

介孔调变对 CuY 催化剂甲醇氧化羰基化反应活性的影响

阎立飞 张国强 李艳娇 郑华艳 李 忠*

(太原理工大学,煤科学与技术教育部和山西省重点实验室,太原 030024)

摘要: 碱溶液处理 NaY 分子筛形成的介孔有利于反应物及产物分子的扩散, 调节碱溶液浓度可控制 Y 分子筛中的介孔结构, 通过溶液离子交换法制备 CuY 催化剂, 研究了 NaY 分子筛介孔结构调变对 CuY 催化剂催化甲醇氧化羰基化反应活性的影响。通过 BET、 ^{29}Si -NMR、XRD、 NH_3/CO -TPD、 H_2 -TPR 和 TEM 等表征及催化活性分析表明, 在碱溶液处理过程中, NaY 分子筛骨架中的 Si(0Al) 和 Si(1Al) 原子被优先脱除, 且笼结构坍塌使得临近超笼连接, 逐步形成直径为 3.47~3.66 nm, 孔容介于 0.142~0.226 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 的介孔, 在提高反应物分子和产物分子扩散性能的同时, 提高了活性物种的可接近性。随着碱液浓度的增加, CuY 催化剂的催化活性先升高后降低。当碱液浓度为 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, NaY 分子筛介孔直径为 3.47 nm, 孔容达到最大(0.226 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$), 相应 CuY 催化剂 DMC 的时空收率、选择性和甲醇转化率分别达到 204.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 、67.8% 和 14.0%, 活性最佳。

关键词: NaY 分子筛; CuY 催化剂; 介孔; 氧化羰基化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)08-1435-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.172

Influence of Mesoporous Modulation on CuY Catalyst for Oxidative Carbonylation of Methanol

YAN Li-Fei ZHANG Guo-Qiang LI Yan-Jiao ZHENG Hua-Yan LI Zhong*

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

Abstract: The mesoporous generated from the alkali treatment was conducive to the diffusion of the reactant and product molecules. Adjust the alkali solution concentration could control the mesoporous structure in Y zeolite, CuY catalysts were prepared by liquid ion exchange method employing NaY as supports and the influence of mesoporous modulation of NaY on the catalytic performance of CuY for oxidative carbonylation of methanol was investigated. The results of characterization (N_2 adsorption-desorption, ^{29}Si -NMR, XRD, NH_3/CO -TPD, H_2 -TPR, TEM) and catalytic activity indicate that Si (0Al) and Si (1Al) atoms were selectively removed from zeolite framework, resulting in the cross-linking of nearby supercage and the formation of mesopores with diameter ranging from 3.47~3.66 nm and pore volume ranging from 0.142~0.226 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, the generated mesoporous is conducive to the improvement of the diffusion of reactants and products as well as the accessibility of active copper species. CuY catalytic activity increases and then decreases with the increase of alkali concentration. As the concentration of alkali solution is 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the mesoporous diameter was 3.47 nm and the mesoporous volume of NaY had attained the maximum (0.226 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). The corresponding CuY catalyst shows the optimal catalytic performance, the conversion of methanol, selectivity and space-time yield of DMC are 14.0%, 67.8% and 204.0 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, respectively.

Keywords: NaY zeolite; CuY catalyst; mesoporous; oxidative carbonylation

收稿日期: 2017-03-04。收修改稿日期: 2017-06-02。

国家自然科学基金(No.U1510203, No.21276169)和山西省青年科技研究基金(No.2015021030)资助项目。

*通信联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; 会员登记号: S06N4167M1005。

0 引言

碳酸二甲酯(DMC)具有羰基、羧基及甲氧基等多种有机基团,本身无毒,是新一代绿色化工产品,应用广泛^[1-3]。在催化甲醇氧化羰基化制备 DMC 的铜基分子筛催化剂中,由于 Y 分子筛独特的超笼结构,使得 CuY 催化剂相比 Cu-X、Cu- β 、Cu-Mordenite 和 Cu-ZSM-5 等催化剂,在反应中表现出了更高的催化活性和产物选择性^[4-6]。Y 分子筛结构由小笼(方钠石笼与六棱柱笼)和超笼组成,由于窗口孔径限制(分别为 0.28 和 0.74 nm),使得只有落位于超笼中的 Cu⁺具有较好的催化活性^[7-8]。Richter 等^[9]研究表明,当铜交换量较低时,铜离子主要落位于分子筛小笼中,只有铜交换量高于 6.5(w/w),铜离子开始落位于超笼中。如果先交换离子半径较小的 La、Ce 等阳离子,优先占据 Y 分子筛小笼中的阳离子落位,随后交换的铜离子才会更多的落位于超笼^[10]。然而,仅提高超笼中铜物种的含量,依然无法解决 Y 分子筛扩散阻力较大的问题。

