

CuO/CeO₂/ZSM-5 催化剂的合成、表征及催化性能的研究

丁开宁¹, 陈守正², 林 深²

(1. 福州大学化学系, 福建 福州 350002; 2. 福建师范大学化学系, 福建 福州 350007)

摘要: 以 ZSM-5 分子筛为载体用浸渍法混合负载 Cu、Ce, 研制出一种复氧化物分子筛催化剂 M_xO_y/ZSM-5(Cu、Ce). 考察了它对液相合成乙酸丁酯反应的催化活性, 并探讨了催化剂的制备条件对催化活性的影响, 用 IR、DTA、TG、ICP、比表面仪等技术对催化剂进行表征. 结果表明: 在 Cu:Ce=3:1, T=120 °C, 酸:醇=1:2, 催化剂用量为 3g, t=6 h 时, 乙酸丁酯的产率高达 96%, 且催化剂制备成本低, 催化剂热稳定性好.

关键词: 分子筛; 复氧化物; 酯化; 催化剂

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

70 年代以来, 分子筛作为固体酸催化剂广泛应用于需要酸性活性位的化学反应, 但这种应用主要是在固定床反应器内进行气固相反应^[1]. 虽有用其催化高碳酸和高硫醇酯化反应的报道^[2], 但未见有对乙酸正丁酯液相反应的研究报道. 用浓硫酸为催化剂时乙酸丁酯的产率为 75%~78%^[3], 也有直接用 CuSO₄ 作催化剂, 乙酸丁酯的产率为 87%^[4]. 本文以 ZSM-5 分子筛为载体, 浸渍法混合负载 Cu、Ce, 研制 ZSM-5 分子筛负载复氧化物催化剂, 考察了它对液相合成乙酸丁酯反应的催化活性, 探讨了催化剂的制备条件对催化活性的影响, 并测试催化剂的物化性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

使用的主要试剂有: ZSM-5 (Si/Al=50), NH₄Cl (AR), CeO₂ (AR), HNO₃ (AR), CuNO₃ (AR), 冰醋酸 (AR), 正丁醇 (AR). 溶液配制等均用去离子水.

使用的主要仪器为: GC-16 型气相色谱仪; 美国 PE 公司 DTA 1700 和 TGA 7; 美国 Nicolet 公司 5DX 傅立叶变换红外光谱仪; 迎头色谱法测试催化剂的比表面积; 电感耦合等离子体光谱仪 ICPQ-100.

1.2 催化剂制备

ZSM-5 分子筛经焙烧后, 用 1 mol/L 浓度的 NH₄Cl 溶液回流 2h, 去离子水洗涤至不含 Cl⁻, 过滤, 110 °C 下烘干 2h, 550 °C 焙烧使用. 用浓 HNO₃ 溶解 CeO₂, 配制成一定浓度的 Ce(NO₃)₄ 溶液, 与定量的 CuNO₃ 溶液混合配制成负载母液. 在搅拌下加入 ZSM-5 分子筛, 浸渍交换, 静置过夜, 过滤. 再在 110 °C 下烘干, 在一定温度下焙烧, 即得催化剂产品.

1.3 催化剂的活性评价

收稿日期: 2000-03-09

作者简介: 丁开宁(1973-), 男, 助教, 硕士.

在 250 mL 三颈圆底烧杯中, 加入一定量的正丁醇、冰乙酸及催化剂. 装上水分离器, 回流冷凝管和温度计, 缓慢加热, 升温至回流温度反应一定时间. 用标准 NaOH 溶液分别滴定反应前后混合液中乙酸的量, 乙酸的转化率计算如下:

$$C = 1 - V_t / V_0$$

其中: C 为乙酸在 t 时的转化率, V_0 为原料混合液消耗的氢氧化钠溶液的毫升数, V 为反应至 t 时所消耗的氢氧化钠溶液的毫升数.

1.4 催化剂表征

1) 差热分析: 采用 DTA 和 TGA7 分别测试样品的 DTA 曲线和 TG 曲线, 考察催化剂的热稳定性. 测试条件: 空气气氛, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测温范围: 室温 $\sim 1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$, 参比物: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2) 采用美国 Nicolet 公司 5DX 傅立叶变换红外光谱仪, 测定 ZSM-5 原粉与催化剂的红外光谱(KBr 压片), 测定催化剂的表面酸性.

3) 用迎头色谱法测试催化剂的比表面积, 通过数据处理机、计算机联机进行数据处理, 以苯为吸附质.

