

CuY 制备方法对其催化甲醇氧化羰基化活性中心的影响

李 忠* 付廷俊 郑华艳

(煤科学与技术教育部与山西省重点实验室, 太原理工大学煤化所, 太原 030024)

摘要: 以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为铜源, 以 NaY 和 HY 分子筛为载体, 通过溶液离子交换法和等体积浸渍法制备了不同的无氯 CuY 催化剂, 并进行了气相甲醇氧化羰基化催化活性研究。通过浸渍法制备的催化剂 Cu 含量为 10%, 而以 NaY 和铜氨溶液离子交换制备的催化剂 Cu 含量只有 6.3%, 但其催化活性和选择性均较好。通过催化剂的 Cu 元素分析、低温氮吸附-脱附、XRD、 H_2 -TPR、XPS 和 TPD 等表征表明, 溶液离子交换法制备的催化剂, Cu 物种以离子的形式高度分散于分子筛骨架结构中, 较好地保持了分子筛晶体结构, 并对甲醇有较强的吸附能力, 催化活性较高, 而将等体积浸渍 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液后的 HY 或 NaY 分子筛, 在 400 °C 焙烧过程中, 发生了固体离子交换反应, 形成了连接于分子筛骨架的 Cu^{2+} , 但以 HY 为载体更容易进行固体离子交换, 未交换的铜物种以 CuO 的形式分散到分子筛表面。在 600 °C 高温活化中, 催化剂中 Cu^{2+} 可部分还原为活性物质 Cu^+ , 但以 NaY 和铜氨溶液离子交换制备的催化剂 Cu^{2+} 自还原能力最大。

关键词: CuY 催化剂; 制备方法; 甲醇; 氧化羰基化

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)08-1483-08

Effect of Preparation Method on Catalytic Active Center of CuY for Oxidative Carbonylation of Methanol

LI Zhong* FU Ting-Jun ZHENG Hua-Yan

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

Abstract: CuY catalysts were prepared from $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ solution and NaY/HY zeolite by solution ion-exchange or incipient-wetness impregnation method. Compared to the catalysts with 10% Cu mass prepared by incipient-wetness impregnation, CuY catalyst prepared by ion-exchange of NaY zeolite with copper ammonia solution exhibited the highest catalytic activity and selectivity for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. Based on the characterization of CuY catalysts by XRD, Low temperature adsorption-desorption, XPS, TPD, H_2 -TPR and copper elementary analysis indicate that Cu^{2+} when exchanged into zeolite framework is likely to be auto reduced to Cu^+ and is dispersed more uniquely and the zeolite structure is maintained during high temperature treatment for the catalyst prepared by solution ion-exchange method. Solid-state ion-exchange takes place on the catalyst prepared by impregnation of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ on HY or NaY during calcination at temperature of 400 °C, and HY zeolite is more likely to undergo solid-ion-exchange with Cu^{2+} than NaY. The unexchanged copper species disperse on zeolite surface as CuO. Some Cu^{2+} loaded in the catalyst would be auto-reduced to Cu^+ when it is calcined at temperature of 600 °C, but Cu^{2+} in the catalyst by ion-exchange of NaY zeolite with copper ammonia solution is the easiest one to form Cu^+ and the catalyst has very good catalytic activity for oxidative carbonylation of methanol.

Key words: CuY catalyst; preparation method; methanol; oxidative carbonylation

收稿日期: 2011-01-20。收修改稿日期: 2011-03-21。

国家自然科学基金(No.20976113, 20936003)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn, Tel/Fax: +86-0351-6018526

甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)是热力学上十分有利的重要化学反应,原子利用率达到 80%^[1-2]。目前,用于该反应的催化剂有 CuCl_2/AC (活性炭)^[3-4]、Wacker 型^[5]等含氯催化剂和 $\text{Cu(I)}/\text{分子筛}$ ^[6-9]、固体酸负载 Cu^I 催化剂^[10-11]、 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AC}$ ^[12-14]等少氯或无氯催化剂,其中 $\text{Cu(I)}/\text{分子筛}$ 催化剂是研究的热点催化剂之一。以前研究中, $\text{Cu(I)}/\text{分子筛}$ 催化剂多以 CuCl 与 H 型分子筛固体离子交换制得。Anderson 等^[15-16]以 CuCl 和 HX、HZSM-5 分子筛采用固体离子交换法制备了 $\text{Cu(I)}/\text{X}$ 与 $\text{Cu(I)}/\text{ZSM-5}$ 分子筛催化剂,发现 $\text{Cu(I)}/\text{X}$ 催化剂的甲醇氧化羰基化催化活性优于 $\text{Cu(I)}/\text{ZSM-5}$ 催化剂。King^[7]以 CuCl 和 HY(LZ-Y85/LZ-20M)分子筛采用固相离子交换法制备了活性优良的 Cu(I)Y 催化剂,并认为甲醇和 Cu(I) 发生反应生成甲氧基铜是第一步反应,而 CO 插入甲氧基铜是决定反应速率的关键步骤。Zhang 和 Bell 等^[17-19]比较了以 CuCl 和 H 型分子筛采用固相离子交换法制备的 $\text{Cu(I)}/\text{分子筛}$ 催化剂,发现 Y 型分子筛上的 Cu^+ 对 CO 有着最弱的吸附,使得 Cu(I)Y 分子筛具有较好的甲醇氧化羰基化反应活性和选择性。 CuCl 为铜源与 H 型分子筛固体离子交换制备的催化剂,尽管减少了氯的含量,但难以彻底消除氯的影响。King^[7-8]在无水条件下 650 °C 共热处理 Cu_2O 和 LZ-20M 分子筛的物理混合物,制备了无氯 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{LZ-20M}$ 催化剂,起始活性较高但反应 1.5 h 后活性迅速下降。Richter 等^[20-21]将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀到 Y 分子筛上,通过高温活化促使分子筛表面的 CuO 从 Cu^{2+} 到 Cu^+ 的自还原,并以离子的形式重新分布在分子筛的不同笼内,制得的催化剂完全无氯且具有较好的催化活性。作者前期研究中^[22],采用 NaY 分子筛与铜氨溶液进行离子交换制备了活性优良的 CuY 催化剂,发现超笼内的 Cu^+ 是甲醇氧化羰基化反应活性中心。本工作以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为铜源,以 NaY 和 HY 分子筛为载体,采用溶液离子交换和浸渍法制备无氯 CuY 催化剂,探讨了制备方法对催化剂活性中心的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将 5 g NaY 分子筛($n_{\text{S}}/n_{\text{Al}}=8.1$,齐鲁石化公司)置于 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ pH=9.5 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (A.R.,成都市科龙化工试剂厂)氨溶液中($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, A.R., weight percent: 25%~28%,天津市化学试剂三厂),铜氨溶液

pH 值由 PHS-2C 型 pH 计检测(上海三信仪表厂),室温下离子交换 1 h,然后抽滤并用 300 mL 去离子水分多次洗涤抽滤,滤饼于 105 °C 干燥 2 h,最后在 N_2 保护下于 600 °C 高温活化处理 4 h 制得 CuY 催化剂,标记为 CuY-I 。

将 NaY 分子筛与 0.5 mol·L⁻¹ 的硝酸铵溶液重复交换 2 次,每次交换 4 h,然后在 N_2 保护下 400 °C 焙烧 4 h,制得 HY 分子筛。将 5 g HY 或 NaY 分子筛浸渍到等体积的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中 1 h,然后 105 °C 烘干 2 h,在 N_2 保护下于 600 °C 高温活化处理 4 h,分别制得铜含量为 10% 的 CuY 催化剂,标记为 CuY-H 和 CuY-Na 。

1.2 催化剂反应性能评价

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(6 mm×450 mm)上进行。将 0.45 g 催化剂置于该反应器中部,甲醇(A.R.,天津市光复精细化工研究所)由 2PBOOC 型微量进样泵(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,产物从底部流出并通过自动进样阀进入 HP-6890N 气相色谱仪(美国 Agilent 公司)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 mL·min⁻¹,甲醇进料速度 0.02 mL·min⁻¹,反应温度 140 °C,反应时间 10 h,每隔 20 min 自动取样分析。其中,反应器和汽化室由 DTC-2 控温仪(中科院山西煤化所)控温,产物从反应器出口到色谱取样入口之间的管道由加热带 100 °C 保温,DTC-4 控温仪(中科院山西煤化所)控温。 CO 和 O_2 分别由气瓶通过减压阀稳压后由 D008-2C/ZM 质量流量控制器(北京建中机器厂)控制流量。

Agilent HP-6890N 气相色谱配备三阀四柱,毛细管 HP-INNOWAX 柱(30 m×530 μm×1 μm)用以分离有机组分 DME、DMM、MF、 CH_3OH 和 DMC,填充柱 PropackQ 为预分离柱,与毛细管 HP-PLOT/Q(30 m×530 μm×40 μm)和 5A 分子筛柱(30 m×530 μm×25 μm)串联以分离不凝性气体 O_2 、 CO 和 CO_2 。以高纯 He (99.999%) 为载气,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,色谱的基本分析条件为:进样口温度 200 °C,柱温 50 °C,TCD 温度 220 °C,TCD 进样口分流比为 5:1,FID 温度 250 °C,FID 进样口分流比为 10:1, H_2 流速 35 mL·min⁻¹,空气流速

400 mL·min⁻¹,载气 He 流速 30 mL·min⁻¹。

1.3 催化剂的表征

XRD 测试在 D/max 2500 型 X 射线衍射仪(日本理学 Rigaku)上进行,Cu K α 射线(经 K α 2 剥离处理, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),扫描速度 8°·min⁻¹,石墨单色器,靶电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA,步长 0.01°,扫描范围 5°~65°,闪烁计数器记录强度。

