

催化剂制备与研究

溶胶-凝胶法制备草酸二甲酯加氢 Cu/SiO₂催化剂及性能

夏智军, 刘华彦, 卢晗锋, 张泽凯, 陈银飞*

(浙江工业大学化学工程与材料学院催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以正硅酸乙酯为硅源, 采用溶胶-凝胶法制备草酸二甲酯加氢合成乙二醇的 Cu/SiO₂ 催化剂, 并考察老化时间对 Cu/SiO₂ 催化剂活性与结构的影响。用 N₂ 物理吸附、XRD、FT-IR 和 H₂-TPR 等技术对 Cu/SiO₂ 催化剂性能与结构进行表征。结果表明, 溶胶-凝胶法制备的 Cu/SiO₂ 催化剂中有层状硅酸铜形成, 铜物种均匀分布在载体 SiO₂ 上, 易被还原, 活性较高。合理的老化时间可抑制 SiO₂ 对催化剂表面活性位的包覆, 提高活性。在 200 °C、2.0 MPa、氢酯物质的量比 60:1、草酸二甲酯空速 1.0 h⁻¹ 和老化时间 1.5 h 的条件下, 草酸二甲酯转化率达 99.51%, 乙二醇选择性 93.60%。

关键词: 催化化学; 溶胶-凝胶法; 老化时间; 草酸二甲酯; 乙二醇; Cu/SiO₂ 催化剂

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2012.05.010

中图分类号: TQ426.6; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1008-1143(2012)05-0047-05

Preparation of Cu/SiO₂ catalyst by sol-gel method and its performance for hydrogenation of dimethyl oxalate

XIA Zhijun, LIU Huayan, LU Hanfeng, ZHANG Zekai, CHEN Yinfei*

(Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate (DMO) to ethylene glycol (EG) were prepared by using sol-gel method and tetraethoxysilane (TEOS) as the silicon source. The effects of aging time on the catalytic activity and structure of Cu/SiO₂ catalysts were investigated. The catalysts were characterized by N₂ physical adsorption, XRD, FT-IR and H₂-TPR. The results showed that Cu/SiO₂ catalysts prepared by sol-gel method exhibited higher activity for the hydrogenation of DMO and strong reducibility due to the formation of copper phyllosilicate and the well-dispersed copper particles on SiO₂ support. The coating of silica on the active sites of catalyst surface was inhibited by controlling reasonable aging time, which improved the catalytic activity of the catalysts. DMO conversion and the selectivity to EG reached 99.51% and 93.60%, respectively under the condition as follows: reaction temperature 200 °C, reaction pressure 2.0 MPa, n(H₂):n(DMO) = 60:1, DMO space velocity 1.0 h⁻¹, Cu/SiO₂ catalyst prepared by sol-gel method and aged for 1.5 h.

Key words: catalytic chemistry; sol-gel method; aging time; dimethyl oxalate; ethylene glycol; Cu/SiO₂ catalyst

doi: 10.3969/j.issn.1008-1143.2012.05.010

CLC number: TQ426.6; O643.36 **Document code:** A **Article ID:** 1008-1143(2012)05-0047-05

收稿日期: 2012-01-16

作者简介: 夏智军, 1986年生, 男, 湖北省荆州市人, 在读硕士研究生, 研究方向为催化反应工程。

通讯联系人: 陈银飞。E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

目前,工业生产乙二醇主要由石油乙烯经氧化生产环氧乙烷,再经水合制得。我国石油资源不足,乙烯又是塑料及许多重要石化产品的基本原料,因此,开发非石油化工路线生产乙二醇具有重要的战略意义。由CO催化偶联合成草酸酯,草酸酯催化加氢合成乙二醇是目前非石油化工路线合成乙二醇中最具工业应用前景的工艺。其中,CO催化偶联合成草酸酯技术较成熟,国内外均有工业化示范装置,而草酸酯加氢合成乙二醇的铜基催化剂由于稳定性与寿命存在问题,是合成气制乙二醇的技术难点与瓶颈^[1-2]。这类非贵金属催化剂虽然便宜,但需通过提高负载量与分散度提高活性^[3-4]。对高负载量的铜系催化剂,金属铜的熔点(1083℃)远低于贵金属Pt(1769℃)和Pd(1550℃),由于量子尺寸效应,颗粒尺寸在几个纳米时,熔点更低^[4-5],很难形成高的分散度,且易烧结,热稳定性较差。

