

Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 和 Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 催化剂的制备与表征

李 忠, 黄海彬, 谢克昌

(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 采用浸渍法对无定形 ZnO 分别用稀 H₂SO₄ 和 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液处理, 制备了 SO₄²⁻/ZnO 和 S₂O₈²⁻/ZnO 固体酸. 通过固体离子交换法制备了 Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 和 Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 两种催化剂, 并采用 XRD, FTIR, TPD 和 TPR 等进行了表征. 研究表明, 用稀 H₂SO₄ 和 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液分别浸渍处理无定形 ZnO, 经过 500 ~ 600 °C 高温焙烧后得到的 SO₄²⁻/ZnO 和 S₂O₈²⁻/ZnO 固体酸表面形成了 Zn₃O(SO₄)₂ 物种; py-FTIR 结果表明, 两者均具有 B 酸中心和 L 酸中心, 进一步的 NH₃-TPD 研究结果证明, 制备的固体酸 NH₃ 脱附峰均出现在 543 °C 附近, 属于高强度固体酸. 结构分析认为, 由于 SO₄²⁻ 强烈的电子诱导作用, SO₄²⁻ 和 ZnO 形成的桥式配位物种产生了 B 酸中心和 L 酸中心, 而其螯合配位形成的物种没有酸性. SO₄²⁻/ZnO 和 S₂O₈²⁻/ZnO 固体酸与 CuCl 进行离子交换所制备的 Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 和 Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 催化剂的 Cu(I) 易于还原, 对甲醇氧化羰基化合成碳酸二甲酯(DMC)表现出较高的活性和选择性, DMC 选择性为 98.3%, 时空收率可达 1.9 g(g·h).

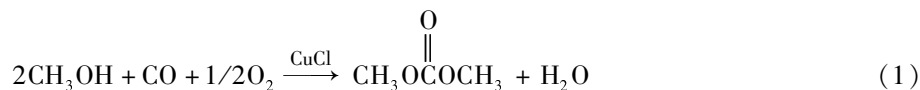
关键词 固体酸; 多相催化; 铜催化剂; 氧化锌; 固体离子交换

中图分类号 O643

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)08-1609-07

碳酸二甲酯(DMC)是一种新型有机化工原料, 其分子中含有羰基、甲氧基和甲基基团, 使其不仅可以代替光气、氯甲酸甲酯、硫酸二甲酯和氯甲烷等剧毒物质用作羰基化、甲氧基化和甲基化试剂, 还可以用于直接合成聚碳酸酯和异氰酸酯, 被誉为 21 世纪绿色有机合成的新基块^[1]. 同时, 碳酸二甲酯也可以替代甲基叔丁基醚(MTBE)作为环境友好的汽油添加剂. 甲醇以 MeOH, CO 和 O₂ 为原料氧化羰基化合成碳酸二甲酯, 是热力学上非常有利的合成路线, 且该反应路线的原子利用率高达 80%, 是近年来 C1 化学领域的研究热点之一. 但在工业化合合成 DMC 的过程中[见式(1)], 存在所使用的 CuCl 催化剂中的 Cl 元素流失而造成的催化剂失活、产物被污染和反应设备严重腐蚀的问题. 文献[2]研究表明, 在甲醇氧化羰基化合成 DMC 的催化历程中起催化作用的活性组分是 Cu(I), 而与 Cl 元素无关. 因此, 开发低氯或者无氯型的铜基催化剂可以从根本上解决由于 Cl 元素流失造成的催化剂失活等问题. 反应式如下:



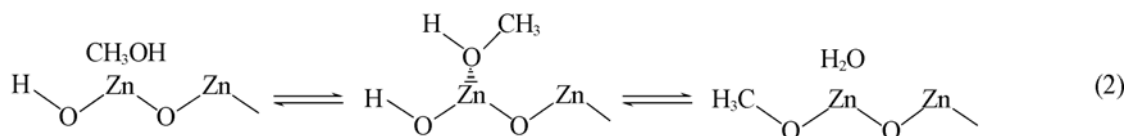
采用固体酸和 CuCl 进行固体离子交换是制备低氯或者无氯铜基催化剂的有效途径之一^[3,4]. 但是, 采用 SO₄²⁻/M_xO_y 型固体酸的 Brønsted 酸位进行固体离子交换制备铜基催化剂的研究尚未见报道. Wang 等^[5]认为, ZnO 表面的羟基可与甲醇反应可逆地生成甲氧基吸附物种, 如式(2)所示. 同时, 对 CH₃OH 氧化羰基化合成 DMC 的催化反应机理研究中也发现^[6-8], CH₃OH 与 O₂ 在 Cu 基催化剂上生成 CH₃O—物种是催化反应的第一步. 研究表明^[9,10], 部分两性金属氧化物经 SO₄²⁻ 修饰后可以得到具有 Lewis 酸位和 Brønsted 酸位的固体酸. 但是, 对于 ZnO 经 SO₄²⁻ 修饰后的酸性和酸强度及其

