

文章编号: 2095—0411 (2014) 01 - 0023 - 05

研磨法和浸渍法制备 Cu/SBA-15 和 Cu-ZnO/SBA-15 及对甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化性能^{*}

汪青松, 李国儒, 李 工

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以介孔分子筛 SBA-15 做载体, 用研磨法制备 Cu/SBA-15-G 和 Cu-ZnO/SBA-15-G, 对它们进行 XRD、TEM、TPR 和氮气吸附-脱附表征, 考察其对甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化活性, 并与浸渍法制备的 Cu/SBA-15-I 和 Cu-ZnO/SBA-15-I 进行对比。实验表明研磨法制备的样品其 Cu 和 ZnO 在载体上的分散性比浸渍法的差, 其 CuO 的还原温度明显低于浸渍法的还原温度, 加入 ZnO 能提高产物的选择性。当反应温度为 270℃ 时, 研磨法制备的 Cu-ZnO/SBA-15-G 对甲醇转化率和甲酸甲酯的选择性分别为 15.23% 和 79.81%, 浸渍法制备的 Cu-ZnO/SBA-15-I 对甲醇转化率和甲酸甲酯的选择性分别为 13.41% 和 83.36%。

关键词: SBA-15 载体; 研磨法; 浸渍法; 甲醇脱氢; 甲酸甲酯

中图分类号: TQ 426.94

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095—0411.2014.01.006

Catalytic Activity of Methanol Dehydrogenation to MF over Cu/SBA-15 and Cu-ZnO/SBA-15 Prepared by Grinding and Impregnation

WANG Qing-song, LI Guo-ru, LI Gong

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

Abstract: Using SBA-15 molecular sieve as the support, Cu/SBA-15-G and Cu-ZnO/SBA-15-G catalysts were prepared by grinding. They were characterized by XRD, TEM, TPR and nitrogen adsorption/desorption methods. Their catalytic activities of the methanol dehydrogenation to methyl formate (MF) were studied and compared with those of the catalysts Cu/SBA-15-I and Cu-ZnO/SBA-15-I prepared by impregnation. The results obtained indicated that the Cu and ZnO in the catalysts prepared by grinding had a worse dispersity than that prepared by impregnation. However, the reduction temperature of the CuO in the catalysts prepared by grinding was obviously lower than that prepared by impregnation and the selectivity to MF can be improved by adding ZnO. The experiments showed that the methanol conversion rate and selectivity to MF were 15.23% and 79.81% at 270℃ for Cu-ZnO/SBA-15-G, respectively. For Cu-ZnO/SBA-15-I, the methanol conversion rate and selectivity to MF were 13.41% and 83.36% respectively.

Key words: SBA-15 support; grinding method; impregnation method; dehydrogenation of methanol; methyl formate

^{*} 收稿日期: 2013 - 04 - 22

基金项目: 江苏高校自然科学基金项目资助 (08KJD150013)

作者简介: 汪青松 (1988—), 男, 安徽安庆人, 硕士生; 通讯联系人: 李工。

甲酸甲酯可以作为有机合成的中间体,能衍生出许多化工产品。甲酸甲酯的合成方法有多种,如酯化法、甲醇羰基化法和甲醇脱氢法等^[1],其中甲醇脱氢制甲酸甲酯的方法比较简单、原料丰富、副产品氢气可回收利用。有关甲醇脱氢制甲酸甲酯的方法及工业化已有较多的文献报道^[2-5],催化剂所采用的载体一般为无定型 SiO₂、活性碳等,其活性组分通常为单质铜等。SBA-15 介孔分子筛具有介孔有序的结构^[6],孔径 4~7nm,比表面 600~900m²·g⁻¹,可作为催化剂的优良载体^[7-8]。本文采用介孔分子筛 SBA-15 做载体,用研磨法负载铜或铜和氧化锌制备铜基催化剂,并与浸渍法制备的铜基催化剂进行对比,考察它们对甲醇脱氢制甲酸甲酯的催化活性。

