



移动扫码阅读

李龙泰, 罗学彬, 张春杰, 等. LDHs 衍生 In-Co 催化剂制备及其 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇[J]. 能源环境保护, 2021, 35(6): 34-41.

LI Longtai, LUO Xuebin, ZHANG Chunjie, et al. LDHs derived In-Co catalyst and its properties for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol[J]. Energy Environmental Protection, 2021, 35(6): 34-41.

# LDHs 衍生 In-Co 催化剂制备及其 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇

李龙泰<sup>1</sup>, 罗学彬<sup>2</sup>, 张春杰<sup>1,2</sup>, 王逸夫<sup>3</sup>, 郭利民<sup>1,\*</sup>

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 山西新华防化装备研究院有限公司, 山西 太原 030008; 3. 华中科技大学 中欧清洁与可再生能源学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 为了改进 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇催化剂, 向 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中引入 Co 元素, 采用水热合成的方式, 以层状复合氢氧化物(LDHs) [Co<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub><sup>2+</sup>In<sub>x</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>[A<sub>x/n</sub>]<sup>n-</sup> 作为前驱体合成了不同 In/Co 摩尔比的 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂。系统测试了催化性能, 表征了催化剂的结构及表面化学性质, 探讨了 LDHs 前驱体对催化剂结构的影响, 分析了催化剂结构与其性能的关系。结果表明: 以 LDHs 为前驱体的催化剂可有效抑制副产物 CH<sub>4</sub> 的生成, CH<sub>4</sub> 选择性在低空速或高温条件下仍不超过 1%; In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> 表现出最好的 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇性能, 在压力为 5.0 MPa、温度为 300 °C、H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> 为 3:1、GHSV 为 9 000 cm<sup>3</sup>/(g<sub>cat</sub>·h) 的反应条件下, 甲醇产率可以达到 3.75 mmol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>/(g<sub>cat</sub>·h)。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 催化加氢; 氧化铟; 钴; 层状复合氢氧化物

中图分类号: X511

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2021)06-0034-08

## LDHs derived In-Co catalyst and its properties for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol

LI Longtai<sup>1</sup>, LUO Xuebin<sup>2</sup>, ZHANG Chunjie<sup>1,2</sup>, WANG Yifu<sup>3</sup>, GUO Limin<sup>1,\*</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Shanxi Xinhua Chemical Defense Equipment Research Institute Co., Ltd.,

Taiyuan 030008, China; 3. China-EU Institute for Clean and Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Co element was introduced into the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system to optimize the catalyst of the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. Using hydrothermal method, layered double hydroxides (LDHs) [Co<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub><sup>2+</sup>In<sub>x</sub><sup>3+</sup>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>[A<sub>x/n</sub>]<sup>n-</sup> were used as precursors to synthesize In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> catalyst with different In/Co molar ratios. The catalytic performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation was systematically tested, and the structure and surface chemical properties were characterized. The influence of LDHs precursors on the structure and the structure-activity relationship of the prepared catalyst were discussed. The results show that the catalyst with LDHs precursors can effectively inhibit the formation of CH<sub>4</sub> by-product. Even at low GHSV or high temperature, the CH<sub>4</sub> selectivity is still lower than 1%. Catalyst In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> shows the best catalytic performance of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. Under the reaction conditions of P=5.0 MPa, T=300 °C, H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub>=3:1, GHSV=9 000 cm<sup>3</sup>/(g<sub>cat</sub>·h), a methanol yield of 3.75 mmol<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>/(g<sub>cat</sub>·h) was achieved.

**Key Words:** CO<sub>2</sub> catalytic hydrogenation; Indium oxide; Cobalt; Layered double hydroxides

收稿日期: 2021-07-12; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (No. 21878116); 湖北省自然科学基金杰出青年人才项目 (No. 2019CFA070)

第一作者简介: 李龙泰 (1996-), 男, 湖北武汉人, 硕士, 主要研究方向为二氧化碳资源化利用。E-mail: hustlilongtai@163.com

通讯作者简介: 郭利民 (1982-), 男, 山西太原人, 博士, 教授, 主要研究方向为气体污染物控制、环境催化和可再生能源。E-mail: lmguo@hust.edu.cn

## 0 引 言

由于人类的活动,大气中二氧化碳(CO<sub>2</sub>)浓度逐年增加,引发了一系列全球气候及环境问题<sup>[1-3]</sup>。采用CO<sub>2</sub>作为碳源,利用可再生能源制氢,再通过催化加氢的方式,不仅可以减少温室气体的排放,还可以将CO<sub>2</sub>转化为高附加值的化学产品,具有重要的战略意义<sup>[4-9]</sup>。甲醇在CO<sub>2</sub>加氢的众多产物中具有独特的优势,但由于CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的反应热力学限制,需要开发高效的CO<sub>2</sub>加氢制甲醇催化剂<sup>[10]</sup>。

