甲烷过程中的溶剂效应研究

宋英健^{1,2}, 崔晓静^{3,*}, 邓天昇¹, 秦张峰¹, 樊卫斌^{1,*}

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西太原 030001;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 太原工业学院 化学与化工系, 山西太原 030008)

摘要: 采用共沉淀法制备了 Ru-Co₃O₄ 催化剂, 考察了其在液相体系的 CO₂ 加氢制甲烷催化性能, 并与浸渍法制备的 Ru 基催化剂 (Ru/SiO₂、Ru/CeO₂、Ru/ZrO₂、Ru/TiO₂) 进行了对比, 探讨了不同溶剂 (水、正丁醇、1, 4-丁内酯、DMF、十氢萘、环己烷、异辛烷) 对催化性能的影响规律。发现 Ru-Co₃O₄ 具有较高的加氢催化活性和产物选择性, 十氢萘和异辛烷作溶剂显示出良好的催化性能。在 200 °C 及 H₂/CO₂ = 3:1 (v/v, 4 MPa) 条件下, CO₂ 转化率达 45.6%, CH₄ 的选择性约 97%。同位素标记实验和原位漫反射红外光谱结果表明, 十氢萘和异辛烷中的叔碳原子可以起到较强的供氢作用, 从而提高了催化活性。

关键词: 二氧化碳; 液相加氢; 甲烷; 溶剂效应; 供氢作用

中图分类号: O643.36; X773

文献标识码: A

Solvent effect on the activity of Ru-Co₃O₄ catalyst for liquid-phase hydrogenation of CO₂ into methane

SONG Ying-jian^{1,2}, CUI Xiao-jing^{3,*}, DENG Tian-sheng¹, QIN Zhang-feng¹, FAN Wei-bin^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: Ru-Co₃O₄ catalyst was prepared by the co-precipitation method. Its catalytic performance in liquid-phase hydrogenation of CO₂ into methane was investigated, and compared with those of the conventional Ru-based catalysts (Ru/SiO₂, Ru/CeO₂, Ru/ZrO₂, Ru/TiO₂) prepared by impregnation method. The solvents including H₂O, *n*-butanol, 1,4-butyrolactone, DMF, *n*-nonane, decalin, cyclohexane and isooctane had significant solvent effects on the catalytic performance. Compared with other solvents, the catalyst showed higher activity and selectivity catalytic performance when decalin and isooctane was applied as the solvent. At 200 °C and H₂/CO₂=3:1 (v/v, 4 MPa) and with decalin as the solvent, the conversion of CO₂ and the selectivity of CH₄ reached 45.6% and 97%, respectively. The isotope labeling experiments and in-situ diffuse reflectance infrared spectra showed that the hydrogen atoms of the tertiary carbon in decalin and isooctane were active for CO₂ hydrogenation reaction, thus improving the catalytic activity.

Key words: carbon dioxide; liquid-phase hydrogenation; methane; solvent effect; hydrogen supply

含碳资源的利用会产生大量二氧化碳 (CO₂)。这些 CO₂ 排放到大气中, 造成了一系列环境问题, 如全球气温上升、海洋酸化等^[1]。将 CO₂ 通过加氢的方式绿色高效地催化转化为有价值的化学品, 不仅具有重要的价值, 而且对于能源储存、CO₂ 减排和可持续社会模式的建立也具有重要的意义^[2]。甲烷 (CH₄) 分子作为载能分子, 可以高效地储存氢能, 而且可以利用现有天然气基础设施进行安全的运输和使用, 因此, 将 CO₂ 催化加氢制

CH₄ 是 CO₂ 转化利用的一条路线, 受到了研究者的广泛关注^[3]。

目前, CO₂ 催化加氢制 CH₄ 的反应过程分为气相和液相两种。其中, 气相加氢反应方面的研究较多, 也取得了重要进展^[4]。在气相反应过程中, 为了获得较高的 CO₂ 转化率 (60%–100%), 反应温度通常较高, 常在 250–450 °C; 同时为了抑制逆水煤气反应 (CO₂+H₂→CO+H₂O) 的活性和副产物 CO 的选择性, 反应常在常压或接近常压的条件

Received: 2020-08-14; Revised: 2020-11-02

* Corresponding author. E-mail: cuixj@sxicc.ac.cn, fanwb@sxicc.ac.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (U1910203, 21972159).

国家自然科学基金 (U1910203, 21972159) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

下进行,催化剂的甲烷时空收率往往不高^[5-7]。相比之下,液相 CO₂ 加氢制 CH₄ 在较低反应温度下(160–200 °C)就可以进行。在液相反应中,研究者多采用有机配体修饰的贵金属均相体系为催化剂;尽管这些催化剂表现出较高的本征活性,但催化剂成本高且分离和回收利用困难等问题限制了其大规模的商业化应用^[8-10]。开发负载型贵金属多相催化剂体系有利于解决上述问题。但目前关于贵金属多相催化剂的液相 CO₂ 加氢反应的研究报道较少,这主要是由于贵金属多相催化剂的转化率不高。如 Dorner 等^[11]研究了 Co-Pt/Al₂O₃ 催化剂的液相 CO₂ 加氢活性;他们发现在 220 °C、1.9 MPa、H₂/CO₂ = 1:1 的条件下,甲烷的选择性可达 93%,但 CO₂ 的转化率较低,为 6.8%。因此,提高贵金属多相催化剂的转化率是目前液相 CO₂ 加氢制 CH₄ 的挑战之一。

