

研究简报 ·

甲醇脱氢制无水甲醛的高活性 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

任丽萍^a 戴维林^{*, a} 曹勇^a 李和兴^b 章文华^a 范康年^a

(^a 复旦大学化学系 上海市分子催化与创新材料重点实验室 上海 200433)

(^b 上海师范大学化学系 上海 200234)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备了甲醇直接脱氢制无水甲醛的新型高活性催化剂 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 并考察了银负载量、焙烧温度及反应温度等对催化剂活性的影响. XRD 结果表明, 反应前观察不到银的晶相峰, 反应后出现 $\text{Ag}(111)$, $\text{Ag}(200)$, $\text{Ag}(220)$, $\text{Ag}(311)$ 及 $\text{Ag}(222)$ 的特征银晶相峰, SEM 结果与 XRD 吻合得很好. 该种特异结构的催化剂具有对甲醇直接脱氢制甲醛的优异性能, 其甲醇转化率达到 95.0%, 甲醛得率也高达 81.2%, 超过已有的文献报道.

关键词 直接脱氢, 无水甲醛, $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂

Highly Active $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Used for the Dehydrogenation of Methanol to Anhydrous Formaldehyde

REN, Li-Ping^a DAI, Wei-Lin^{*, a} CAO, Yong^a LI, He-Xing^b
ZHANG, Wen-Hua^a FAN, Kang-Nian^a

(^a Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis & Innovative Materials,
Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

(^b Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234)

Abstract The sol-gel method was applied to prepare a novel $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst which showed high activity in the reaction of direct dehydrogenation of methanol to formaldehyde. The influence of silver loading, calcination temperature and reaction temperature on the catalytic activity was investigated, respectively. XRD patterns show that there are no sharp diffraction peaks before reaction, but after reaction, a set of sharp peaks corresponding to $\text{Ag}(111)$, $\text{Ag}(200)$, $\text{Ag}(220)$, $\text{Ag}(311)$ and $\text{Ag}(222)$ are observed. SEM results accord well with those from XRD. The special structure of the novel $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst may lead to its excellent catalytic performance (95.0% of conversion of methanol and 81.2% of HCHO yield), which is the best of all the previous results.

Key words direct dehydrogenation, anhydrous formaldehyde, $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

甲醛是一种重要的有机基础化工原料, 广泛用于生产缩醛树脂、脲醛树脂、酚醛树脂、季戊四醇、乌洛托品等化工产品, 以及医药和农药的各中间体^[1~4], 而传统的甲醇氧化脱氢法制得的甲醛, 大都为含量 37% 左右的甲醛水溶液. 针对一些需要无水甲醛做原料的反应, 为获得无水甲醛, 就需要对工业甲醛产品进行分离和纯化, 既增加了步骤, 也加大了成本, 极大地限制了无水甲醛的应用及下游产品的开发. 因此, 迫切需要由甲醇直接生产出无水甲醛以满足市场的需要. 日本学者以熔融锌作催化剂^[5], 使甲醇直接脱氢制得含

水量极低的甲醛, 引起世界各国研究者的普遍关注. 研究较多的催化剂主要是一系列氧化物, 如 CuO/SiO_2 ^[3,4], ZnO/SiO_2 ^[1,6,7] 等, 这些催化剂虽然活性较高但稳定时间短. Weisgickl 等^[8,9] 以 $\text{Na}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{AlO}_2$ 为催化剂, 可得到 98% 的甲醇转化率和 75% 的甲醛选择性, 但其反应温度要高达 1173 K, 对反应器要求较苛刻, 能耗高, 不经济. 一种含钠催化剂的应用使甲醛得率提高到 70%^[10], 但由于其催化剂寿命及再生问题而限制了它的工业化应用. 我国厦门大学开发的 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂^[11], 使甲醇在 500 °C 时转化率为 40%, 甲醛

