

文章编号: 1001-3555(2007)01-0058-05

HZSM-5 分子筛负载 CuO/Bi₂O₃ 催化合成丁炔二醇研究

杨明星 张晓凤 黄秋锋 林 深¹⁾

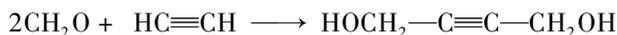
(福建师范大学 化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘 要: 用浸渍法混合负载制备一种复合氧化物催化剂 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5, 用 XRD, TPR, TG/DTA 等分析手段对催化剂的理化性能进行表征. 催化活性实验结果表明该催化剂对甲醛乙炔反应制取丁炔二醇具有制备简单、成本低、活性好的特点.

关 键 词: 丁炔二醇; 氧化铜; 氧化铋; HZSM-5 分子筛

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

1, 4-丁炔二醇(BD)经催化加氢制备的 1, 4-丁二醇是一种重要的有机合成中间体, 用于生产 γ -丁内酯, 四氢呋喃, 聚二苯二甲酸丁二醇酯等. 我国



我国有丰富的天然气和电石, 电石产量占世界总产量的三分之一左右, 因此以电石为原料生产 BD 具有得天独厚的条件和优势. 但我国甲醛乙炔化反应催化剂发展起步较晚, 许多催化剂虽然在活性上能达到国外水平. 但在成本上却无法与国外催化剂竞争.

分子筛负载型催化剂具有易于和产物分离, 能重复使用, 对环境友好等特点^[2]. ZSM-5 沸石是一类具有独特孔道结构、高比表面积的沸石, 具有非常好的催化选择性和高的热稳定性, 比较适合作载体^[3-5]. 在本文研究中, 通过浸渍负载法制备了一种负载型复合氧化物催化剂 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5, 考察了该催化剂对淤浆床低压法由甲醛和乙炔制备 BD 反应的催化活性和选择性, 并运用 XRD, TPR, TG/DTA 等手段对催化剂的理化性能进行了表征, 为制备成本低廉、催化性能优良的 BD 催化剂提供了有价值的实验依据.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将硝酸铜和硝酸铋按一定比例制成混合溶液,

1, 4-丁二醇及其上下游产品供需缺口大、每年尚需进口, 是我国十分紧缺的化工原料之一^[1]. 甲醛乙炔化反应是制备 BD 最具代表性的反应路线之一.

BD

加入到预处理过的 HZSM-5 (Si: Al = 38) (南开大学催化剂厂生产) 中充分搅拌后静置, 浸渍时间为 5 h, 于 393 K 烘箱中过夜, 取出研磨均匀, 在 753 K 焙烧 6 h 分解得到 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5 催化剂.

1.2 乙炔化催化剂性能的评价

乙炔化反应使用间歇搅拌反应釜. 实验时将催化剂和甲醛溶液放入反应器内, 并置于恒温油浴中. 在常压下, 先通 N₂ 赶尽系统内的空气后在 H₂ 氛下升温到 363 K 还原催化剂中的氧化铜, 在 H₂ 中还原 30 min 后, 关闭 H₂, 在相同温度下改通入乙炔气体进行炔铜的生成和甲醛的炔化反应. 尾气中夹杂的甲醛、水汽经冷凝后返回反应器继续反应. 产物主要含 BD、丙炔醇及未反应的甲醛. 炔醇浓度分析在 VARIAN GC3800 气相色谱仪上进行, 色谱柱为改性聚乙二醇毛细管, 以丁二醇为内标, 氢火焰离子化检测器(FID), 未转化的甲醛用碘量法进行分析.

1.3 催化剂的表征

1.3.1 XRD 测试 用 Philips x'pert 衍射仪进行 XRD 谱测试, 铜靶 K α 线, 石墨单色器, 管电压 45 kV, 管电流 40 mA, 步进扫描 0.005°/步, 扫描范围

收稿日期: 2006-02-13; 修回日期: 2006-05-15.

基金项目: 福建省教育厅(No. JB04239).