利用浸渍法制备的Cu/SiO₂催化剂,活性位非均相沉积,尤其是在载体晶粒边界易大量聚集,形成大的颗粒,分散度不高。离子交换法可以使Cu稳定负载在SiO₂上,比浸渍法具有更好的分散度,但需要SiO₂具有较多的硅羟基,才能负载较多的Cu²⁺,应用范围有限^[6]。对于稳定活性组分Cu于载体SiO₂上,溶胶-凝胶法更具优势。因为Cu物种可有效进入SiO₂的氧化物网络。但SiO₂也容易将活性位包覆起来,导致活性降低^[7-9]。为得到分散性和热稳定性良好的催化剂,本文以正硅酸乙酯为硅源,采用溶胶-凝胶法制备一系列Cu/SiO₂催化剂,在气固相管式反应器中考察其对草酸二甲酯加氢的催化活性,并结合N₂物理吸附、XRD、FT-IR和H₂-TPR等表征技术,考察催化剂的表面结构及因溶胶-凝胶过程中老化时间差异引起的正硅酸乙酯水解生成的SiO₂对活性位的包覆现象。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以CuO/(CuO+SiO₂)质量比为0.25配比,将三水硝酸铜溶解于去离子水中,加入正硅酸乙酯,置于(40±2)℃的水浴中混合,15 min后用氨水调节pH=7~8,老化一段时间,过滤,水洗3次,120℃烘干过夜,以5℃·min⁻¹速率升温至450℃焙烧4 h,即得催化剂。根据老化时间长短,制得的催化剂依次编号为CuSi-1.0h、CuSi-1.5h、CuSi-2.0h和CuSi-2.5h。

1.2 催化剂表征

采用美国麦克仪器公司ASAP-2010型吸附仪测定催化剂的比表面积和孔结构。X射线粉末衍射在PANalytical X'pert PRO型X射线衍射仪上进行,CuKα λ=0.15418 nm,扫描范围2θ=10(°)~80(°)。采用BRUKER VERTEX 70傅立叶变换红外光谱仪测定试样的FT-IR谱图,检测器为DTGS,KBr压片,扫描范围(400~4000)cm⁻¹,分辨率2cm⁻¹。程序升温还原实验在FineSORB-3010程序升温脱附仪上进行,催化剂用量100 mg,测试前样品在32 mL·min⁻¹的氩气中200℃预处理50 min,再于100℃用20% H₂-80% Ar混合气40 mL·min⁻¹处理60 min,以10℃·min⁻¹的升温速率升温至600℃。

1.3 催化剂活性评价

草酸二甲酯加氢合成乙二醇反应在管式反应器(φ8 mm×400 mm)中进行,催化剂[(40~60)目]床层高度50 mm,上下装填(20~40)目惰性石英砂。原料为质量分数15%的草酸二甲酯的甲醇溶液。催化剂在0.5 MPa用100 mL·min⁻¹ H₂还原,以5℃·min⁻¹由室温升温至350℃,维持4 h。待催化剂床层温度降至200℃,调节反应压力至2.0 MPa,调节H₂和草酸二甲酯的甲醇溶液流量,控制草酸二甲酯空速为1.0 h⁻¹,氢酯物质的量比为60:1,草酸二甲酯的甲醇溶液经计量泵计量并加压,蒸发器气化后与来自钢瓶由质量流量计计量的H₂混合后进入管式反应器,反应4 h,收集反应器冷凝器出口液相产物。产物用气相色谱分析,检测器为FID,色谱柱为30 m HP-INNOWax毛细管柱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂活性