选择性为 86%, 仍未达到工业生产的要求。

由于银催化剂在甲醇氧化脱氢过程中的广泛应用^[12~15], 人们自然会尝试其在甲醇直接脱氢制无水甲醛反应中的应用^[10]. 先前我们报道了一个银-陶瓷催化剂应用于上述反应取得了甲醛得率 70% 的结果^[16]. 本文我们将采用溶胶-凝胶法制得的 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂首次用于甲醇直接脱氢制无水甲醛的反应, 并考察了焙烧温度、银负载量及反应温度等对甲醇脱氢制甲醛催化活性的影响, 同时采用 XRD 和 SEM 对该催化剂进行了表征。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂采用溶胶-凝胶法制备^[17~19]. 称取一定计量的硝酸银溶于水, 加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 待溶解后置于 -250 mL 三颈瓶中, 控制硅铝摩尔比 9:1, 逐滴加入正硅酸乙酯, 同时剧烈电磁搅拌, 维持油浴温度 70, 并加入 50 mL 乙醇, 装上回流冷凝管, 搅拌 3 h 后溶胶固化, 停止搅拌, 升温至 100, 蒸发溶剂 12 h. 转移至一坩埚, 用红外灯烘 24 h, 然后转移至马福炉 800 焙烧 6 h, 粉碎至 40~60 mesh, 即得不同银负载量的 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.2 仪器及表征

甲醇脱氢反应在一微型固定床反应器上进行, 石英反应器内径 4.5 mm, 装填催化剂 0.5 g, 甲醇以高纯氦载入, 选择最佳含量(体积) 19.3%. 活性评价条件: 空速 $1 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$, 反应温度 400~700, 产物采用上海分析仪器厂的 GC 122 气相色谱仪进行在线分析。

XRD 测试在德国 Bruker D8 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu 靶, K 线, 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$. SEM 照片由 Philips XL 30 型扫描电镜测定。

2 结果与讨论

2.1 活性评价

2.1.1 焙烧温度对甲醛得率的影响

控制银负载量为 10%, 反应温度 650, 考察了不同焙烧温度对甲醛得率的影响(图 1). 结果表明: 虽然我们制得的 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可以在空气中稳定到 1000 以上仍不烧结, 但是焙烧温度超过 800 后, 该反应的活性反而下降, 说明更高的焙烧温度对该反应并没有益处. 从一些结构表征数据可以看出, 更高的焙烧温度导致比表面下降, 表面羟基数目变少, 估计这些因素导致了催化活性的下降. 因此, 该脱氢反应中催化剂的最佳焙烧温度应是 800.

2.1.2 银负载量及反应温度对甲醛得率的影响

控制焙烧温度 800, 我们制备了一系列不同银负载量的 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 并在 350~700 的反应温度范围

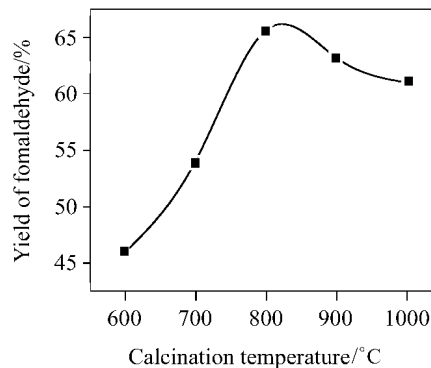


图 1 焙烧温度对 10% (wt.) $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲醛得率的影响

Figure 1 The effect of calcination temperature on the yield of formaldehyde for the 10% (wt.) $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

内进行了活性评价(图 2), 有趣的是, 所有催化剂均在 650 达到其活性最高点, 而银负载量为 18% 时, 甲醛得率最高, 达 81.2%, 此时甲醇的转化率为 95%. 所以最佳银负载量应为 18%, 最佳反应温度为 650. 通过化学分析以及其他一些表面分析手段, 我们发现更高的银含量会导致催化剂中的银部分地析出在表面, 而且催化剂的外观也会发生较大的变化, 这可能是使得银含量进一步提高, 催化活性反而下降的原因。

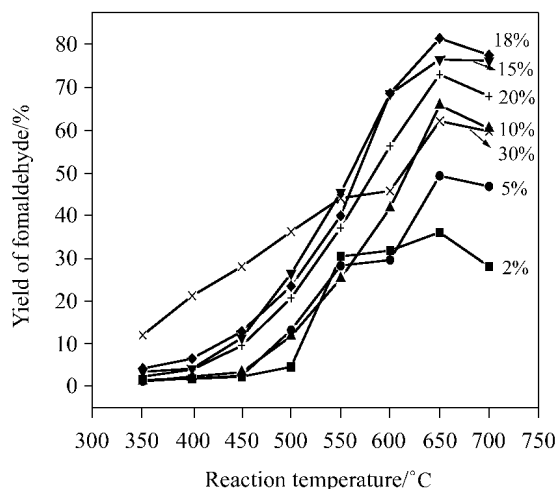


图 2 反应温度对不同银负载量的 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲醛得率的影响

Figure 2 The influence of reaction temperature on the yield of formaldehyde for the $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with different silver loading