XPS 表征采用 ESCAL-ab 220i-XL 型光电子能谱仪(英国 VG Scientific 公司),激发源为 Al K α X 射线,功率约为 300 W。分析时的基础真空为 3×10⁻⁴ Pa,电子结合能用污染碳的 C1s 峰(284.6 eV)作为内标校正。

BET 表征采用意大利 SORPTMATIC1990 型自动吸附仪进行,首先对样品进行抽真空预处理,然后在液氮温度下进行氮气吸附,并通过脱附测定样品的比表面积和比孔容。

催化剂 Cu 元素测定采用 AA240FS 型号原子吸收分光光度计(VARIAN 公司)进行。将约 0.2 g 催化剂与 2 g KOH 物理混合后,置于镍干锅内,在马弗炉中 650 °C 焙烧 4 h,用稀盐酸溶解定容后进行测定。按 DZG-93-01 标准对样品进行处理。

H₂-TPR 和 CH₃OH-TPD 表征均在 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪(美国 Micromeritics 公司)上进行。H₂-TPR 表征:将约 20 mg 催化剂置于 U 形石英反应管中,在 300 °C、40 mL·min⁻¹ 的 N₂ 气氛下恒温吹扫 30 min 后降温至 40 °C,待基线稳定后,在 40 mL·min⁻¹、10% H₂/Ar 气流中以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率升至 1 050 °C,TCD 检测 H₂

消耗量。CH₃OH-TPD 表征:将约 40 mg 催化剂置于 U 型石英反应管中,在 300 °C、40 mL·min⁻¹ 的 N₂ 气氛下恒温吹扫 30 min 后降温至 50 °C,再以流量为 40 mL·min⁻¹ He 为载气,脉冲吸附 CH₃OH 蒸汽,待吸附饱和后,切换为流速 40 mL·min⁻¹ 的 He,基线稳定后,以 10 °C·min⁻¹ 的速率升温至 400 °C,TCD 检测 CH₃OH 脱附信号。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

惰性气氛下 600 °C 高温活化所制备的 CuY-I、CuY-H 和 CuY-Na 催化剂的甲醇氧化羰基化催化活性评价结果如表 1 所示。可见,3 种催化剂的 DMC 的时空收率(STY_{DMC})、选择性(S_{DMC})及 CH₃OH 的转化率($X_{\text{CH}_3\text{OH}}$)均呈下降趋势,且对时空收率影响较大,而选择性的影响较小。由铜氨溶液离子交换制备的 CuY-I 催化剂的 Cu 含量仅为 6.3%,等体积浸渍制备的 CuY-H 和 CuY-Na 催化剂的 Cu 含量为 10%,但是 CuY-I 的催化活性最好,STY_{DMC}、S_{DMC} 及 $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 分别为 131.4 mg·g⁻¹·h⁻¹、68.5%和 6.5%。

对于等体积浸渍制备的催化剂,HY 分子筛为载体的 CuY-H 催化剂的催化活性明显优于 NaY 分子筛为载体的 CuY-Na 催化剂。催化活性较差的 CuY-Na 催化剂的 STY_{DMC}、S_{DMC} 和 $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 分别为 16.3 mg·g⁻¹·h⁻¹、50.7%和 1.1%,分别是活性较好 CuY-I 催化剂的 12.4%、74.0%和 16.9%。可见制备方法对催化剂的催化活性影响较大,对目标产物 DMC 的选择性影响较小。

表 1 甲醇氧化氧化羰基化反应中不同催化剂的催化活性

Table 1 Catalytic activity of the catalysts in oxidative carbonylation of methanol

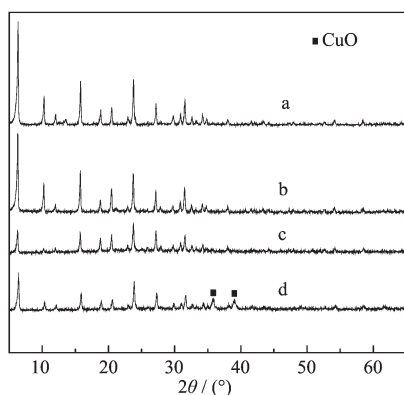
Catalysts	Cu mass / %	STY _{DMC} / (mg·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	S _{DMC} / %	$X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ / %
CuY-I	6.3	131.4	68.5	6.5
CuY-H	10.0	95.6	62.0	5.1
CuY-Na	10.0	16.3	50.7	1.1