酸碱处理是提高分子筛扩散性能的主要方法,我们课题组前期研究表明^[11],Y 分子筛经过酸处理产生的介孔能够降低载体的扩散阻力,但是形成的介孔体积有限,限制了催化剂活性的进一步提高。与常用的扩孔方法相比,碱处理能够在有效扩孔的同时保持分子筛酸性的稳定。在碱处理过程中,OH⁻会优先攻击载体表面硅羟基缺陷位,优先破坏小笼结构,使临近超笼相互连接,随着处理程度的加深,小笼及超笼结构相继坍塌,形成大面积介孔,实现扩孔目的。Groen 等^[12-14]研究发现,分子筛经过碱处理扩孔,能够在原有结构中产生与微孔相通的介孔,提高反应中产物的扩散性能。Huang 等^[15]研究发现,通过 NaOH 溶液对分子筛进行处理能够产生孔径为 4~6 nm 的介孔,在提高了载体的扩散性能的同时,改变了铜物种在 Y 分子筛中的落位分布;Krijn 等^[16]采用碱液对 HY 分子筛进行处理后,载体酸性改变较小,形成的介孔提高了石油加氢裂化过程中长链烷烃的转化率和产物的传质效率。

本文采用 NaOH 溶液处理 NaY 分子筛,并通过离子交换法制备 CuY 催化剂,并结合 XRD、N₂ 低温吸附-脱附、TEM、²⁹Si 固体核磁共振、H₂-TPR 等多种表征手段,考察了 NaY 载体中介孔变化对 CuY 催化剂催化甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将 10 g NaY(南开催化剂厂, $n_{Si}/n_{Al}=2.65$)分子筛加入到 100 mL、80 °C 的 NaOH(AR,天津市化学试剂三厂)溶液中旋转搅拌 1 h,通过调整碱液浓度(0.1~0.4 mol·L⁻¹),得到不同碱处理程度的 NaY 分子筛,过滤、热水洗涤至滤液 pH $\approx$ 7,干燥、焙烧 3 h,得到催化剂载体 NaY-c(c 代表碱液浓度)。

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, $w=25\%\sim 28\%$,天津市化学试剂三厂)调节溶液 pH=9.5,再用去离子水定容到 50 mL,制得浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的铜氨溶液。

将 5 g 碱处理后的 NaY 分子筛置于 50 mL 0.1 mol·L⁻¹ 铜氨溶液中,室温下搅拌 1 h,反复抽滤并用去离子水洗涤至滤液无色,烘干后得到 CuY-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-c(c 表示碱液浓度)催化剂。

1.2 催化剂表征

采用美国麦克公司 ASAP2020 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。

样品在 GG314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜上进行透射电子显微镜表征。样品制备:使用玛瑙研钵将样品研制 200 目以上,经过乙醇溶液分散及 50 min 超声波超声,将悬浮液滴在铜网碳膜上制样,待自然风干后,在加速电压为 200 kV 的条件下进行拍照。

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,步长为 0.01°,扫描速度 8°·min⁻¹,扫描范围 5°~65°,闪烁计数器记录强度。

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 ZrO₂ 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 μ s,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及活性物种可接近性分析,表征样品用量均约 40 mg。 CH_3OH -TPD:300 $^\circ\text{C}$ 恒温吹扫 30 min,降温至 35 $^\circ\text{C}$,以 He 为载气,脉冲吸附 CH_3OH 蒸汽,待吸附饱和后,切换为 He,以 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至 400 $^\circ\text{C}$,TCD 检测 CH_3OH 脱附信号。 CO -TPD:用体积分数为 10% CO +90%He 混合气体吸附,以升温速率 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 进行脱附,依然采用 He 为载气,TCD 检测 CO 脱附信号。计算 CO 脱附量与总比表面积间的比值得到单位面积比表面积上的 CO 脱附量。

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,置于镍干锅内,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(Φ 6 mm $\times$ 450 mm)中进行。将 0.45 g 催化剂置于该反应器中部,甲醇由微量进样泵引入,与 CO 、 O_2 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 120 $^\circ\text{C}$ 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 μm)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 μm) 和 5A 分子筛柱(30 m $\times$ 530 $\mu\text{m}\times$ 25 μm) 串联以分离不凝性气体 O_2 、 CO 和 CO_2 。分别以 N_2 和 He 为载气,由氢火焰离子化检测器(FID)检测气相组成中的有机产物,热导检测器(TCD)对反应物物中的无机气体进行在线分析。