作者简介: 杨明星, 女, 生于 1976 年, 硕士, 讲师.

1) 通讯联系人, E-mail: shenlin@fjnu.edu.cn.

0~90°, 采用连续扫描方式搜集衍射峰形。

1.3.2 TPR 催化剂 TPR 表征采用美国 Auto Chem2910 程序升温仪。把催化剂约 20 mg 置于 U 型石英反应管中, 用 H₂: N₂ = 10: 90 混合气进行程序升温还原, 升温速率为 10 °C/min, 终温为 500 °C, 气体流量为 30 mL/min。热导池 (TCD) 检测器测定氢气消耗量。

1.3.3 差热分析 采用日本岛津公司 DT-40 热分析系统测试催化剂样品的 DTA 曲线和 TG 曲线, 考察催化剂的热稳定性。测试条件: N₂ 气氛, N₂ 流速为 45 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 测温范围

383~1 273 K。

2 结果与讨论

2.1 载体选择

在常压, 反应温度 363 K, 甲醛初始浓度 37% (质量百分比), 催化剂浓度为 5 g/50 mL, 用 Na₂CO₃ 调 pH 值至 6.0~6.5, 反应时间 24 h 的条件下对不同载体负载的催化剂进行活性评价。

用三种载体制备的催化剂用于甲醛乙炔化合成 BD 反应的结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出: (1) 反应后溶液的 pH 值都

表 1 不同载体催化剂反应结果的比较

Table 1 Effect of supports on catalytic activity

Catalyst support	The pH after reaction	Conversion of formaldehyde (%)	Yield of BD (%)	Yield of propynol (%)
HZSM-5 (Si: Al = 38)	3.04	93.0	91.9	0.2
H-β-zeolite	3.58	92.7	91.6	0.3
Active carbon	3.98	94.2	89.3	0.1

下降。下降最多的为 HZSM-5, pH 值下降的原因可能是反应过程中部分铜由二价还原为一价, 甲醛部分氧化为甲酸。(2) 以活性炭为载体的催化剂的催化选择性较低; 以 HZSM-5 和 Hβ-zeolite 为载体的两种催化剂的催化活性与选择性相近, 但 Hβ-zeo-

lite 的市场价格比 HZSM-5 贵。

将 HZSM-5 为载体的催化剂的活性与国内报道的有关淤浆反应器不同载体催化剂的活性列于表 2, 从表 2 可知, 在常压下, 以 HZSM-5 为载体的催化剂的活性和选择性都是比较高的。

表 2 国内淤浆反应器以不同载体催化剂的活性

Table 2 Activities of domestic catalysts on different supports with slurry reactor

Catalyst support	Reaction temperature (K)	Reaction pressure (kPa)	Catalytic activity (evaluate by BD) g/g · h	References
Si-Al	363	101.3	0.116	[6]
CaCO ₃	358~363	101.3	0.160	[7]
Al ₂ O ₃	363	101.3	0.216	[8]
Al ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂	363	161.9*	0.462	[9]
HZSM-5	363	101.3	0.220	

* 161.9 is the partial pressure of ethyne

2.2 催化剂中 Cu 含量对催化活性的影响

不同铜含量催化剂 (0~35% CuO/6% Bi/HZSM-5) 的活性如图 1 所示, 由图可知, 丁炔二醇产率先随铜含量的增加而增加, 在 28%~30% 之间出现最大值。当铜含量再增加, 丁炔二醇的产率便开始下降。这是因为铜含量超过 30% 时, 会形成较大的晶粒, 造成活性表面积下降, 使催化活性下降。

2.3 助剂 Bi 含量对催化活性的影响

乙炔化反应时, 乙炔容易发生聚合产生聚炔, 聚炔在乙炔铜催化剂的表面沉积, 会导致催化剂失

活, 缩短其寿命。为抑制聚炔的生成, 常加入 Bi、Hg、Se、Ce 或碘和溴的加合物, 金属 Bi 还具有抑制 Cu(I) 还原成 Cu⁰ 的作用, 从而抑制聚炔的生成。