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

2.2 催化剂的 XRD 表征

图 1 为催化剂和 NaY 分子筛的 XRD 图。由图可知,CuY-I、CuY-H 和 CuY-Na 催化剂基本保持了 Y 分子筛晶体的骨架结构,只有 CuY-Na 催化剂观察到明显的 CuO 特征衍射峰($\theta=35.82^\circ, 38.98^\circ$)。在溶液离子交换过程中,铜物种以 Cu²⁺离子的形式交换到分子筛的骨架结构上,高度分散于分子筛内部,虽

经过高温焙烧,但 Cu 物种仍旧高度分散。采用等体积浸渍法制备催化剂时,由于 Cu(NO₃)₃ 溶液浓度高且浸渍时间短,发生离子交换的机会少,大部分 Cu 物质以 Cu(NO₃)₃ 的形式吸附到分子筛载体表面。对于 HY 分子筛载体,高温焙烧促进了 Cu²⁺和 H⁺发生固体离子交换反应,进而分散到分子筛内部孔道结构中^[21],增加了 Cu 物种分散度。然而 NaY 分子筛为



a: NaY zeolite; b: CuY-I; c: CuY-H; d: CuY-Na

图 1 不同催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of different catalysts

表 2 不同催化剂的相对结晶度

Table 2 Relative crystallinity of Y zeolite in the catalysts(%)

Catalysts	NaY	CuY-I	CuY-H	CuY-Na
Relative crystallinity	100	84.4	36.0	43.2

2.3 低温氮吸附-脱附表征

对催化剂进行比表面积及比孔容测定,见表 3。可见,使用不同方法制备的 CuY-I、CuY-H 和 CuY-Na 催化剂,比表面积相比 NaY 分子筛均出现了不同程度的下降,其中,铜氨溶液离子交换法制备的 CuY-I 催化剂比表面积为 $696 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,为 NaY 分子筛的 94.7%,而等体积浸渍法制备的 CuY-H 和 CuY-Na 催化剂比表面积相近,分别为 475 、 $472 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,仅为 NaY 分子筛的 64.5%、64.2%;3 种催化剂的比孔容也均小于 NaY 分子筛,但 CuY-I 催化剂比 CuY-H 和 CuY-

载体时,发生 Cu^{2+} 和 Na^+ 固体离子交换的可能性较少,铜物种以 CuO 形式分散于分子筛表面,并且形成了 XRD 可检测的晶相。

以峰高法计算了 Y 型分子筛催化剂的相对结晶度:分子筛催化剂的特征峰强度/原 NaY 分子筛的特征峰强度 $\times 100\%$,其中特征峰强度为 5 个最高衍射峰强度的相加值,见表 2。可见,铜氨溶液离子交换法制备的 CuY-I 催化剂相对结晶度下降至 84.4%,而等体积浸渍法制备的 CuY-H 和 CuY-Na 催化剂相对结晶度只有 36.0% 和 43.2%,可见溶液离子交换法能更好的保持分子筛的晶体结构,有利于铜物种的均匀单一分散,使得 CuY-I 催化剂的催化活性和选择性达到最好。

Na 催化剂具有较大的比孔容,达到 $0.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,而 CuY-Na 催化剂比孔容仅为 $0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可见,溶液离子交换法相比等体积浸渍法能更好的维持分子筛的骨架结构及孔道结构,有利于催化剂活性的提高。另外,等体积浸渍制备的 2 种催化剂,以 HY 为载体时,在被烧过程中铜物种容易的交换到分子筛骨架上,也能维持分子筛的骨架结构及孔道顺畅,而以 NaY 为载体时, Cu^{2+} 难以与 Na^+ 发生交换,在被烧过程中生成 CuO 晶体,堵塞孔道,使得 CuY-H 催化剂的比表面积及孔容均大于 CuY-Na 催化剂。

表 3 催化剂的比表面积和比孔容

Table 3 Specific surface area and pore volume of the catalysts

Catalysts	Specific surface / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
NaY	736	0.31
CuY-I	696	0.28
CuY-H	475	0.27
CuY-Na	472	0.24

2.4 400 °C 焙烧制备催化剂的 H_2 -TPR 表征

研究表明^[20,23-25],通过离子交换与 Y 分子筛骨架氧配位的 Cu^{2+} ,在 H_2 还原气氛下,会发生如(1)、(2)两步还原过程:



其中, $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原发生在 400 °C 以下的

低温段,而 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的氢还原发生在 500 °C 以上的高温段。对未交换到 Y 分子筛骨架上的 CuO,则在 200~300 °C 之间发生如下(3)的一步还原过程,且与 Y 分子筛骨架氧配位的 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原过程难以区分。



