

文章编号: 2095-0411 (2012) 02-0022-06

Cu/MCM-41 和 Cu-ZnO/MCM-41 的制备及对 甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化性能^{*}

李国儒, 李 工, 周书喜, 佟惠娟

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以 MCM-41 介孔分子筛为载体, 通过浸渍法和研磨法制备了 Cu/MCM-41 和 Cu-ZnO/MCM-41 催化剂。采用 XRD、N₂ 吸附-脱附、TPR、NH₃-TPD 等方法对催化剂进行表征。结果表明, 催化剂均保留了 MCM-41 有序的六方介孔结构, ZnO 和 CuO 存在着相互作用, 研磨法制备的催化剂其酸性比浸渍法制备的略强。在连续流动式常压微型反应器上评价了催化剂对甲醇脱氢制甲酸甲酯反应的催化活性。浸渍法和研磨法相比, 浸渍法制备的催化剂对甲酸甲酯的选择性较高, 但对甲醇的转化率较低; 研磨法制备的催化剂对甲酸甲酯的选择性较低, 但甲醇的转化率较高, 添加助剂 ZnO 能提高甲酸甲酯的选择性。浸渍法制备的 Cu-ZnO/MCM-41-I 在 250℃ 对甲醇的转化率和对甲酸甲酯的选择性分别为 15.28% 和 81.31%, 在相同条件下, 研磨法制备的 Cu-ZnO/MCM-41-G 对甲醇的转化率和对甲酸甲酯的选择性分别为 18.83% 和 75.32%。

关键词: MCM-41 载体; 铜基催化剂; 浸渍法和研磨法; 甲醇脱氢; 甲酸甲酯

中图分类号: TQ 225

文献标识码: A

Preparation and Catalytic Performance of Cu/MCM-41 and Cu-ZnO/ MCM-41 for Dehydrogenation of Methanol to Methyl Formate

LI Guo—ru, LI Gong, ZHOU Shu—xi, TONG Hui—juan

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Cu-ZnO/MCM-41 and Cu/MCM-41 catalysts were prepared using impregnation and grinding methods with MCM-41 molecular sieves as the support. The catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption-desorption, TPR and NH₃-TPD methods. The results showed that the catalysts retain the ordered mesoporous hexagonal structure of MCM-41, and that there was interaction between ZnO and CuO in the catalysts and the catalysts prepared by grinding had slightly stronger acidity than the catalysts prepared by impregnation. The catalytic activity of the dehydrogenation of methanol to methyl formate (MF) was evaluated using the flow microreactor under atmospheric pressure. The catalyst prepared by impregnation has a better selectivity for the MF, but a lower methanol conversion rate than the catalyst prepared by grinding. The MF selectivity could be improved by ZnO additive while the methanol conversion rate was reduced. For Cu/MCM-41 prepared by impregnation and grinding, the methanol conversion was 20.18% and 24.13% respectively and the MF selectivity was 73.75% and 67.35% at 250℃ respectively. Likewise for Cu-ZnO/MCM-41 prepared by impregnation and grinding, the methanol conversion

^{*} 收稿日期: 2011-12-26

基金项目: 江苏省高校自然科学基金 (08KJD150013)

作者简介: 李国儒 (1985-), 男, 山西应县人, 硕士生; 通讯联系人: 李工。

rate was 15.28% and 18.83% respectively and the MF selectivity was 81.31% and 75.32% at 250°C respectively.

Key words: MCM-41 support; Cu-based catalysts; impregnation and grinding methods; dehydrogenation of methanol; methyl formate

甲醇可以由天然气、煤和生物质获得,以甲醇为起始原料可以合成许多化学品,如甲醛、醋酸和甲酸甲酯(MF)等。甲酸甲酯是一种重要的有机合成中间体,能衍生出许多化合物,它们覆盖了已知的大多数 C_1 化学品。目前甲酸甲酯的合成方法有多种,如甲醇羰基化法^[1]、甲醇氧化法^[2,3]和甲醇脱氢法^[4]。采用甲醇脱氢制甲酸甲酯的方法,其优势是原料丰富且单一、副产的氢气可回收利用等,甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化剂大多采用铜基催化剂,例如 Cu/SiO₂^[5]、Cu-ZnO/SiO₂^[6]等在 260°C 时,它们对甲醇的转化率分别为 22.1% 和 12.7%,对甲酸甲酯的选择性分别为 53.0% 和 69.9%。MCM-41 介孔分子筛为载体制备的铜基催化剂用于甲醇脱氢制甲酸甲酯的文献报道较少,本文采用 MCM-41 介孔分子筛为载体制备铜基催化剂,由于离子交换法所使用的铜氨水溶液为强碱性,会破坏 MCM-41 的介孔结构^[7],因此本文采用浸渍法和研磨法制备铜基催化剂 Cu/MCM-41 和 Cu-ZnO/MCM-41,并分别考察它们对甲醇脱氢生成甲酸甲酯的催化活性。