从图 2 可以看出, Bi 的加入 (0~6%) (此时 Cu 的含量是 28~30%) 对乙炔化反应的活性与选择性都有很大提高, 当 Bi 含量为 6% 时, 丁炔二醇产率达到最大值, 为 89.3%, 进一步增加 Bi 的含量, 丁炔二醇产率反而下降, 这是由于助剂量过多, 会将一部分活性中心覆盖, 活性中心减少, 活性下降。

所以在本实验条件下金属 Bi 的含量一般在 6% 左右为宜, 太高会降低活性, 而且还可能容易

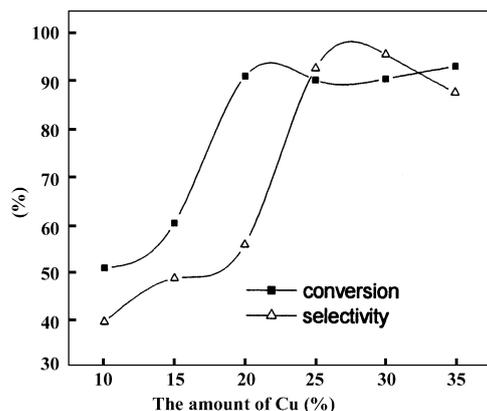


图1 铜含量对催化活性和选择性的影响
Fig. 1 Effect of Cu loading on the activity and selectivity of catalyst

Reaction conditions: temperature 363 K, $m(\text{catalyst}) : V(\text{formaldehyde}) = 5 \text{ g} : 50 \text{ mL}$, the initial concentration of formaldehyde = 36.2%, flow rate (ethylene) = 0.14 S^{-1}

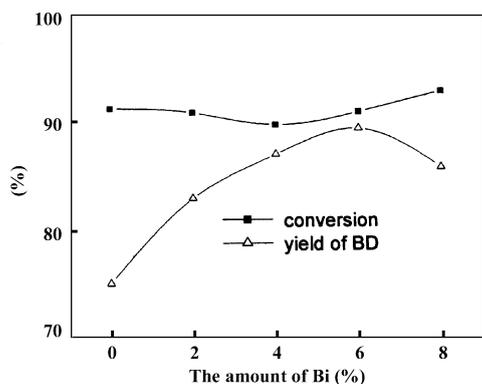


图2 助剂 Bi 含量对催化活性的影响
Fig. 2 Effect of Bi loading on the activity and selectivity of catalyst

Reaction conditions: the same as those in Fig. 1

发生 Bi 的脱溶, 造成过滤困难. 以下实验均选用组分为含铜 30%, 含铋 6% 的催化剂.

2.4 催化剂的回收套用试验

选用 5 g $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ 催化剂作回收套用试验, 每次反应结束, 待催化剂充分沉降后过滤回收催化剂, 将回收的催化剂重新放回烧瓶, 加入新鲜的原料甲醛溶液, 重新进行下一次反应. 实验结果见图 3. 从图可以看出, 催化剂经过 4 次套用催化活性基本保持不变, 但在 5 次套用时催化活性有明显的下降, 下降大约 41.0%. 套用 5 次后回收得催化剂为 4 g, 比第一次反应时加入的 5 g 减少 20%, 第一次反应时催化剂的催化活性为 0.205 g 丁炔二醇/(g 催化剂 · h), 而第 5 次套用时催化剂

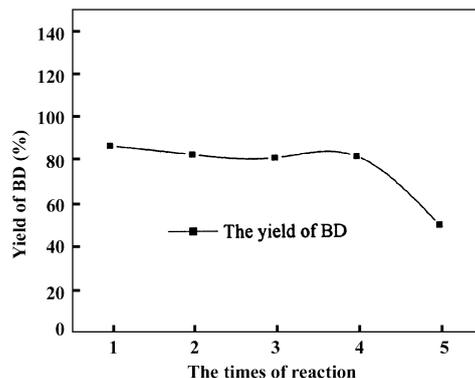


图3 催化剂的重复使用
Fig. 3 Reusability of $\text{Cu}/\text{Bi}/\text{HZSM-5}$ catalyst
Reaction conditions: the same as those in Fig. 1