4) 等离子分析: 用电感藕合等离子体光谱仪分析催化剂表面活性组分的含量. 测试条件: 入射功率 1.6 kW , 反射功率 $< 5\text{ kW}$; 等离子气流: $1.5\text{ L}/\text{min}$; 冷却气流: $10.0\text{ L}/\text{min}$; 载气 $1.05\text{ L}/\text{min}$, 观测高度为感应圈上方 15 mm .

2 结果与讨论

2.1 气相色谱分析结果

采用气相色谱外标准曲线法分析反应混合液中乙酸、丁醇及乙酸丁酯的含量, 其流出曲线与纯正丁醇、乙酸、乙酸丁酯的混合液的流出曲线相符, 发现有少量丁烯出现.

2.2 Cu、Ce 不同配比对催化活性的影响

表 1 列出了 Cu、Ce 不同配比在相同条件下制得的催化剂对乙酸和正丁醇酯化反应制乙酸丁酯的实验结果. 从表 1 可看出, 在焙烧温度 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 3 h , 催化剂用量 2 g , 酸:醇 = $1:2$, 反应时间 6 h 的条件下, 当负载液中 Cu:Ce 的比为 $3:1$ 时, 催化活性最高, 在相同条件下酯化反应的转化率可达 91.4% .

表 1 不同配比对催化活性的影响

Cu:Ce	3:0.5	3:1	3:2	4:0.5	4:1	4:2	5:1	5:2
乙酸转化率/%	84.7	91.4	86.4	82.2	83.6	86.3	85.5	84.6

2.3 焙烧温度对催化活性的影响

不同焙烧温度对催化剂活性亦有较大影响, 结果见表 2. 由表 2 可知, 在焙烧时间 3 h , 催化剂用量 2 g , 酸:醇 = $1:2$, 反应时间 6 h 的条件下, 当焙烧温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时活性最高. 从文献[5]可知, 当焙烧温度低于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZSM-5 表面存在太强的酸中心, 容易使反应中产生的丁烯在催化剂表面迅速结焦, 堵塞孔道, 覆盖活性中心, 结果催化剂的活性不高. 当焙烧温度为 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 沸石表面的 B 酸开始向 L 酸转化(两个 B 酸中心 转化为一个 L 酸中心), 酸中心数减少, 酸强度下降, 使丁烯聚合结焦的趋势大减, 从而显示出较高的催化活性. 当焙烧温度高于 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 B 酸进一步向 L 酸转化, 酸中心进一步减少, 酸强度进一步减

弱, 催化活性也随之下降. 故生成乙酸丁酯的反应需要在适当强度的酸中心上进行, 控制一定的焙烧温度是行之有效的措施.

表2 焙烧温度对催化活性的影响

$T / ^\circ\text{C}$	250	350	450	550	650
乙酸转化率/%	80.6	88.2	91.4	86.2	78.3

2.4 负载液总浓度对催化活性的影响

表3列出了不同负载总浓度时, 在相同条件($\text{Cu}:\text{Ce}=3:1$, 焙烧温度 450°C , 催化剂用量 2g , 反应时间 6h , 醇/酸=2/1)下制得的催化剂对乙酸和正丁醇酯化反应制乙酸正丁酯的实验结果及其变化规律. 从表中可以看出随着负载液总浓度的增大, 催化活性随着增大, 当负载液浓度达到 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, 随着浓度的继续增大, 乙酸的转化率增大很小, 所以认为负载液总浓度为 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 最佳.

表3 负载液总浓度对催化活性的影响

$c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4
乙酸转化率/%	80.7	87.4	91.4	92.6	93.2

2.5 催化剂用量对催化活性的影响

用 $\text{Cu}:\text{Ce}=3:1$ 的催化剂(450°C 焙烧 3h)考察了不同催化剂用量对乙酸转化率的影响, 结果见表4. 在酸/醇=1:2, 反应时间 6h 的条件下, 催化剂投入量越多, 乙酸转化率越高, 当投入量为 0.5g , 转化率已达 82.6% , 当投入量达 3g 时乙酸转化率高达 96.1% .

