

酸处理对 CuY 催化剂孔结构及氧化羰基化性能的影响

李艳娇 阎立飞 郑华艳 李 忠*

(太原理工大学煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要: 对 NaY 分子筛($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=2.65$)进行了草酸脱铝处理并作为载体采用液相离子交换法制备 CuY 催化剂, 应用于常压甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)反应。NaY 分子筛及其 CuY 催化剂通过 N_2 低温吸附-脱附、透射电子显微镜、X 射线衍射、 ^{29}Si 固体核磁共振、 NH_3 吸附程序升温脱附、吡啶吸附红外光谱、 H_2 程序升温还原、原子吸收等方法进行表征。研究表明, 酸处理 NaY 分子筛后, 骨架铝被脱除, 导致骨架 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 比增加、相对结晶度降低并产生介孔, 有利于产物分子的扩散, 从而影响催化活性。采用 4 h, $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸处理 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂显示出较高的催化性能, DMC 时空收率和甲醇转化率分别从 $103.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 6.3% 增加到 $184.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 10.2%。产生的介孔能够促进催化剂中铜活性位的可接近性及反应物分子和产物分子的扩散。

关键词: CuY 催化剂; 氧化羰基化; 酸处理; 孔体积

中图分类号: O614; O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)12-2315-09

DOI: 10.11862/CJIC.2015.313

Effects of Acid Treatment on Pore Structure and Oxidation Carbonylation Performance of CuY Catalysts

LI Yan-Jiao YAN Li-Fei ZHENG Hua-Yan LI Zhong*

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,
Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

Abstract: The NaY zeolite with $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}=2.65$ was treated by oxalic acid aqueous solutions and used as supports to prepare CuY catalysts by liquid ion exchange for oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (DMC) in atmospheres condition. The NaY zeolites and their corresponding CuY catalysts were characterized intensively by N_2 adsorption-desorption, TEM, XRD, ^{29}Si MAS NMR, NH_3 -TPD, Py-FTIR and H_2 -TPR. The results revealed that framework aluminum was leached out by acid, resulting in increase of the framework $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ratio, decrease of the relative crystallinity, and formation of mesopores which are favor for diffusion of the products molecules and significantly affect the catalytic activity. Compared with the untreated sample, CuY catalysts treated by 4 h, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ oxalic acid exhibited higher catalytic performance with the increased space-time yield to DMC and conversion of methanol of $184.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and 10.2% from $103.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ and 6.3% respectively. It is found the formed mesopores in CuY catalyst enhance the accessibility of Cu active sites by reactants and the diffusion of reactants and products molecules.

Key words: CuY catalysts; oxidative carbonylation; acid treatment; pore structure

收稿日期: 2015-05-15。收修改稿日期: 2015-10-19。

国家自然科学基金(No.21276169)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn, Tel./Fax: 0351-6018526; 会员登记号: S06N4167M1005。

近年来,环境友好型化合物和清洁高效的合成过程,以及新催化剂的开发等绿色化学过程吸引了大量的关注。碳酸二甲酯(DMC)是无毒的环境友好型产品,作为羰基化试剂和甲基化试剂可以代替有毒和腐蚀性的光气,可以作为油品辛烷值添加剂替代难以自然降解的甲基叔丁基醚,也可以用作锂离子电池以及无毒涂料等溶剂,其生产和应用受到广泛关注^[1-3]。

甲醇氧化羰基化反应是合成 DMC 的主要途径之一^[3],近年来环境友好的无氯铜基催化剂的研究越来越受到重视。Zhang 和 Bell 等^[4-6]研究认为,Cu/Y 分子筛催化剂中的 Cu⁺对 CO 有着较弱的吸附,具有较好的甲醇氧化羰基化反应催化活性。Richter 等^[7-8]将 Cu(NO₃)₂ 和 Cu(OH)₂ 沉淀到 Y 分子筛上,然后通过高温活化促使分子筛表面的 CuO 的 Cu²⁺自还原到 Cu⁺,并以离子的形式重新分布在分子筛的不同笼内,表现出较好的催化活性,DMC 的收率达到 100 g_{DMC}·L_{Cu}⁻¹·h⁻¹。李忠等^[9]将 Cu²⁺通过溶液离子交换到 NaY 分子筛内,然后高温自还原形成 Cu⁺高度分散于 Y 分子筛超笼骨架结构中,对甲醇有较强的吸附能力,并呈现出较好的催化性能,DMC 时空收率达到 134.02 mg·g⁻¹·h⁻¹。

值得注意的是,分子筛的孔道结构对催化活性具有重要影响^[10]。然而 Y 型分子筛是由硅氧铝十二圆环和六圆环组成的超笼(0.74 nm)、六棱柱笼和方钠石笼构成的微孔结构,尽管在很多反应中提供了优异的择形性,但是其孔道较小,最大孔径为 0.74 nm,不但阻碍了较大分子进入沸石孔道内部的活性中心进行吸附和催化反应,而且也妨碍了反应物和生成物的扩散,因此需要形成介孔或大孔孔道缩短扩散距离,提高催化活性。Kanghee 等^[11]在微孔沸石 LTA 中引入介孔进而制备出微孔-介孔沸石分子筛,利用介孔的孔径优势,克服微孔分子筛的传质和扩散限制,使反应物更易接近孔道内部的酸中心,从而可以获得更佳的催化性能。Park 等^[12]制备出的微孔-介孔 ZSM-5 分子筛和 Javier 等^[13]制备的微孔-介孔 Y 分子筛由于减少了扩散限制也都能够很好地提高催化裂化性能和产品选择性。

众所周知,可以通过对原分子筛进行后期处理脱出骨架铝来调变分子筛的孔道结构。研究发现有很多的脱铝方法,如:水热法^[14-15],酸处理^[16-17],氟硅酸铵和四氯化硅^[18-20]等。高温水热处理脱除了分子筛的骨架铝物种,但形成的非骨架铝物种易阻塞分