1 实验部分

1.1 主要化学试剂及催化剂的制备

盐酸、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生产。

载体 SBA-15 介孔分子筛的制备参考文献^[6]。研磨法:将 3.09g 硝酸铜和 8g 未脱除模板剂的 SBA-15 原粉混合研磨 6h 后,在 550℃ 通空气焙烧 6h,然后在 300℃ 下通氢气还原 2h,得到含铜质量分数为 17% 的催化剂,标记为 Cu/SBA-15-G。同时加入一定量的硝酸铜和硝酸锌,则得到含铜质量分数为 17% 且 $m(\text{Cu})/m(\text{ZnO})=4$ 的催化剂,标记为 Cu-ZnO/SBA-15-G,不同 $m(\text{Cu})/m(\text{ZnO})$ 配比的催化剂用类似方法制备。

浸渍法:称取 3.09g 硝酸铜,用 8.0mL 蒸馏水溶解配制硝酸铜溶液,加入到 4g 脱除模板剂的 SBA-15,在室温下浸渍 24h,在 100℃ 下干燥 6h,550℃ 通空气焙烧 2h 后,在 300℃ 下通氢气还原 2h,得到含铜质量分数为 17% 的催化剂,标记为 Cu/SBA-15-I。同时加入一定量的硝酸铜和硝酸锌,则得到含铜质量分数为 17% 且 $m(\text{Cu})/m(\text{ZnO})=4$ 的催化剂,标记为 Cu-ZnO/SBA-15-I,其它 $m(\text{Cu})/m(\text{ZnO})$ 配比的催化剂用类似方法制备。

1.2 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,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,透射电镜 (TEM) 采用日本电子公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜,程序升温还原 (TPR) 在自制的装置上进行。

1.3 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,粒度为 25~40 目,反应前,催化剂在 300℃ 通 H₂ 活化 2h。原料为无水甲醇,用 2ZB-1L10 双柱塞微量泵进料,冷凝后的产物用 SP-3420 气相色谱仪定量分析。

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 和 TEM 分析

制备的样品经氢气 300℃ 还原后进行 XRD 测试,其结果如图 1 所示。样品在 2θ 为 30°、40° 和 50° 附近出现 3 个衍射峰,表明是面心点阵结构的零价铜。研磨法和浸渍法的样品加入助剂 ZnO 后,铜的衍射峰强度明显变弱,但均没有发现 ZnO 的衍射峰,表明加入 ZnO 有利于零价铜的分散。

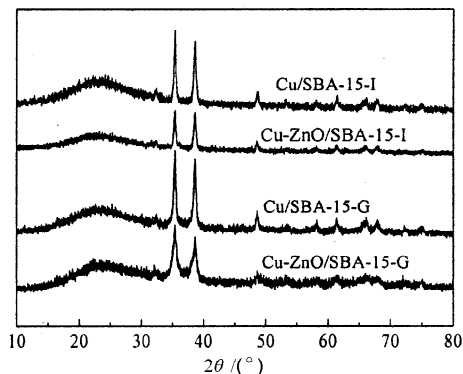


图 1 样品的 XRD 结果

Fig. 1 XRD pattern of samples

样品的 TEM 图像见图 2,可知研磨法制备的样品其负载的 Cu 和 ZnO 在 SBA-15 孔道的内外表面上分布的不是很均匀,而浸渍法其 Cu 和 ZnO 在 SBA-15 孔道的内外表面上的分布比较均匀。

2.2 氮气吸附脱附和孔径分布

样品的氮气吸附脱附及孔径分布曲线见图 3,其比表面积和孔径见表 1。可知研磨法和浸渍法制备的样品其氮吸附脱附和孔分布曲线与载体 SBA-15 的相似,均为典型的 IV 型等温线。但研磨法制备的样品其氮吸附脱附的突跃范围比浸渍法的宽,且其孔分布曲线也比浸渍法的宽,另外,加入