近年来,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为一种高效的新型CO<sub>2</sub>加氢制甲醇的催化剂在学界受到广泛关注<sup>[11-12]</sup>。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的优点和缺点都非常明显,In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有较高的甲醇选择性,但其CO<sub>2</sub>转化率较低使甲醇的时空产率(STY)较低<sup>[11,13-14]</sup>。且In元素在地壳中含量较少,价格昂贵,限制了In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在工业上的应用。目前学术界常用的改良策略之一是向In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系中引入过渡金属以增强H<sub>2</sub>解离吸附以及H<sub>2</sub>溢流的能力<sup>[15-17]</sup>。已经有学者将Pd<sup>[18-19]</sup>、Pt<sup>[20-21]</sup>、Cu<sup>[22]</sup>、Ni<sup>[23]</sup>、Au<sup>[24]</sup>、Co<sup>[25]</sup>等元素引入In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>体系中,该策略一方面减少了催化剂中In的含量,降低了成本,另一方面提高了甲醇产率,有更广阔的应用前景。

本文聚焦于In-Co催化剂体系。在传统共沉淀制备方法中,因两种金属溶解浓度积的不同,无法不同时沉淀,导致In和Co间的结合不够紧密,这种不紧密的结合可能导致催化剂的团聚进而影响催化活性<sup>[25]</sup>。因此本文采用了层状复合氢氧化物结构(LDHs)作为前驱体合成了一系列In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>催化剂用于催化CO<sub>2</sub>加氢制甲醇。LDHs结构具有结合紧密的氢氧化物层和处于层间的阴离子,其中氢氧化物层的元素组成、比例可调变。此外,层间阴离子可以发生可逆交换,意味着其层间阴离子的种类和数量也可调变<sup>[26]</sup>。以LDHs为前驱体,通过热处理得到的氧化物催化剂具有很多优越的特性,如较大的比表面积、丰富的孔道结构、较强的热稳定性等。LDHs前驱体中,In和Co在 $[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{In}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}]^{n-}$ 结构中稳定存在,在焙烧过程中可保证两种元素间的紧密结合,抑制Co物种的团聚。

本文以LDHs为前驱体合成了不同In/Co比例的In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>催化剂,系统测试了其催化CO<sub>2</sub>加氢的性能,并对其结构、表面化学性质进行了表

征,探讨了LDHs前驱体对所制备催化剂结构的影响以及催化剂结构与其性能的关系。

## 1 实验方法

采用文献中报道的方法<sup>[27]</sup>合成 $[\text{Co}_{1-x}^{2+}\text{In}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}_{x/n}]^{n-}$ LDHs前驱体。将Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O溶于100 mL去离子水中,使阳离子浓度为0.15 mol/L,记为溶液A。将NaOH和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>按一定比例溶于100 mL去离子水中,使阴离子浓度符合 $[\text{CO}_3^{2-}] = 2.0[\text{M}^{3+}]$ , $[\text{OH}^-] = 1.8([\text{M}^{2+}] + [\text{M}^{3+}])$ ,记为溶液B。将溶液A与溶液B混合后在3 000 rpm下离心1 min,得到的悬浊液在125 °C下水热24 h。冷却至室温,过滤,用去离子水洗涤至pH值为7,过滤后的样品在60 °C下干燥过夜,得到LDHs前驱体,记为In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>-LDHs。将前驱体在500 °C空气中煅烧4 h得到所制备催化剂,记为In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>-calcinated。作为参照的纯Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂也按上述方法制备。

采用共沉淀法制备In<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>y</sub>催化剂。将0.601 g In(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O和2.238 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶于100 mL去离子水中,然后加入100 mL 1.0 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液。所得悬浊液在70 °C下静置陈化1 h,冷却至室温。过滤、洗涤、干燥及煅烧过程与上述方法相同。

CO<sub>2</sub>催化加氢性能测试评价在课题组自制的微型固定床反应器进行。试验中所用的CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、Ar均为高纯气体。催化剂在测试前经过压片、破碎,过筛(40~60目),装入反应器中部,床层的上下两端用60~80目的石英砂填充。在典型的试验中,将0.2 g粒度为0.25~0.43 mm的催化剂装入反应器中。活化过程分别在300 °C和常压下进行,在体积分数为20%的H<sub>2</sub>/Ar气氛中活化2 h,然后在Ar中400 °C活化1 h。标准反应过程为在4 MPa、H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>(体积比)=3:1、GHSV=24 000 cm<sup>3</sup><sub>STP</sub>/(g<sub>cat</sub>·h)的条件下进行(除非另有说明)。气体出口管道包裹加热带使其保持在140 °C以防止产物凝结。所有产物均采用在线气相色谱仪(FULI 9790H,中国)进行分析,气相色谱仪配有TDX-01填充柱的热导检测器(TCD)和HP-POLYT Q毛细管柱的氢火焰离子检测器(FID)(Agilent,美国)。采用填充柱分离CO<sub>2</sub>、Ar、CO,并用TCD分析;烃类化合物、醇类等含碳产物采用毛细管柱分离,并用FID分析。