子筛的孔道。草酸既是水解剂同时也是络合剂,与骨架铝和非骨架铝都能形成较高络合常数 ($\lg\beta_3=15.1$) 的草酸铝盐配合物^[21]。由于草酸改性既可以脱除 NaY 分子筛的骨架铝形成介孔,又可以脱除非骨架铝,保证了分子筛孔道的有效畅通。故本文采用草酸溶液处理 NaY 分子筛,通过调控脱铝条件,来获得不同程度酸脱铝处理的 NaY 分子筛,酸处理后的样品特性通过利用 N₂ 低温吸附-脱附、TEM、XRD、²⁹Si MAS NMR、NH₃-TPD、PyIR、H₂-TPR、AAS 等表征方法测定,进而得到草酸处理对 NaY 分子筛的结构和甲醇氧化羰基化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 NaY(南开催化剂厂, $n_S/n_A=2.65$) 分子筛 10 g 加入到 100 mL、80 °C 的草酸(AR, 天津市化学试剂三厂)溶液中,调整反应时间和草酸浓度,得到不同的 NaY 分子筛,过滤、热水洗涤至 pH=7,干燥、焙烧 3 h,得催化剂载体 NaY-*t-c* (*t* 代表处理时间、*c* 代表草酸浓度)。

将 NaY-*t-c* 分子筛与 0.5 mol·L⁻¹ 的硝酸铵(AR, 天津市化学试剂三厂)溶液重复交换 2 次,每次交换 4 h,然后在 N₂ 保护下 400 °C 焙烧 4 h,制得 HY-*t-c* 分子筛。

室温下,取 10 mL 0.5 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂(AR, 天津市光复科技发展有限公司)溶液,用氨水(AR, 25%~28%, 天津市化学试剂三厂)调节溶液 pH=9.5,再用蒸馏水定容到 50 mL,配制 0.1 mol·L⁻¹ Cu 氨溶液。

将 5 g 草酸处理后的 NaY 分子筛置于 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ Cu 氨溶液中,室温下搅拌 1 h,反复抽滤并用去离子水洗涤至滤液无色、干燥,得到 CuY-*t-c* 催化剂前驱体,最后在 N₂(99.99%, 太原市福江特种气体有限公司)保护下于 600 °C 高温活化处理 4 h 制得 CuY-*t-c* 催化剂。

1.2 催化剂表征

N₂ 低温吸附-脱附:采用美国麦克公司 ASAP 2020 型自动物理吸附仪测定样品的比表面积和孔结构。样品在 1.3 Pa、350 °C 净化处理 4 h,并在 -196 °C 静态吸附 N₂,采用 BET 法计算比表面积,采用 *t*-plot 方法计算孔体积。

透射电子显微镜(TEM)在 GG314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜上进行,样品制备:将样品用

玛瑙研钵研至 200 目以上,用乙醇溶液分散,并通过超声波超 50 min,将悬浮液滴在铜网碳膜上制样,自然晾干。然后在加速电压为 200 kV 的条件下进行拍照。

X 射线衍射(XRD)采用日本 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪, Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$), 石墨单色器,管电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA,步长 0.01° ,扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围 $5^\circ\sim 65^\circ$,闪烁计数器记录强度。

^{29}Si 固体核磁共振(^{29}Si MAS NMR)采用 Bruker Avance 400 MHz 核磁共振波谱仪(NMR)测试分子筛骨架中 Si 的配位环境,采用固体 BBI MAS 探头, 4 mm ZrO $_2$ 转子,共振频率 79.5 MHz,转子转速 4 kHz,化学位移也以 DSS 的饱和水溶液为参考,弛豫时间 4 s, $\pi/8$ 的脉冲宽度为 0.8 μs ,扫描 2 000 次。然后使用 Bruker 软件 WIN NMR 对谱图进行拟合。

程序升温采用美国 Micromeritics 公司 Aurochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪对样品进行酸性分析。 NH_3 -TPD:样品用量 40 mg, 300 $^\circ\text{C}$ 恒温以 N_2 吹扫 30 min,降温至 50 $^\circ\text{C}$,以 He 为载气,脉冲吸附 NH_3 ,饱和后,切换为 He,以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 500 $^\circ\text{C}$ 进行脱附,TCD 检测 NH_3 脱附信号。 H_2 -TPR:样品用量为 20 mg, 300 $^\circ\text{C}$ 恒温以 N_2 吹扫 30 min,然后降温至 50 $^\circ\text{C}$,切换为 10% H_2 -90% Ar 混合气,流速 $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,待基线稳定后,以 $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至 1 000 $^\circ\text{C}$,TCD(热导池检测器)检测氢消耗信号。

吡啶红外采用美国 Thermo fisher 公司的 Nicolet 380 红外仪测定分子筛的酸型,光谱范围 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。将所测样品(15 mg 左右)压成直径为 13 mm 的薄片,先在 120 $^\circ\text{C}$ 抽真空 15 min,然后程序升温至 350 $^\circ\text{C}$ 脱附 4 h,降温至 40 $^\circ\text{C}$ 吸附吡啶,再升温到 200 $^\circ\text{C}$ 脱附 30 min,再降至 40 $^\circ\text{C}$ 。将测得的谱图与本底进行差谱计算得到所需谱图。

样品中的 Cu 元素测定采用 VARIAN 公司的 AA240FS 型号原子吸收分光光度仪进行,将约 0.2 g 催化剂与 2 g KOH 物理混合后,置于镍坩锅内,在马弗炉中 650 $^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h,用稀盐酸溶解定容后进行测定。

1.3 催化剂评价

催化剂的活性评价在常压连续固定床微型不锈钢管反应器($\varphi\ 6\ \text{mm}\times 450\ \text{mm}$)上进行。将 0.45 g 催化剂置于该反应器中部,甲醇(AR,天津市光复精