草酸二甲酯加氢合成乙二醇,先经过加氢生成乙醇酸甲酯,乙醇酸甲酯再加氢生成乙二醇。体系包含副反应:乙二醇加氢生成副产物乙醇,乙醇和乙二醇发生脱水反应生成1,2-丁二醇^[10]。

不同老化时间的催化剂活性评价结果如表1所示。由表1可以看出,各催化剂上草酸二甲酯转化率超过95%。催化剂CuSi-1.5h的活性最好,草酸二甲酯转化率达99.51%,乙二醇选择性达93.60%,表明老化时间对催化剂性能影响较大。

表1 催化剂活性评价结果
Table 1 Activity evaluation results of the catalysts for the hydrogenation of dimethyl oxalate

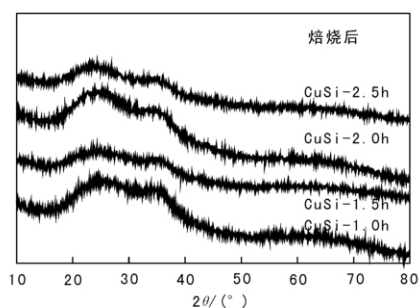
催化剂	草酸二甲酯 转化率/%	乙醇 选择性/%	乙醇酸甲酯 选择性/%	乙二醇 选择性/%	1,2-丁二醇 选择性/%
CuSi-1.0h	95.91	5.29	8.16	85.94	0.61
CuSi-1.5h	99.51	4.73	0.65	93.60	1.01
CuSi-2.0h	98.12	2.73	6.06	90.48	0.72
CuSi-2.5h	95.20	2.57	23.07	73.96	0.41

2.2 催化剂物理性能

表2为不同老化时间制备的催化剂焙烧后的物理性能。

表2 不同老化时间制备的催化剂焙烧后的物理性能
Table 2 Physical properties of the calcined catalysts prepared under different aging time

催化剂	BET比表面积/ m ² ·g ⁻¹	孔容/ cm ³ ·g ⁻¹	平均孔径/ nm
CuSi-1.0h	151	0.47	12.5
CuSi-1.5h	98	0.42	17.3
CuSi-2.0h	110	0.36	13.1
CuSi-2.5h	103	0.39	14.7



由表2可以看出,性能最好的CuSi-1.5h催化剂具有低的比表面积和大的孔径,这一现象应该与其制备过程中发生的化学变化有关。溶液为中性和有金属盐离子共存时,微小的球型SiO₂颗粒逐渐长大,最终形成更大的SiO₂球型颗粒^[11],导致最终形成的催化剂BET比表面积接近100 m²·g⁻¹。采用溶胶-凝胶法制备Cu/SiO₂催化剂的过程中,正硅酸乙酯不断水解生成SiO₂,并与铜物种结合,形成催化剂骨架。随着老化时间的延长,含铜物种与SiO₂结合形成的微小球型颗粒不断增多,并聚集长大,平均孔径增大,形成催化剂骨架,孔容逐渐减小,催化剂活性提高。老化时间进一步延长,剩余的正硅酸乙酯水解形成SiO₂,将原有骨架中的Cu活性位覆盖,导致平均孔径减小,催化剂活性下降。表明合理控制老化时间,可有效控制正硅酸乙酯的水解程度,抑制因剩余正硅酸乙酯水解得到的SiO₂将已有骨架中的Cu活性位包覆,从而提高催化剂活性。