CO<sub>2</sub> 转化率 (CO<sub>2</sub> conversion)、产物选择性 (Selectivity (Product)) 和产物的时空产率 (STY) 通过使用 Ar 作为内标气 (假设反应过程中 Ar 的量保持不变) 的内部归一化方法来计算。所有数

$$\text{CO}_2 \text{ 转化率} = \frac{f_{\text{CO}} A_{\text{CO}} + i(f_{\text{CH}_4} A_{\text{CH}_4} + f_{\text{C}_2\text{H}_6} A_{\text{C}_2\text{H}_6} + f_{\text{CH}_3\text{OH}} A_{\text{CH}_3\text{OH}})}{f_{\text{CO}_2} A_{\text{CO}_2} + f_{\text{CO}} A_{\text{CO}} + i(f_{\text{CH}_4} A_{\text{CH}_4} + f_{\text{C}_2\text{H}_6} A_{\text{C}_2\text{H}_6} + f_{\text{C}_3\text{H}_8} A_{\text{C}_3\text{H}_8} + f_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} A_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + f_{\text{CH}_3\text{OH}} A_{\text{CH}_3\text{OH}})}$$

$$i = \frac{f_{\text{CH}_4\text{-TCD}} A_{\text{CH}_4\text{-TCD}}}{f_{\text{CH}_4\text{-FID}} A_{\text{CH}_4\text{-FID}}}$$

$$\text{产物选择性} = \frac{f_{\text{Product}} A_{\text{Product}}}{f_{\text{CO}} A_{\text{CO}} + i(f_{\text{CH}_4} A_{\text{CH}_4} + f_{\text{C}_2\text{H}_6} A_{\text{C}_2\text{H}_6} + f_{\text{C}_3\text{H}_8} A_{\text{C}_3\text{H}_8} + f_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} A_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} + f_{\text{CH}_3\text{OH}} A_{\text{CH}_3\text{OH}})}$$

$$\text{产物的时空产率} = \frac{\text{GHSV}}{22.4 \text{ L/mol}} \times V\%(\text{CO}_2) \times \text{CO}_2 \text{ 转化率} \times \text{产物选择性}$$

## 2 结果与分析

### 2.1 LDHs 前驱体的结构

图 1(a) 是所制备 LDHs 前驱体的 XRD 图谱。In<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>y</sub>-LDHs、In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs、In<sub>0.33</sub>Co<sub>0.66</sub>O<sub>y</sub>-LDHs、In<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 这 4 种前驱体样品的 XRD 衍射图像均在 2θ 为 11.7°、23.4°、33.5°、59.2° 处出现 LDHs 的特征峰。此外,样品中还出现了 Co(OH)<sub>2</sub> 或 In(OH)<sub>3</sub> 的特征峰,如 Co-LDHs 和

据均在反应开始后 2 h 时采样。

CO<sub>2</sub> 转化率、产物选择性和时空产率 STY 计算如下 (f 表示色谱校正因子, A 表示该物质的峰面积)。

In<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 样品中 2θ 为 19.4°、38.2°、51.8° 处的衍射峰归属于 Co(OH)<sub>2</sub> (JCPDS: 51-1731)。其余样品中出现 2θ 为 22.5°、32.0°、51.6°、56.8° 处的衍射峰归属于 In(OH)<sub>3</sub> (JCPDS: 16-0161)。随着 In 含量的增加,Co(OH)<sub>2</sub> 的衍射峰明显减弱,In(OH)<sub>3</sub> 的衍射峰强度逐渐增强,并出现 LDHs 的特征峰,其中 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 和 In<sub>0.33</sub>Co<sub>0.66</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 的 LDHs 特征峰最为明显,但样品中仍有少量杂相的存在。

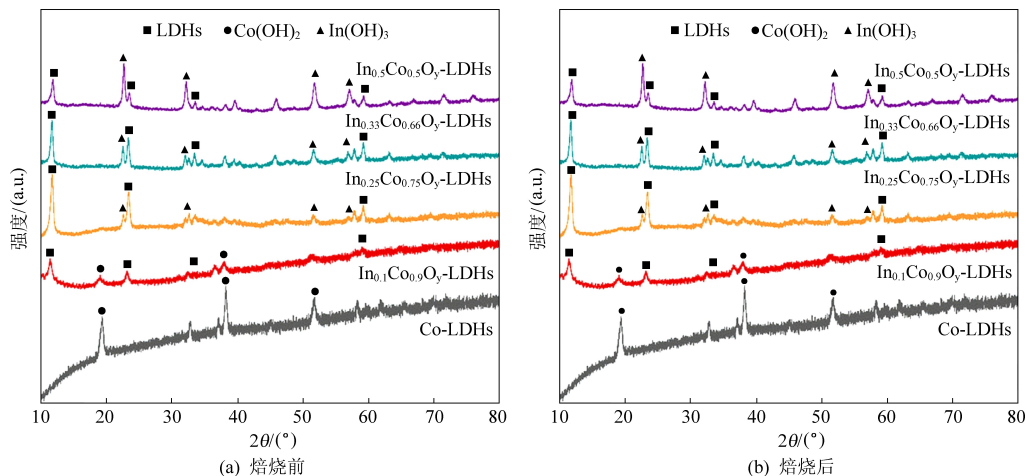


图 1 所制备的 LDHs 前驱体 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the prepared LDHs precursors

图 2(a)、(b) 选取了具有代表性的部分 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 样品的 SEM 图像。In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 具有典型的片层状结构,显示出直径为 100 ~ 200 nm 的六边形形状,说明 LDHs 相的生成。与 XRD 结果相一致,随着 In 含量的增加,杂相逐渐增多,In<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 虽然仍为片层状结构,但其片层状结构变得不规则,除了纳米片外,还观察到了一些立方纳米晶体,可以归因于过高的 In 比例导致 In(OH)<sub>3</sub> 的生成。