2 结果与讨论

2.1 碱液处理后 NaY 分子筛的介孔性能

图 1(A)和(B)分别为 NaY 分子筛的 N_2 吸脱附等温线和孔径分布图,由图 1(A)可以看出未经处理的 NaY 分子筛的吸脱附曲线属于典型的具有微孔特征的 I 型曲线,经碱处理后的样品曲线形状明显改变并呈现 IV 型曲线特征。随着相对压力 p/p_0 增大至 0.4~1.0,样品发生毛细凝聚现象产生 H4 型回滞环,说明碱处理后的 NaY 分子筛已形成明显的介孔结构,随着碱处理浓度的提高,曲线中的吸附突跃量和滞后环面积呈现先增加后降低的趋势。载体的织构性质如表 1 所示,可以看出载体介孔孔容与滞后环面积呈现相同的变化趋势。当碱液浓度达到 0.2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,介孔孔容达到 0.226 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而,继续提高碱液浓度,更多的骨架硅开始溶解,产生的不定型硅物种使介孔孔容降低^[15],伴随这些不定型硅物种的不断产生,载体的比表面积逐步增加,最终达到 695 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。经碱处理后载体中出现了孔径为 3.46~3.65 nm 的介孔,但随着碱液浓度的增加其变化范围相比于孔容的变化较小,说明碱处理使得介孔数量明显增多,使载体外比表面积随着碱处理浓度的提高先升高后降低。

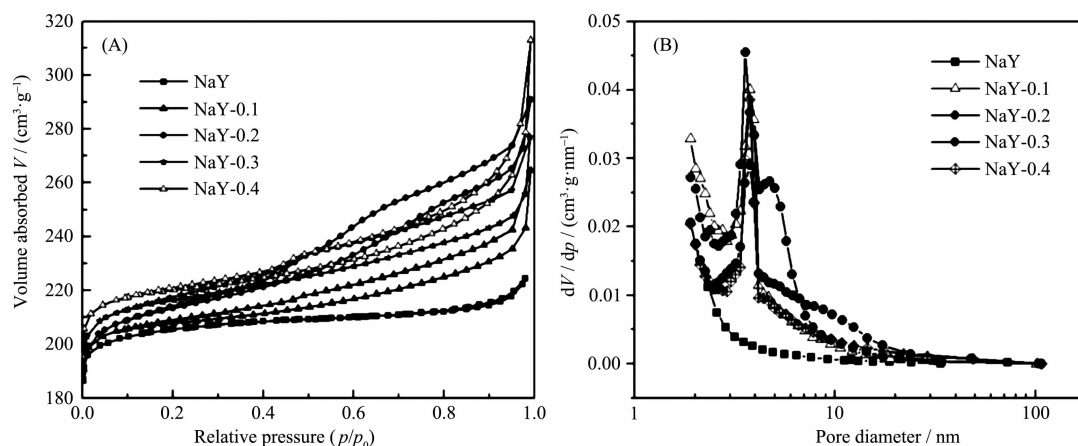


图 1 NaY 分子筛的 N_2 吸附等温线(A)和孔径分布图(B)

Fig.1 N_2 isotherms (A) and Mesopore size distribution (B) of NaY zeolites

表 1 NaY 分子筛的织构性质
Table 1 Textural properties for NaY zeolites

Zeolites	$S_{\text{BET}}^a / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}^b / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}^c / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}^c / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^b / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\phi_{\text{meso}} / \text{nm}$
NaY	517	30	0.251	0.012	0.261	—
NaY-0.1	624	66	0.278	0.142	0.401	3.46
NaY-0.2	664	118	0.276	0.226	0.450	3.47
NaY-0.3	682	85	0.274	0.192	0.511	3.65
NaY-0.4	695	63	0.262	0.185	0.484	3.65

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

由图 1(B)可以看出,未经处理的 NaY 分子筛在 2~100 nm 范围内未出现介孔;经过碱液处理后分子筛开始产生直径为 3~7 nm 左右的介孔,介孔的生成是由于 NaY 分子筛的小笼结构坍塌,多超个笼相互连通所致^[17]。

从 NaY 分子筛的 TEM 图(图 2)中能够清晰地看到未经处理的 NaY 分子筛八面体形貌以及完整的微孔孔道结构;经过 0.2 mol·L⁻¹ 碱液处理后样品表面存在大量的白色区域,说明碱处理产生了大量介孔。而当碱浓度达到 0.4 mol·L⁻¹ 时,Y 型分子筛的基本孔道结构无法辨认,八面体结构遭到明显破坏,产生的介孔随之坍塌,并可观察到大量的无定型碎片,结果与 BET 分析结果相符。

由碱处理 NaY 分子筛的 XRD 图(图 3)可见,随着碱浓度的增加,载体原有的 Y 型分子筛特征衍射峰依次降低。结合文献方法^[18-19],通过(331)、(511)、(440)、(533)、(642)、(822)、(555)和(664)这 8 个晶面特征峰强度相加得到处理后载体的结晶度,结果见

表 2。

表 2 NaY 分子筛的晶胞常数和相对结晶度
Table 2 Cell constant and relative crystallinity for NaY zeolites