ZnO 的样品其平均孔径减小。表明浸渍法可使负载的活性组分均匀的进入介孔的孔道内, 而研磨法

由于孔道内模板剂的阻碍, 使负载的活性组分部分进入孔道内, 另一部分在孔道外。

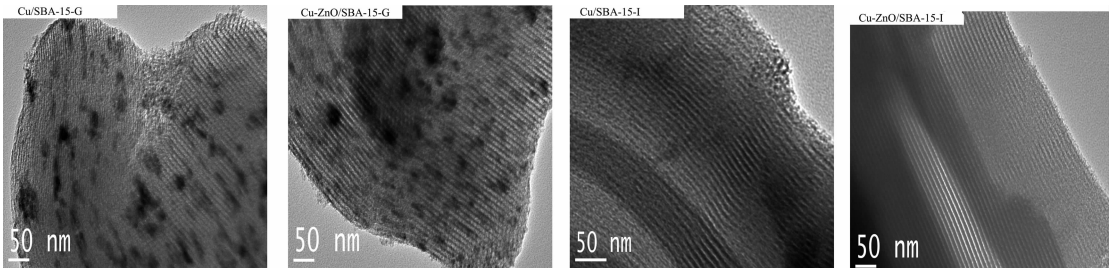


图 2 样品的 TEM 图
Fig. 2 TEM images of samples

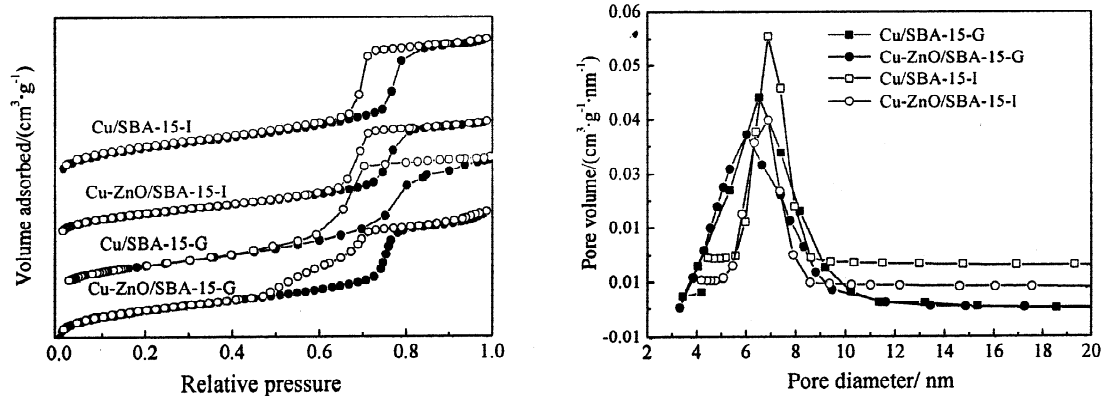


图 3 样品的氮吸附脱附和孔分布图
Fig. 3 Nitrogen adsorption—desorption and pore size distribution of samples

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

催化剂	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/SBA-15-G	517	0.624	7.2
Cu-ZnO/SBA-15-G	484	0.596	6.9
Cu/SBA-15-I	511	0.713	7.0
Cu-ZnO/SBA-15-I	432	0.598	6.3

2.3 程序升温还原

研磨法和浸渍法制备样品的 TPR 结果见图 4。

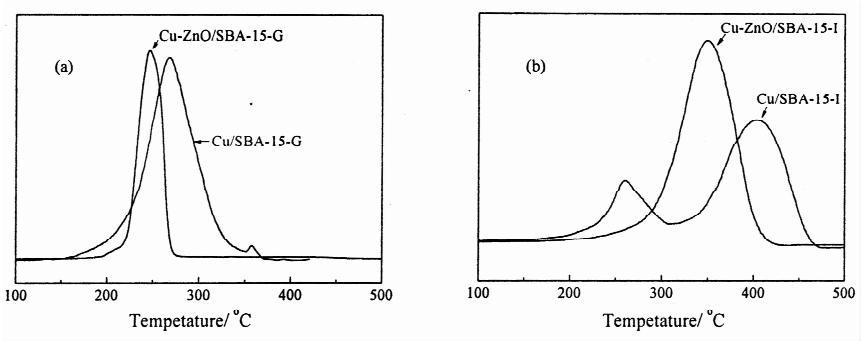


图 4 样品的 TPR 曲线
Fig. 4 TPR profile of samples

由图 4(a)可知研磨法制备的 Cu/SBA-15-G 在约 275℃有一个 CuO 还原峰, 加入 ZnO 后, 其还原峰的温度降低 25, 且峰型明显变窄。由图 4 (b)可知浸渍法制备的 Cu/SBA-15-I 在约 260℃和 400℃出现两个 CuO 还原峰, 加入助剂 ZnO 后, 只在约 350℃只出现一个还原峰, 上述结果均表明助催化剂 ZnO 和 CuO 之间存在相互作用, 且使 CuO 的还原温度降低。研磨法和浸渍法相比, 前者的 CuO 还原温度比较低。