细化工研究所)由微量进样泵(2PBOOC 型,北京卫星制造厂)引入,与 CO (99.9%,北京氮普北分气体工业有限公司)、 O_2 (99.8%,太原市福江特种气体有限公司)两路气一起进入汽化室混合后再进入反应器,流过催化剂床层,产物经过 100 $^\circ\text{C}$ 保温管后通过自动进样阀进入美国 Agilent 公司的 HP-6890N 气相色谱仪进行在线分析。标准状况下原料气 O_2 、 CO 流速分别为 2.8 和 28 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,甲醇进料速度 0.02 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应温度 140 $^\circ\text{C}$,反应时间 10 h,每隔 20 min 自动取样分析。Agilent HP-6890N 气相色谱配备三阀四柱,毛细管 HP-INNOWAX 柱 (30 m $\times$ 530 $\mu\text{m}\times 1\ \mu\text{m}$) 用以分离有机组分 DME、DMM、MF、MeOH 和 DMC,填充柱 PropackQ 为预分离柱,与毛细管 HP-PLOT/Q(30 m $\times$ 530 $\mu\text{m}\times 40\ \mu\text{m}$)和 5A 分子筛柱(30 m $\times$ 530 $\mu\text{m}\times 25\ \mu\text{m}$)串联以分离不凝性气体 O_2 、 CO 和 CO_2 。He 为载气,分别由氢火焰离子化检测器(FID)和热导检测器(TCD)对甲醇氧化羰基化反应的气相产物进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 孔道结构的性质

图 1 为酸处理 NaY 分子筛的孔径分布图,可见,原 NaY 分子筛主要是微孔结构,随着处理时间和酸浓度的增加,NaY 分子筛在 4 nm 左右产生明显的介孔,在进一步处理后,4 nm 左右的介孔消失。4 nm 孔径与 3 个超笼的孔径相当,Beyerlein 等^[22]认为是酸处理后 NaY 分子筛的方钠石笼坍塌,2~3 个超笼相互连通在一起所致。如表 1 所示,酸处理后 NaY 分子筛的微孔体积和微孔比表面积均降低,介

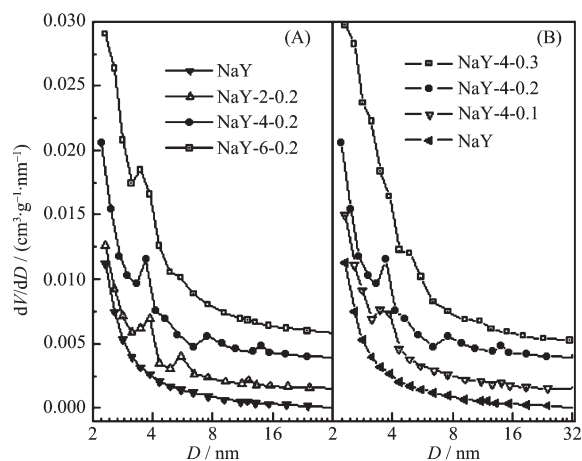


图 1 NaY 分子筛的孔径分布图

Fig.1 Mesopore size distribution of NaY zeolites

表 1 NaY 分子筛的 N_2 吸附数据
Table 1 N_2 sorption data for NaY zeolites

Zeolites	$S_{BET}^a / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{micro}^b / (m^2 \cdot g^{-1})$	$S_{ext}^b / (m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{micro}^c / (cm^3 \cdot g^{-1})$	$V_{meso}^c / (cm^3 \cdot g^{-1})$
NaY	517	486	30	0.251	0.012
NaY-2-0.2	549	489	59	0.261	0.041
NaY-4-0.2	440	314	125	0.164	0.079
NaY-6-0.2	513	413	99	0.183	0.061
NaY-4-0.1	491	422	68	0.195	0.038
NaY-4-0.3	298	249	49	0.102	0.020

^a Calculated by the BET method; ^b Calculated by t -plot method; ^c Volume adsorbed at $p/p_0=0.99$.

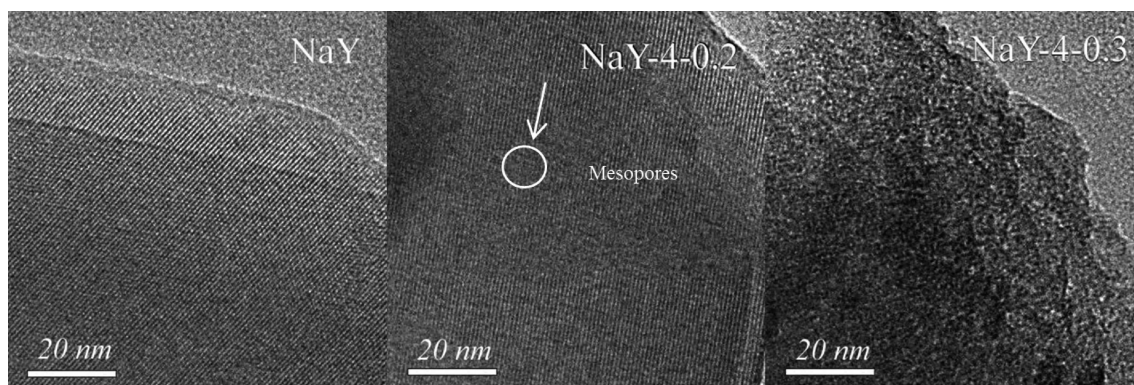


图 2 NaY 分子筛的 TEM 图

Fig.2 TEM patterns of NaY zeolites

孔体积增加到 $0.079 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 同时外比表面积从 $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增加到 $125 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 随着处理时间和酸浓度的进一步增加又降低到 $99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $49 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从 NaY 分子筛的 TEM 图(图 2)可知, 原 NaY 分子筛呈现出良好的微孔平行孔道结构, 而经酸处理的 NaY-4-0.2 分子筛的平行孔道中断, 说明酸脱铝处理后 NaY-4-0.2 分子筛产生介孔, 从而导致外比表面积增加^[23]。当酸浓度进一步增加时, NaY-4-0.3 分子筛发生骨架坍塌, 完全看不到平行孔道, 导致外比表面积降低。