在液相反应体系中,除了催化剂之外,溶剂也是重要的组成部分;溶剂对催化反应的影响规律和作用本质,即溶剂效应,是液相催化反应体系的基本科学问题之一,受到研究者的普遍关注^[12]。在液相 CO₂ 加氢反应中,人们发现溶剂对反应活性影响很大。如 He 等^[13]采用 Pt/Co₃O₄ 催化剂,深入研究了水这一溶剂在液相 CO₂ 加氢生成 C₂ 醇类的作用本质;他们通过 D₂O 和 ¹³CH₃OH 同位素标记实验发现,溶剂水通过参与加氢反应,降低了反应所需的活化能,从而降低了反应所需的温度。Filonenko 等^[14]研究了负载 Au 催化剂催化的液相 CO₂ 加氢制甲酸反应过程中的溶剂效应,发现甲酸的产率随着溶剂极性增加而增加。对于液相 CO₂ 加氢制 CH₄ 反应过程,如果能深入理解溶剂效应本质,不仅有望提高反应活性,而且对设计高效的催化反应体系也具有指导意义。但目前关于液相 CO₂ 加氢制 CH₄ 反应过程中的溶剂效应,还极少见文献报道。

鉴于此,本研究以液相 CO₂ 加氢制 CH₄ 反应为反应体系,以多相 Ru-Co₃O₄ 体系为催化剂,以不同的溶剂(水、正丁醇、丁内酯、DMF、正壬烷、异辛烷、环己烷、十氢萘等)为反应体系,结合同位素标记实验和原位红外光谱,深入探究溶剂的作用本质。研究发现,以异辛烷和十氢萘为溶剂时,Ru-Co₃O₄ 的 CO₂ 转化率活性最高,分别可达 42% 和 45.6%,甲烷选择性分别可达 98.2% 和 97%。氘代实验发现,这两种溶剂促进催化剂活性的本质是它们可作为活性氢的载体,起到供氢的作用,从

而促进加氢反应;相比伯碳和仲碳,叔碳具有更高的供氢能力。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验所用试剂如下:硝酸钴(Co(NO₃)₂·6H₂O, 国药集团化学试剂有限公司),碳酸钠(Na₂CO₃, 科密欧化学试剂有限公司),氯化钌(RuCl₃, 阿拉丁试剂有限公司),白炭黑(SiO₂, 阿拉丁试剂有限公司),氧化锆(ZrO₂, 阿拉丁试剂有限公司),氧化铈(CeO₂, 阿拉丁试剂有限公司),P25(TiO₂, ACROS ORCANICS 公司),正丁醇(C₄H₁₀O, 国药集团化学试剂有限公司),1,4-丁内酯(C₄H₆O₂, 阿拉丁试剂有限公司),正壬烷(C₉H₂₀, 杭州炼油厂),十氢萘(C₁₀H₁₈, 阿拉丁试剂有限公司),异辛烷(C₈H₁₈, 天津市福晨化学试剂厂),N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 北京北化精细化学品有限责任公司),环己烷(C₆H₁₂, 阿拉丁试剂有限公司),以上试剂均为分析纯。

Ru-Co₃O₄ 催化剂采用共沉淀法制备,Ru 负载量为 0.96%(质量分数),与理论负载量 1% 相似^[13]。具体制备方法如下:将 1.5 g 的 Co(NO₃)₂·6H₂O 和 8.5 mg 的 RuCl₃ 溶解在 20 g 的蒸馏水中,然后在 30 °C 下 20 min 内将溶液滴加到 100 mL 的 0.5 mol/L Na₂CO₃ 溶液中,继续搅拌 1 h;沉淀物通过离心分离得到,并用蒸馏水反复洗涤,直到硝酸银(0.1 mol/L)溶液检测不到白色沉淀。然后,将所得的沉淀在 80 °C 干燥过夜,再在 400 °C 焙烧 6 h,得到 Ru-Co₃O₄ 催化剂。

Ru/SiO₂、Ru/ZrO₂、Ru/TiO₂ 和 Ru/CeO₂ 催化剂(Ru 的负载量为 1%(质量分数))采用湿浸渍法制备。将 5 g 载体加到 10 mL 50 mmol/L 的 RuCl₃ 水溶液中,在室温下搅拌 2 h;所得混合物在 80 °C 干燥过夜,再在 300 °C 焙烧 2 h。

1.2 催化剂的表征

X 射线粉末衍射(XRD)谱图在日本 Rigaku 公司的 Mini Flex II X 衍射仪上获得。仪器采用 Cu K α 辐射($\lambda = 0.15406$ nm),管电压 30 kV,管电流 15 mA,5°–80°扫描,扫描速率为 8(°)/min。

扫描电子显微镜(SEM)测试在日本电子株式会社的 JSM-6700F 型场发射电子显微镜上进行。

透射电子显微镜(TEM)在日本电子株式会社 JEM-2010 高分辨透射电子显微镜上采集。

核磁共振氢谱(¹H-NMR)是在布鲁克 AV-III 400 MHz 液体核磁共振波谱仪上测得的。该液体

核磁共振波谱仪配备一个 5 mm BB/19F-1H/D 探头。¹H 共振频率为 400.13 MHz。

气相色谱-质谱分析(GCMS)是在 Shimadzu GCMS-QP2010Ultra 气相色谱-质谱联用仪(配有 Rtx-5MS 毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm))上进行。

原位漫反射红外光谱图在 Nicolet iS10 FT-IR 光谱仪上采集,扫描的波长为 4000–650 cm⁻¹,扫描 64 次,分辨率为 4 cm⁻¹。在十氢萘的吸附实验中,将一定量的催化剂粉末置于原位反应池中,以氩气将十氢萘鼓泡带入原位池中直至十氢萘吸附饱和,然后室温下采集光谱,随后再通入氩气在室温下对原位池进行吹扫,吹扫完毕后采集光谱;在 CO₂ 原位升温反应实验中,将一定量的催化剂粉末置于原位反应池中,在室温下通入氩气吹扫,并采集谱图,作为背景;然后将溶剂滴加在催化剂上,通入 CO₂,使用加热控温装置控制样品池的温度,采集不同温度下的红外光谱。