2.3 XRD

焙烧后和使用后Cu/SiO₂催化剂的XRD图如图1所示。

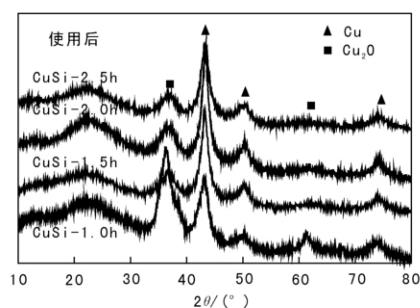


图1 不同老化时间的催化剂焙烧后和使用后的XRD图

Figure 1 XRD patterns for the calcined and used catalysts prepared under different aging time

由图1可见,样品约在 $2\theta = 22.0^\circ$ 出现弥散的SiO₂包峰。焙烧后4种催化剂XRD图差别不大,在 $2\theta = 35.8^\circ$ 可观测到弥散的CuO包峰,说明焙烧后铜物种在催化剂表面主要呈无定形态分布,或以层状硅酸铜的微晶形式存在^[2,12],这是由于溶胶-凝胶过程中Cu物种进入SiO₂的氧化物网络所致。使用后催化剂的XRD图中可观测到明显的Cu和Cu₂O衍射峰。 $2\theta = 43.3^\circ$ 处为Cu(111)晶面衍射峰,由谢乐公式计算的Cu晶粒尺寸约5.0 nm,与采用浸渍法制备的负载质量分数5%以上的Cu/SiO₂催化剂^[13-15]中Cu的晶粒尺寸20 nm相比,

溶胶-凝胶法制备的催化剂即使在使用后,催化剂表面的Cu颗粒依然具有较高的分散度,热稳定性较好。 $2\theta = 36.7^\circ$ 处Cu₂O(111)晶面与 $2\theta = 61.5^\circ$ (JCPDS 05-0667)具有明显的衍射峰,由谢乐公式计算的Cu₂O晶粒尺寸约3.0 nm,可能是由于离子交换形成的Cu-O-Si或层状硅酸铜还原后成为Cu⁺而形成Cu₂O。Cu⁺在草酸二甲酯加氢合成乙二醇反应中,可稳定中间产物甲氧基和酰基,也可作为吸电子位或L酸性位通过氧的孤电子对极化C=O,对提高催化剂活性有利^[10]。

老化时间的差异引起还原后催化剂表面Cu⁰/

Cu^+ 的变化,使 Cu^0 与 Cu^+ 的 XRD 衍射峰强度发生变化。其中,老化时间 1.5 h 制备的催化剂由于 Cu^0/Cu^+ 达到合理配比,活性较高。 $\text{CuSi}-2.5\text{h}$ 虽然与 $\text{CuSi}-1.5\text{h}$ 的 XRD 衍射峰相似,但活性较低,这是由于老化时间延长导致正硅酸乙酯过度水解,发生 SiO_2 对活性位包覆。

2.4 FT-IR

不同老化时间的催化剂干燥后和焙烧后的 FT-IR 谱图见图 2。由图 2 可见,干燥后催化剂在 1400 cm^{-1} 处的特征峰归属于 C—OH 中羟基的平面变角振动

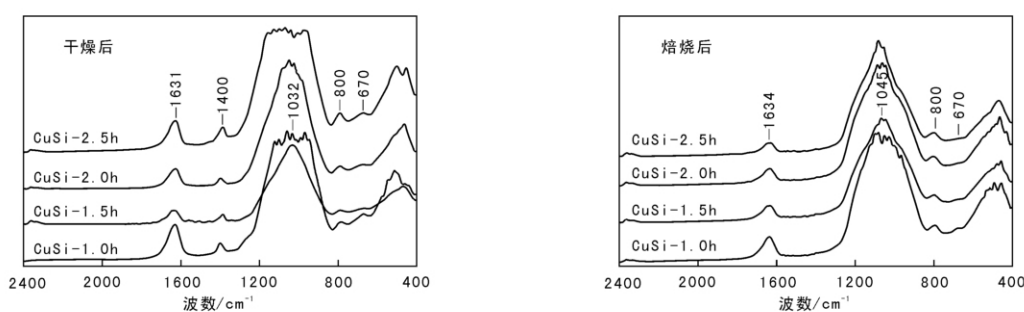


图 2 不同老化时间的催化剂干燥后和焙烧后的 FT-IR 谱图

Figure 2 FT-IR spectra of the dried and calcined catalysts prepared under different aging time