收稿日期: 2008-02-01.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20576085)和国家“九七三”计划(批准号: 2005CB221204)资助.

联系人简介: 李 忠, 男, 博士, 教授, 主要从事一碳化学研究. E-mail: lizhong@tyut.edu.cn

Brønsted 酸的可交换性能研究至今尚未见报道.



本文参照文献[9,11]的方法用稀 H_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液处理无定形的 ZnO , 得到了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 固体酸, 然后以该固体酸为载体, 采用固体离子交换法制备了 $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 两种催化剂. 对所制备的固体酸和催化剂进行 XRD, py-FTIR, FTIR 和 TPD 表征后, 对该固体酸酸中心形成机理进行了初步研究, 同时也对制备的 $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂在 CH_3OH 氧化羰基化催化合成 DMC 的反应活性进行了评价.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. R. 级, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 蒸馏水 (GB50172-92, 自制); $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R. 级, 太原化肥厂化学试剂厂); H_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (A. R. 级, 天津市科密欧化学试剂开发中心); 浓盐酸 (A. R. 级, 太化集团公司化工农药厂); CuCl (A. R. 级, 天津市化学试剂三厂); N_2 和 O_2 (纯度 99.99%, 99.8%, 太原市福江特种气体有限公司); CO (纯度 99.9%, 北京氮普北分气体工业有限公司); CH_3OH (A. R. 级, 天津市光复精细化工研究所).

D/Max 2500 型 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku 公司); Autochem II 2920 型化学吸附仪 (美国 Micromeritics 公司); FTIR-8400 型红外光谱仪 (日本 Shimadzu 公司); FTS-165 型 FTIR 光谱仪 (美国 Bri-rad 公司); HP-6890N 型气相色谱仪 (美国 Agilent 公司); WDF-0.25 型反应釜 (威海自控反应釜有限公司).

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备 用 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和蒸馏水制备 0.1 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 水溶液, 在搅拌的条件下滴加 0.5 mol/L 的氨水溶液至 $\text{pH}=9 \sim 10$, 陈化 24 h, 过滤, 用蒸馏水洗涤 3 次; 将滤饼于 105 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 得到无定形 ZnO ; 用 0.5 mol/L 的稀硫酸、过硫酸铵溶液按照 10 mL/g 的配比浸渍无定形 ZnO 12 h, 过滤; 将滤饼于 105 $^\circ\text{C}$ 干燥 12 h; 然后在马弗炉中于一定温度下焙烧 4 h, 得到 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 固体酸. 采用文献[12]的方法用浓盐酸提纯 CuCl ; 参照文献[8]的方法将一定配比的 CuCl 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 分别在 N_2 气保护下的管式炉中程序升温, 升温速率 2.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 离子交换温度 550 $^\circ\text{C}$, 交换时间 4 h. 将样品降温冷却后密封保存, 得到反应所需要的 $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂.

1.2.2 催化剂的表征 XRD 表征使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率 8 $^\circ/\text{min}$; NH_3 -TPD 表征样品用量 40 mg, 用体积分数为 15% 氨气-85% 氮气混合气体吸附, 升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行脱附; H_2 -TPR 表征样品用量 40 mg, 用体积分数为 10% 氢气-90% 氮气混合气体吸附, 以升温速率 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行脱附; Py-FTIR 表征采用直径 15 mm, 厚度 0.1 mm, 重量 8 ~ 13 mg 自支撑片, 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次/秒. 用于 FTIR 表征的样品与 KBr 按照 1:6 的质量比混合研磨压片, 在 400 ~ 4000 cm^{-1} 波数下检测.

1.2.3 催化反应性能评价 取 100 mL CH_3OH 和 3.0 g 催化剂置于反应釜内, 按照 CO 和 O_2 体积流量比 2:1 连续给气, 反应压力为 3.0 ~ 3.1 MPa, 反应温度为 120 $^\circ\text{C}$, 反应时间 2 h. 反应结束后分离液相产物, 并在气相色谱上检测.