Zeolite	$a / \%$	a_0 / nm
NaY	100	2.469
NaY-0.1	68.3	2.471
NaY-0.2	56.8	2.475
NaY-0.3	54.7	2.477
NaY-0.4	45.5	2.479

可以看出,随着碱液浓度的增加,NaY 分子筛的相对结晶度从 100%(NaY) 依次降低到 68.3%、56.8%、54.7%和 45.5%,说明碱处理后,随着分子筛骨架硅的脱除,晶体结构逐步遭到破坏,从而使分子筛衍射峰强度降低,相对结晶度下降,与文献报道结果一致^[20-22]。较高浓度的碱处理,能够使更多的骨架硅脱除,进而形成较大的羟基窝,导致晶胞参数从 2.469 nm 增加到 2.479 nm。

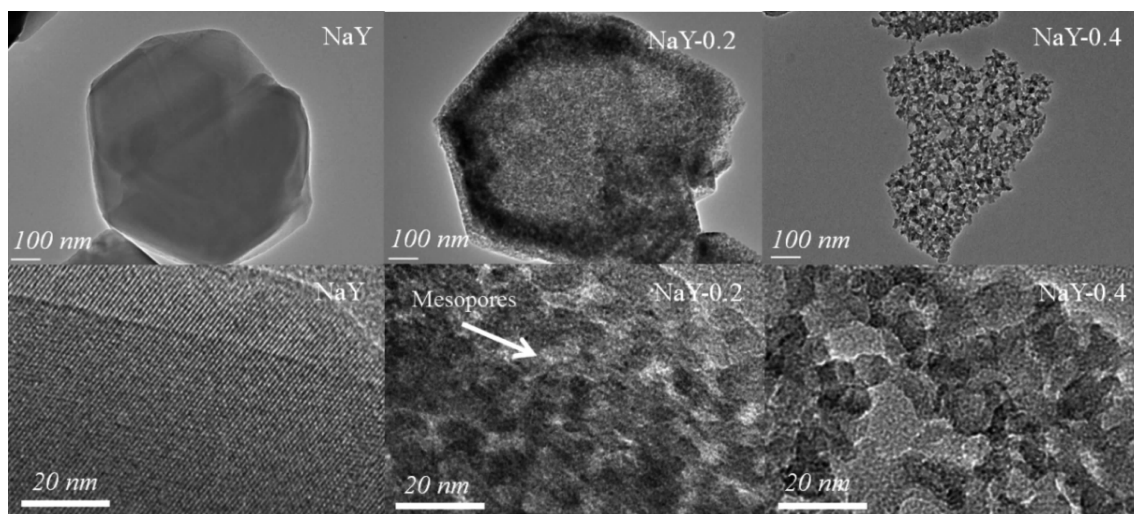


图 2 NaY 分子筛的 TEM 图

Fig.2 TEM patterns of NaY zeolites

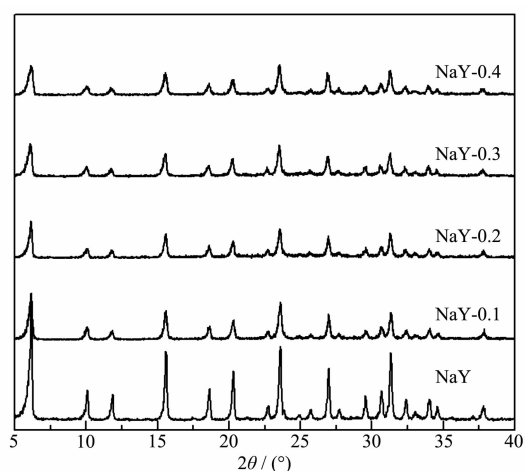


图 3 NaY 分子筛的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of NaY zeolites

2.2 碱液处理对 NaY 骨架结构硅铝比的影响

如图 4 所示,NaY 分子筛的基本结构单元由硅/

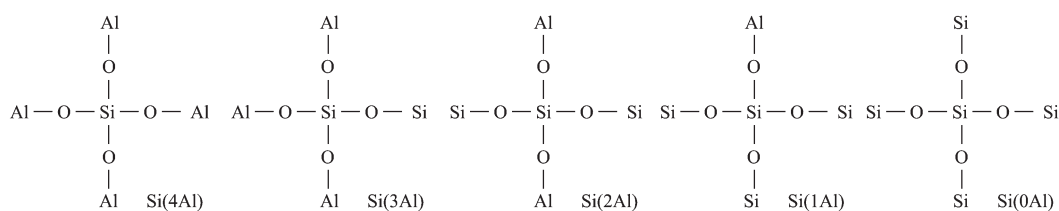


图 4 NaY 分子筛基本结构单元示意图

Fig.4 Schematic diagram of NaY zeolite structure unit

表 3 NaY 分子筛 Si(xAl)单元相对含量分布

Table 3 Relative content distribution of NaY Si(xAl) unit

NaOH concentration / (mol·L ⁻¹)	Distribution of the Si(xAl) / % (x=0, 1, 2, 3, 4)					n_{Si}/n_{Al}^a
	Si(4Al)	Si(3Al)	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)	
0	2.9	12.7	40.4	34.3	9.7	2.57
0.1	4.4	14.2	40.6	33.5	7.3	2.41
0.2	3.4	15.7	42.7	32.2	5.9	2.32
0.3	4.6	18.2	44.6	26.9	5.7	2.20
0.4	4.8	22.5	49.0	18.3	5.4	2.09

^a calculated from ²⁹Si MAS NMR.