2.5 H_2 -TPR

不同老化时间的 Cu/SiO_2 催化剂焙烧后的 H_2 -TPR 曲线如图 3 所示。

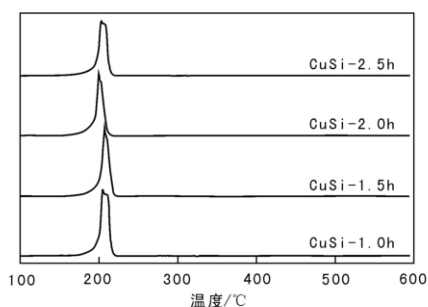


图 3 焙烧后催化剂的 H_2 -TPR 曲线

Figure 3 H_2 -TPR profiles of the calcined catalysts

由图 3 可以看出,不同老化时间的 Cu/SiO_2 催化剂焙烧后的 H_2 -TPR 曲线没有明显的差异,仅有一个窄的且位于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰。与贺黎明等^[2]报道的标准 CuO 的 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰相比, Cu/SiO_2 催化剂的还原性能得到明显改善。Chen L 等^[17]报道,晶相 CuO 的还原峰在 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,表明催化剂表面不存在晶相 CuO 。可能是由于铜物种在催化剂

峰^[16]这是由于干燥后的样品中含有残余的乙醇,经焙烧后消失。 1032 cm^{-1} 处的特征峰归属于硅氧四面体中 Si—O 的伸缩振动峰, 670 cm^{-1} 处的特征峰归属于 Cu—OH 中孤立羟基(—OH)的变形振动峰,为层状硅酸铜的特征吸收峰^[12]。层状硅酸铜的存在,有利于提高催化剂的分散度和热稳定性^[4]。催化剂焙烧过程中,层状硅酸铜分解,形成高度分散的 CuO , 670 cm^{-1} 的层状硅酸铜的特征吸收峰减弱。 Cu 在 SiO_2 表面的高分散和热稳定性有利于催化剂活性的提高和保持,这归因于溶胶-凝胶法本身的优势。

表面主要呈无定形态分布,或是以层状硅酸铜的微晶形式存在,颗粒尺寸小,分散性好,易被还原,与 XRD 表征结果一致。结果表明,老化时间不同影响 SiO_2 对催化剂表面 Cu 活性位包覆程度,即暴露的 Cu 活性位数量,而对其表面 Cu 物种的形态与结构没有影响。

以上表征表明,制备 Cu/SiO_2 催化剂的溶胶-凝胶法能够将铜物种均匀分散在载体 SiO_2 上,有利于形成铜的层状硅酸盐,易被还原,热稳定性较好,但不能避免 SiO_2 对铜物种的包覆。通过正硅酸乙酯的水解并与铜物种结合形成骨架,合理控制老化时间,有效抑制因剩余正硅酸乙酯水解得到的 SiO_2 将原有骨架中的 Cu 活性位包覆,从而提高催化剂活性。

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备了不同老化时间的 4 种催化剂,以老化时间 1.5 h 制备的催化剂活性较好,在反应温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应压力 2.0 MPa 、氢酯物质的量比为 60:1、以质量分数 15% 的草酸二甲酯的甲醇溶液和草酸二甲酯空速 1.0 h^{-1} 进料时,草酸二甲酯转化率为 99.51%,乙二醇选择性为 93.60%。