2.2 晶相结构的影响

酸处理 NaY 分子筛的 X 射线衍射图见图 3, 可见, 随着处理时间的增加, NaY 分子筛的 X 衍射峰强度依次降低。在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液中处理 NaY 分子筛 4 h, 部分晶体结构中的骨架铝被脱除, 形成介孔, 但分子筛的晶体结构基本得以保持。NaY 分子筛的 XRD 特征衍射峰明显, 而采用 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液处理 NaY 分子筛 4 h, 分子筛的骨架坍塌, 晶体结构基本破坏, NaY 分子筛 XRD 特征衍射峰基本消失, 图 2 中 NaY-4-0.3 材料的 TEM 图也不再出现明显的有序条纹结构, 表明分子筛的结构已经

破坏, 发生坍塌。计算结晶度时将(331)、(511)、(440)、(533)、(642)、(822)、(555)和(664)这 8 个特征峰强度加和, 以 NaY 分子筛的峰强度加和为基准 100, 酸处理的 NaY 分子筛峰强度加和与 NaY 分子筛峰强度加和的比值为相对结晶度^[24], 见表 2。可以看

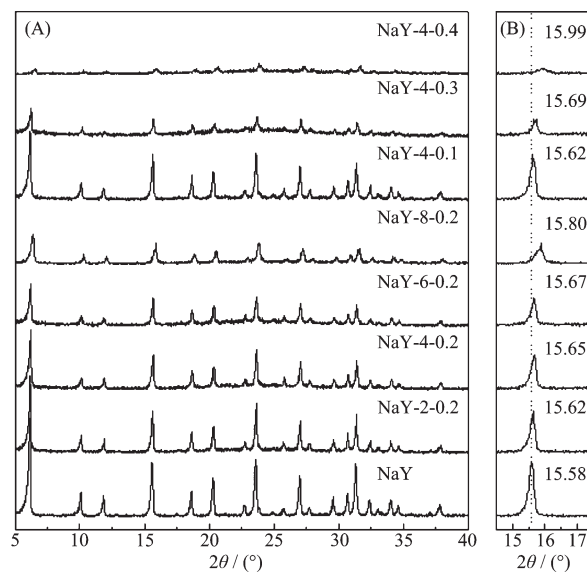


图 3 NaY 分子筛的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of NaY zeolites

表 2 NaY 分子筛的晶胞参数
Table 2 Cell parameters of NaY zeolites

Zeolites	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}^a$	Relative crystallinity / %	d_{331} / nm	2θ / (°)	a_0 / nm
NaY	2.57	100	0.568 1	15.58	2.469
NaY-2-0.2	2.70	84.79	0.566 9	15.62	2.466
NaY-4-0.2	3.61	61.07	0.565 5	15.65	2.465
NaY-6-0.2	5.12	46.16	0.564 3	15.67	2.464
NaY-4-0.1	—	85.80	0.566 8	15.61	2.467
NaY-4-0.3	—	26.82	0.563 7	15.69	2.461

^a Calculated from ²⁹Si MAS NMR.

出,随着处理时间和酸浓度的增加,NaY 分子筛的相对结晶度分别降低到 46.16% (NaY-6-0.2) 和 26.82%(NaY-4-0.3),说明在较长时间和较高浓度草酸处理时,NaY 分子筛晶体结构遭到破坏。从图 3 和表 2 中也可以发现,随着酸处理程度的增加,NaY 分子筛在 15.4 左右的特征衍射峰的位置向高角度移动,从 15.58 增加到 15.67,同时相应的晶面间距和晶胞参数也分别从 0.568 1 和 2.469 nm 降低到 0.564 3 和 2.464 nm。由于酸脱铝处理过程中,骨架中生成了羟基窝或者铝空位(如图 4 所示),脱铝后形成的羟基窝大于 SiO₄ 而小于 AlO₄^[25],且部分-Al-O-键(191 pm)转化成较短的-Si-O-键(169 pm)^[26],这导致原有的 NaY 分子筛结构产生一定程度的收缩变形,从而表现为晶面间距以及晶胞常数的减小。

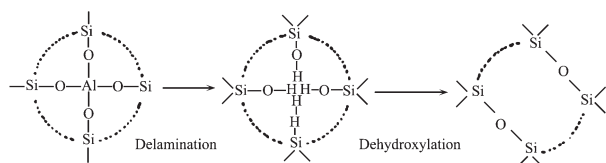
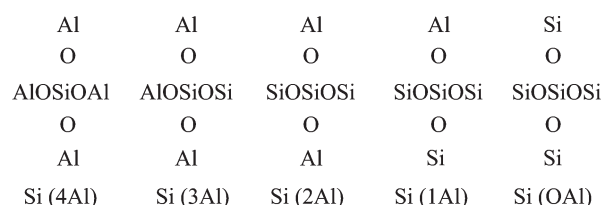


图 4 羟基窝及铝空位形成示意图

Fig.4 Diagram of the formation of hydroxyl nests and aluminum vacancies

2.3 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 的影响

酸脱铝处理分子筛是调变分子筛吸附性、催化选择性和活性的一种重要手段,因为脱铝改变了硅的配位环境。利用 ²⁹Si 固体核磁共振技术可以直接观察到硅的结构及硅的结构与 NMR 的化学位移间的关联,从而确定酸处理分子筛的硅铝骨架结构的变化。NaY 分子筛的基本结构单元是由硅和铝原子的 TO₄ 四面体构成的,因此,硅原子结合的沸石骨架中是四面体配位,这就导致 Si(n Al)结构单元中 5 个不同的硅环境,Si(n Al)结构单元中的 n 是配位四面体中的铝原子数目, n 可为 0,1,2,3,或 4,即