2 结果与讨论

2.1 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 载体表征分析

图 1(A) 给出了所制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 两种固体酸在不同焙烧温度下的 XRD 谱图,

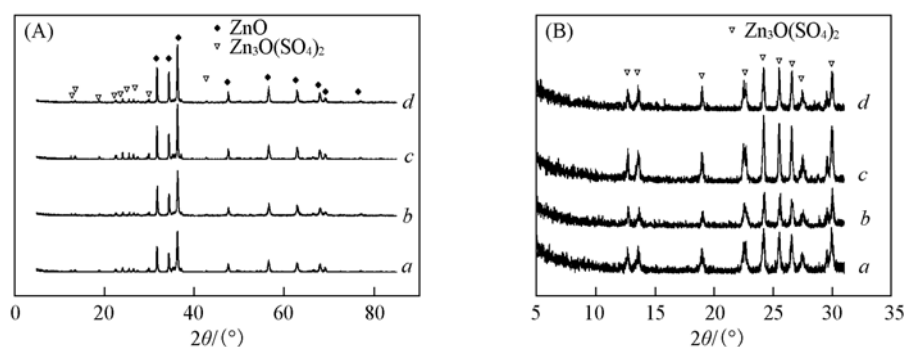
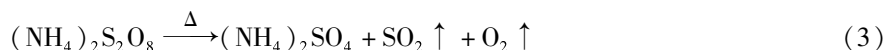


Fig. 1 XRD patterns of carriers at different calcined temperatures

(A) Scanned from 5° to 85° of 2θ ; (B) magnified of (A) from 5° to 31° of 2θ . a. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$, 500°C ;

b. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$, 600°C ; c. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$, 500°C ; d. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$, 600°C .

图 1(B) 为图 1(A) 在 2θ 为 $5^\circ \sim 31^\circ$ 区间的放大图. 图 1(A) 表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 主要以结晶度较高的 ZnO 的六方晶体红锌矿形式存在; 同时, 两种载体均出现了 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 晶体衍射峰^[13]. 从结晶程度分析结果可看出, 所制备的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 型载体的结晶程度略强于相同温度下制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 型载体, 焙烧温度在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 范围内同一载体的 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 结晶度无明显变化[见图 1(B)]. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在高于 60°C 的温度下并不稳定, 首先分解成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 反应如式(3)所示. 随着焙烧温度的提高, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 H_2SO_4 分别与无定形 ZnO 进行反应, 部分地转化为 $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ 物种.



采用 H_2SO_4 为 S 源浸渍法制备 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 时, 由于部分无定形 ZnO 可以和 H_2SO_4 发生酸碱中和反应, 转化为 ZnSO_4 溶入液相, 导致约有 20% ZnO 的质量损失; 而以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为 S 源制备 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 固体酸时, ZnO 质量基本没有损失. XPS 表面刻蚀元素分析结果表明, S 元素在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 固体酸中的摩尔分数分别为 3.5% 和 4.2%. 在固体酸的焙烧热处理过程中, S 元素流失较为严重^[11].

图 2 为吡啶探针分子纯组分 ZnO、固体酸和 $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂的 py-FTIR 表征结果. 图 2 中 1447 cm^{-1} 出现的谱峰归属于 Lewis 酸或者吸附吡啶的氢键振动峰, 1489 cm^{-1} 出现的谱峰归属于 Brønsted 酸, 1608 cm^{-1} 出现的谱峰归属于易变型的 Lewis 酸^[9], $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 固体酸检测到的 1540 cm^{-1} Brønsted 酸特征指纹峰并不明显. 无定形 ZnO 在 600°C 下焙烧 4 h 后的 py-FTIR 研究结果表明, 由于在 $1489, 1608\text{ cm}^{-1}$ 波数位并未发现有振动峰, 所以其 1447 cm^{-1} 波数位振动峰应归属为吸附吡啶的氢键振动峰^[9], 由此可知, ZnO 在未经过 SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 溶液浸渍的情况下不产生任何酸位; 研究发现, 稀 H_2SO_4 或者 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浸渍无定形 ZnO 焙烧热处理后均可以改变 ZnO 酸性, 并生成 B 酸和 L 酸. FTIR 酸性表征结果表明, 600°C 下焙烧 4 h 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 通过固体离子交换所制备的