与未经处理的 NaY 分子筛相比,随着碱液处理浓度的增加,分子筛骨架中富铝的 Si(2Al)、Si(3Al)和 Si(4Al)结构单元特征峰面积分别增加了 21.3%、77.2%和 65.5%,而富硅的 Si(0Al)、Si(1Al)结构单元特征峰面积逐步降低,由未处理时的 9.7%和 34.3%降为 5.4%和 18.3%。表明在碱液处理过程中富硅的 Si(nAl)结构单元(n=0,1)会被优先脱除。此外,根据公式(1)计算发现,骨架 n_{Si}/n_{Al} 比由未处理时的 2.57 依次降低为 2.41、2.32、2.20、2.09,分别降低了 6.2%、

铝氧四面体构成,Si 四面体周围配位的 Al 原子数不同,能够形成 5 种不同化学环境的 Si 四面体,即 Si(nAl),n=0,1,2,3,或 4,其 ²⁹Si 魔角固体核磁共振的化学位移不同^[23-24]。

²⁹Si 魔角固体核磁共振技术能够表征分子筛骨架中 Si 的化学环境,以确定分子筛中 Si 周围 Al 的配位数^[25]。不同碱浓度处理的 NaY 分子筛的 ²⁹Si 固体核磁共振谱图见图 5,其中在-84、-89、-95、-100 和-105 化学位移处有 5 个峰,分别归属于 Si(4Al)、Si(3Al)、Si(2Al)、Si(1Al) 和 Si(0Al)结构单元^[26],高斯分峰获得每个特定谱峰的强度 I,通过方程式(1)计算获得分子筛骨架的 n_{Si}/n_{Al} 比^[27],结果列于表 3。

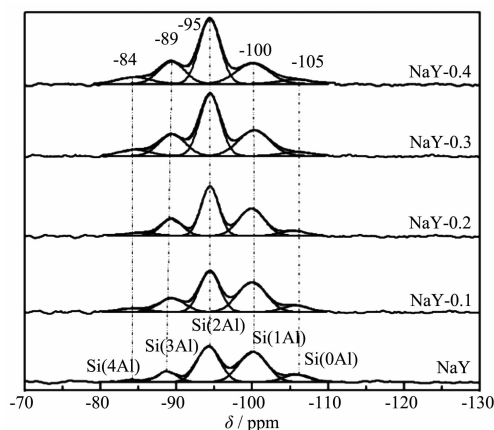
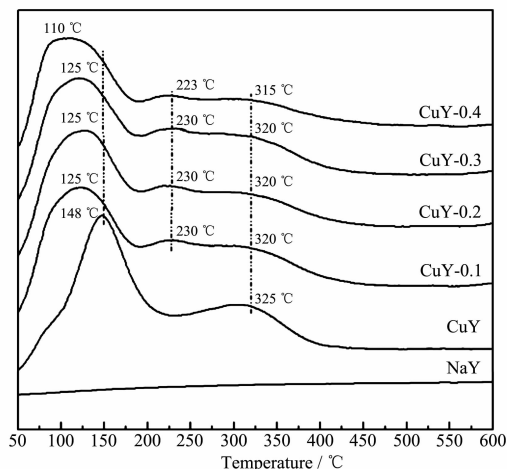
$$n_{Si}/n_{Al} = \sum I_n / (I_4 + 0.75I_3 + 0.5I_2 + 0.25I_1) \quad (1)$$

(1)式中 I 是特定谱峰的强度,n 是与 Si 原子相邻的 Al 原子数。

9.7%、14.4%和 18.7%,说明随着碱处理浓度的增加,定向脱除骨架硅的程度逐渐增强。

2.3 CuY 催化剂的酸性变化

图 6 是不同浓度碱液处理后 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂的 NH₃-TPD 图。CuY 催化剂存在 300 ℃以下的弱酸峰和 300 ℃以上的强酸峰^[28]。经碱液处理后的样品在 225 ℃左右出现了中强酸峰,这是由于碱处理破坏了原有因小笼壁产生的电荷补偿,形成了新的氨吸附位所产生的。随着碱