而 5 个不同 ²⁹Si 化学位移产生,依赖于联接 SiO₄ 四面体的 AlO₄ 四面体的数量。如图 5 为不同处理时间的 NaY 分子筛的 ²⁹Si 固体核磁共振谱图,其中在-84、-89、-95、-100 和-105 处有 5 个峰,分别归属于 Si(4Al)、Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al)和 Si(0Al)结构单元^[27],分峰拟合后按照(1)式计算分子筛的骨架 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 比^[28]:

$$(n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}})_{\text{NMR}} = \sum I_n / (I_4 + 0.75I_3 + 0.5I_2 + 0.25I_1) \quad (1)$$

其中 I 是特定谱峰的强度, n 是与 Si 原子相邻的 Al 原子数。由图 5 可知,酸处理后,Si(1Al)和 Si(0Al)结构单元的峰强度逐渐增加,而富含铝的 Si(3Al)和 Si(2Al)的峰强度逐渐降低。信号峰的改变说明内部骨架结构的变化,即随着处理时间的增加,脱除的骨架铝越来越多,富含铝的 Si(3Al)和 Si(2Al)四面体逐

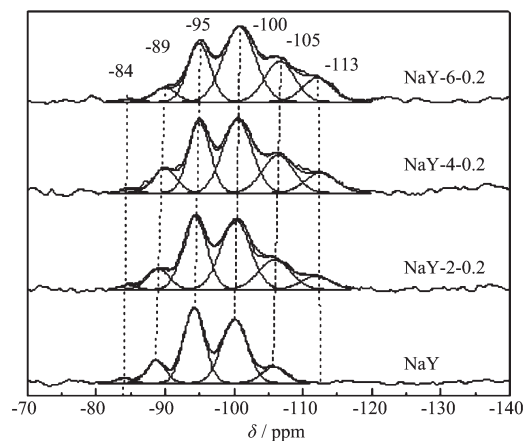


图 5 NaY 分子筛的 ²⁹Si MAS NMR 图

Fig.5 ²⁹Si MAS NMR patterns of NaY zeolites

渐转化成 Si(1Al)和 Si(0Al)四面体^[29],从而导致骨架 $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ 比从 2.57 增加到 5.12。同时,与原 NaY 分子筛相比,酸脱铝处理的 NaY 分子筛的共振峰化学位移向高磁场移动,说明骨架铝脱除后,不同配位 Al 原子的 Si(nAl)结构单元分布的改变,主要是因为铝的脱出导致骨架硅环境的扭曲,使 T-O-T 角度增加,从而导致峰位移向高角度移动^[30]。另外,我们在大约 113 处发现一个新的宽峰,文献^[25,31]报道,其归属于无定型的 Si 物种,是由分子筛 Si(nAl)单元中配位四面体中的铝原子全部脱除后产生的新环境的 Si 物种产生的振动峰。

2.4 表面酸性的影响

图 6 是不同处理时间和草酸浓度处理的 NaY 分子筛所对应的 HY 分子筛的 NH_3 -TPD 图,定量计算结果见表 3。HY 分子筛的 NH_3 -TPD 图有 2 个峰,在 300℃以下是弱酸峰,在 300℃以上是强酸峰^[32]。可见,随着处理时间和酸浓度的增加, HY 分子筛的弱酸峰和强酸峰强度均降低,总耗氨量分别从 HY 分子筛的 $4.640 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 HY-6-0.2 分子筛的 $3.643 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 HY-4-0.3 分子筛的 $2.668 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,同时伴随着峰位移向低温移动。说明酸处理后分子筛的强酸和弱酸的酸量依次降低且酸强度也相应变弱。这是由于酸量及酸强度与骨架铝原子有关,酸处理分子筛的骨架铝被脱除后,酸性中心数量减少,进而导致酸量减少及酸强度变弱。如不同时间和草酸浓度处理的 NaY 分子筛作为载体而制备的 CuY 催化剂的 NH_3 -TPD 图 (图 7) 所示,

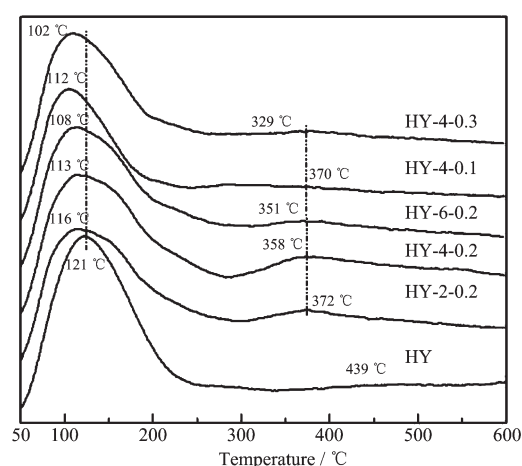


图 6 HY 分子筛的 NH_3 -TPD 图

Fig.6 NH_3 -TPD patterns of HY zeolites

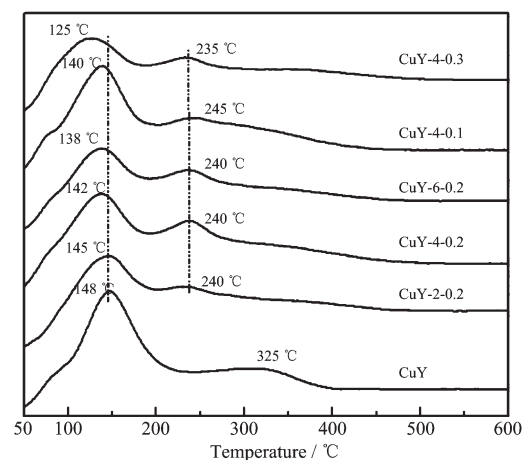


图 7 CuY 催化剂的 NH_3 -TPD 图

Fig.7 NH_3 -TPD patterns of CuY catalysts

表 3 HY 分子筛和 CuY 催化剂的酸性

Table 3 Acid properties of HY zeolites and CuY catalysts

Samples	$\text{NH}_3 / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$			$B / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$L / (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
	Total	Weak acid	Strong acid		
HY	4.640	4.489	0.151	0.556	0.575
HY-2-0.2	4.414	3.313	1.100	0.480	0.452
HY-4-0.2	4.292	3.463	0.829	0.382	0.246
HY-6-0.2	3.643	2.890	0.752	0.309	0.191
HY-4-0.1	5.015	3.589	1.426	0.498	0.456
HY-4-0.3	2.668	2.165	0.503	0.164	0.108
CuY	5.497	4.012	1.485	—	—
CuY-2-0.2	4.591	3.972	0.619	—	—
CuY-4-0.2	4.633	3.900	0.733	—	—
CuY-6-0.2	4.013	3.435	0.578	—	—
CuY-4-0.1	5.133	4.321	0.812	—	—
CuY-4-0.3	3.170	2.704	0.466	—	—