1 实验部分

1.1 化学试剂

硅胶 $w(\text{SiO}_2) > 30\%$, 浙江宇达化工有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(AR 级,北京化学试剂公司); 硝酸铜、硝酸锌、无水甲醇(均为 AR 级,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 催化剂的制备

载体 MCM-41 介孔分子筛按照文献 [8] 的方法制备,反应物的物质的量比为 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{CTAB}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.17 : 0.12 : 35$, 晶化温度 140°C, 晶化时间 24h, 经抽滤、洗涤和烘干后得 MCM-41 原粉。

浸渍法: 称取一定量的硝酸铜,用一定量的蒸馏水溶解配制硝酸铜溶液,向其加入与浸渍液等体积且脱除模板剂的 MCM-41,在室温下浸渍 24h,在 100°C 下干燥 6h, 550°C 通空气焙烧 2h, 然后在

300°C 下通氢气还原 2h, 得到的催化剂标记为 Cu/MCM-41-I。配制一定配比的硝酸铜和硝酸锌的混合溶液,用同样方法制备的催化剂标记为 Cu-ZnO/MCM-41-I。

研磨法: 将一定量的硝酸铜和未脱除模板剂的 MCM-41 原粉混合研磨 6h 后,在 550°C 通空气焙烧 6h, 然后在 300°C 下通氢气还原 2h, 得到的催化剂标记为 Cu/MCM-41-G。将一定量的硝酸铜和硝酸锌与未脱除模板剂的 MCM-41 共同混合研磨 6h, 其余处理同前,制备的催化剂标记为 Cu-ZnO/MCM-41-G。

1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析采用日本理学 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪,电压 40kV,电流 40mA, Cu 靶。比表面及孔径用 Micromeritics 公司的 ASAP 2010C 型氮气吸附-脱附分析仪测定,氮气为吸附质,在液氮温度(77K)下测定。程序升温还原(TPR)在改装的气相色谱仪上进行,样品用量 20mg,还原气为 N₂ 和 H₂(10%)的混合气体,以 10°C/min 的速率由 100°C 升至 600°C,由热导检测器检测耗氢信号。氨程序升温脱附(NH₃-TPD)在自建的装置上进行,将 30mg 催化剂样品置于反应管中,氮气流速 30mL/min,在 500°C 吹扫 1h 后降至 100°C,饱和吸附氨气后氮气吹扫 2h,由 100°C 以 10°C/min 升温至 650°C,热导池检测脱附的氨。

用于表征的催化剂样品均为同类样品中催化活性最高的,样品及质量组成分别如下: Cu/MCM-41-I (Cu: 17.2%); Cu-ZnO/MCM-41-I (Cu: 17.2%; ZnO: 8.6%) Cu/MCM-41-G (Cu: 17.1%) 和 Cu-ZnO/MCM-41-G (Cu: 17.1%; ZnO: 4.28%)。

1.4 催化反应

甲醇脱氢制甲酸甲酯的反应在连续流动式常压微型反应器上进行,反应器为内径 8mm 的不锈钢管,催化剂用量 0.3g,反应前在 300°C 通入氢气活化处理 1h 后,调至反应温度,由微量泵将无水甲

醇送入反应器，流出物经冰盐水回流冷凝，气体放空，冷凝液由 SP-3420 气相色谱仪分析，氢气为载气，热导检测，色谱柱填料为聚乙二醇 400/白色担体，柱长 2m。采用面积校正归一法定量分析，通过碳平衡计算转化率和选择性。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对制备的催化剂样品进行 XRD 测定，其小角度的 X 射线衍射图见图 1，可以看出，样品在 2θ 约 2° 处出现主衍射峰， $3-6^\circ$ 范围内的有弱衍射峰，表明两种方法制备的样品均保留了典型的 MCM-41 介孔分子筛的六方密堆晶相结构^[9]。但与 MCM-41 介孔分子筛相比，浸渍法制备的样品由于 Cu