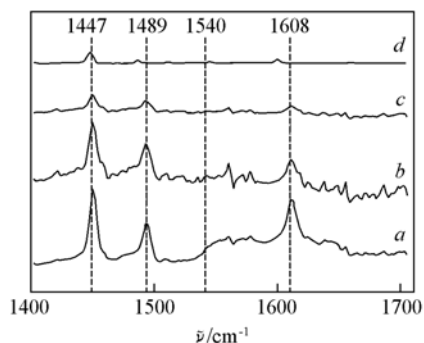


Fig. 2 py-FTIR spectra of pyridine absorbed on solid acids at 600°C

a. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$; b. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$;

c. $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$; d. ZnO.

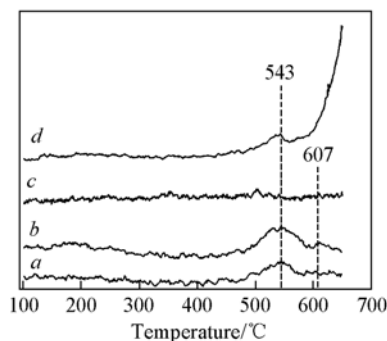


Fig. 3 NH_3 -TPD profiles of solid acids at 600°C

a. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$; b. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$;

c. ZnO; d. $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$.

Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 催化剂的 Lewis 酸和 Brønsted 酸振动峰明显减弱, 其中 Brønsted 酸振动峰减弱更明显, 这说明负载过程造成了固体酸酸量的降低. 由于 SO₄²⁻/ZnO 和 S₂O₈²⁻/ZnO 固体酸高温热处理过程中伴随着 S 元素以 SO_x 的形式流失, 所以, 在 550 °C 高温下的固体离子交换过程中, SO₄²⁻ 的流失导致 Lewis 酸和 Brønsted 酸的酸量均有所降低^[11], 同时, 由于 Cu(I) 与 Brønsted 酸进行固体离子交换, 最终导致 Brønsted 酸位几乎完全消失.

对纯组分 ZnO、固体酸和 Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 催化剂进行 NH₃-TPD 表征(图 3)发现, 纯组分的 ZnO 没有任何酸性; SO₄²⁻/ZnO 和 S₂O₈²⁻/ZnO 固体酸在高温区 543 °C 附近均出现了 NH₃ 脱附峰, 说明这两种固体酸的酸强度很高, 但酸量较小. 此外, 由图 3 还可以发现, 相比于 SO₄²⁻/ZnO, S₂O₈²⁻/ZnO 固体酸不仅酸量有所增高, 而且还在 607 °C 出现了较弱的 NH₃ 脱附峰. 而对于 Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 催化剂的表征研究发现, 温度在 543 °C 附近的脱附峰已经有明显减小, 表明固体离子交换的过程会导致固体酸体系的酸量降低; 此外, Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 催化剂在 607 °C 以上时, 其脱附信号可能是由于吸附氨形成铜氨络合物分解造成, 这还有待于进一步研究.

SO₄²⁻ 与金属氧化物 M_xO_y 之间的结合形式可归纳成图 4 所示的 3 种形式^[14]: 单配位结构(A)、螯合式配位(B)和桥式配位(C); SO₄²⁻/M_xO_y 固体酸酸中心的形成是由于 SO₄²⁻ 对与之相连的金属元素 M 强烈诱导产生的, 且均能形成较强 B 酸和 L 酸中心.

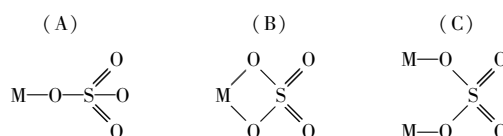


Fig. 4 Binding models of SO₄²⁻ and M_xO_y

Yang 等^[15]认为, SO₄²⁻ 促进的金属氧化物型固体酸螯合双配位 IR 指纹区如下: 1240 ~ 1230 cm⁻¹, 1125 ~ 1090 cm⁻¹, 1035 ~ 995 cm⁻¹ 和 960 ~ 940 cm⁻¹, 可分别归属为结构中的 S=O 双键与 S—O 单键; 而桥式配位 IR 指纹区如下: 1195 ~ 1160 cm⁻¹, 1110 ~ 1105 cm⁻¹, 1035 ~ 1030 cm⁻¹ 和 990 ~ 960 cm⁻¹.