程序升温还原(H₂-TPR)在 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 型多用吸附仪上进行。以 Ar 为载气, H₂+Ar(H₂ 体积分数 10%)的混合气作为还原气,气体进入吸附仪前经过脱水、脱有机杂质、脱氧等多级净化处理,热导检测器(TCD)监测耗氢量。样品装量 50 mg(粉末),首先在 300 °C 下用 Ar(30 mL/min)吹扫 30 min,随后 Ar 气氛中冷却至室温,切换为还原气,待 TCD 信号稳定后,以 10 °C/min 的速率从室温升至 600 °C,记录程序升温过程中的 TCD 信号。

CO 脉冲吸附在 Micromeritics 公司的 AutoChem II 2920 型多用吸附仪上进行。以 Ar 为载气, H₂+Ar(H₂ 体积分数 10%)的混合气作为还原气,气体进入仪器前经过脱水、脱有机杂质、脱氧等多级净化处理,热导检测器(TCD)检测气体消耗量。样品填装量 100 mg(粉末)。首先在 100 °C 的还原气氛(30 mL/min)中还原 1 h;然后经 Ar 吹扫 1 h 降温至 30 °C,恒温条件下脉冲注入一氧化碳气体至吸附至饱和。

1.3 催化剂性能评价和溶剂溶解度实验

催化剂的性能评价是在 30 mL 的高压反应釜中进行(带有聚四氟乙烯内衬)。反应前,将 0.1 g 的催化剂粉末在 300 °C、H₂/Ar 混合气(H₂ 和 Ar 的体积比为 1:9, 60 mL/min)中的管式炉中还原 2 h;然后,在室温下加入到含有 5 g 溶剂的反应釜中,并将 4 MPa 的 H₂/CO₂ 混合气(H₂:CO₂ = 3:1, 物质

的量比)充入反应釜中待温度升至 200 °C 时,反应开始计时。在所有反应中,反应时间均为 1 h。

待反应结束后,将反应釜放置在冰水浴中,快速冷却至室温;然后用 2 L 的气袋将反应后的气体收集起来;尾气的气体组成采用 Agilent 7890A 气相色谱仪分析,该气相色谱仪配有一个热导检测器(TCD)和两个火焰离子化检测器(FID),其中, H₂、CO₂、CO 和 CH₄ 由 TCD 检测器检测(5A 分子筛柱, 3 m × 1/16, 80/100 目), CH₄ 和 C₂₋₆ 烃类由一个 FID 检测器检测(Al₂O₃ 毛细管柱, 50 m × 0.530 mm × 15.0 μm), 另外一个 FID 检测器配备 GS-OxyPLOT 毛细管柱(10 m × 0.530 mm × 10.0 μm), 用来检测含氧类产物(如甲醇、乙醇和二甲醚等)和芳烃类产物(如苯、甲苯、二甲苯和三甲苯等)。在所有的反应中,气相产物中均未检测到含氧类产物和芳烃类产物。

溶解度实验同样是在 30 mL 的高压反应釜中进行。在 25 °C 下,将 12.5 mL 的溶剂加入反应釜中,然后将 3 MPa 的 H₂ 充入反应釜中,密封,确保不漏气;为了准确测得反应釜的压力变化,采用灵敏度为 1 kPa 的数字显示压力表来计量压力变化;反应釜压力不再发生变化时的值记为 p_1 , 25 °C 下溶剂的饱和蒸气压记为 p_2 , 氢气溶解于溶剂中引起的压力变化 = 3 MPa - (p_1 - p_2)。氢气在溶剂中的溶解度按标况下理想气体方程计算 $n = \Delta pV / (8.314 \times 298.15)$ 。

氕代标记实验同样是在 30 mL 的高压反应釜中进行。将 0.1 g 的 Ru-CO₃O₄ 催化剂粉末在 300 °C 下及 H₂/Ar 混合气气氛(H₂ 和 Ar 的体积比为 1:9, 60 mL/min)中的管式炉中还原 2 h;随后于室温下加入到含有 5 g 溶剂(正壬烷、十氢萘或者异辛烷)的反应釜中,然后充入 D₂ 直到压力达到 1 MPa,密封,确保不漏气;将反应釜温度从室温升至 200 °C,并在 200 °C 下分别保持 3 h(正壬烷、十氢萘)和 12 h(异辛烷)。然后,将反应釜放置在冰水浴中,快速冷却至室温;取出溶剂进行 GC-MS 和核磁共振氢谱分析。

十氢萘和异辛烷的氕代实验中,将 87.1 mg 吡嗪溶解在 1 mL 氕代氯仿作为内标物,每次取 200 μL 内标和 200 μL 样品混合进行评价。通过内标法来计算不同位置氢的氕代率。

1.4 数据处理方式

每次反应之前将反应釜浸没在水中保证不漏气的情况下再进行反应。

CO₂ 转化率和各组分选择性的计算方法如下:

$$\text{CO}_2 \text{ 转化率}(\%) = \frac{\text{生成物对应的 C}(\text{mol})}{[\text{生成物对应的 C}(\text{mol}) + \text{反应后剩余 CO}_2(\text{mol})]} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{烃类选择性}(s) = \frac{\text{产物中某组分所含碳摩尔数}}{\text{总产物中碳摩尔数}} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 不同负载 Ru 催化剂的 CO₂ 甲烷化性能