的催化活性为 0.153 g 丁炔二醇/(g 催化剂 · h). 活性下降的原因可能是由有机物在催化剂表面结焦、活性组分铜流失以及催化剂在转移过程中的损失等引起的^[10]. 吸取 2 mL 反应后的滤液用原子吸收分光光度法测定催化剂活性组分铜的流失量为 70.1 ~ 72.5 ppm, 这个值高于文献^[10]中的值, 这可能与反应后 pH 值下降导致铜离子溶出有关.

2.5 催化剂表征

2.5.1 XRD 表征 图 4 中 b 为 $\text{CuO}/\text{HZSM-5}$ 的

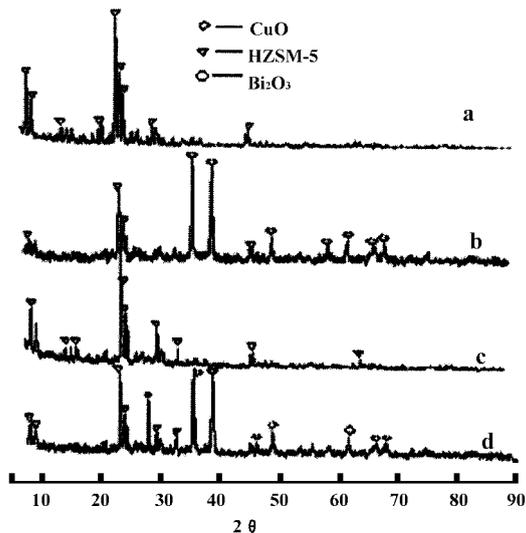


图4 不同催化剂的 XRD 表征
Fig. 4 XRD patterns of different catalysts
a. HZSM-5; b. $\text{CuO}/\text{ZSM-5}$;
c. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$; d. $\text{CuO}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZSM-5}$

XRD 谱图, 与纯 HZSM-5 的 XRD 谱图 a 相比较除 CuO 的特征衍射峰外, 其余与 HZSM-5 的特征峰 2θ 值没有什么差别. 这说明分子筛的骨架结构几乎没

有变化,也说明 HZSM-5 分子筛具有很好的热稳定性^[5].

一些盐类和氧化物在载体表面具有自发单层分散倾向,可通过 XRD、XPS 等谱学方法测得单层分散阈值^[11],文献[12]已报导以硝酸铜做前体物时,CuO 在 HZSM-5 上的单层分散阈值为 0.11 g CuO/g HZSM-5,我们所用的催化剂的 CuO 负载量大大超过了阈值(约为 0.4 g CuO/g HZSM-5),所以 CuO 以多层方式聚集,晶粒大,较难迁移进入分子筛的孔道中,Cu 物种主要分散于分子筛的外表面,所以在 2θ 为 35.6° 及 38.8° 附近出现了 CuO 特征峰.

图 4c 是含铋 6% 的 Bi/HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图,与 HZSM-5 XRD 图相比较发现没有 Bi₂O₃ 特征衍射峰的出现.说明 Bi₂O₃ 以几近单层的形式覆盖于分子筛的内外表面.

图 4d 是含铜 30%、含铋 6% 的 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5 催化剂的 XRD 图,从图可以看出 HZSM-5 分子筛的骨架结构特征峰均有出现,但在 28.1° 处出现了 Bi₂O₃ 的特征峰,这说明大量 Cu 物种覆盖于分子筛的外表面对 Bi₂O₃ 的自发分散影响较大,Bi₂O₃ 分散阈值降低,以剩余晶相形式存在于分子筛中.

由 XRD 图分析表明本文制备出的催化剂确为 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5.