CuY 催化剂存在 300 ℃ 以下的弱酸峰和 300 ℃ 以上的强酸峰。随着处理时间和草酸浓度的增加,酸处理后的 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂其弱酸峰位均向低温移动,弱酸峰和强酸峰强度均降低,总耗氨量分别从 CuY 催化剂的 $5.497 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 CuY-6-0.2 催化剂的 $4.013 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 CuY-4-0.3 催化剂的 $3.170 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这是由于酸处理 NaY 分子筛的骨架铝被脱除后,酸性中心数量减少,进而导致负载 Cu 后的 CuY 催化剂酸量也相应减少。酸处理产生的介孔使 NH_3 更易脱附,同时也说明酸处理 NaY 分子筛后其相应的 CuY 催化剂的弱酸性变弱,酸量降低。酸处理后的 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂出现中强酸峰,且 CuY-4-0.2 催化剂的中强酸峰最高,这主要是由于酸处理的 NaY 分子筛内产生介孔,导致其相应 CuY 催化剂中负载的 Cu 更易吸附 NH_3 ,因此产生新的低温吸附峰位。由表 2 可知,负载 Cu 后,CuY 催化剂的总酸量明显比相应分子筛载体的总酸量高,主要原因是由于 CuY 催化剂中负载的 Cu 能够吸附氨分子,从而导致吸附 NH_3 的总量增加。而且 CuY 催化剂的弱酸峰位明显比相应分子筛载体的弱酸峰位高,这是由于 CuY 催化剂上负载的 Cu 与 NH_3 作用力较强,从而导致脱附温度较高。

为了进一步考察草酸处理对 NaY 分子筛酸类型的影响,采用吡啶吸附红外光谱法对 NaY 分子筛所对应的 HY 分子筛的酸性特性进行表征,Py-FTIR 谱示于图 8。文献报道^[33],在 1540 cm^{-1} 处连接吡啶离子的 C-C 伸缩振动,归属于 B 酸峰位;在 1450 cm^{-1} 处连接吡啶分子的 C-C 伸缩振动,归属于 L 酸

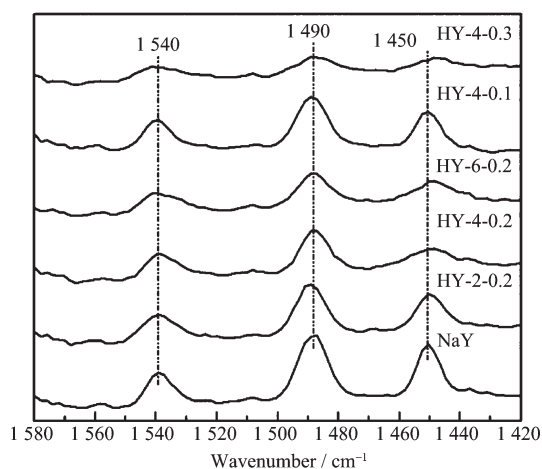


图 8 HY 分子筛的 Py-FTIR 图
Fig.8 Py-FTIR patterns of HY zeolites

峰位;在 1490 cm^{-1} 处属于 B 酸和 L 酸共同作用的峰位。由图 8 可知,酸处理后,B 酸峰、L 酸峰和 B、L 共同作用的振动峰强度明显降低。根据 Emeis^[34],定量计算 B 酸、L 酸的酸量列于表 3。由表 3 可知,B 酸酸量由 $0.556 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{HY})$ 分别降到 $0.309 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{HY-6-0.2})$ 和 $0.164 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{HY-4-0.3})$,而 L 酸酸量由 $0.575 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{HY})$ 分别降到 $0.191 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{HY-6-0.2})$ 和 $0.108 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}(\text{HY-4-0.3})$ 。B 酸和 L 酸的酸量减少,主要是由于酸处理后骨架铝原子被脱除所致。

2.5 活性金属 Cu 落位的影响

通过酸处理后,NaY 分子筛的超笼、方钠石笼和六棱柱笼 3 种笼结构产生变化,通过 H_2 -TPR 表征草酸处理 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂中不同的 Cu 物种的落位变化。CuY 催化剂中 Cu^{2+} 物种在程序升温还原过程中有以下 2 种还原方式^[35-37]:



$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原发生在 600 ℃ 以下的低温段,由于 Y 型分子筛不同笼内落位的 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原温度不同,一般的还原难易顺序是:六棱柱笼 > 方钠石笼 > 超笼。由于 Cu^+ 可被牢固地稳定在 Y 分子筛骨架上, $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的氢还原需要非常高的温度,一般处于 700~1 000 ℃ 之间且呈现单峰^[35,38]。图 9 是不同处理时间和草酸浓度的 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂的 H_2 -TPR 图及高斯拟合图,由图 9 可以看出:CuY 催化剂有 3 个衍射峰,