表4 催化剂用量对乙酸转化率的影响

催化剂用量/g	0.5	1	2	3
乙酸转化率/%	82.6	86.4	91.4	96.1

表5 醇/酸(摩尔比)与催化活性的关系

醇:酸	1.5:1	2:1	2.5:1	3:1
乙酸转化率/%	85.5	91.4	93.1	95

2.6 醇/酸摩尔比对催化活性的影响

改变醇的投入量考察乙酸转化率变化, 结果见表5. 在 $\text{Cu}:\text{Ce}=3:1$, 焙烧温度 450°C , 催化剂用量 2g , 反应时间 6h 条件下, 随着醇酸比的提高, 乙酸转化率随之提高. 这是因为酯化反应是可逆反应, 其中一种反应物过量可促使平衡向生成酯的方向移动, 从而提高转化率. 当醇/酸比大于2后, 继续增大, 则乙酸转化率提高很少, 但醇的投入量太大, 使得醇脱水成烯或醚的可能性增大, 从而降低产物酯的选择性, 并且会带来产物后处理困难, 造成原料的浪费. 因此, 投料比以2:1左右为宜, 即可获得高产率, 又可减少原料的浪费.

2.7 催化剂寿命

在最佳反应条件下考察催化剂使用寿命. 表6是不同使用次数的催化剂的反应结果. 在 $\text{Cu}:\text{Ce}=3:1$, 焙烧温度 450°C , 催化剂用量 2g , 反应时间 6h , 醇/酸=2/1条件下, 催化剂在重复使用过程中其催化活性渐趋下降, 每次大约下降 $2\%\sim 3\%$, 到第4次使用时乙酸转化率仍可达 80% 以上. 因此本催化剂在使用过程中是稳定的, 重复使用性能良好, 是合成乙酸正丁酯的较好催化剂. 活性下降的原因可能在于有机物在催化剂表面的结焦以及催化剂在转移过程中的损失引起的.

表 6 催化剂初期活性稳定性

次数	1	2	3	4
乙酸转化率/%	91.4	88.7	85.5	83.2

表 7 比表面测试结果

测试物	ZSM-5	催化剂
比表面积 SSA/ m ² ·g ⁻¹	84	91

3 催化剂物化性能表征结果

3.1 比表面积测定结果

从表 7 结果可以看到, CuO/CeO₂/ZSM-5 催化剂的比表面积较 ZSM-5 分子筛的比表面积增加. 这可能是由于负载液为弱酸性^[6], 会引起稀土氢氧化物的沉淀, 当分子筛与稀土盐溶液接触时, 将在沸石表面和孔体系内部引起稀土氢氧化物的大量沉积. 这些稀土硝酸盐与稀土氢氧化物在高温焙烧过程中, 放出大量气体, 使生成的氧化物变得疏松多孔, 造成比表面积的增大. 还可能是由于分子筛脱铝引起的.

3.2 IR 分析结果

ZSM-5 与催化剂的骨架振动红外光谱见图 1. 由图 1 可知催化剂的红外谱图属于典型的 ZSM-5 沸石骨架振动谱, 1 620 cm⁻¹ 及 3 540 cm⁻¹ 的吸收属于晶格水的羟基谱带的吸收. 图 1 中两谱图相比发现催化剂的谱图在 3 540 cm⁻¹ 的羟基谱带的吸收强度比 ZSM-5 加强. 负载后制得催化剂在 880 cm⁻¹ 的吸收加强, 880 cm⁻¹ 的吸收属于 Si-OH 中羟基的吸收^[7]. 这可能由于 Ce 有 *d*, *f* 空轨道能与水结合使晶格水的羟基谱带的吸收加强, 晶格水能与硅氧四面体作用产生 Si-OH 及氢离子, 有氢离子产生可能是该催化剂具有较高催化活性的原因. 由 ICP 表征可知 CuO 的含量为 0.87%、CeO₂ 的含量为 0.27%, 表明所研制的催化剂确有 CuO、CeO₂ 组分存在, 正是这些组分的存在使催化性能改善.