2.5.2 程序升温还原(TPR) 从 TPR 谱图能够有效地观察到负载的某种氧化物还原时的耗氢量、还原的难易程度,并且提供金属氧化物与载体间相互作用以及金属在载体表面的分散性等信息^[12].

图 5 中 a 为 CuO/HZSM-5 的 TPR 谱图,图中主

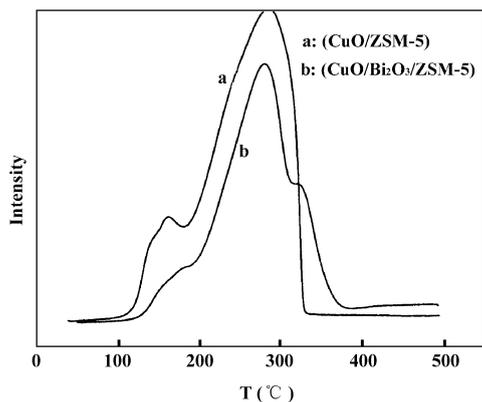


图 5 CuO/ZSM-5 和 CuO/Bi₂O₃/ZSM 催化剂的 TPR 图
Fig. 5 TPR profiles of CuO/ZSM-5 and CuO/Bi₂O₃/ZSM catalysts

峰在 293°C , 对应于 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 及 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原过程^[13]. 纯 CuO 催化剂的还原峰峰顶温度较高(大约在 $300 \sim 310^\circ\text{C}$)^[14], 而加入载体,还原峰峰顶温度降低至 293°C 左右,这表明载体与 CuO 之间存在一定的相互作用,CuO 的分散度提高,因而大量的 CuO 可以在较低温度下被还原出来.

图 5 中 b 为 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5 的 TPR 谱图,从图可以看出主峰在 283°C , 比 Cu-HZSM-5 的还原峰值 293°C 略低,说明 Bi₂O₃ 的存在使得 CuO 易于被还原. 从图还可以看到在 327°C 附近还有一个肩峰,对应于 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原过程,它比 Cu/HZSM-5 中相应的峰的峰值要高,这说明金属铋还有抑制 Cu^+ 还原成 Cu^0 的作用,而 Cu^0 会加速聚炔的生成.

2.5.3 热重分析(TG) 从图 6、图 7 中该催化剂

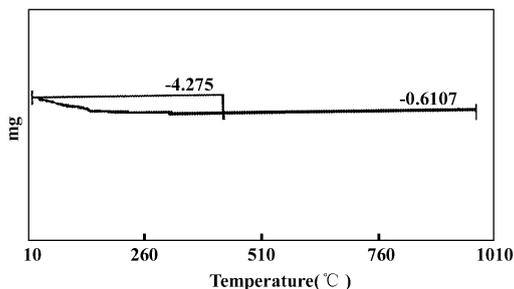


图 6 CuO/Bi₂O₃/ZSM-5 催化剂的热重分析图

Fig. 6 TG curve of CuO/Bi₂O₃/ZSM-5 catalyst

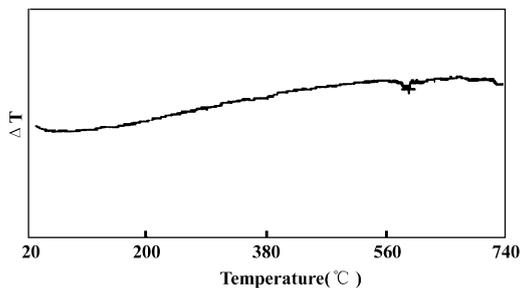


图 7 CuO/Bi₂O₃/ZSM-5 催化剂的 DTA 分析图

Fig. 7 DTA curve of CuO/Bi₂O₃/ZSM-5 catalyst

的 TG、DTA 曲线可以看出,在较高温度下仍未出现晶相变化,说明催化剂具有优良的热稳定性^[15].

3 结 论

3.1 我们合成的 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5 催化剂适用于淤浆床工艺合成丁炔二醇. 该化合物不仅具有良好的催化活性、选择性,且具有良好的稳定性和重复使用性能. 具有工业化应用前景.