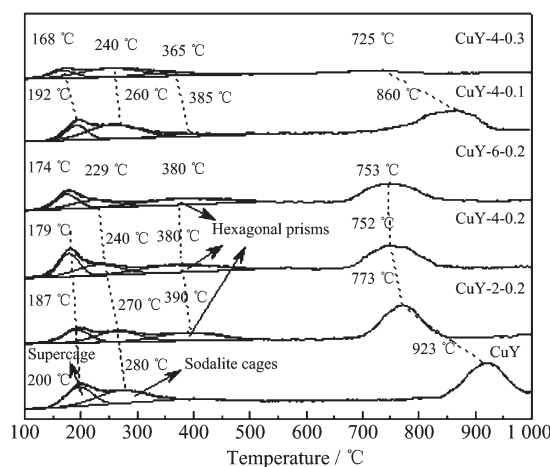


图 9 CuY 催化剂的 H_2 -TPR 图及高斯拟合图
Fig.9 H_2 -TPR profiles and gaussian fitting figures of CuY catalysts

200 °C 归属于超笼中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰, 280 °C 归属于方钠石笼中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰, 923 °C 归属于 Cu^+ - Cu^0 的还原峰。然而经过酸处理后, 在 400 °C 出现还原峰, 归属于六棱柱中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰。因为 NaY 分子筛与铜氨溶液交换时, 铜氨离子无法进入到六棱柱笼中^[39], 而当酸处理后, 铝原子被脱除, 使方钠石笼壁被打开, 从而使部分 Cu^{2+} 进入六棱柱笼中^[37]。随着处理时间和草酸浓度的增加, 超笼、方钠石笼和六棱柱笼中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰先增加后降低, 主要是脱铝后方钠石笼壁破坏从而方钠石笼中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰增加, 同时部分六棱柱笼裸露进而出现六棱柱中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰, 进一步处理后, 方钠石笼、六棱柱笼与超笼联通, 所以方钠石笼和六棱柱笼中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰降低, 超笼中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰增加, 最后酸处理使 2~3 超笼联通且部分骨架坍塌, 导致超笼中 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰降低, 同时 Cu^{2+} - Cu^+ 的还原峰均向低温移动。同时, Cu^+ - Cu^0 高温还原峰向低温移动, 由 CuY 催化剂的 923 °C 逐渐降低到 CuY-6-0.2 催化剂的 753 °C 和 CuY-4-0.3 催化剂的 725 °C, 说明 Cu^+ 易于被还原, 这是因为产生的介孔导致 Cu^+ 较容易被接近, 从而有利于 Cu^+ 的还原, 所以还原温度较低^[40]。

2.6 对催化活性的影响

不同处理时间和草酸浓度处理 NaY 分子筛载体制备的 CuY 催化剂在甲醇氧化羰基化中的催化活性评价结果如表 4。可以看出, 在甲醇氧化羰基化过程中, 草酸处理 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂的 DMC 时空收率得到有效地提高。随着处理时间和草酸浓度的增加, DMC 时空收率和 CH_3OH 转化率均呈现先逐渐增加后降低的趋势, 而 DMC 选择性变化不大。在所研究的催化剂中, 当处理时间和草酸浓度分别为 4 h 和 0.2 mol·L⁻¹ 时, 酸

处理后的 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY-4-0.2 催化剂的催化活性最佳, 其中 DMC 时空收率为 184.9 mg·g⁻¹·h⁻¹, 甲醇转化率为 10.2%, 比原 CuY 催化剂 DMC 时空收率及甲醇转化率分别增加了 78.4% 和 61.9%; 而 CuY-4-0.3 催化剂因骨架完全坍塌, DMC 时空收率和 CH_3OH 转化率也分别降低到 38.7 mg·g⁻¹·h⁻¹ 和 1.6%, 但是 DMC 的选择性却增加到 76.3%。在甲醇氧化羰基化合成 DMC 反应中, 主要有机副产物包括 DME、DMM 和 MF, 其中 DMM 是主要副产物, 其选择性为 32.8%, DME、MF 的选择性分别为 0.8% 和 3.2%。经草酸处理后, DMM 和 DME 的选择性变化不大, 而 MF 的选择性从 3.2% (CuY) 逐渐增加到 7.4% (CuY-6-0.2) 和 5.9% (CuY-4-0.3)。同时发现, 经酸处理的 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂中铜负载量基本没有变化, 而 CuY-4-0.3 催化剂因骨架完全坍塌, 所以铜负载量只有 2.6%, 说明酸处理 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂的 DMC 时空收率的增加并非受铜负载量的影响。根据表 1 可知, 酸处理 NaY-4-0.2 分子筛的介孔体积增加到 0.079 cm³·g⁻¹, 其介孔孔径达到 4 nm 左右, 而酸处理 NaY 分子筛产生的约 4 nm 左右的介孔使动力学直径约为 0.376 nm 的反应物 CO 更容易接近相应 CuY-4-0.2 催化剂内的 Cu 活性中心, 同时也消除了其内部的扩散限制, 有利于产物 DMC 的扩散, 从而有利于氧化羰基化反应, 因此 DMC 时空收率得到提高^[41-42]。尽管酸脱铝降低了 B 酸酸位量即活性中心 Cu 的离子交换位, 但产生的介孔导致方钠石笼壁被打开, 同时部分六棱柱笼被裸露出来, 生成新的活性中心 Cu 的离子交换位, 同时由表 4 可知, 酸处理 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂的 Cu 负载量基本没有变化, 所以总的 Cu 活性中心数量并没有变化。

表 4 甲醇氧化羰基化反应中 CuY 催化剂的催化活性

Table 4 Catalytic activity of CuY catalysts in oxidative carbonylation of methanol

Catalysts	$w_{\text{Cu}} / \%$	$X_{\text{CH}_3\text{OH}} / \%$	STY _{DMC} / (mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Selectivity of products / %			
				DMC	DME	DMM	MF
CuY	5.6	6.3	103.6	63.1	0.8	32.8	3.2
CuY-2-0.2	5.4	6.4	127.8	65.9	0.5	26.8	6.6
CuY-4-0.2	5.4	10.2	184.9	61.3	0.6	31.1	6.9
CuY-6-0.2	5.2	7.8	155.3	66.2	0.5	25.8	7.4
CuY-4-0.1	5.3	6.4	119.5	61.7	0.9	33.4	3.8
CuY-4-0.3	2.6	1.6	38.7	76.3	0.5	17.1	5.9

Reaction conditions: $V_{\text{MeOH}}:V_{\text{CO}}:V_{\text{O}_2}=4:10:1$, $\text{SV}=5\ 600\ \text{h}^{-1}$, $m_{\text{cat}}=0.45\ \text{g}$, $T=140\ ^\circ\text{C}$, $t=10\ \text{h}$.