SO₄²⁻/ZnO, S₂O₈²⁻/ZnO 固体酸 FTIR 谱如图 5 所示. 1626 cm⁻¹ 特征峰可归属于样品残存的—OH 振动峰, 这表明焙烧热处理后的载体仍残留了大量的—OH 基; 470 cm⁻¹ 特征峰可归属于 Zn—O—Zn 键的伸展吸收峰^[16], 而 622 cm⁻¹ 则应归属为 SO₄²⁻ 的低波数特征振动峰^[17].

Tang 等^[14]对 SO₄²⁻/ZrO 固体超强酸进行了 FT-IR 表征, 认为 SO₄²⁻ 与红外光谱 900 ~ 1400 cm⁻¹ 的宽峰带归属于 S=O 键的特征吸收, SO₄²⁻ 与 ZrO 之间存在有多种结合方式; 因此图 2 中 984 ~ 1306 cm⁻¹ 波数带振动峰可归属于 SO₄²⁻ 与 ZnO 螯合配位结构和桥式配位结构所形成的振动峰, 1110 cm⁻¹ 波数位振动峰归属于桥式配位物种; S₂O₈²⁻/ZnO 在 1221 cm⁻¹ 波数位的振动峰是 SO₄²⁻/ZnO 所没有的, 这是由于前者比后者在体系中有更多螯合式配位结构; 此外, NH₄⁺ 的特征吸收峰(1399 cm⁻¹) 在 S₂O₈²⁻/ZnO 的 FTIR 谱图中已经消失, 这表明(NH₄)₂S₂O₈ 已全部分解.

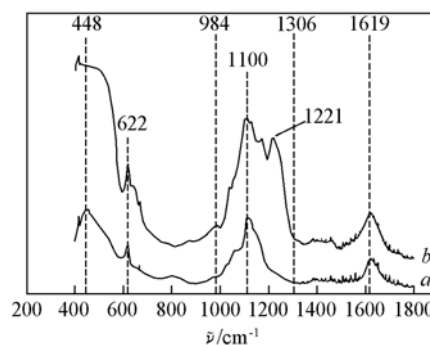


Fig. 5 FTIR spectra of SO₄²⁻/ZnO(a) and S₂O₈²⁻/ZnO(b) at 600 °C

Zn₃O(SO₄)₂ 物种在 H₂O 分子的作用下开环形成如图 6(B) 所示的酸中心构型, 其中连接两个

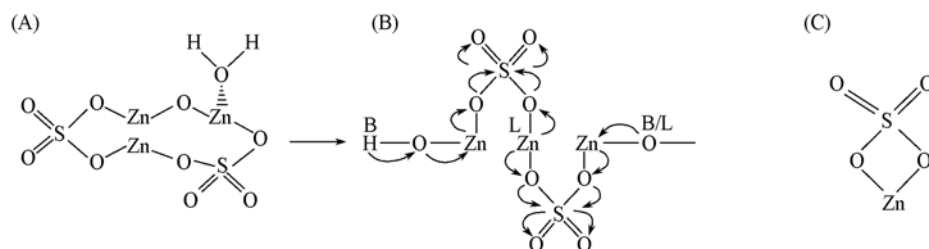


Fig. 6 Structure patterns of the solid acids

SO_4^{2-} 的 Zn 原子[图 6(B)中 L], 由于受到 SO_4^{2-} 强烈诱导作用, 从而形成了 Lewis 酸中心, 同时在端羟基上的 H 质子[图 6(B)中 B]转化成 Brønsted 酸中心, 另一端的 O 原子[图 6(B)中 B/L]与 H 结合时即形成 Brønsted 酸中心, 与载体的 Zn 原子相连时形成 Lewis 酸中心. 由于 ZnO 中金属元素 Zn 具有的化合价为 2, 所以其形成的螯合配位结构[图 6(B)]为 ZnSO_4 , 该物种无法形成 B 酸性中心.

2.2 $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂表征

图 7 给出了不同负载量下催化剂的 XRD 谱图, 负载质量比 $m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}} < 0.5$ 时均未检测到 CuCl 的衍射峰, 说明绝大部分 CuCl 与载体在 N_2 气保护下于 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、4 h 焙烧时发生了固态离子交换, 剩余的 CuCl 从催化剂组分中挥发出来, 即而得到反应所需要的 $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂. 由于受到 CuCl 挥发速度的影响, 当 $m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}} \geq 0.5$ 时, 4 h 的交换时间无法完全使未交换的 CuCl 完全挥发, 从而在图 7 中可以观察到 CuCl 的特征衍射峰. 对 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 不同负载量下的催化剂进行 XRD 谱图分析可以得到相同的结论, 所有的催化剂的 XRD 谱图中均未检测到 Cu_2O 和 CuO 的特征衍射峰. 结合图 6 固体酸中心构型示意图, 可推测催化剂活性组分 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 形成了如图 8 所示的化合物.