和 ZnO 进入载体 MCM-41 介孔孔道内，使得衍射峰强度明显变弱，且 Cu/MCM-41-I 和 Cu-ZnO/MCM-41-I 的主衍射峰 2θ 由 MCM-41 的 2.08° 分别移动到 2.28° 和 2.48° 。而研磨法制备的样品其衍射峰强度和载体 MCM-41 的差别不大，可能都是研磨法使 Cu 和 ZnO 进入孔道内的较少，大部分都分布在介孔孔道外面，对衍射峰强度影响很小。由广角 XRD 图 2 可知浸渍法和研磨法制备的样品均有 3 个衍射峰，衍射指标分别为 (111) (200) (220)，是零价铜的面心点阵结构。含 ZnO 的样品没有发现 ZnO 的衍射峰，但铜的衍射峰强度略微变弱，加入 ZnO 的作用除影响催化剂的选择性外，也可隔离铜颗粒，阻止单质铜在高温下的烧结^[4]。

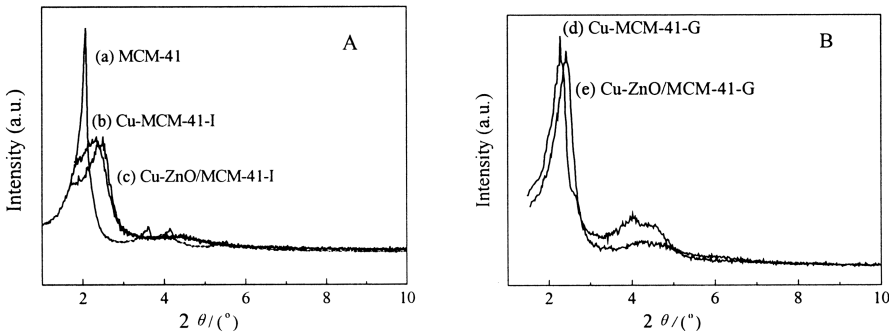


图 1 样品的小角 XRD 图

Fig. 1 Small angle XRD pattern of samples

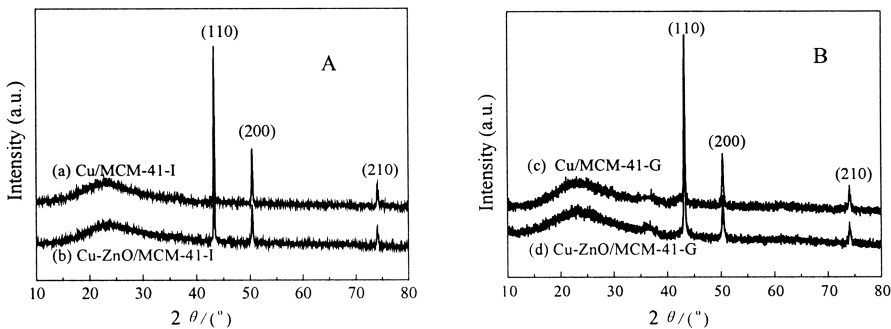


图 2 样品的广角 XRD 图

Fig. 2 Wide-angle XRD pattern of samples

2.2 氮吸附脱附和孔径分布

浸渍法和研磨法制备的催化剂样品其氮吸附脱附及孔径分布曲线见图 3，可知所有样品的氮吸附脱附及孔径分布曲线与载体 MCM-41 的相似，均为 IV 型等温线^[8]，所以不同方法制备的样品仍然具有与载体 MCM-41 相似的介孔结构，但浸渍法与研磨法得到样品相比，后者的吸附与脱附曲线的

台阶陡峭程度更大，由表 1 可知浸渍法制备的样品的孔体积和孔径比研磨法的小，表明浸渍法比研磨法有更多的 Cu 和 ZnO 进入 MCM-41 的孔道内，使样品的孔径变小^[10]，这与样品的孔分布及 XRD 结果是一致的。另外，对于只负载 Cu 的样品，浸渍法和研磨法制备的样品其比表面积差别不大，但对于同时负载 Cu 和 ZnO 的样品，浸渍法的比表面积比研磨法的明显降低，可能是由于增加了 ZnO，