为了尽可能考察分子筛笼内 Cu^{2+} 的落位,避免

Cu^+ 的存在,对 400 °C 低温惰性焙烧制备的催化剂进行 H_2 -TPR 表征,结果如图 2。由图可见,400 °C 焙烧的 CuY-I、CuY-H 和 CuY-Na 催化剂均在 500~1 000 °C 范围内出现高温还原峰,说明 3 种催化剂均存在交换到分子筛骨架结构中的 Cu^{2+} 。在该表征过程中,CuY-I 催化剂样品由升温前的浅蓝色(Cu^{2+})变到 500 °C 时的白色(Cu^+),再到 1 000 °C 还原结束后的红色(Cu^0); CuY-H 催化剂样品由灰蓝色(Cu^{2+} 和少量 CuO)变到 500 °C 时的微红色(Cu^+ 和少量 Cu^0),再到 1 000 °C 结束后的深红色(Cu^0); CuY-Na 催化剂样品由棕黑色(CuO 和少量 Cu^{2+})变到 500 °C 时的红色 (Cu 和少量 Cu^+),再到 1000 °C 结束后的深红色(Cu^0)。可进一步说明 CuY-I 催化剂中铜物种以铜离子的形式交换到分子筛骨架结构中,CuY-H 催化剂的大部分铜物种交换到分子筛骨架结构中,而仅有少量的铜物种以 CuO 的形式高度分散于分子筛表面,而 CuY-Na 催化剂大部分铜物种以 CuO 形式存在,仅有少量 Cu^{2+} 交换到分子筛骨架结构中。

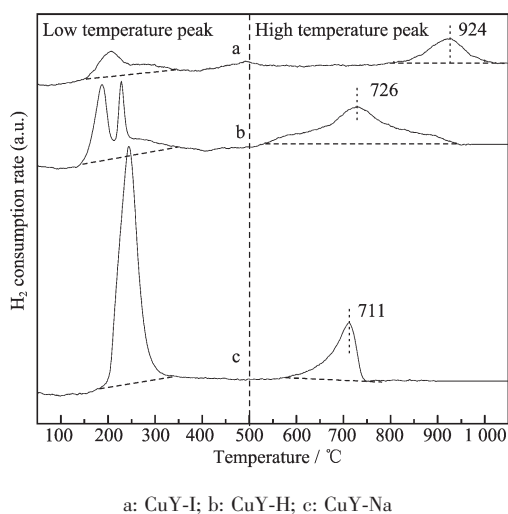


图 2 400 °C 焙烧制备催化剂的 H_2 -TPR 图

Fig.2 H_2 -TPR profiles of the catalysts calcinated at 400 °C

由图 2 可见,400 °C 低温惰性焙烧催化剂的高温还原峰峰温有一定差异,CuY-H 和 CuY-Na 催化剂高温还原峰温基本相近,分别为 726 °C 和 711 °C,低于 CuY-I 催化剂 (924 °C)。这可能与 Cu^{2+} 在分子筛的分布有关,等体积浸渍法制备的催化剂, Cu^{2+} 主要在分子筛的表层笼内落位,利于还原,而溶液离子交换法制备的催化剂, Cu^{2+} 可深入分子筛体相内部笼内落位,不利于还原。

Y 型分子筛具有超笼、方钠石笼以及六棱柱笼

3 种笼结构, Cu^{2+} 在 3 种笼结构中均可落位,但会优先落位于方钠石笼和六棱柱笼中(统称为小笼),Y 分子筛中 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原行为与 Cu^{2+} 在分子筛笼内的落位有关,超笼中 Cu^{2+} 还原要比小笼中 Cu^{2+} 的还原温度低,另外,由峰面积可以判断超笼、小笼中交换上的 Cu^{2+} 的量^[20,23-24,26]。对 400 °C 低温惰性焙烧制备催化剂的低温段氢还原峰进行高斯拟合,见图 3。CuY-I 催化剂的氢还原峰可拟合为超笼和小笼内 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原峰 (P_{sup} 和 P_{smi}),CuY-H 催化剂氢还原峰可拟合为超笼、小笼内 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原峰和未交换到分子筛上的 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ 氢还原峰(P_{CuO}),而 CuY-Na 催化剂的氢还原峰可拟合为小笼内 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原峰和未发生交换的 CuO 的氢还原峰。

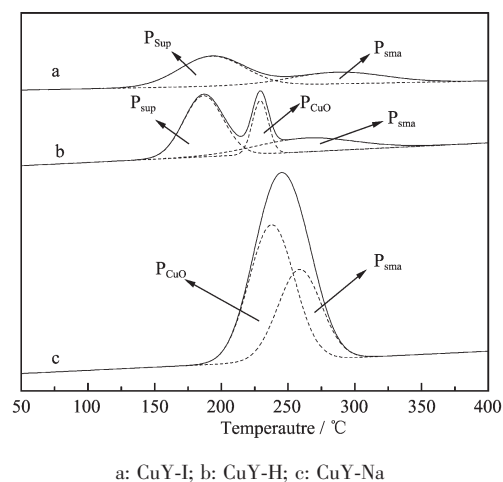


图 3 400 °C 焙烧制备催化剂的 H_2 -TPR 高斯拟合图
Fig.3 H_2 -TPR gaussian fitting curves of the catalyst calcinated at 400 °C