图 5 NaY 分子筛的 ^{29}Si MAS NMR 谱图Fig.5 ^{29}Si MAS NMR patterns of NaY zeolites图 6 CuY 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图Fig.6 NH_3 -TPD patterns of CuY catalysts

液浓度的增加,笼结构间窗口限制能力减弱,弱酸和强酸峰位均向低温移动。由 AAS 表征结果发现,交换于催化剂中的铜物种含量随着碱液浓度的提高逐渐减少,使得氨吸附量下降,导致弱酸峰和强酸峰面积稍有降低,如表 4 所示,整体氨脱附量从 CuY 催化剂的 $5.497 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 CuY-0.4 催化剂的 $4.179 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

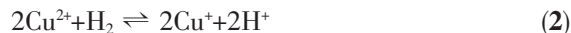
表 4 CuY 催化剂的酸性

Table 4 Acid properties of CuY catalysts

Sample	NH_3 content / ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)		
	Total	Weak acid	Strong acid
NaY	—	—	—
CuY	5.497	4.012	1.485
CuY-0.1	5.395	4.007	1.388
CuY-0.2	5.260	3.953	1.307
CuY-0.3	5.191	3.911	1.280
CuY-0.4	4.179	3.329	0.850

2.4 催化剂中 Cu 物种的还原行为

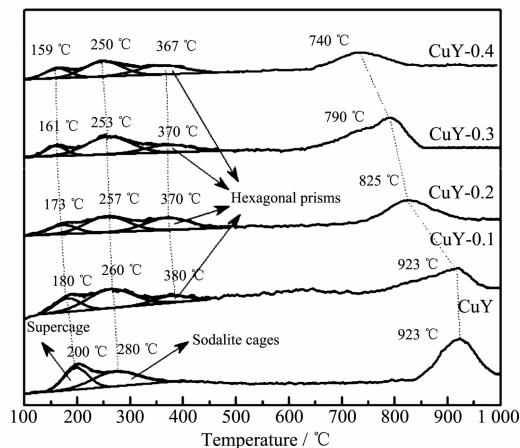
H_2 -TPR 表征用来分析催化剂中不同状态 Cu 物种的还原行为,CuY 催化剂中的铜离子会发生如下还原^[29,31]:



$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原一般发生在 600°C 以下的低温段,但由于落在 Y 型分子筛不同笼内的 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的氢还原温度不同,所以可根据出峰位置来判断铜物种在笼结构中的落位。不同位置的 Cu^{2+} 还原发生在 $100 \sim 700^\circ\text{C}$ 之间,其还原温度高低为:六棱柱笼 > 方钠石笼 > 超笼^[10,30], Cu^+ 与骨架结合能力较强, $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的氢还原峰一般位于 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的高温段^[29,32]。图 7 是不同浓度碱液处理 NaY 分子筛作为载体制备的 CuY 催化剂 H_2 -TPR 谱图及高斯拟合图,可以看出:CuY 催化剂有 3 个氢还原峰, 200°C 归属于超笼中 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的还原峰, 280°C 归属于方钠石笼中 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的还原峰, 923°C 归属于 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原峰。然而经过碱处理后,在 400°C 出现的还原峰,归属于六棱柱中 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的还原峰^[29]。

NaY 分子筛与铜氨溶液交换时,铜氨离子无法进入六棱柱笼^[33],而碱处理导致小笼壁坍塌,使部分六棱柱笼裸露进而出现六棱柱中 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的还原峰。另外,由图 7 可见,随着碱液浓度增加,低温段 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 及高温段 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的还原峰温度逐渐降低,主要原因是碱液处理形成的介孔减弱了原有微孔孔道的限制,使得铜物种与还原气体更易接近,从而有利于还原。

一般认为^[34],CO 会与 CuY 催化剂中的 Cu^+ 形成

图 7 CuY 催化剂的 H_2 -TPR 谱图及高斯拟合图Fig.7 H_2 -TPR profiles and gaussian fitting figures of CuY catalysts

较强的相互作用,进而能够通过 CO 脱附量得出催化剂单位比表面积上与反应物接触的活性物种含量。此外,由于吸附位置和吸附能大小的差异,CO 的脱附峰位置也会发生变化^[35]。由图 8 可见,催化剂 CO 的脱附量随着载体碱处理程度的加深而逐步升高;当碱液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,整体的 CO 脱附量变化较小,说明当碱液浓度较小时,载体中形成的介孔数量有限,CO 与活性物种的可接触能力没有明显提高;当碱液浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CO 脱附量明显升高,达到 $2.42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,并且在高温段出现了较强的脱附峰,说明由于大量介孔的形成,使得反应物扩散阻力降低,CO 能够与催化剂体相中的 Cu^+ 接触。当碱液浓度达到 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CO 脱附量达到最高的 $4.63 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,但随着载体基本单元的破坏,催化剂表面及体相中的扩散阻力相近,使得高温段出现的脱附峰面积降低。由表 5 中单位比表面积 CO 脱附量的变化也能够发现,随着碱处理程度的加深,催化剂孔道的扩散阻力逐步降低,使吸附于催化剂中 Cu^+ 的含量逐渐增加。