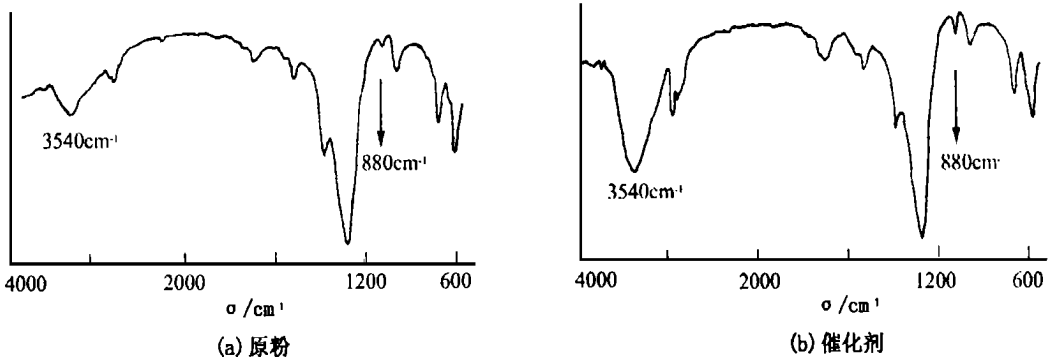


图 1 ZSM-5 原粉及催化剂红外谱图

3.3 热分析结果

由图 2 的 DTA 曲线可以看见, 温度升至近 1 000 °C 仍未出现骨架倒塌峰, 说明该催化剂具有优良的热稳定性, 催化剂在 40~300 °C 范围内出现一吸热峰, 可能是催化剂表面吸附水的脱除和硝酸盐分解为相应氧化物所产生的热效应. 由图 2 的 TG 曲线可见, 温度从 40~720 °C 失重仅 4.93%, 说明催化剂热稳定性高.

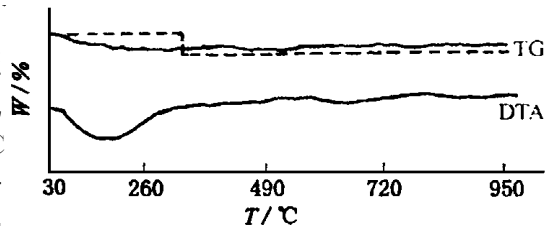


图 2 催化剂 DTA、TG 曲线图

4 结语

1)以 ZSM-5 沸石分子筛为载体用浸渍法研制出分子筛复氧化物催化剂, 用 CuO/CeO₂/ZSM-5 表示. 其对乙酸与正丁醇酯化反应的催化性能高于浓硫酸、CuSO₄ 的催化性能.

2)催化剂的制备条件以 Cu:Ce=3:1, 负载液总浓度为 0.2 mol/L, 焙烧温度为 450 °C 最佳. 催化剂中表面 CuO 含量为 0.87%, CeO₂ 含量 0.27%.

3)该催化剂用于乙酸与正丁醇的酯化反应, 具有较高的催化活性. 在优化的反应条件即反应温度 120 °C, 催化剂用量 3 g, 酸/醇=1/2, 反应时间为 6 h, 乙酸的转化率为 96.1%. 实验表明, 该催化剂不仅有较高的活性, 而且初期稳定性较好.

参考文献:

- [1] 张怀彬, 张宝珍. 用沸石催化剂合成乙酸乙酯[J]. 石油化工, 1986, 15(8): 476.
- [2] 张毓瑞, 韩丽君, 蔡树兴. 用固体酸催化羧酸酯化(D)[J]. 石油化工, 1986, 15(7): 411.
- [3] 区兆华, 陈子涛. 分子筛催化酯化反应[J]. 科学通报, 1985(6): 432-434.
- [4] 俞善信. 硫酸铜的催化酯化作用[J]. 精细石油化工, 1995(3): 45-48.
- [5] 张怀彬, 张宝珍. 乙酸戊酯化 HZSM-5 催化剂的研究[J]. 精细石油化工, 1994(6): 37-42.
- [6] 安德森 R B. 催化研究中的实验方法[M]. 伊元根译. 北京: 科学出版社, 1986.
- [7] 伊元根. 多相催化剂的研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.

A study of synthesis characterization and catalytic activity of M_xO_y/ZSM-5

DING Kai-ning¹, CHEN Shou-zheng², LIN Shen²

(1. Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China; 2. Department of Chemistry, Fujian Teachers University, Fuzhou, Fujian 350007, China)

Abstract: Using ZSM-5 of high silicon, we have developed a kind of composite oxides catalyst M_xO_y/ZSM-5 (M—Cu, Ce) by way of loading Cu and Ce through impregnation. We have also examined its catalytic activity in the reaction of synthesizing n-butyl acetate and explored the effects of catalyst preparation on catalytic activity as well as characterized the physical-chemical behavior of the catalyst with DTA-TG, SSA, IR and ICP techniques. The results show that when Cu:Ce=3:1, T=120 °C, acid:alcohol=1:2, and the amount of catalyst used=3 g, t=6 h, the production rate is as high as 96%. With low preparation cost, the catalyst has good thermal stability, high mechanic intensity and good catalytic activity.

Keywords: zeolite; composite oxides; esterify; catalyst