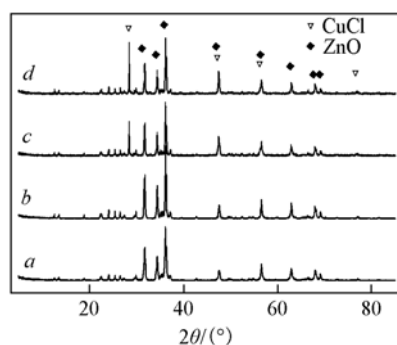


Fig. 7 XRD patterns of $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ catalysts

$m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}}$: a. 1:4; b. 1:3; c. 1:2; d. 2:3.

文献[18~22]报道的铜基化合物和铜基催化剂还原温度在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 铜的价态、配位物种的形式及制备方法对其还原性影响非常大. 对 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂和几种铜基化合物进行 H_2 -TPR 表征的结果如图 9 所示. 纯组分 CuO 和 CuCl 的还原温度与文献[18,20]相似, 分别为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, Richter 等^[20]认为, 由于 CuO 还原需要经历 $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}$ 的过程, 所以其还原峰为耦合在一起的宽峰; 从峰形上分析 $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂 H_2 -TPR 谱图并无伴峰出现, 为 $\text{Cu}(\text{I})$ 的还原峰; $\text{Cu}(\text{I})$ 的还原温度大约在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 比 Cu_2O 和 CuCl 中的 $\text{Cu}(\text{I})$ 易还原, 可见, $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂中的 $\text{Cu}(\text{I})$ 的还原性得到较大提高.

2.3 催化剂液相合成 DMC 催化性能评价

如表 1 所示, 在反应条件下 $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂的转化率、选择性和时空产率最高, 分别达到了 10.6% , 98.3% 和 $1.9\text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$ 催化剂次之, 两者的催化活性均明显优于 CuCl 和分子筛负载的铜基催化剂. 在 CO 和 O_2 以摩尔比 2:1 的进气条件下, 由于 CuCl 中的 $\text{Cu}(\text{I})$ 迅速被氧化成为 $\text{Cu}(\text{II})$, 溶解在反应溶液内, 而造成催化剂失活, 导致催化活性急剧降低, 2 h 反应时间内转化率只有 4.5% . $\text{Cu}(\text{I})/\text{HZSM-5}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})/\text{H}\beta$ 两种催化剂的选择性不超过 91% , 与

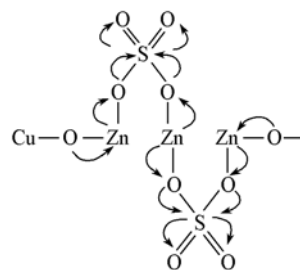


Fig. 8 Structure pattern of major active species of catalyst

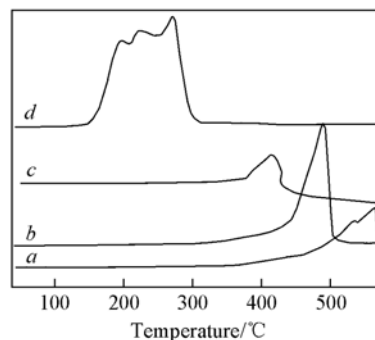


Fig. 9 H_2 -TPR profiles of copper-based compounds and $\text{Cu}(\text{I})/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ catalyst

a. CuCl; b. Cu_2O ; c. $\text{Cu}(\text{I})/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZnO}$, $m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}} = 1/3$, the carrier was heated at $550\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h; d. CuO, A. R. grade.

Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO和 Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 相比, 前者的转化率仍低于后者. 这表明, Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO, Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO系列的催化剂是较为优良的甲醇氧化羰基化催化剂.