2.4 制备的催化剂的催化活性

2.4.1 温度与进料速度对催化活性的影响

合成的样品经催化活性考察表明，反应温度低于 220℃ 时，甲醇的转化率很低，反应温度高于 290℃ 时，虽然甲醇的转化率很高，但副反应严重，甲酸甲酯的选择性很低。在 230~290℃ 之间不同反应温度及对应的最佳进料量见表 2。根据不同催化剂的反应结果可以看出，随着温度增加，相应的最佳进料量和甲醇转化率也增加，但对甲酸甲酯的选择性下降。为了保持较高转化率和选择性，催化剂用量为 0.3g 时，最佳的反应条件是甲醇进料量为 8mL·h⁻¹，反应温度为 270℃。

表 2 反应温度和进料速率对催化活性的影响
Table 2 Effect of reaction temperature and flow rate of methanol on catalytic activity

催化剂	温度/℃	流量/ (mL·h ⁻¹)	甲醇转化 率/%	甲酸甲酯 选择性/%
Cu/SBA-15-G	230	3	18.56	62.25
	250	5	22.32	60.45
	270	8	26.46	58.88
	290	16	43.35	28.69
Cu/SBA-15-I	230	3	16.78	69.32
	250	5	20.66	66.55
	270	8	23.40	65.62
	290	16	40.11	29.67
Cu-ZnO/SBA-15-G	230	3	10.45	81.23
	250	5	13.01	80.33
	270	8	15.23	79.81
	290	16	35.32	50.12
Cu-ZnO/SBA-15-I	230	3	9.87	84.32
	250	5	12.01	83.88
	270	8	13.41	83.36
	290	16	34.21	51.33

说明：催化剂用量 0.3g；Cu 负载量为 15.1%； $m(\text{Cu}) : m(\text{ZnO}) = 2 : 1$ 。

2.4.2 Cu 的负载量和 ZnO 对催化活性的影响

在反应温度为 270℃，Cu 负载量对催化活性的影响见表 3，研磨法和浸渍法制备的 Cu/SBA-15-G 和 Cu/SBA-15-I 在 Cu 负载量约为 15.1% 时催化活性最高，与制备方法关系不大，前者的甲醇转化率和甲酸甲酯（MF）选择性分别为 26.46% 和 58.88%，后者分别为 23.40% 和 65.62%。表明研磨法制备的催化剂对甲醇的转化率较浸渍法的高，但对 MF 选择性较低。根据电镜和 TPR 结果，研磨法的催化剂其活性组分分散度较差且只有一个还原峰，而浸渍法的催化剂其活性组分分散度高，有两个还原峰，表明前者有一种状态的 Cu，而后者有两种状态的 Cu，分散度高时可能部分 Cu 与载

体存在相互作用，这种差别会可能是影响催化剂活性的原因。

表 3 铜负载量对催化活性的影响
Table 3 Effect of copper content on catalytic activity

催化剂	$m(\text{Cu}) / m(\text{催化剂})$	甲醇转化 率/%	MF 选择 性/%
Cu/SBA-15-G	0.106	18.67	40.38
	0.151	26.46	58.88
	0.172	24.73	48.92
	0.224	22.87	49.47
Cu/SBA-15-I	0.104	16.58	50.06
	0.151	23.40	65.62
	0.171	20.69	58.94
	0.253	18.25	59.09

说明：反应条件为催化剂用量 0.3g；反应温度 270℃；甲醇进料量 8mL·h⁻¹。

在 Cu 负载量为 15.1% 的条件下，添加不同量的 ZnO，在反应温度为 270℃ 的实验结果见表 4，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。对于研磨法，当 $m(\text{Cu}) : m(\text{ZnO}) = 2 : 1$ 时，催化剂对 MF 的选择性最高，为 79.81%，甲醇转化率为 15.23%。对于浸渍法，也是当 $m(\text{Cu}) : m(\text{ZnO}) = 2 : 1$ 时，催化剂对 MF 的选择性最高，为 83.36%，甲醇转化率为 13.41%。表明加入 ZnO 能抑制副反应，提高产物的选择性，但也降低了甲醇的转化率。根据催化剂的比表面积、孔径和 TPR 的表征结果，甲醇转化率的降低，可能是由于活性位减少所致，选择性的提高是由于 ZnO 与 Cu 之间存在相互作用，有抑制副反应的作用。