上述结果表明,实验成功制备了 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 的 LDHs 前驱体,在所有样品中 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 具有最完美的 LDHs 结构,但其中仍有少量杂相。

### 2.2 焙烧后催化剂的结构

选取了 In/Co 比例为 1/3 的样品作为典型催化剂进行研究,图 3 比较了共沉淀法制备的 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> 催化剂和以 LDHs 作为前驱体制备的 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 的 TG-DTA 曲线。从图中可以看出,共沉淀法制备样品的 TG 曲线走势平缓,DTA

曲线中质量损失速率随温度变化不明显,而 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 的 TG 曲线有两处较为明显的质量损失,说明 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 在高温下受热分解的过程有两步。第一个失重阶段在温度 50~120 °C 之间,主要是由于样品失去其表面的吸附水和结晶水引起的,但样品仍旧具有 LDHs 特有的层

状结构,此阶段失重速率随温度变化不明显。第二个失重阶段在温度 120~160 °C 之间,此阶段失重速率明显加快,主要是 LDHs 层间—OH 和层间的—CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的脱除,意味着 LDHs 的层状结构遭到了破坏,受热分解,形成了 In 和 Co 的氧化物。

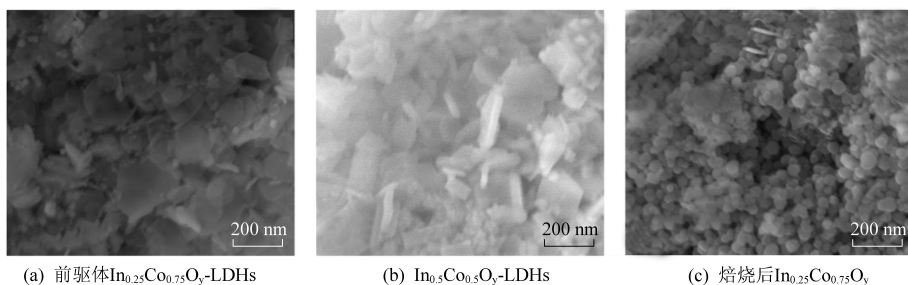


图 2 代表性催化剂 SEM 图

Fig.2 SEM image of representative catalyst

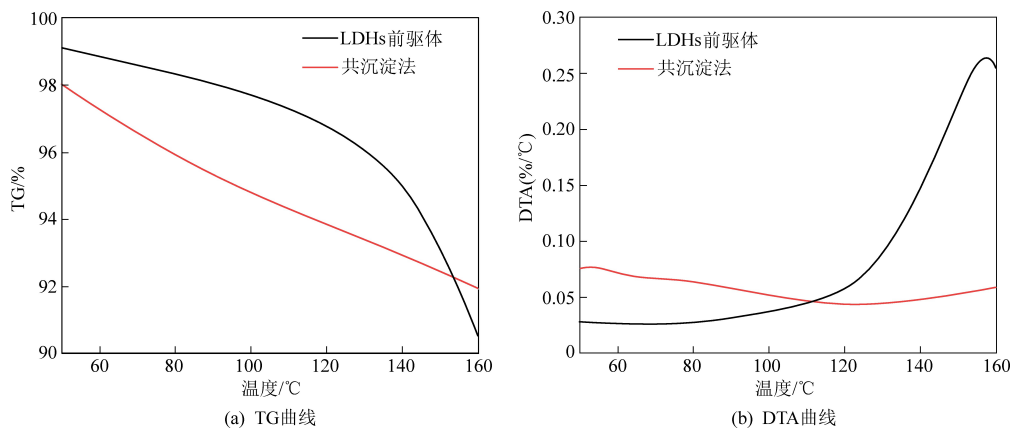


图 3 共沉淀法与 LDHs 作前驱体制备的 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> 的 TG-DTA 曲线

Fig.3 TG-DTA curves of In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> prepared by co-precipitation and using LDHs as precursors

图 1(b) 是焙烧后样品的 XRD 图谱,伴随着 LDHs 特征峰的消失,焙烧后的样品中均出现了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS: 43-1003) 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS: 06-0416) 的特征峰,表明焙烧后的 LDHs 前驱体已经完全转变为金属氧化物。4 种样品中 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征峰与标准卡片对比均向左偏移,而 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰向右偏移,说明 In、Co 两种原子间有强烈的相互作用,可能相互掺杂到对方的晶格中。