Table 1 Contrast of activity of the catalysts^a

Catalyst	Conversion ^b (%, molar fraction)	Selectivity ^{b,c} (%)	Space-time yield ^d / (g · g ⁻¹ · h ⁻¹)
Cu(I)/SO ₄ ²⁻ /ZnO	10.6	98.3	1.9
Cu(I)/S ₂ O ₈ ²⁻ /ZnO	9.2	97.7	1.4
CuCl	4.5	93.6	0.8
Cu(I)/HZSM-5 ^b	9.0	90.9	0.4
Cu(I)/Hβ ^b	9.2	65.1	1.0

a. Reaction conditions: 100 mL methanol and 2 g catalyst at 120 °C for 2 h with constant pressure 3.0 MPa of flowing CO and O₂ (molar ratio = 2:1) in a 0.25 L stainless steel autoclave; b. preparation of catalysts referenced of the literature [12]; reaction time 4 h, catalyst 5 g; c. based on methanol; d. based on DMC.

研究表明, 固体酸焙烧温度对 Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 和 Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 催化剂 ($m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}} = 1/3$) 的催化活性影响较大, 在 450 ~ 650 °C 温度范围内, 随着固体酸焙烧温度的升高, Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 和 Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 催化剂反应活性先增加后降低, 固体酸焙烧温度低于 500 °C 或者高于 650 °C 时, 两组催化剂的反应活性均有明显降低; 焙烧温度为 550 °C 时 Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO 催化剂的催化活性达到最高; Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO 催化剂在焙烧温度为 600 °C 时催化剂的催化活性达到最高. 这表明, 550 ~ 600 °C 的焙烧温度下固体酸能够最大程度地形成 ZnO 的桥式配位结构, 并且保留了羟基位存在, 所以, 固体酸的最佳焙烧温度范围为 550 ~ 600 °C.

Cu(I) 负载量对催化效果的影响研究表明, $m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}} \geq 0.5$ 时载体对 Cu(I) 的负载量已经趋于饱和状态, 混合配比(质量比)高于 1:2 时 CuCl 难以完全挥发出去(图 7), 残存在催化剂中的 CuCl 无法真实反映所考察低氯活性物种的催化效果, 同时还会造成设备的腐蚀, 并导致催化剂寿命降低. 研究发现, $m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}} \geq 0.5$ 时组分中结晶态的 CuCl 导致 DMC/MeOH 的选择性略有下降, 继而导致 DMC 时空产率略有降低; 但是由于 CuCl 本身对 MeOH 转化 DMC 具有催化作用, 所以转化率因活性组分中 CuCl 的增加而略有增高. 所以, $m_{\text{CuCl}}/m_{\text{carrier}} = 1/3$ 为最佳配比, 此条件下不仅可以最大程度地保持 Cu(I) 的负载量, 同时反应选择性和 DMC 的时空产率最高.

3 结 论

用稀 H₂SO₄ 或者 (NH₄)₂SO₄ 浸渍法处理无定形 ZnO, 经过温度高于 550 °C 的热处理, 可以获得具有较强酸性的固体酸. 该固体酸的酸性中心为桥式配位结构, 受到金属配位数的限制, 所有具有配位数为 2 的金属氧化物螯合配位结构均不会有酸性或者产生酸性位. CuCl 和 SO₄²⁻/ZnO, S₂O₈²⁻/ZnO 载体通过固体离子交换可以制备高选择性和较高活性的甲醇液相羰基氧化合成 DMC 催化剂.

参 考 文 献

- [1] Ugo Romano, Renato Tesel, Macello M. Mauri, *et al.*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. [J], 1980, **19**(3): 396—403
- [2] King S. T.. Catal. Today[J], 1997, **33**(1—3): 173—182
- [3] Li Z., Xie K., Slade R. C. T.. Appl. Catal. A: General[J], 2001, **209**(1/2): 107—115
- [4] Zhang Y., Drake I. J., Briggs D. N., *et al.*. J. Catal. [J], 2006, **244**(2): 219—229
- [5] WANG Mou-Hua(王谋华), DONG Qing-Nian(董庆年), ZHANG Wen-Yu(张文郁), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(1): 108—111
- [6] Anderson S. A., Root T. W.. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 2004, **220**(2): 247—255
- [7] King S. T.. J. Catal. [J], 1996, **161**(2): 530—538
- [8] Li Z., Xie K., Slade R. C. T.. Appl. Catal. A: General[J], 2001, **205**(1/2): 85—92
- [9] Tanabe K. (田部浩三), Noyori R. (野依良治); Translated by CUI Sheng-Fan(崔圣范). Superacid and Superbase(超强酸与超强碱) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1986: 1—21
- [10] Yang T. S., Chang T. H., Yeh C. T.. J. Mol. Catal. A: Chem. [J], 1997, **115**(2): 339—346
- [11] HUA Wei-Qi(华卫琦), ZHOU Li(周力), WU Xiao-Qun(吴肖群), *et al.*. Petrochem. Technol. (石油化工)[J], 1997, **26**(8):