3 结 论

根据研究结果发现,酸脱铝处理 NaY 分子筛载体是提高其相应 CuY 催化剂在甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯过程中催化活性的一种有效的方法。采用 4 h、0.2 mol·L⁻¹ 的草酸处理 NaY 分子筛作为载体所制备的 CuY 催化剂可使 DMC 的时空收率及甲醇转化率分别提高 78.4% 和 61.9%。甲醇氧化羰基化过程中,DMC 的时空收率与孔径分布、反应物分子扩散速率有关。事实上,适当条件下酸处理能够维持 NaY 分子筛的晶体结构,同时产生介孔结构。而产生的 4 nm 左右介孔,可以促进 Cu 活性中心的可接近性及反应物分子和生成物分子的扩散。可见,适当的酸处理分子筛引入介孔有助于提高其相应催化剂的催化活性。

参考文献:

- [1] Aricò F, Tundo P. *Russ. Chem. Rev.*, **2010**,**79**(6):479-489
- [2] Selva M, Perosa A. *Green Chem.*, **2008**,**10**(4):457-464
- [3] Keller N, Rebmann G, Keller V. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**,**317**(1/2):1-18
- [4] Zhang Y H, Drake I J, Briggs D N, et al. *J. Catal.*, **2006**,**244**(2):219-229
- [5] Zhang Y H, Briggs D N, Desmit E, et al. *J. Catal.*, **2007**,**251**(2):443-452
- [6] Zhang Y H, Bell A T. *J. Catal.*, **2008**,**255**(2):153-161
- [7] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *J. Catal.*, **2007**,**245**(1):11-24
- [8] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *Appl. Catal. A: Environmental.*, **2007**,**73**(3/4):269-281
- [9] LI Zhong(李忠), FU Ting-Jun(付廷俊), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**, **27**(08):1483-1490
- [10] Milina M, Mitchell S, Michels N L, et al. *J. Catal.*, **2013**,**308**(0):398-407
- [11] Cho K, Cho H S, De Ménorval L C, et al. *Chem. Mater.*, **2009**, **21**(23):5664-5673
- [12] Park D H, Kim S S, Wang H, et al. *Angew. Chem.*, **2009**, **121**(41):7781-7784
- [13] García-Martínez J, Johnson M, Valla J, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**,**2**(5):987-994
- [14] Dimitrijevic R, Lutz W, Ritzmann A. *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**,**67**(8):1741-1748
- [15] Cairon O. *Chemphyschem*, **2013**,**14**(1):244-251
- [16] Matias P, Lopes J M, Ayrault P, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**,**365**(2):207-213
- [17] Baran R, Millot Y, Onfroy T, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**,**163**:122-130
- [18] Kao H M, Chang P C. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**(39):19104-19107
- [19] Lónyi F, Valyon J, Pál-Borbély G. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**,**66**(2/3):273-282
- [20] López-Fonseca R, De Rivas B, Gutiérrez-Ortiz J I, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**,**41**(1/2):31-42
- [21] Bottari E, Ciavatta L. *Gazz. Chim. Ital.*, **1968**,**98**:1004-1013
- [22] Beyerlein R A, Choi-Feng C, Hall J B, et al. *Top Catal.*, **1997**,**4**(1/2):27-42
- [23] Huang S Y, Chen P Z, Yan, B, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**,**52**(19):6349-6356
- [24] Qin Z X, Shen B J, Gao X H, et al. *J. Catal.*, **2011**,**278**(2):266-275
- [25] Gao Z, Tang Y, Zhu Y G. *Appl. Catal.*, **1989**,**56**(1):83-94
- [26] Schroeder K P, Sauer J. *J. Phys. Chem.*, **1993**,**97**(25):6579-6581
- [27] Lippmaa E, Maegi M, Samoson A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**,**103**(17):4992-4996
- [28] Lutz W, Heidemann D, Hübner C, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**,**627**(11):2559-2564
- [29] Yan Z M, Ma D, Zhuang J Q, et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**,**194**(1/2):153-167
- [30] Gore K U, Abraham A, Hegde S G, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002**,**106**(23):6115-6120
- [31] Engelhardt G, Michel D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. New York: John Wiley and Sons., **1987**:499
- [32] Jin D, Hou Z, Zhang L, et al. *Catal. Today*, **2008**,**131**(1/2/3/4):378-384
- [33] Barzetti T, Selli E, Moscotti D, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**,**92**(8):1401-1407
- [34] Emeis C A. *J. Catal.*, **1993**,**141**(2):347-354
- [35] Kieger S, Delahay G, Coq B, et al. *J. Catal.*, **1999**,**183**(2):267-280
- [36] Herman R G, Lunsford J H, Beyer H, et al. *J. Phys. Chem.*, **1975**,**79**(22):2388-2394
- [37] Berthomieu D, Delahay G. *Catal. Rev.*, **2006**,**48**(3):269-313
- [38] Afzal M, Yasmeen G, Saleem M, et al. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2000**,**62**(1):277-284
- [39] Sato K, Nishimura Y, Matsubayashi N, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**,**59**(2/3):133-146
- [40] Maeda H, Kinoshita Y, Reddy K R, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **1997**,**163**(1/2):59-69
- [41] Zhang P B, Huang S Y, Yang Y, et al. *Catal. Today*, **2010**, **149**(1/2):202/206
- [42] Hartmann M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**(44):5880-5882