表 4 ZnO 对催化活性的影响
Table 4 Effect of ZnO on catalytic activity

催化剂	$m(\text{Cu}) : m(\text{ZnO})$	甲醇转化 率/%	MF 选择 性/%
Cu-ZnO/SBA-15-G	4 : 1	17.05	59.12
	3 : 1	16.12	65.89
	2 : 1	15.23	79.81
	1 : 1	10.44	73.08
Cu-ZnO/SBA-15-I	4 : 1	15.12	68.32
	3 : 1	14.63	71.47
	2 : 1	13.41	83.36
	1 : 1	9.42	80.36

说明：反应条件为催化剂用量 0.3g；反应温度 270℃；甲醇进料量 8mL·h⁻¹。

综上所述，根据催化剂的制备方法可知研磨法比浸渍法操作简单，前者可省去烘干及少一步焙烧，但前者制备的催化剂其 Cu 和 ZnO 在 SBA-15 上的分布不均匀。催化剂的活性考察表明 SBA-15 负载 Cu 和 ZnO 最佳含量和比值与制备方法

关系不大, 研磨法与浸渍法制备的催化剂相比, 前者对甲醇的转化率高后者, 但对 MF 的选择性略低。此外, 文献 [9] 用 MCM - 41 作为载体制备了铜基催化剂并用于甲醇脱氢制 MF, MCM-41 与 SBA-15 均为介孔材料, 二者相比, SBA - 15 的孔径更大, 比表面积略小, 用 SBA - 15 为载体制备的催化剂比用 MCM - 41 为载体制备的催化剂对甲醇的转化率略低, 但 MF 的选择性更高。

3 结 论

①研磨法制备的样品其 Cu 和 ZnO 在 SBA - 15 载体上的分散性比浸渍法的差。②加入 ZnO 有利于 Cu 在载体上的分散, 它们之间存在相互作用, 研磨法制备的样品其 CuO 的还原温度明显低于浸渍法的还原温度。加入 ZnO 能抑制副反应, 提高产物的选择性, 但也降低了甲醇的转化率。③研磨法制备的催化剂对甲醇转化率比浸渍法的略高, 对 MF 的选择性比浸渍法的略低。当反应温度为 270℃, 催化剂用量 0.3g, 甲醇进料流量 8mL · h⁻¹时, 研磨法制备的 Cu-ZnO/SBA-15-G 对甲醇转化率和 MF 的选择性分别为 15.23% 和 79.81%。浸渍法制备的 Cu-ZnO/SBA-15-I 对甲醇转化率和 MF 的选择性分别为 13.41% 和 83.36%。

参考文献:

[1] 银董红, 李文怀, 钟炳, 等. 甲醇脱氢制甲酸甲酯催化研究进

展 [J]. 石油化工, 2000, 29 (5): 373 - 377.

[2] 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.

[3] 汪海滨, 吴静, 耿彩军, 等. CuO/SiO₂ 甲醇脱氢制甲酸甲酯催化剂的研究 [J]. 天然气化工, 2006 (3): 9 - 13.

[4] Minyukova T P, Khasin A V, Shtertser N V, et al. Dehydrogenation of methanol over copper - containing catalysts [J]. Appl Catal A, 2002, 237 (12): 171 - 180.

[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] Zhao Dongyuan, Feng Jianglin, Huo Qisheng, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pores [J]. Science, 1998, 279 (23): 548 - 552.

[7] Jiménez - Morales I, Vila F, Mariscal R, et al. Hydrogenolysis of glycerol to obtain 1,2-propanediol on Ce-promoted Ni/SBA-15 catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 117 - 118: 253 - 259.

[8] Chen Zhengji, Zhou li, Zhang Faai, et al. Multicarboxylic hyperbranched polyglycerol modified SBA - 15 for the adsorption of cationic dyes and copper ions from aqueous media [J]. Applied Surface Science, 2012, 258 (13): 5291 - 5298.

[9] 李国儒, 李 工, 周书喜, 等. 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 [J]. 常州大学学报: 自然科学版, 2012, 24 (2): 22 - 27.