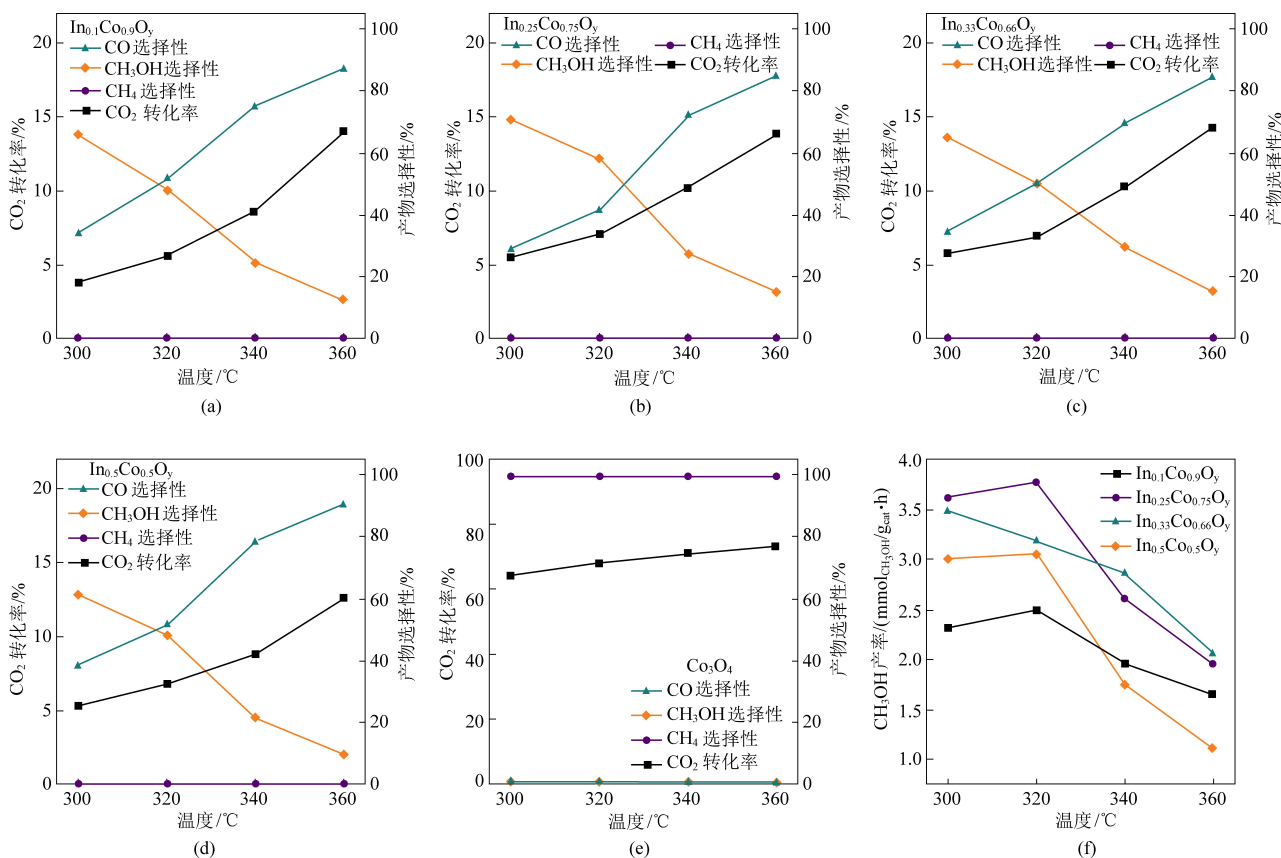
图 2(c) 是焙烧前与焙烧后的 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> 样品的 SEM 图。经过 500 °C 焙烧,In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 样品的片层结构已经完全被破坏,形成了大小均一(直径约 50 nm)的球形金属氧化物晶粒,该结果与 XRD 所得的结论一致。

### 2.3 催化剂的 CO<sub>2</sub>加氢性能评价

图 4 是不同 In/Co 比例的 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂以及作为参照的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>加氢催化性

能,所有的样品都以 LDHs 为前驱体制得,反应条件为 P = 5.0 MPa, H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> (体积比) = 3 : 1, GHSV = 9 000 cm<sup>3</sup>/(g<sub>cat</sub> · h)。所有的 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 样品都可催化 CO<sub>2</sub>加氢生成甲醇,随着温度的升高,CO<sub>2</sub>转化率逐渐增高,甲醇选择性逐渐降低,副产物 CO 的选择性逐渐升高。值得注意的是在所有 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 样品中,即使在高温(360 °C)下,CH<sub>4</sub> 的选择性仍然被完全抑制,选择性不超过 1%,而在作为参照的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂上,CH<sub>4</sub> 的选择性可达 99% 以上。图 4(f) 是不同 In/Co 比例的 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂的甲醇产率。可以看到,对于大多数样品,随着温度的升高,甲醇产率呈火山型曲线变化,在 320 °C 左右有最高的甲醇产率。在所有样品中,In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> 有最好的 CO<sub>2</sub>加氢制甲醇性能,其前驱体恰好也有最完美的 LDHs 结构。





注:CO<sub>2</sub>转化率,产物选择性,产率,所有样品均以 LDHs 为前驱体制得;反应条件: $P=5.0\text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ (体积比)=3:1,  $\text{GHSV}=9\ 000\text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$

图4 不同 In/Co 摩尔比的  $\text{In}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  催化剂与作为参照的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂的催化 CO<sub>2</sub> 加氢反应性能

Fig.4 Catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation performance of  $\text{In}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  catalysts with different

In/Co molar ratios and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalysts as a reference