图 1 为 Ru-Co₃O₄ 催化剂的 SEM 和 TEM 照片,

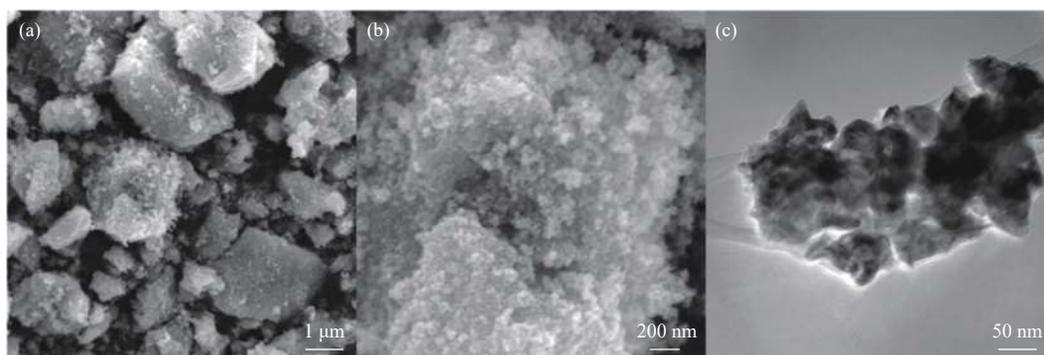


图 1 Ru-Co₃O₄ 的 SEM((a), (b)) 和 TEM 照片 (c)

Figure 1 SEM images ((a), (b)) and TEM images (c) of Ru-Co₃O₄

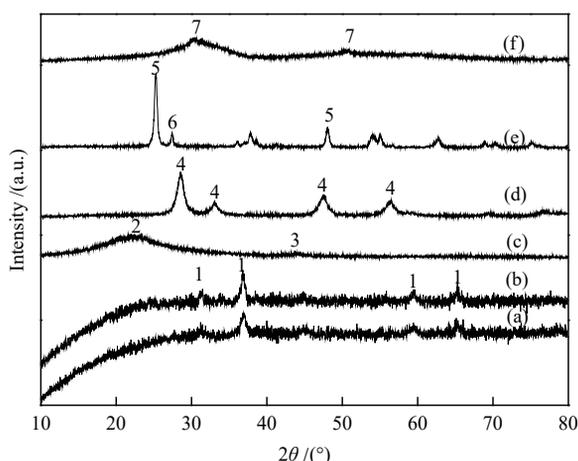


图 2 不同焙烧样品的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of calcined catalysts

(a): Co₃O₄; (b): Ru-Co₃O₄; (c): Ru-SiO₂; (d): Ru-CeO₂;
(e): Ru-ZrO₂; (f): Ru-TiO₂

1: Co₃O₄; 2: SiO₂; 3: Ru; 4: CeO₂; 5, 6: the characteristic peaks of TiO₂ with different crystal forms (5 is anatase and 6 is rutile); 7: ZrO₂

在 200 °C、4 MPa(H₂/CO₂ = 3:1) 的反应条件下, 反应 1 h 后, Ru-Co₃O₄ 的 CH₄ 选择性为 97%, CO₂ 转化率为 45.6%。相比较而言, Co-Pt/Al₂O₃, 在 220 °C、1.9 MPa、H₂/CO₂ = 1:1 的条件下, 其 CO₂ 转化率不到 10%^[11]。由图 2 可知, Ru 在 SiO₂、CeO₂、ZrO₂ 和 TiO₂ 载体上的分散度也很高, 只有 Ru/SiO₂ 在

在新鲜 Ru-Co₃O₄ 催化剂中, 新鲜样品 Co₃O₄ 的晶粒堆叠团聚, 形成较大颗粒, 没有观察到 Ru 晶粒。同时, 一氧化碳脉冲化学吸附实验^[15-17]测得 Ru 分散度为 12.2%, 说明 Ru 高分散在 Co₃O₄ 中。XRD 表征结果(图 2)进一步证明了这一点, 新鲜样品的 XRD 谱图与单纯 Co₃O₄ 的一致, 没有 Ru 的特征峰, 31.5°、36.8°、44.8°、59.6°和 65.3°处的衍射峰分别对应 Co₃O₄ 的 (220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面^[18]。

44°处出现一个不明显的包峰^[19]。由表 1 可知, 载体对反应活性影响显著。Ru/SiO₂ 催化剂的 CO₂ 加氢反应活性最低, CO₂ 转化率仅为 2.3%; Ru/CeO₂ 催化剂的活性也较低, CO₂ 转化率仅为 5.4%; Ru/ZrO₂ 和 Ru/TiO₂ 催化剂的活性达到 11%–15%。载体种类对产物的选择性影响不大, 不同催化剂的 CH₄ 选择性在 97%–99%。除 CH₄ 外, 还有少量 C₂₋₅ 的烃类生成。未检测到含氧化合物如甲醇、二甲醚、乙醇等产物。

表 1 不同 Ru-基催化剂液相 CO₂ 加氢制甲烷的催化性能
Table 1 Catalytic results of various supported Ru catalysts for liquid-phase hydrogenation of CO₂ to CH₄

Entry	Catalyst	CO ₂ conversion /%	Selectivity of hydrocarbons/mol%		
			CH ₄	C ₂₋₅	CO
1	Ru/SiO ₂	2.3	97.1	2.9	0
2	Ru/CeO ₂	5.4	98.8	1.2	0
3	Ru/ZrO ₂	11.3	97.9	2.1	0
4	Ru/TiO ₂	15.2	97.1	2.9	0
5	Ru-Co ₃ O ₄	45.6	97.0	2.9	0.1
6	Co ₃ O ₄	34.0	97.7	2.2	0.1

reaction conditions: 100 mg of catalyst, 5 g decalin, 200 °C, initial pressure: 4 MPa of H₂/CO₂ gas (v/v = 3:1), 1 h

2.2 溶剂对 Ru-Co₃O₄ 反应性能的影响

鉴于 Ru-Co₃O₄ 催化剂显示出优良的催化性能,下面以 Ru-Co₃O₄ 催化剂来研究不同溶剂对反应性能的影响规律。表 2 为水、正丁醇、1,4-丁内酯、二甲基甲酰胺(DMF)、正壬烷、异辛烷和十氢萘溶剂中, Ru-Co₃O₄ 的催化反应结果。不同溶剂中 Ru-Co₃O₄ 催化剂上的主要加氢产物均为 CH₄, 其选择性在 87%–99%; 除 CH₄ 外, 还有少部分 C₂₋₅ 烃类产物的产生。