使 MCM-41 的负载量增加，更多的 Cu 和 ZnO 进

入 MCM-41 的孔道所致。

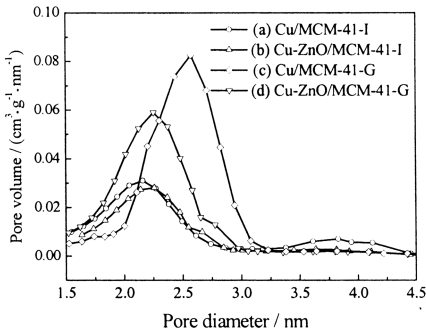
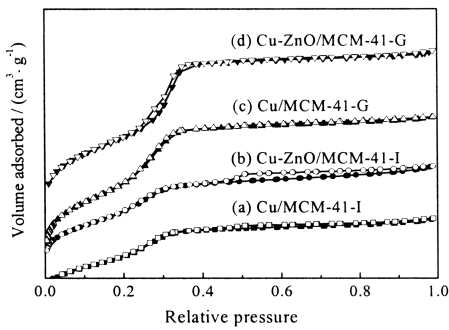


图 3 氮吸附脱附及孔径分布

Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption and pore size distribution of samples

表 1 样品的比表面积和孔结构参数

Table 1 Specific surface areas and pore structure parameters of samples

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
Cu/MCM-41-I	651	0.244	2.2
Cu-ZnO/MCM-41-I	544	0.210	2.2
Cu/MCM-41-G	645	0.389	2.4
Cu-ZnO/MCM-41-G	650	0.393	2.6

2.3 程序升温还原

浸渍法和研磨法制备的催化剂样品的 TPR 结果见图 4，可知浸渍法制备的 Cu/MCM-41-I 在约 240℃ 和 270℃ 出现两个 CuO 还原峰，其中低温

还原峰面积很小，加入 ZnO 后，低温还原峰面积变得很大，而高温还原峰面积变得很小，成为低温还原峰的肩峰，表明助催化剂 ZnO 和 CuO 之间存在相互作用，降低了 CuO 的还原温度。由图 4B 可知，研磨法制备的 Cu/MCM-41-G 在约 275℃ 有一个 CuO 还原峰，加入 ZnO 后，还原峰的温度降低了 25℃，约为 250℃，表明 ZnO 和 CuO 也存在着相互作用。浸渍法的样品有两个还原峰，可能是载体 MCM-41 与一部分 CuO 存在较强的相互作用，而对于研磨法的样品只有一个还原峰，表明 MCM-41 和 CuO 的相互作用则较弱。

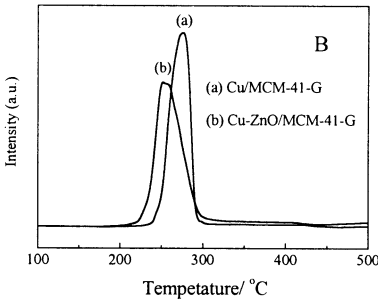
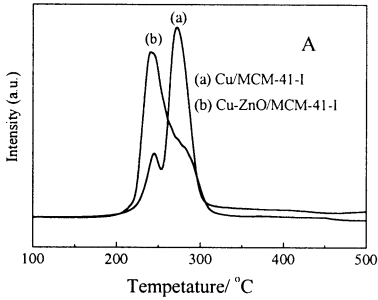


图 4 样品的 TPR 曲线

Fig. 4 TPR profile of samples

2.4 氨程序升温脱附

采用浸渍法和研磨法制备的催化剂样品吸附 NH₃ 后的程序升温脱附结果见图 5。由图 5A 可知浸渍法制备的 Cu/MCM-41-I 在 100-600℃ 范围内没有明显的脱附峰，但加入 ZnO 后的 Cu-ZnO/MCM-41-I 在约 250℃ 和 350℃ 有两个明显的脱附峰，且前者强于后者。由图 5B 可知研磨法制备的 Cu/MCM-41-G 在 315℃ 有一个脱附峰，Cu-ZnO/MCM-41-G 在 260℃ 和 345℃ 有 2 个明显的脱附峰，后者强于前者。脱附峰产生的原因

主要是 NH₃ 的物理吸附、酸中心的吸附和 ZnO 的吸附，其中物理吸附的脱附峰温度低于 150℃。已知全硅 MCM-41 介孔分子筛为中性载体^[11]，因此，由氨的程序升温脱附结果可知，浸渍法制备的 Cu/MCM-41-I 几乎没有酸性，但研磨法制备的 Cu/MCM-41-G 具有弱酸性，其原因还不清楚。同时含 Cu 和 ZnO 的样品在 200℃ 以上均有 2 个脱附峰，其中温度低的为 ZnO 吸附 NH₃ 的脱附峰，温度高的为酸中心吸附 NH₃ 的脱附峰，表明同时含 Cu 和 ZnO 的样品均具有弱酸性，且 Cu-ZnO/MCM-41-G 的酸性略强于 Cu-ZnO/MCM-41-I。