图5(a)比较了以 LDHs 作前驱体制备的  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_y$  和以共沉淀法制备的  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_y$  间 CO<sub>2</sub> 加氢的性能,反应条件为  $P=5.0\text{ MPa}$ ,  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ (体积比)=3:1,  $\text{GHSV}=9\ 000\text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ 。可以很明显看到,以共沉淀法制备的催化剂参与反应的产物中存在大量 CH<sub>4</sub>(20%),而在以 LDHs 作前驱体制备的催化剂参与的反应中,CH<sub>4</sub>的生成则被完全抑制,选择性仅为 0.2%。相较于以共沉淀法制得的样品,以 LDHs 作前驱体的样品中甲醇的选择性也更高,可达约 70%,而在以共沉淀法制得的样品上仅为 18%。但对于 CO<sub>2</sub> 转化率,以 LDHs 为前驱体制备的样品(5.5%)则明显低于以共沉淀法制备的样品(16%)。

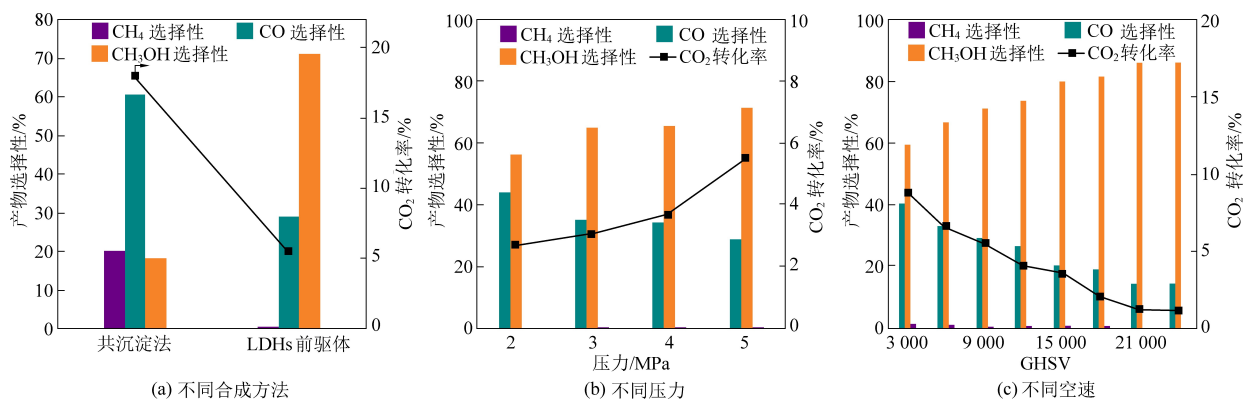
由上述结果可以总结,与传统共沉淀法相比,以 LDHs 作前驱体制备的  $\text{In}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  催化剂,不论在较低空速或较高温下,都可以很好的抑制副产物 CH<sub>4</sub> 的生成,但缺点是其 CO<sub>2</sub> 转化率较低。

实验还测试了以 LDHs 为前驱体制备的  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_y$  催化剂在不同条件下的 CO<sub>2</sub> 加氢性能。图

5(b)显示了  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_y$  催化剂在不同压力条件下的催化性能比较。随着压力的增高,CO<sub>2</sub> 转化率和甲醇选择性都随之上升,说明高压有利于 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应在催化剂上的进行。图5(c)显示了不同空速对  $\text{In}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_y$  催化剂催化 CO<sub>2</sub> 加氢性能的影响,即使在非常低的空速下( $3\ 000\text{ cm}^3/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ ), $\text{In}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_y$  催化剂上 CH<sub>4</sub> 的选择性仍保持在极低的水平(0.8%)。说明以 LDHs 作前驱体制得的  $\text{In}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  催化剂可以很好地抑制 CH<sub>4</sub> 的生成。

## 2.4 催化剂的表面性质

催化剂的可还原性能通过 H<sub>2</sub>-TPR 测定,如图6(a)。以往研究表明  $\text{In}_2\text{O}_3$  极难被还原<sup>[11]</sup>,将 In 元素引入到  $\text{Co}_3\text{O}_4$  体系中可抑制  $\text{In}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_y$  中  $\text{Co}_3\text{O}_4$  物种的还原,使还原温度向高温方向移动。催化剂在 250~350 °C 之间的低温还原峰可以归因于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  还原为 CoO,高温还原峰则可归因于 CoO 还原为金属 Co。



注: 标准反应条件  $P = 5.0 \text{ MPa}$ ,  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2 : \text{CO}_2$  体积比 = 3 : 1,  $\text{GHSV} = 9000 \text{ cm}^3 / (\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$

图 5 不同条件下 In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub> 加氢性能比较

Fig.5 Comparison of CO<sub>2</sub> hydrogenation performance of In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> catalyst under different conditions