553—560

- [12] LI Zhong(李忠). A Study of Clean Synthesis of Dimethyl Carbonate by Catalytic Oxidative Carbonylation of Methanol(甲醇氧化羰基化洁净合成DMC催化反应研究)[D], Taiyuan: Taiyuan Univ. of Tech., 2004
- [13] Spiess Von M., Gruhn R. Z. Anorg. Allg. Chem. [J], 1979, **456**: 222—240
- [14] TANG Xin-Shuo(唐新硕), WANG Xin-Ping(王新平), JIN Song-Shou(金松寿). Science in China, Series B(中国科学, B辑)[J], 1994, **24**(6): 584—589
- [15] Yang Z. H., Zhang P., Lian P. Y., *et al.* Mater. Chem. Phys. [J], 2000, **63**(2): 167—169
- [16] ZHANG Yao-Hua(张耀华), ZHANG Shi-Cheng(张士成), LI Xing-Guo(李星国). Chin. J. Inorgan. Chem. (无机化学学报)[J], 2003, **19**(1): 41—44
- [17] Makreski P., Jovanovski G., Dimitrovska S. Vib. Spectrosc. [J], 2005, **39**(2): 229—239
- [18] Cao Y., Yang P., Yao C. Z., *et al.* Appl. Catal. A: General [J], 2004, **272**(1/2): 15—22
- [19] Richter M., Fait M. J. G., Eckelt R., *et al.* Journal of Catalysis [J], 2007, **245**(1): 11—24
- [20] Richter M., Fait M. J. G., Eckelt R., *et al.* Appl. Catal. B: Environmental [J], 2007, **73**(3/4): 269—281
- [21] GUO Jian-Guang(郭建光), LI Zhong(李忠), XI Hong-Xia(奚红霞), *et al.* J. Chem. Eng. Chinese Univ. (高校化学工程学报) [J], 2006, **20**(3): 368—373
- [22] ZHANG Li-Ping(张丽萍), WAN Hai-Qin(万海勤), ZHU Jie(朱捷), *et al.* Chin. J. Inorganic Chem. (无机化学学报)[J], 2007, **23**(3): 427—431

Preparation and Characterization of Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO and Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO Catalysts

LI Zhong*, HUANG Hai-Bin, XIE Ke-Chang

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

Abstract Two novel solid acids of SO₄²⁻/ZnO and S₂O₈²⁻/ZnO were prepared by impregnating H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈ solution respectively on amorphous zinc oxide and calcining at 500—600 °C, and then used as carriers to prepare Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO and Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO catalysts *via* solid-state ion-exchange. The solid acids and catalysts were characterized by XRD, FTIR, TPD and TPR. It is observed that Zn₃O(SO₄)₂ was formed during the preparation of the solid acids, and both of Lewis and Brønsted acid sites were formed on SO₄²⁻/ZnO and S₂O₈²⁻/ZnO. NH₃-TPD shows that both SO₄²⁻/ZnO and S₂O₈²⁻/ZnO were very strong solid acids because the temperature of NH₃ desorption peaks were above 543 °C. It is suggested by molecule structure analysis that the form of acid sites is due to the strongly electronic inductive effect of SO₄²⁻, the bridge-coordination complex of ZnO and SO₄²⁻ causes the formation of Brønsted and Lewis acid sites on the surface, but the chelate-coordination complex of ZnO and SO₄²⁻ has not any contribution to acid sites. Prepared by solid-state ion-exchange with the solid acids and CuCl at high temperature in N₂ follow, Cu(I)/SO₄²⁻/ZnO and Cu(I)/S₂O₈²⁻/ZnO catalysts, in which Cu(I) was easy to be reduced, showed an excellent catalytic behavior in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate(DMC). Both of the catalysts showed high catalytic activity and selectivity: 98.13% selectivity of DMC based on methanol and 1.87 g/(g·h) space-time yield, respectively.

Keywords Solid acid; Heterogeneous catalysis; Copper-based catalyst; Zinc oxide; Solid-state ion-exchange

(Ed.: V, I)