2.2 催化剂表征

2.2.1 XRD 图谱

依据反应活性的变化规律, 我们分别对银负载量为 15%, 18% 及 30% 的 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了 XRD 表征(图 3), 可以看出, 银负载量小于 18% 时, 硅以无定型态存在, 也没有银的晶相峰出现, 银负载量为 18% 时, 出现少量

硅的晶相峰,但仍然没有银的晶相峰出现,而当银负载量大于 18% 时,于 22.0° , 38.1° , 44.5° , 64.6° , 77.5° 及 81.5° 出现明显的晶相峰,分别归属为 α -方石英(100), Ag(111), Ag(200), Ag(220), Ag(311) 和 Ag(222) (见图 3a). 图 3b 列出了银负载量为 18% 的催化剂反应前后的 XRD 图谱,可以发现,反应后出现了明显的银晶相,硅的晶相峰也有所增强,类似于 30% 的催化剂反应前的 XRD 图谱. 银的这种反应前后化学状态的变化可能就是导致其失活的主要原因. 将各种催化剂反应前后的 XRD 图谱进行对比,我们发现银负载量小于 18% 催化剂反应前后的结构与 18% 银负载量的基本相同,不同之处在于反应后催化剂上银的晶相峰强度弱于含银 18% 的催化剂.

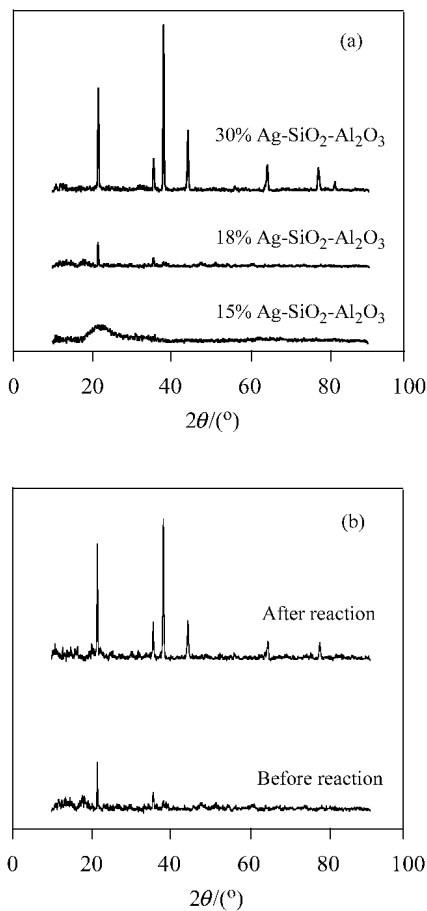


图 3 不同银负载量的催化剂 (a) 及含银 18% 的催化剂反应前后 (b) 的 XRD 图谱

Figure 3 XRD patterns of different silver loading catalysts (a) and the 18% (wt) $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst before and after reaction (b)

2.2.2 SEM 表征

采用 SEM 手段对 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了反应前后的表面形貌观察,很明显,反应前在催化剂表面几乎看不到金属银的颗粒,而反应后出现大量银的颗粒,大小几十到数百纳米不等,并且随着银负载量的增加,银颗粒的密度也逐渐增大,说明随着反应的进行,催化剂会不断地被还原,原先的银离子会以金属银析出^[18],这与 XRD 的结果是一致的.