—I。加入 ZnO 产生酸性可能是 MCM-41（组成

为 SiO₂）与 ZnO 的相互作用^[12]。

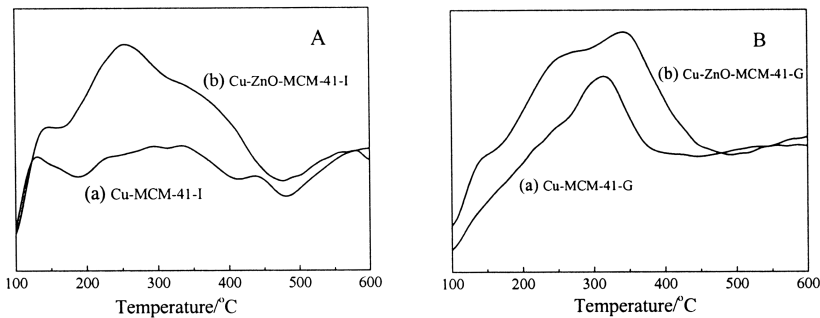


图 5 样品的 NH₃-TPD 曲线
Fig. 5 NH₃-TPD profiles of samples

2.5 甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化活性

2.5.1 铜负载量对催化活性的影响

甲醇脱氢制甲酸甲酯的反应是一个强吸热并且受到热力学平衡限制的反应，提高温度有利于提高甲醇的转化率，但是同时会促进副反应的发生，因此，反应温度对催化剂的活性影响很大。对于 MCM-41 为载体采用浸渍法和研磨法制备的催化剂，实验结果显示最佳的反应温度约为 250℃，在此温度下，当催化剂用量为 0.3g，甲醇进料量为 4 mL·h⁻¹时，铜的负载量对催化剂活性的影响见表 2，可知浸渍法制备的催化剂在 Cu 负载量为 17.2%时，Cu/MCM-41-I 催化剂的活性最高，甲醇转化率为 20.18%，甲酸甲酯选择性为 73.75%，Cu 负载量小于或大于 17.2%时，甲醇转化率和甲酸甲酯选择性均较低或甲醇转化率较高而甲酸甲酯选择性较低。研磨法制备的催化剂在 Cu 负载量为 17.1%时，Cu/MCM-41-G 催化剂的活性最高，甲醇转化率和甲酸甲酯选择性分别为 24.13%和 67.35%。研磨法和浸渍法相比，前者的转化率较高，但选择性较低。可能与催化剂的活性组分 Cu 的状态及酸碱性有关，对于 MCM-41 只负载 Cu 的催化剂，催化剂表面的酸性会促进副产物的生成，使甲醇的转化率较高，但甲酸甲酯的选择性较低。

2.5.2 ZnO 对催化剂活性的影响

为了提高催化剂的选择性，在 Cu 负载量为 17.2%的条件下，添加不同量的 ZnO，其反应结果见表 3，对比表 2 可知，添加 ZnO 助剂后，甲醇的转化率有所下降，但 MF 的选择性得到提高。对于浸渍法，当 $m(\text{Cu}) : m(\text{ZnO}) = 2 : 1$ 时，Cu-ZnO/MCM-41-I 催化剂对 MF 的选择性最高，为 81.31%，甲醇转化率为 15.28%；对于研

磨法，当 $m(\text{Cu}) : m(\text{ZnO}) = 4 : 1$ 时，Cu-ZnO/MCM-41-G 催化剂对 MF 的选择性最高，为 75.32%，甲醇转化率为 18.83%。表明催化剂的制备方法和 $m(\text{Cu})/m(\text{ZnO})$ 的不同，均影响转化率和选择性，Cu-ZnO/MCM-41-G 的酸性比 Cu-ZnO/MCM-41-I 的略强，可能是研磨法使 MF 选择性较低的原因之一。

表 2 铜负载量对催化活性的影响

Table 2 Effect of copper content on catalytic activity			
催化剂	$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{催化剂})}/\%$	甲醇转化 率/%	MF 选择 性/%
Cu/MCM-41-I	10.6	17.42	20.13
	13.9	30.27	47.63
	17.2	20.18	73.75
	25.4	16.31	40.52
Cu/MCM-41-G	10.4	31.12	38.74
	14.1	36.27	37.61
	17.1	24.13	67.35
	25.3	22.31	33.87