表 2 不同溶剂中 Ru-Co₃O₄ 催化剂上 CO₂ 液相加氢制甲烷性能的影响^a

Table 2 Catalytic results of Ru-Co₃O₄ for liquid-phase hydrogenation of CO₂ to CH₄ in different solvents^a

Solvent	CO ₂ conversion/%	Product selectivity/%		Solubility ^b / (mmol·L ⁻¹)
		CH ₄	C ₂₋₅	
Water	8.3	88.7	11.0	28.9
Butyl alcohol	21.4	88.7	11.1	87.2
1,4-butylactone	26.2	95.7	4.2	42.6
DMF	31.0	89.4	10.4	43.2
<i>n</i> -Nonane	31.9	98.5	1.5	93.5
Decalin	45.6	97.0	3.0	67.5
Cyclohexane	34.0	98.8	1.2	
Isooctane	42.0	98.2	1.7	

^a: reaction conditions: 100 mg of 1% Ru-Co₃O₄, 5 g of solvent, 200 °C, initial pressure: 4 MPa of H₂/CO₂ gas (v/v=3/1), 1 h;

^b: calculated by considering H₂ filled in the reactor as standard gas

由表 2 可知, 溶剂对 Ru-Co₃O₄ 催化剂的活性具有显著影响。水作为溶剂 Ru-Co₃O₄ 表现出较低的活性, 仅有 8.3%; 而在正丁醇中, 其催化活性提高 1.5 倍左右, CO₂ 转化率达到 21% 左右; 以 1,4-丁内酯和 DMF 为溶剂, 其催化活性可进一步提高, CO₂ 转化率分别达到 26% 和 31% 左右。一般来说, 多相催化剂的加氢反应活性常常依赖于其表面活性氢的浓度。催化剂表面活性氢浓度越高, 反应速率越快, 同时表现出较高的活性^[20]。在气相反应中, 增大水压往往有利于提高催化剂表面的活性氢浓度, 进而提高催化剂的加氢活性^[21]; 与之类似的是, 在液相反应中, 溶剂溶解 H₂ 的能力越高, 则越有利于提高催化剂表面活性氢的浓度。因此, 作者推测, Ru-Co₃O₄ 催化剂在有机溶剂中的活性比在水中的高, 主要是由于反应物 H₂ 分子在有机溶剂里具有更高的溶解度所致。

因此, 考察了 H₂ 分子在上述溶剂中的溶解

度。为了更好地模拟真实的反应条件, 在溶解度实验中, H₂ 的压力与反应时的压力相同。由表 2 可知, 在水中, H₂ 的溶解度较低, 为 28.9 mmol/L; H₂ 在正丁醇、1,4-丁内酯和 DMF 等溶剂中的溶解度是水中的 1.5–3.0 倍。这一结果初步证实了作者的推测, 即有机溶剂高的溶氢能力提高了 Ru-Co₃O₄ 的催化活性。为了进一步证实作者的猜测, 选取正壬烷作为反应溶剂。发现 H₂ 在正壬烷中的溶解度也较高(表 2)。催化评价结果显示, Ru-Co₃O₄ 催化剂在正壬烷中确实也表现出了较高的活性, 其 CO₂ 转化率达到 32% 左右。当十氢萘为反应溶剂时, 虽然 H₂ 在十氢萘中的溶解度低于在正壬烷中的溶解度, 但催化活性却提高了 50% 左右, CO₂ 转化率达到 46% 左右(表 2)。

2.3 溶剂作用机制

为了研究溶剂作用, 选取正壬烷和十氢萘作为研究对象。以 D 取代 H, 在 200 °C 考察了溶剂的氘代率。十氢萘和正壬烷的 GC-MS 分析(所用计算方法参见文献^[22])结果表明, 十氢萘的氘代率为 4.8%, 而正壬烷的氘代率只有 3%。十氢萘分子结构中同时含有成环的碳原子和叔碳原子, 不同碳原子上的氢在核磁共振氢谱中的化学位移相近, 不易区分。为了准确确定哪个位置的碳原子的氢更易氘代, 选择分别具有成环碳原子的环己烷和含有叔碳的异辛烷作为溶剂, 并考察了它们的加氢反应性能。

由表 2 可知, 环己烷溶剂中 CO₂ 转化率只有 34%, 而在异辛烷中 CO₂ 转化率达到 42%。作者推测叔碳原子上的氢活泼性高, 容易发生氘代。因此, 叔碳原子可能是交换和传递活性氢的关键位点。在核磁共振氢谱中化学位移相差较大的异辛烷的氘代实验证明了这一点。图 3 是氘代异辛烷和未氘代异辛烷的氢核磁共振谱定量分析。可以发现, 氢在叔碳上的氘代率最高, 达 7.3%, 仲碳上的氢平均氘代率次之, 为 6.0%, 而伯碳上的氢平均氘代率仅有 0.6%。这一结果与十氢萘的氘代实验结果相吻合, 说明叔碳是交换和传递活性氢的最活泼的位点。除叔碳外, 仲碳也具有交换和传递活性氢的能力。

十氢萘具有较强的传递活性氢的能力(“传递氢”), 那它是否可以将本身的氢作为活性氢进行加氢反应, 即起到“供氢”的作用呢? 这一作用要求十氢萘首先能够将氢化学吸附到催化剂表面,