3.2 XRD、TPR 分析结果表明 CuO/Bi₂O₃/

HZSM-5 催化剂中活性物种 Cu 主要以 CuO 形式存在并分散于 HZSM-5 载体表面, Bi 的加入对 CuO 具有一定的分散作用, 使得 CuO 易于被还原, 并抑制 Cu⁺ 还原成 Cu⁰, 从而提高催化剂的催化活性及选择性; XRD 和 TG/DTA 结果表明 CuO/Bi₂O₃/HZSM-5 催化剂具有优良的热稳定性。

参考文献:

- [1] Gong Chu-Ru(龚楚儒), Li Xiao-Lin(李小林), Yang Hong-Chun(杨洪春). *Indus. Catal.* (工业催化) [J], 1995, **1**: 14 ~ 17
- [2] Skupinska J. *Chem. Rev.* [J], 1991, **91**: 613 ~ 648
- [3] Ji Shan(季山), Liao Shi-Jun(廖世军), Wang Le-Fu(王乐夫). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2001, **15**(3): 228 ~ 230
- [4] Guo Xi-Kun(郭锡坤), Lin Qi-Chun(林绮纯), Lin Wei-Ming(林维明). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2000, **14**(4): 275 ~ 280
- [5] Zaidi H A, Pant K K. *Catal. Today*[J], 2004, **96**(3): 155 ~ 160
- [6] Zhong Lin(钟琳), Zhao Ming-Ying(赵明英), Lü Shao-Jie(吕绍洁), *et al. Nat Gas Chem. Indus.* (天然气化工) [J], 1989, **6**: 5 ~ 8
- [7] Kale S S, Chaudhari R V, Ramachandran P A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* [J], 1981, **20**(2): 309 ~ 315
- [8] Lin Xi-Ping(林西平), Su Hong-Dao(粟洪道). *Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 1987, **16**(4): 265 ~ 268
- [9] Xu Bang-Deng(徐邦澄), Ge Xu-Dang(葛旭丹), Gu Qi-Wei(顾其威). *J. East Chin. Inst. Chem. Tech.* (华东化工学院学报) [J], 1989, **15**(3): 272 ~ 276
- [10] Lewis P, Continuous H J. U. S. [P]. 1978, 4117248
- [11] Wang Jue(王珏), Zhao Bi-Ying(赵璧英), Xie You-Chang(谢有畅). *Acta. Phys. Chim. Sin.* (China) (物理化学学报) [J], 2001, **17**(11): 966 ~ 971
- [12] Hurst N W, Gentry S J, Jones A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* [J], 1982, **24**(2): 233 ~ 309
- [13] Kundakovic L, Stephanopoulos M F. *J. Catal.* [J], 1998, **179**: 203
- [14] de Souza T R O, de Oliveira Brito S C, Andrade H M C. *Appl. Catal. A* [J], 1999, **178**: 7 ~ 15
- [15] Wierzchowski P T, Zatorski L W. *Catal. Lett.* [J], 2002, **78**(1 ~ 4): 171 ~ 176

Study on Preparation of CuO/Bi₂O₃/ZSM-5 Catalyst and Catalytic Properties for Synthesis of Butynediol

YANG Ming-xing, ZHANG Xiao-feng, HUANG Qiu-feng, LIN Shen

(College of Chemistry and materials Science, Fujian normal university, Fuzhou 350007, China)

Abstract: The CuO/Bi₂O₃/HZSM-5 catalyst for synthesis of 1, 4-butynediol(BD) by slurry bed was prepared and characterized by XRD, TPR and TG/DTA. The catalytic reaction was carried out at 363 K and atmospheric pressure, giving a 92% yield of BD with nearly 98.8% BD selectivity. The experiment results show that the catalyst has good catalytic activity, selectivity, reusability and thermal stability.

Key words: 1, 4-Butynediol; Copper oxide; Bismuth oxide; HZSM-5 zeolite