表 3 ZnO 对催化活性的影响

Table 3 Effect of ZnO on catalytic activity			
催化剂	$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{ZnO})}$	甲醇转化 率/%	MF 选择 性/%
Cu-ZnO/MCM-41-I	6 : 1	10.12	30.32
	4 : 1	14.26	34.74
	2 : 1	15.28	81.31
	1 : 1	30.37	40.21
Cu-ZnO/MCM-41-G	6 : 1	24.56	25.51
	4 : 1	18.83	75.32
	2 : 1	16.37	44.61
	1 : 1	10.81	54.32

说明：反应条件为催化剂用量 0.3；反应温度 250℃；甲醇进料量 4mL·h⁻¹。

总之，在相同反应条件下，研磨法制备的催化剂对甲醇的转化率均大于浸渍法的转化率，但浸渍法制备的催化剂对 MF 的选择性较高。根据 N₂ 吸附、TPR 和氨程序升温脱附结果，浸渍法和研磨法制备的催化剂其孔结构、Cu 的状态和酸碱性不

同, 其差别对催化剂的活性有一定的影响。

3 结 论

(1) MCM-41 介孔分子筛为载体, 采用浸渍法和研磨法制备的催化剂与 MCM-41 有相近的介孔结构和比表面积, 但浸渍法比研磨法有更多的 Cu 和 ZnO 进入 MCM-41 的孔道中。

(2) CuO 和 ZnO 存在着相互作用, 另外, 浸渍法制备的样品其载体 MCM-41 与 CuO 存在较强的相互作用, 而研磨法 MCM-41 与 CuO 的相互作用较弱。研磨法制备的催化剂比浸渍法的酸性略强。

(3) 加入 ZnO 能抑制副反应, 提高产物的选择性。催化剂的制备方法影响其催化活性, 当反应温度为 250℃, 催化剂用量 0.3g, 甲醇进料流量 $4\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 浸渍法制备的 Cu-ZnO/MCM-41-I 催化剂对甲醇转化率和甲酸甲酯的选择性分别为 15.28 % 和 81.31 %; 研磨法制备的 Cu-ZnO/MCM-41-G 催化剂对甲醇转化率和甲酸甲酯的选择性分别为 18.83 % 和 75.32 %。

参考文献:

- [1] He Ling, Liu Haichao, Xiao Chaoxian, et al. Liquid-phase synthesis of methyl formate via heterogeneous carbonylation of methanol over a soluble copper nanocluster catalyst [J]. Green Chem, 2008, 10: 619-622.
- [2] Wittstock A, Zielasek V, Biener J, et al. Nanoporous gold

catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature [J]. Science, 2010, 327: 319-322.

- [3] Lichtenberger J, Lee D, Iglesia E. Catalytic oxidation of methanol on Pd metal and oxide clusters at near-ambient temperatures [J]. Phys Chem, 2007, 9 (35): 4902-4906.
- [4] 王乐夫, 谭凤仙, 张映珊, 等. 甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化剂和反应性能研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 1994, 10 (4): 403-407.
- [5] Guo Yanglong, Lu Guanzhong, Mo Xunhua, et al. Vapor phase dehydrogenation of methanol to methyl formate in the catalytic membrane reactor with Cu/SiO₂/ceramic composite membrane [J]. Catalysis Letters, 2005, 99 (1-2): 105-108.
- [6] 刘说, 吴静, 汪海滨, 等. 甲醇脱氢制甲酸甲酯催化剂的研究 [J]. 沈阳化工学院学报, 2005, 19 (4): 266-269.
- [7] 郑振涛, 佟惠娟, 李工. Cu-CFG 和 Cu-MCM-41 催化合成 2, 2-二甲基环丙烷甲酸乙酯 [J]. 江苏工业学院学报, 2008, 20 (3): 6-9.
- [8] Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359: 710-712.
- [9] Lin Wenyong, Wen QiangCai, Pang qin, et al. New mineralization agents for the synthesis of MCM-41 [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 33 (1): 187-196.
- [10] 邱永福. 催化剂 Au/CeO₂/MCM-41 的制备及其活性研究 [J]. 广东化工, 2011, 38 (3): 49-51.
- [11] Cai Chao, Wang Hua, Han Jinyu. Synthesis and characterization of ionic liquid-functionalized alumino-silicate MCM-41 hybrid mesoporous materials [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (33): 9802-9808.
- [12] 田部浩三. 固体酸碱及其催化性质 [M]. 赵君生, 张嘉郁, 译. 北京: 化学工业出版社, 1979: 76-77.