CuY 催化剂高温还原峰既包含原有的少量 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原峰,还包含低温段 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 氢还原过程中生成的 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原峰,因此,高温还原峰耗氢量减去低温段 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 还原峰($P_{\text{sup}} + P_{\text{smi}}$)的耗氢量即为原催化剂中的 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的耗氢量,而低温还原峰(P_{smi})的总耗氢量减去低温段 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 还原峰的耗氢量即为催化剂中未交换到分子筛上的 $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^0$ 还原峰(P_{CuO})的耗氢量,其定量分析结果见表 4。可见,CuY-I、CuY-H 和 CuY-Na 催化剂的 Cu 含量分别为 6.1%、9.7% 和 10.7%,与表 1 中 Cu 含量结果基本相符。比较未交换到分子筛骨架结构中的铜含量(Cu^0 in CuO),可发现 CuY-I 催化剂仅存在 Cu^{2+} ,而 CuY-H 和 CuY-Na 催化剂存在 Cu^{2+} 的同时,也存在未交换的 CuO ,且 Cu 含量分别为 0.9% 和

表 4 400 °C 焙烧制备催化剂 H₂-TPR 图的定量分析Table 4 Quantitative analysis of the H₂-TPR profiles of the catalysts calcinated at 400 °C

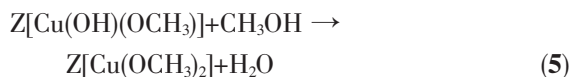
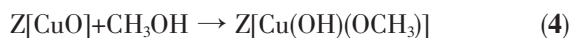
Catalyst precursor	H ₂ consumption / (cm ³ ·g ⁻¹)					Cu mass / %				Cu ⁺ /Cu (mass) / %
	100~400 °C				500~	Cu ²⁺	Cu ⁺	Cu ⁰ in CuO	Cu	
	<i>P</i> _{sum}	<i>P</i> _{sup}	<i>P</i> _{sm}	<i>P</i> _{CuO}	1 050 °C					
CuY-I	9.0	5.6	3.4	–	10.8	5.1	1.0	0	6.1	16.4
CuY-H	17.3	9.1	5.0	3.2	15.5	8.0	0.8	0.9	9.7	8.2
CuY-Na	28.1	–	8.7	19.4	9.1	5.0	0.2	5.5	10.7	1.9

5.5%。溶液离子交换中,Cu²⁺可以容易的通过分子筛所特有的通道与分子筛内部 Na⁺交换,Na⁺也可以容易的通过通道被交换出分子筛,维持分子筛的电中性,而等体积浸渍过程中,由于 Cu(NO₃)₃ 溶液浓度高且浸渍时间短,交换的量少且主要发生在分子筛表层笼内。而 HY 作为载体时,H⁺参与反应生成水溢出,促进了 Cu²⁺和 H⁺的固体离子交换,使得 CuY-H 催化剂前躯体存在的 CuO 量少于 CuY-Na 催化剂前躯体。然而催化剂在 600 °C 高温活化后,以 CuO 形式存在的部分铜物种会减少,且交换到分子筛骨架结构中 Cu²⁺增加,同时发生 Cu²⁺→Cu⁺的自还原过程^[20-21]。

另外,由催化剂中 Cu⁺占有所有 Cu 的含量(Cu⁺/Cu mass%)可知,CuY-I 催化剂 Cu⁺含量最大,为 16.4%,远远高于其他两种催化剂,与该催化剂中 Cu²⁺高度分散利于还原,以及 400 °C 焙烧过程中脱除的氨具有促还原作用有关^[27-28]。

2.5 催化剂的 CH₃OH-TPD 表征

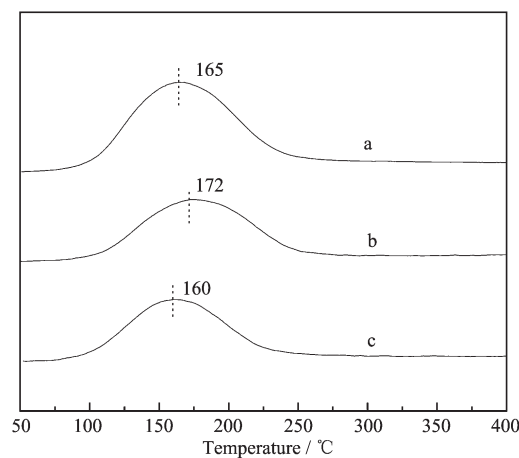
甲醇氧化羰基化反应中,CH₃OH 参与生成甲氧基物种结合到和骨架样配位的 Cu⁺活性位上,是 DMC 形成机制中非常重要的第一步,反应如(4)。另外,CH₃OH 还参与第二步反应(5)^[18]:



催化剂对 CH₃OH 的程序升温脱附曲线见图 4,定量分析结果见表 5。由图 4 可见,催化剂均在 75~300 °C 之间出现相近的甲醇脱附峰,且 CuY-I 和

CuY-H 催化剂的脱附温度均高于 CuY-Na 催化剂,可知 CuY-I 和 CuY-H 催化剂对甲醇的吸附强度均高于 CuY-Na 催化剂,说明交换到分子筛上的铜物种对甲醇的吸附要强于未发生交换的 CuO,而强的甲醇吸附有利于甲醇氧化羰基化反应(5)(6)的进行,进而提高了催化活性。

由表 5 可见,CuY-I、CuY-H 和 CuY-Na 催化剂的 CH₃OH 脱附量依次降低,且铜含量仅为 6.3%的 CuY-I 催化剂的脱附量为 144 cm³·g⁻¹,远远大于铜含量为 10%的 CuY-H 和 CuY-Na 催化剂。溶液离子交换法制备的 CuY-I 催化剂,铜物种可高度分散的交换到分子筛骨架结构中,有利于 CH₃OH 的大量吸附。此外,CuY-I 催化剂的分子筛结构保持较好,具



a: CuY-I; b: CuY-H; c: CuY-Na

图 4 催化剂的 CH₃OH-TPD 表征Fig.4 CH₃OH-TPD profiles of the catalysts表 5 催化剂 CH₃OH-TPD 图的定量分析Table 5 Quantitative analysis of the CH₃OH-TPD profiles of catalysts

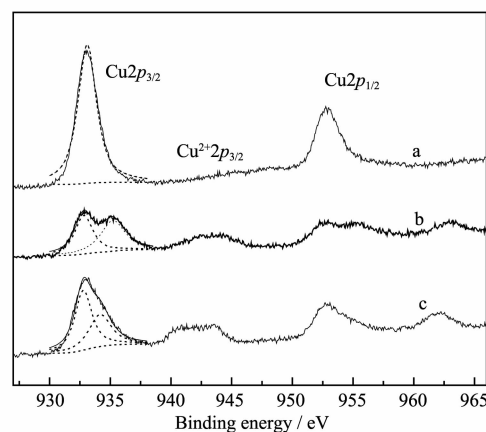
Catalyst	Cu mass / %	Desorption temperature / °C	Desorption amount / (cm ³ ·g ⁻¹)
CuY-I	6.3	165	144
CuY-H	10	172	81
CuY-Na	10	160	75

备较大的比表面积和比孔容,有利于 CH_3OH 分子进入分子筛特有的孔道结构而被吸附,而浸渍法制备的 CuY-H 和 CuY-Na 催化剂的结构破坏较为严重,而且含有 CuO 物种,特别是 CuY-Na 催化剂的 CuO 晶相物种更多,易堵塞分子筛孔道,不利于 CH_3OH 扩散和吸附,进而不利于催化反应。

2.6 催化剂的 XPS 表征

为了对催化剂的表面铜物种作进一步了解,对 CuY-I、CuY-H 和 CuY-Na 催化剂进行 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 表征,见图 5。其中, Cu^{2+} 可由位于 933~936 eV 范围内的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能及 940~945 eV 范围内的卫星伴峰确定, Cu^+ 可由位于 932~933 eV 范围内的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能及在 940~945 eV 范围内无卫星伴峰确定^[29-30]。CuY-I 催化剂的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能为 932.9 eV,且在 940~945 eV 范围内没有卫星伴峰出现,说明催化剂表面基本无 Cu^{2+} 存在,仅以 Cu^+ 形式存在, CuY-H 催化剂的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能谱可被分峰为 932.8 和 935.2 eV,同时在 940~945 eV 范围内有卫星伴峰出现,说明催化剂表面同时存在 Cu^{2+} 和 Cu^{+} ^[20]。CuY-Na 催化剂的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 结合能谱可被分峰为 932.8 和 934.2 eV,同时也有卫星伴峰出现,说明催化剂表面

同样存在 Cu^{2+} 和 Cu^{+} ^[20]。由表 6 可知, CuY-H 和 CuY-Na 催化剂表面活性物质 Cu^+ 占表面总铜的含量分别为 48.7% 和 58.8%, 远远低于 CuY-I 催化剂(100%), 可见分子筛笼内 Cu^+ 是催化剂的活性物种, 铜氨溶液离子交换制备的 CuY-I 催化剂更易在高温活化中自还原为活性物质 Cu^+ , 有利于提高催化剂的催化活性。



a: CuY-I; b: CuY-H; c: CuY-Na

图 5 催化剂 $\text{Cu}2p$ 的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectra of $\text{Cu}2p$ orbit in the catalysts