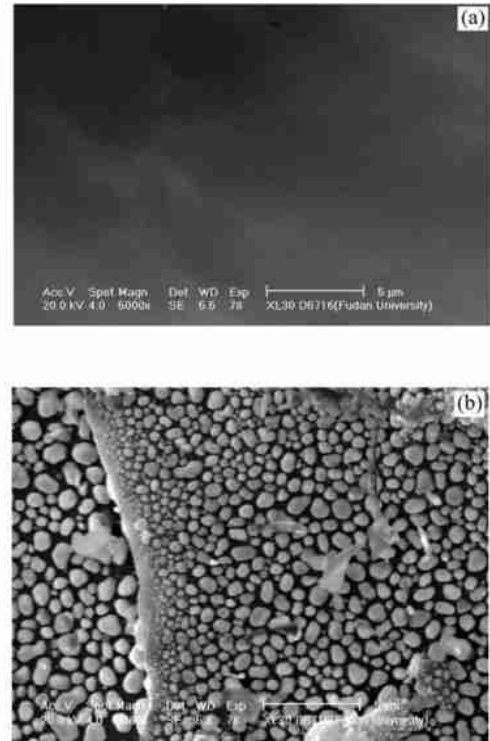


图 4 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应前 (a), 后 (b) 的 SEM 图片

Figure 4 SEM photographs of the $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst before (a) and after reaction (b)

3 结论

采用溶胶-凝胶法制得的 $\text{Ag-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对甲醇直接脱氢制备无水甲醛起到了较好的催化作用,通过对制备参数及反应条件的优化,得出最佳催化剂应是银负载量为 18% 并于 800°C 焙烧而得到的催化剂,将该催化剂用于甲醇直接脱氢制甲醛的反应,在 650°C 得到最佳的催化效果,甲醇转化率为 95.0%,甲醛得率达到 81.2%. 虽然催化剂的寿命不是很长(数小时),但是该催化剂容易再生的优良性能,使得它有可能应用于工业生产. 该催化剂完全失活后只需要在空气中高温煅烧数小时即可完全恢复活性,而且再生十次后也未见明显的活性下降. 由 XRD 和 SEM 表征结果推断,可能是催化剂表面这种特异状态的银的存在,导致了其优异的催化脱氢性能,对反应机理的研究还有待进一步深入.

References

- Scatterfield, N. S. *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Mc Graw-Hill, New York, 1980, p. 366.
- Su, S.; Zaza, P.; Renken, A. *Chem. Eng. Technol.* **1994**, 17(1), 34.
- Calkins, W. H. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, 26, 347.
- Wender, I. *Fuel Process. Technol.* **1996**, 48(3), 189.
- Sato, R.; Chino, T.; Endo, T. *JP 72-19252*, 1972 [*Chem. Abstr.* **1972**, 77, 87863v].

- 6 Yamamoto, T.; Shimoda, A.; Okuhara, T. *Chem. Lett.* **1988**, 2, 273.
- 7 Takagi, K.; Morikawa, Y.; Ikawa, T. *Chem. Lett.* **1985**, 4, 527.
- 8 Wiesgickl, G.; Beck, H. P.; Emig, G. *Appl. Catal.* **1990**, 59(1), L1.
- 9 Sauer, J.; Emig, G. *Chem. Eng. Technol.* **1995**, 18(4), 284.
- 10 Ruf, S.; May, A.; Emig, G. *Appl. Catal., A* **2001**, 213(2), 203.
- 11 Ma, J. *J. Nat. Gas Chem.* **1991**, 6, 34 (in Chinese).
(马坚, 天然气化工, **1991**, 6, 34.)
- 12 Dai, W.-L.; Cao, Y.; Li, H.-X. *Chem. Lett.* **1997**, 3, 197.
- 13 Liu, Q.; Cao, Y.; Dai, W.-L. *Catal. Lett.* **1998**, 55, 87.
- 14 Lefferts, L.; Van Ommen, J. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1988**, 84(5), 491.
- 15 Cao, Y.; Dai, W.-L.; Deng, J.-F. *Appl. Catal., A* **1997**, 158(1~2), L27.
- 16 Dong, Y.; Dai, W.-L.; Li, J.-L. *Chem. Lett.* **2001**, 6, 534.
- 17 Cui, D.-L.; Meng, X.-P.; Feng, S.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **1994**, 10, 1421 (in Chinese).
(崔得良, 孟宪平, 冯守华, 高等学校化学学报, **1994**, 10, 1421.)
- 18 Cao, Y.; Dai, W.-L.; Deng, J.-F. *Mater. Lett.* **2001**, 50, 12.
- 19 Liu, Q.-S.; Wang, Z.-L.; Yu, J.-F. *Chem. J. Chin. Univ.* **2001**, 12, 2091 (in Chinese).
(刘庆生, 王振旅, 于建峰, 高等学校化学学报, **2001**, 12, 2091.)

(A0211079 SHEN, H.; FAN, Y. Y.)