并活化和传递氢。图 4 为十氢萘在不同样品表面吸附的漫反射红外光谱。在 Ru-SiO₂ 催化剂存在时, 通入十氢萘后, 谱图在 2858 和 2929 cm⁻¹ 出现了振动峰, 分别对应十氢萘中的 -C-H 和 -CH₂- 伸缩振动征峰^[23], Ar 吹扫后, 这些特征峰消失, 说明十氢萘在 Ru-SiO₂ 表面没有发生化学吸附。然后, 以相同的方式将十氢萘分别通入装有 Co₃O₄ 和 Ru-Co₃O₄ 的原位池中进行饱和吸附, Ar 充分吹扫

后谱图在 2851 和 2922 cm⁻¹ 仍然有十氢萘的 -C-H 和 -CH₂- 的伸缩振动征峰; 相较于 Ru-SiO₂ 上物理吸附的十氢萘, 这些特征峰的峰值向低波数偏移大约 7 cm⁻¹, 说明十氢萘化学吸附于 Co₃O₄ 和 Ru-Co₃O₄ 的表面。Co₃O₄ 上十氢萘和 Ru-Co₃O₄ 催化剂上十氢萘的吸附峰位置相同, 说明 Ru 的引入对十氢萘的化学吸附没有明显的影响。

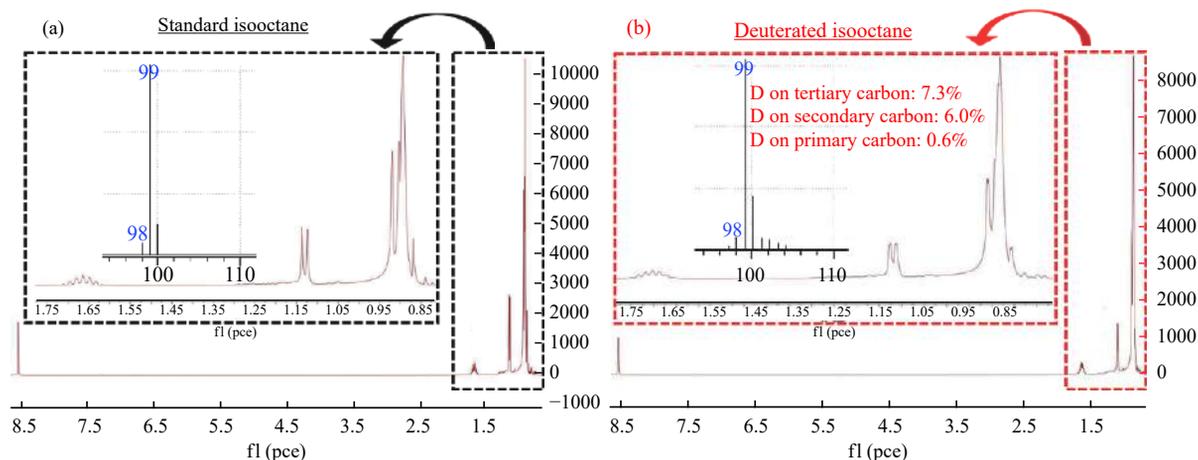


图 3 异辛烷标样 (a) 和氘代异辛烷 (b) 的核磁共振色谱

Figure 3 Nuclear magnetic resonance chromatograms of standard isooctane (a) and of deuterated isooctane (b)

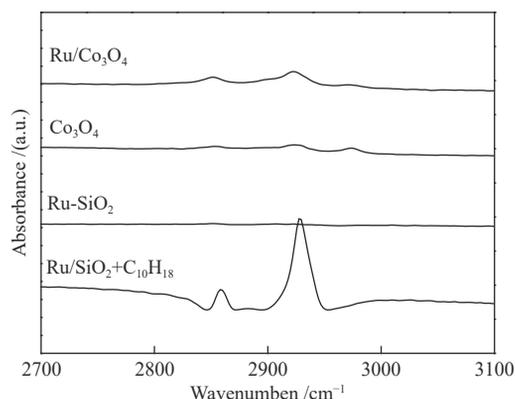


图 4 室温下不同样品吸附十氢萘的漫反射红外吸附谱图

Figure 4 DRIFTS spectra for adsorption of decalin on the surfaces of various samples at room temperature

以原位漫反射红外光谱研究了 Ru-Co₃O₄ 催化剂上 CO₂ 加氢反应过程, 见图 5。发现在 200 °C 时, 将催化剂分别置于 CO₂ 和十氢萘的氛围中, 没有 CH₄ 的特征峰。而将催化剂置于同时含有 CO₂ 和十氢萘的氛围中, 在 3015 cm⁻¹ 出现了甲烷峰(图 5(a)), 这与作者测得的甲烷标准峰位置一致, 同时在 1000–1300 cm⁻¹ 发现含碳物种的特征峰^[23], 这说明了 CO₂ 与十氢萘上的氢可以反应生成 CH₄, 十氢萘具有“供氢”的作用。进而作者又考

察了, Ru-Co₃O₄ 催化剂上 CO₂ 和十氢萘在不同温度下的反应行为。如图 5(b) 所示, 室温下没有任何红外峰, 说明室温下没有反应发生; 随着反应温度升高至 90 °C, 在 1000–1300 cm⁻¹ 出现红外振动峰, 可以归属于吸附于催化剂表面的含碳物种。当温度进一步升高至 160–200 °C 时, 在 3015 cm⁻¹ 处出现了 CH₄ 特征峰, 说明 CO₂ 加氢生成 CH₄ 需要在较高温度下才能进行。值得注意的是, 在 200 °C 反应 30 min 之后, 气相甲烷的特征峰消失, 同时十氢萘的特征峰也逐渐减弱(2800–2900 cm⁻¹)。在 30 min 后, 气相和物理吸附的峰消失。而离子态的十氢萘的特征峰仍存在, 但十氢萘离子中没有活性氢, 不能继续反应生成 CH₄。