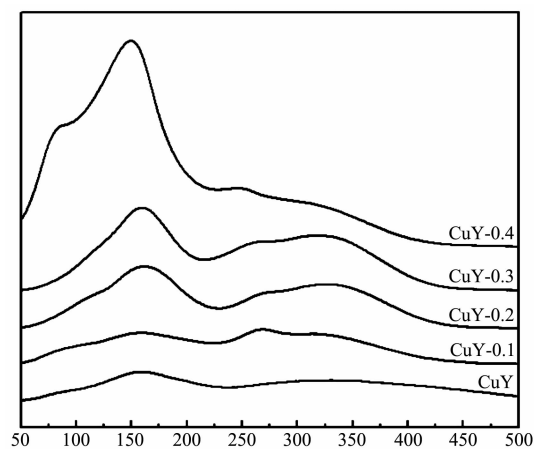


图 8 CuY 催化剂的 CO-TPD 谱图

Fig.8 CO-TPD curves of CuY catalysts

表 5 CuY 催化剂的 CO-TPD 数据

Table 5 Detailed datasets about CO adsorption on the CuY catalysts

Catalyst	$T_{\text{Max}} / ^\circ\text{C}$	Quantity / $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_{\text{CO}} / S_{\text{BET}}^a / (\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2})$
CuY	158.5	1.10	0.002 1
CuY-0.1	160.4	1.64	0.002 6
CuY-0.2	160.2	2.42	0.003 6
CuY-0.3	159.4	3.08	0.004 5
CuY-0.4	149.5	4.63	0.006 7

^a calculated from CO quantity/ S_{BET} .

2.5 碱处理对 CuY 催化剂催化活性的影响

以不同浓度碱液处理后的 NaY 分子筛为载体制备的 CuY 催化剂甲醇氧化羰基化性能如表 6 所示。可见,随着碱液浓度的增加,DMC 时空收率、DMC 选择性和 CH_3OH 转化率均呈现先增加后降低的趋势。当 NaOH 浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,甲醇转化率、DMC 时空收率和选择性均达到最高,分别为 14.0%、204.0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 和 67.8%。然而,进一步提高碱液处理浓度,相应催化剂的活性发生了明显的降低,当浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时催化剂的甲醇转化率和 DMC 时空收率降至最低,分别为 3.7% 和 71.2 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。经过碱液处理后,分子筛的微孔结构中形成了孔径为 3.46~3.65 nm 的介孔,在此范围内,孔径对分子扩散能力的影响较小,因而其变化与活性变化没有明显关系。但是介孔的多少,即介孔孔容的变化,对活性的影响较大,介孔孔容在碱处理浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大($0.226 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$),载体的外比表面积最高,有利于提高活性组分的分散,增加分子扩散能力,对催化剂的活性提高具有重要作用。此外,Y 型分子筛基本骨架结构是 CuY 催化剂在甲醇氧化羰基化反应中具备高活性的前提^[5],TEM 和 XRD 分析结果表明,经碱液处理后,载体的结晶度

表 6 甲醇氧化氧化羰基化反应中 CuY 催化剂的催化活性

Table 6 Catalytic activity of CuY catalysts in oxidative carbonylation of methanol

Catalysts	$w_{\text{Cu}} / \%$	$X_{\text{CH}_3\text{OH}} / \%$	$\text{STY}_{\text{DMC}} / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	Selectivity of products / %			
				DMC	DME	DMM	MF
CuY	5.6	6.3	103.6	63.1	0.8	32.8	3.2
CuY-0.1	5.5	9.8	180.9	64.7	0.7	30.6	3.9
CuY-0.2	5.5	14.0	204.0	67.8	0.6	27.3	4.3
CuY-0.3	5.4	5.6	106.6	64.2	0.7	29.1	6.0
CuY-0.4	5.2	3.7	71.2	63.4	0.8	30.5	6.2

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

下降明显,尤其是碱液浓度为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,载体骨架结构受到严重破坏大面积坍塌,形成了大量无定型物种(图 2),尽管仍然具有较高的介孔孔容和比表面积,但其催化活性降至最低。以上分析表明,在形成丰富的介孔结构,充分提高分子扩散性能的同时,维持一定的晶相结构,对提高催化剂催化活性至关重要。

由于碱液处理对催化剂总酸量影响较小,且交换于载体中的铜物种在催化剂中的含量仅有微量降低 ($5.6\% \sim 5.2\%$, w/w),并没有明显影响目标产物 DMC 的时空收率及选择性,但逐渐降低的酸量使得副产物 MF(甲酸甲酯)的选择性有所增加。