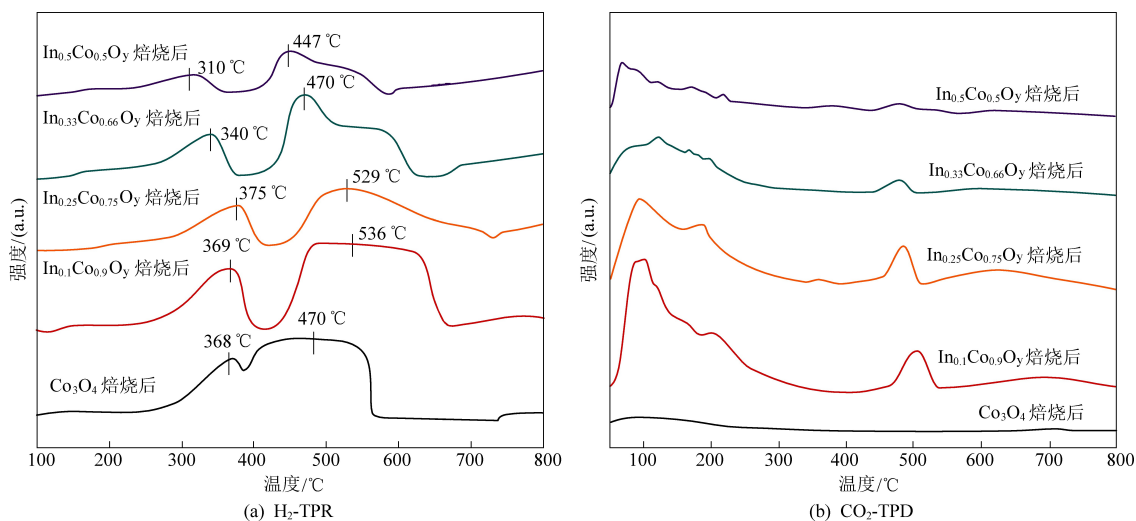


图 6 以 LDHs 作前驱体焙烧后制备的 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂图谱

Fig.6 H<sub>2</sub>-TPR and CO<sub>2</sub>-TPD of In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> catalyst prepared by calcination with LDHs as precursor

如图 6(b) 所示, 采用 CO<sub>2</sub>-TPD 测定了焙烧后催化剂上 CO<sub>2</sub> 的吸附能力, 所有催化剂在 CO<sub>2</sub> 吸附前先在 400 °C 下体积分数 20% 的 H<sub>2</sub>/Ar 气氛中还原 2 h。在 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 上仅观察到了一个较弱的 CO<sub>2</sub> 脱附峰, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在高温 H<sub>2</sub> 气氛下会被还原为金属 Co, 而 CO<sub>2</sub> 在金属 Co 上的吸附极弱。所有 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂都观察到了 3 个明显的脱附峰, 其中 100 °C 左右的峰归因于物理吸附的 CO<sub>2</sub>, 190 °C 左右的峰归因于催化剂表面的中等吸附的 CO<sub>2</sub>。值得注意的是, 在 500 °C 左右出现一个大的脱附峰, 该脱附峰可归因于吸附在还原重构后的表面 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 CO<sub>2</sub>。与 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相比, 所有 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂均显示出更多的 CO<sub>2</sub> 吸附, 且脱附温度随着 In 含量增加呈下降趋势, 说明在 In 含量较少时, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在表面的颗粒更小, 可能形成更多 In/Co 界面, 而 CO<sub>2</sub> 在界面上的吸附可能更加牢固。对于吸附在重构后的表面 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 CO<sub>2</sub> 脱附峰

(500 °C 附近), In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub> 样品具有最大的脱附峰面积, 而其催化 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇的产率也最高, 说明该吸附位点与 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应有极大关联。CO<sub>2</sub> 的紧密吸附可能是在 LDHs 样品上 CO<sub>2</sub> 转化率较低的原因。

### 3 结 论

本文聚焦于对 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行改进和优化, 试图解决 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上 CO<sub>2</sub> 加氢转化率过低导致甲醇产率不足的问题。向 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中引入了 Co 元素, 采用 LDHs 作为前驱体制备了一系列不同 In/Co 比的 In<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> 催化剂并将其用于 CO<sub>2</sub> 加氢制甲醇反应。对 In<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>y</sub>-LDHs、In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs、In<sub>0.33</sub>Co<sub>0.66</sub>O<sub>y</sub>-LDHs、In<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 这 4 种前驱体样品, 所有样品都存在 LDHs 的层状结构, 但在 In<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 和 In<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 中存在较多杂相, In<sub>0.25</sub>Co<sub>0.75</sub>O<sub>y</sub>-LDHs 样品具有最

完美的 LDHs 层状结构,但仍存在少量杂相,XRD 结果表明杂相主要为  $\text{In}(\text{OH})_3$  和  $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。LDHs 前驱体经过焙烧,层状结构被破坏,生成金属氧化物的纳米颗粒。

对催化剂进行了系统的  $\text{CO}_2$  加氢性能测试,结果表明,以 LDHs 为前驱体的催化剂可以有效抑制副产物  $\text{CH}_4$  的生成,即使在低空速或高温下, $\text{CH}_4$  选择性仍不超过 1%。但以 LDHs 作前驱体的催化剂的  $\text{CO}_2$  转化率较低。猜测原因可能是  $\text{CO}_2$  在  $\text{In}/\text{Co}$  界面上吸附得过于紧密。

本文探索了催化剂的合成新方法,实现了对副产物  $\text{CH}_4$  的抑制。考虑到 LDHs 结构高度可调变的特性,在以后的研究中可考虑替换层间阴离子,以及引入第三中金属元素等方法来优化催化剂的合成,为实现合成高活性高选择性的产甲醇催化剂提供可一个可行的方向。