为了进一步研究反应机理, 对催化剂进行了 H₂-TPR 表征。由图 6 可知, Co₃O₄ 分别在 242 和 390 °C 存在两个还原峰, 第一个归属于 Co₃O₄ 还原为 CoO 的峰; 第二个归属于 CoO 还原为 Co 的峰^[24]。Ru 的引入使 Co₃O₄ 的还原温度向低温方向发生了明显的偏移, 这是由于 Ru 具有良好的活化氢气的能力, 产生的活性氢通过氢溢流促进了 Co₃O₄ 的还原。

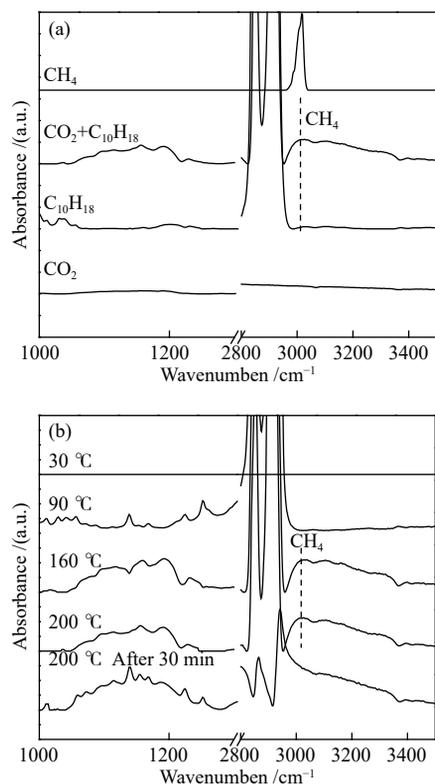


图 5 Ru-Co₃O₄ 催化剂表面 CO₂ 加氢的漫反射红外谱图:
(a) 200 °C; (b) 不同温度下

Figure 5 DRIFTS spectra of CO₂ hydrogenation to CH₄ at 200 °C on Ru-Co₃O₄ in CO₂, decalin, (CO₂+decalin), and DRIFTS spectrum of standard CH₄ (from the bottom to the top direction) (a); and DRIFTS spectra of CO₂ hydrogenation to CH₄ at 200 °C on Ru-Co₃O₄ in (CO₂+decalin) at different reaction temperatures (b)

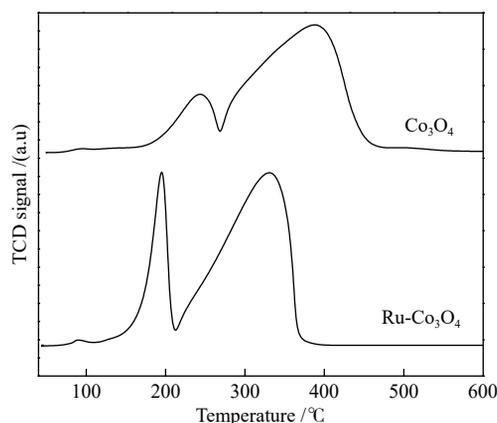


图 6 催化剂的 H₂-TPR 谱图
Figure 6 H₂-TPR profiles of catalyst

以上结果表明,十氢萘起到活性氢的载体作用,即起到“供氢”的作用。H₂的活化主要有两条路线,一条是氢气吸附在 Ru 上活化生成活性氢并与 CO₂ 反应生成甲烷(图 7(a));另一条是 H₂ 被吸附在 Co₃O₄ 表面的十氢萘离子(失去活性氢之后所形成的)活化,随后与 CO₂ 反应生成 CH₄(图 7(b))。实际上,十氢萘作为“供氢”溶剂已有报道,认为十氢萘的这种供氢作用是因为碳氢键的键能低于氢氢键的键能^[25]。另外,Ru-Co₃O₄ 催化剂在 300 °C 还原后形成少量平均粒径约 23 nm 的金属 Co 颗粒,也会对 H₂ 的活化起到一定的作用。

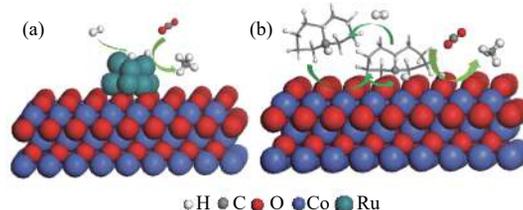


图 7 十氢萘溶剂中 Ru-Co₃O₄ 表面 CO₂ 加氢生成甲烷的反应路径

Figure 7 Schematic presentation for catalytic mechanism of CO₂ hydrogenation to CH₄ over Ru-Co₃O₄ in decalin solvent

3 结论

采用共沉淀法制备的 Ru-Co₃O₄ 催化剂,在液相中 CO₂ 加氢制甲烷反应中显示出优良的催化性能。与传统浸渍法负载的 Ru 基催化剂相比,其具有高的加氢活性和甲烷选择性,以十氢萘为溶剂,在 200 °C 及 H₂/CO₂ = 3:1(v/v, 4 MPa) 条件下,其 CO₂ 转化率达到 45.6%,CH₄ 的选择性达到 97% 左右。同位素标定实验和原位红外光谱表明,十氢萘和异辛烷对催化活性具有明显的促进作用。十氢萘首先起到交换和传递活性氢的作用,即起到“活化氢”的作用,从而有利于提高反应的活性;相比于伯碳和仲碳原子,叔碳原子上的氢活性更高,说明叔碳是交换和传递活性氢的最活泼的位点。H₂ 在 Ru-Co₃O₄ 催化剂表面活化主要有两条路线,一条是氢气吸附在 Ru 上活化生成活性氢并与 CO₂ 反应生成甲烷;另一条是 H₂ 被吸附在 Co₃O₄ 表面的十氢萘离子活化,再与 CO₂ 反应生成 CH₄,两条路径同时作用使反应活性大幅提高。