3 结 论

采用不同浓度的碱液对 NaY 分子筛进行定向脱硅扩孔,NaY 分子筛中富硅单元 Si(OAl)被优先脱除。脱硅过程中小笼壁坍塌,超笼结构相互连通,形成孔径为 3.5 nm 左右的介孔,一方面促进了反应物和生成物分子的扩散,另一方面提高了催化剂中铜活性中心的可接近及还原性能,介孔越丰富,即外比表面积越大,越有利于催化活性的提高;相比于载体未经处理的 CuY 催化剂,经 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱液处理后,催化剂的 DMC 时空收率、DMC 选择性及甲醇转化率分别提高了 96.9% , 7.4% 和 122.2% ;随着碱液浓度的提高,载体外比表面先升高后下降,当碱液浓度超过 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,NaY 分子筛八面体结构发生坍塌,骨架结构受到严重破坏,导致介孔孔容由最高时的 $0.226 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 下降为 $0.185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,使得催化剂的时空收率降低为最高值的 34.9% 。

参考文献:

- [1] Huang S, Yan B, Wang S, et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, **44** (29):3079-3116
- [2] Keller N, Rebmann G, Keller V. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, **317**(1/2):1-18
- [3] REN Jun(任军), LI Zhong(李忠), ZHOU Yuan(周媛), et al. *Chem. Ind. Eng. Pro.*(化工进展), **2007**, **26**(9):1246-1252
- [4] Anderson S A, Root T W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, **220** (2):247-255
- [5] Zhang Y H, Briggs D, Desmit E, et al. *J. Catal.*, **2007**, **251** (2):443-452
- [6] Zhang P, Huang S, Yang Y, et al. *Catal. Today*, **2010**, **149**(1/2):202-206
- [7] Zhang Y H, Bell A T. *J. Catal.*, **2008**, **255**(2):153-161
- [8] Zheng X, Bell A T. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(13):5043-5047
- [9] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *J. Catal.*, **2007**, **245** (1):11-24
- [10] FU Ting-Jun(付廷俊), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), NIU Yan-Yan(牛艳艳), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011** (15):1765-1722
- [11] LI Yan-Jao(李艳娇), YAN Li-Fei(阎立飞), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(12):2315-2323
- [12] Groen J C, Abelló S, Villaescusa L A, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, **114**(1/2/3):93-102
- [13] Groen J C, Bach T, Ziese U, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**(31):10792-10793
- [14] Groen J C, Zhu W, Brouwer S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, **129**(2007):355-360
- [15] Huang S, Chen P, Yan B, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, **52**(19):6349-6356
- [16] de Jong K P, Zečević J, Friedrich H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, **122**(52):10272-10276
- [17] Beyerlein R A, Choi-Feng C, Hall J B, et al. *Top. Catal.*, **1997**, **4**(1/2):27-42
- [18] Qin Z X, Shen B J, Gao X H, et al. *J. Catal.*, **2011**, **278**(2):266-275
- [19] Ni Y, Sun A, Wu X, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2011**, **20**(3):237-242
- [20] Gao Z, Tang Y, Zhu Y G. *Appl. Catal.*, **1989**, **56**(1):83-94
- [21] Agostini G, Lamberti C, Palin L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **132**(2):667-678
- [22] Zi G, Yi T. *Zeolites*, **1988**, **8**(3):232-237
- [23] Verboekend D, Keller T C, Milina M, et al. *Chem. Mater.*, **2013**, **25**(9):1947-1959
- [24] Qin Z, Shen B, Yu Z, et al. *J. Catal.*, **2013**, **298**:102-111
- [25] Klinowski J, Thomas J, Fyfe C, et al. *Nature*, **1982**, **296**:533-536
- [26] Lippmaa E, Maegi M, Samoson A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, **103**(17):4992-4996
- [27] Lutz W, Heidemann D, Hübert C, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, **627**(11):2559-2564
- [28] Jin D, Hou Z, Zhang L, et al. *Catal. Today*, **2008**, **131**(1/2/3/4):378-384
- [29] Kieger S, Delahay G, Coq B, et al. *J. Catal.*, **1999**, **183**(2):267-280
- [30] Herman R G, Lunsford J. H, Beyer H, et al. *J. Phys. Chem.*, **1975**, **79**(22):2388-2394
- [31] Berthomieu D, Delahay G. *Catal. Rev.*, **2006**, **48**(3):269-313
- [32] Richter M, Fait M J G, Eckelt R, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, **73**(3/4):269-281
- [33] Sato K, Nishimura Y, Matsubayashi N, et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, **59**(2/3):133-146
- [34] Vesna M R, Radmila V H, Vera T D. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, **27**(1):27-39
- [35] Pavel C, Roman B, Karel F. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2011**, **105**:837-844
- [36] Anderson S A, Root T W. *J. Catal.*, **2003**, **217**(2):396-405