表 6 不同催化剂的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS 分峰谱图分析

Table 6 $\text{Cu}2p_{3/2}$ XPS curve-fitting analysis of the catalysts

Catalysts	$E(\text{Cu}^{\text{I}} \text{ peak}) / \text{eV}$	$E(\text{Cu}^{\text{II}} \text{ peak}) / \text{eV}$	$\text{Cu}^{\text{I}} / \%$	$\text{Cu}^{\text{II}} / \%$
CuY-I	932.9	—	100	—
CuY-H	932.8	935.2	48.7	51.3
CuY-Na	932.8	934.2	58.8	41.2

^a Area percent of Cu^{I} peak area or Cu^{II} peak area

3 结 论

溶液离子交换制备的 CuY 催化剂高温焙烧活化后,交换到分子筛上 Cu^{2+} 可自还原为 Cu^+ , 高度分散于分子筛笼内,且较好保持了分子筛的晶体结构。采用等体积浸渍法制备的催化剂,分子筛的骨架结构有一定的破坏,且部分 Cu^{2+} 交换到分子筛上,部分以 CuO 的形式存在于分子筛内,特别是以 NaY 分子筛为载体制备的催化剂, CuO 含量最多,易阻塞分子筛特有的孔道。在催化剂高温焙烧活化过程中,分子筛交换或吸附的 Cu^{2+} 均可以部分自还原为活性物质 Cu^+ , 但是铜氨溶液离子交换的 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的自还原程度最大,对甲醇的吸附性能较好,催化甲醇氧化羰基化反应活性和选择性最高。

参考文献:

- [1] Delledonne D, Rivetti F, Romano U. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, **221**(1/2):241-251
- [2] Romano U, Tesei R, Mauri M M, et al. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1980**, **19**:396-403
- [3] Tomishige K, Sakaihoru T, Sakai S I, et al. *Appl. Catal. A: General*, **1999**, **181**(1):95-102
- [4] Kim K D, Nam I S, Chung J S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1994**, **5**(1/2):103-115
- [5] Ruixia J, Shufang W, Xinqiang Z, et al. *Appl. Catal. A: General*, **2003**, **238**(1):131-139
- [6] Li Z, Xie K, Slade R C T. *Appl. Catal. A: General*, **2001**, **205**(1/2):85-92
- [7] King S T. *J. Catal.*, **1996**, **161**(2):530-538

- [8] King S T. *Catal. Today*, **1997**,**33**(1/2/3):173-182
- [9] Li Z, Wang R, Zheng H, et al. *Fuel*, **2010**,**89**(7):1339-1343
- [10] LI Zhong(李忠), HUANG Hai-Bin(黄海彬), XIE Ke-Chang(谢克昌). *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**,**29**(8):1609-1615
- [11] LI Zhong(李忠), MENG Fan-Hui(孟凡会), REN Jun(任军), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2008**,**29**(7):643-648
- [12] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), WANG Rui-Yu(王瑞玉), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2009**,**30**(10):2024-2031
- [13] LI Zhong(李忠), WEN Chun-Mei(文春梅), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**31**(1): 145-152
- [14] WANG Bao-Jun(王宝俊), ZHANG Ri-Guang(章日光), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2010**,**31**(6): 1246-1251
- [15] Anderson S A, Root T W. *J. Catal.*, **2003**,**217**(2):396-405
- [16] Anderson S A, Root T W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **220**(2):247-255
- [17] Zhang Y, Drake I J, Briggs D N, et al. *J. Catal.*, **2006**,**244**(2): 219-229
- [18] Zhang Y, Briggs D N, de Smit E, et al. *J. Catal.*, **2007**,**251** (2):443-452
- [19] Zhang Y, Bell A T. *J. Catal.*, **2008**,**255**(2):153-161
- [20] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *J. Catal.*, **2007**,**245** (1):11-24
- [21] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**,**73**(3/4):269-281
- [22] LI Zhong(李忠), FU Ting-Jun(付廷俊), WANG Rui-Yu(王瑞玉), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2011**,**32**(6):1366-1372
- [23] Berthomieu D, Delahay G. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2006**,**48** (3):269-313
- [24] XU Shu-Tao(徐舒涛), ZHANG Wei-Ping(张维萍), HAN Xiu-Wen(韩秀文), et al. *Chin. J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(9):945-950
- [25] Kieger S, Delahay D, Coq B. *Appl. Catal. B: Environ.*, **1999**, **25**(2000):1-9
- [26] Ribeiro M F, Silva J M, Brimaud S, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**,**70**(12/3/4):384-392
- [27] Kieger S, Delahay G, Coq B, et al. *J. Catal.*, **1999**,**183**(2): 267-280
- [28] Vansant E F, Lunsford J H. *J. Phys. Chem.*, **1972**,**76**(20): 2860-2865
- [29] Choung J W, Nam I S. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**,**64** (1/2):42-50
- [30] Li X, Zhang X, Lei L. *Sep. Purif. Technol.*, **2009**,**64**(3):326-331