(2) 采用溶胶-凝胶法制备 Cu/SiO₂ 催化剂, 可保证铜物种均匀分布在载体 SiO₂ 上, Cu 晶粒尺寸约 5.0 nm, 易被还原, 热稳定性较好。合理控制老化时间, 可以有效抑制因 SiO₂ 对催化剂表面 Cu 活性位的包覆, 从而提高催化剂活性。

参考文献:

- [1] 尹安远, 陈梁锋, 戴维林, 等. 草酸酯催化加氢制备乙二醇研究进展 [J]. 化学世界, 2008, (6): 369-373.
Yin Anyuan, Chen Liangfeng, Dai Weilin, et al. Advances in studies of preparation of ethylene glycol by catalytic hydrogenation of oxalate esters [J]. Chemical World, 2008, (6): 369-373.
- [2] 贺黎明, 陈晓春, 何海龙, 等. 溶胶-凝胶法制备 Cu/SiO₂ 催化剂的表征与性能 [J]. 石油化工, 2010, 39(12): 1337-1343.
He Liming, Chen Xiaochun, He Hailong, et al. Characterizations and catalytic performances of Cu/SiO₂ catalysts prepared by sol-gel method [J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(12): 1337-1343.
- [3] Kaddouri A, Dupont N, Gélín P, et al. Selective oxidation of gas phase ammonia over copper chromites catalysts prepared by the sol-gel process [J]. Catalysis Communications, 2011, 15(1): 32-36.
- [4] Huang Z, Cui F, Xue J, et al. Synthesis and structural characterization of silica dispersed copper nanomaterials with unusual thermal stability prepared by precipitation-gel method [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39): 16104-16113.
- [5] Haruta M, Tsubota S, Kobayashi T, et al. Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄ [J]. Journal of Catalyst, 1993, 144(1): 175-192.
- [6] Wang Z, Liu Q, Yu J, et al. Surface structure and catalytic behavior of silica-supported copper catalysts prepared by impregnation and sol-gel methods [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 239(1/2): 87-94.
- [7] Huang Z, Cui F, Kang H, et al. Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation gel method a simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis [J]. Chemistry Materials, 2008, 20(15): 5090-5099.
- [8] Yan J, Buckley A M, Greenblatt M. The preparation and characterization of silica gels doped with copper complexes [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, 180(2/3): 180-190.
- [9] Ikeda M, Tago T, Kishida M, et al. Thermal stability of an SiO₂-coated Rh catalyst and catalytic activity in NO reduction by CO [J]. Chemical Communications, 2001, 27: 2512-2513.
- [10] Chen L F, Guo P J, Qiao M H, et al. Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Journal of Catalysis, 2008, 257(1): 172-180.
- [11] Ralph K I. The Chemistry of Silica [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979: 174-176.
- [12] Toupance T, Kermarec M, Lambert J-F, et al. Conditions of formation of copper phyllosilicates in silica-supported copper catalysts prepared by selective adsorption [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(9): 2277-2286.
- [13] 陈梁锋, 朱渊, 刘晓钰, 等. Cu/SiO₂ 催化剂制备方法对草酸二甲酯催化氢解性能的影响 [J]. 化学学报, 2009, 67(23): 2739-2744.
Chen Liangfeng, Zhu Yuan, Liu Xiaoyu. Cu/SiO₂ catalysts prepared by different methods for hydrogenolysis of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, 67(23): 2739-2744.
- [14] Yin A, Guo X, Dai W L, et al. Highly active and selective copper-containing HMS catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 349(1/2): 91-99.
- [15] He Z, Lin H, He P, et al. Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. Journal of Catalyst, 2011, 277(1): 54-63.
- [16] Bielanski A, Lubanska A. FTIR investigation on Wells-Dawson and Keggin type heteropolyacids: dehydration and ethanol sorption [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 224(1/2): 179-187.
- [17] Chen L, Horiuchi T, Osaki T, et al. Catalytic selective reduction of NO with propylene over Cu-Al₂O₃ catalysts: influence of catalyst preparation method [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 23(4): 259-269.