## 参考文献

- [1] Friedlingstein P, O'Sullivan M, Jones M W, et al. Global carbon budget 2020 [J]. *Earth System Science Data*, 2020, 12: 3269-3340.
- [2] Pielke R A, Marland G, Betts R A, et al. The influence of land-use change and landscape dynamics on the climate system: Relevance to climate-change policy beyond the radiative effect of greenhouse gases [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2020, 360 (1797): 1705-1719.
- [3] Liu S, Wilkes A, Gao Q, et al. Contribution of different sectors to developed countries' fulfillment of GHG emission reduction targets under the first commitment period of the Kyoto Protocol [J]. *Environmental Science & Policy*, 2016, 61: 143-153.
- [4] Kar S, Kothandaraman J, Goepfert A, et al. Advances in catalytic homogeneous hydrogenation of carbon dioxide to methanol [J]. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 2018, 23: 212-218.
- [5] Bao J, Yang G, Yoneyama Y, et al. Significant advances in C1 catalysis: Highly efficient catalysts and catalytic reactions [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9 (4): 3026-3053.
- [6] Porosoff M D, Yan B, Chen J G. Catalytic reduction of  $\text{CO}_2$  by  $\text{H}_2$  for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: Challenges and opportunities [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9 (1): 62-73.
- [7] Wei W, Jinlong G. Methanation of carbon dioxide: An overview [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2010, 5 (1): 2-10.
- [8] Rodriguez J A, Liu P, Stacchiola D. J, et al. Hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methanol: Importance of metal-oxide and metal-carbide interfaces in the activation of  $\text{CO}_2$  [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (11): 6696-6706.
- [9] Guo L, Sun J, Ge Q, et al. Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable  $\text{C}_{2+}$  hydrocarbons [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (46): 23244-23262.
- [10] Zhou W, Cheng K, Kang J, et al. New horizon in C1 chemistry: Breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of  $\text{CO}_2$  into hydrocarbon chemicals and fuels [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48 (12): 3193-3228.
- [11] Martin O, Martin A J, Mondelli C, et al. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by  $\text{CO}_2$  hydrogenation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (21): 6261-6265.
- [12] Ye J, Liu C, Ge Q. DFT study of  $\text{CO}_2$  adsorption and hydrogenation on the  $\text{In}_2\text{O}_3$  surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116 (14): 7817-7825.
- [13] Yang B, Li L, Jia Z, et al. Comparative study of  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol on cubic bixbyite-type and rhombohedral corundum-type indium oxide [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31 (10): 2627-2633.
- [14] Sun K, Fan Z, Ye J, et al. Hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methanol over  $\text{In}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 2015, 12: 1-6.
- [15] Dostagir N H M D, Thompson C, Kobayashi H, et al. Rh promoted  $\text{In}_2\text{O}_3$  as a highly active catalyst for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10 (24): 8196-8202.
- [16] Sun K, Rui N, Zhang Z, et al. A highly active  $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$  catalyst for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol with enhanced stability [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22 (15): 5059-5066.
- [17] Jia X, Sun K, Wang J, et al. Selective hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methanol over  $\text{Ni}/\text{In}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50: 409-415.
- [18] Frei M S, Mondelli C, Garcia-Muelas R, et al. Atomic-scale engineering of indium oxide promotion by palladium for methanol production via  $\text{CO}_2$  hydrogenation [J]. *Nature Communications*, 2019, 10 (1): 1-11.
- [19] Jiang H, Lin J, Wu X, et al. Efficient hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methanol over  $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SBA}-15$  catalysts [J]. *Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization*, 2020, 36: 33-39.
- [20] Han Z, Tang C, Wang J, et al. Atomically dispersed  $\text{Pt}^{\text{III}}$  species as highly active sites in  $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$  catalysts for methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  hydrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 394: 236-244.
- [21] Sun K, Rui N, Zhang Z, et al. A highly active  $\text{Pt}/\text{In}_2\text{O}_3$  catalyst for  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol with enhanced stability [J]. *Green Chemistry*, 2020, 22 (15): 5059-5066.
- [22] Yao L, Shen X, Pan Y, et al. Synergy between active sites of  $\text{Cu}-\text{In}-\text{Zr}-\text{O}$  catalyst in  $\text{CO}_2$  hydrogenation to methanol [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 372: 74-85.
- [23] Jia X, Sun K, Wang J, et al. Selective hydrogenation of  $\text{CO}_2$  to methanol over  $\text{Ni}/\text{In}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50: 409-415.

- [24] Rui N, Zhang F, Sun K, et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol on a Au<sup>δ+</sup>-In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> Catalyst [J]. ACS Catalysis, 2020, 10 (19): 11307-11317.
- [25] Bavykina A, Yarulina I, Al Abdulghani A J, et al. Turning a methanation Co catalyst into an In-Co methanol producer [J]. ACS Catalysis, 2019, 9 (8): 6910-6918.
- [26] Zhang G, Zhang X, Meng Y, et al. Layered double hydroxides - based photocatalysts and visible - light driven photodegradation of organic pollutants: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123684.
- [27] Li C, Chen Y, Zhang S, et al. Ni-In intermetallic nanocrystals as efficient catalysts toward unsaturated aldehydes hydrogenation [J]. Chemistry of Materials, 2013, 25 (19): 3888-3896.