参考文献

- [1] DRESSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative energy technologies[J]. *Nature*, 2001, **414**(6861): 332-337.
- [2] SAKAKURA T, CHOI J-C, YASUDA H. Transformation of carbon dioxide[J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(6): 2365-2387.
- [3] GOEPPERT A, CZAUN M, JONES J-P, PRAKASH G K S, OLAH G A. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, **43**(23): 7995-8048.
- [4] POROSOFF M D, YAN B, CHEN J G. Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: Challenges and

- opportunities[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, **9**(1): 62–73.
- [5] KONDRATENKO E V, MUL G, BALTRUSAITIS J, LARRAZABAL G O, PEREZ-RAMIREZ J. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes[J]. *Energy Environ Sci*, 2013, **6**(11): 3112–3135.
- [6] HAVRAN V, DUDUKOVIC M P, LO C S. Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**(12): 7089–7100.
- [7] OLAJIRE A A. Recent progress on the nanoparticles-assisted greenhouse carbon dioxide conversion processes[J]. *J CO₂ Util*, 2018, **24**: 522–547.
- [8] BERTINI F, GLATZ M, GORGAS N, STOEGER B, PERUZZINI M, VEIROS L F, KIRCHNER K, GONSALVI L. Carbon dioxide hydrogenation catalysed by well-defined Mn(I) PNP pincer hydride complexes[J]. *Chem Sci*, 2017, **8**(7): 5024–5029.
- [9] GUNASEKAR G, PARK K, JEONG H, JUNG K-D, PARK K, YOON S. Molecular Rh(III) and Ir(III) catalysts immobilized on bipyridine-based covalent triazine frameworks for the hydrogenation of CO₂ to formate[J]. *Catalysts*, 2018, **8**(7): 295.
- [10] SORDAKIS K, TSURUSAKI A, IGUCHI M, KAWANAMI H, HIMEDA Y, LAURENCZY G. Carbon dioxide to methanol: the aqueous catalytic way at room temperature[J]. *Chem-Eur J*, 2016, **22**(44): 15605–15608.
- [11] DORNER R W, HARDY D R, WILLIAMS F W, DAVIS B H, WILLAUER H D. Influence of gas feed composition and pressure on the catalytic conversion of CO₂ to hydrocarbons using a traditional cobalt-based Fischer-Tropsch catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2009, **23**(8): 4190–4195.
- [12] VARGHESE J J, MUSHRIF S H. Origins of complex solvent effects on chemical reactivity and computational tools to investigate them: a review[J]. *React Chem Eng*, 2019, **4**(2): 165–206.
- [13] HE Z, QIAN Q, MA J, MENG Q, ZHOU H, SONG J. Water-enhanced synthesis of higher alcohols from CO₂ hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ catalyst under milder conditions[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, **55**(2): 737–741.
- [14] FILONENKO G A, VRIJBURG W L, HENSEN E J M, PIDKO E A. On the activity of supported Au catalysts in the liquid phase hydrogenation of CO₂ to formates[J]. *J Catal*, 2016, **343**: 97–105.
- [15] CHENG S, ZENG Y, PEI Y, FAN K, QIAO M, ZONG B. Synthesis and catalysis of Pt/W-s-SBA-15 catalysts with short channel for glycerol hydrogenolysis to 1, 3-propanediol[J]. *Acta Chim Sin*, 2019, **77**(10): 1054–1062.
- [16] NIE R, LIANG D, SHEN L, GAO J, CHEN P, HOU Z. Selective oxidation of glycerol with oxygen in base-free solution over MWCNTs supported PtSb alloy nanoparticles[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **127**(30): 212–220.
- [17] CHARY K V R, NARESH D, VISHWANATHAN V, SADAKANE M, UEDA W. Vapour phase hydrogenation of phenol over Pd/C catalysts: A relationship between dispersion, metal area and hydrogenation activity[J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 471–477.
- [18] SALAVATI-NIASARI M, DAVAR F, MAZAHARI M, SHATERIAN M. Preparation of cobalt nanoparticles from [bis(salicylidene)cobalt(II)]-oleylamine complex by thermal decomposition[J]. *J Magn Magn Mater*, 2008, **320**(3/4): 575–578.
- [19] SHEN X, GARCES L-J, DING Y, LAUBERND S K, ZERGER R P, AINDOW M, NETH E J, SUIB S L. Behavior of H₂ chemisorption on Ru/TiO₂ surface and its application in evaluation of Ru particle sizes compared with TEM and XRD analyses[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, **335**(2): 187–195.
- [20] BERTERO N M, APESTEGUÍA C R, MARCHI A J. Catalytic and kinetic study of the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Cu/SiO₂ catalyst[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, **349**(1/2): 100–109.
- [21] LIU X, ZHOU W, YANG Y, CHENG K, KANG J. Design of efficient bifunctional catalysts for direct conversion of syngas into lower olefins via methanol/dimethyl ether intermediates[J]. *Chem Sci*, 2018, **9**(20): 4708–4718.
- [22] PRICE G L. Matrix Method for correction of mass spectra in deuterium-exchange applications[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1989, **28**(6): 839–844.
- [23] DAS T, DEO G. Synthesis, characterization and in situ DRIFTS during the CO₂ hydrogenation reaction over supported cobalt catalysts[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2011, **350**(1/2): 75–82.
- [24] HONG J, MARCEAU E, KHODAKOV A Y, GABEROVA L, GRIBOVAL-CONSTANT A, GIRARDON J-S, LA FONTAINE C, BRIOIS V. Speciation of ruthenium as a reduction promoter of silica-supported Co catalysts: A time-resolved in situ XAS investigation[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(2): 1273–1282.
- [25] BUSCA G, LORENZELLI V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal-oxide surfaces[J]. *Mater Chem*, 1982, **7**(1): 89–126.