

油胺对乙醇脱氢硅酸铜催化剂性能的影响

陶艳琪,肖佩荣,王琪*

(合肥工业大学化学与化工学院,先进催化材料与反应工程安徽省重点实验室,安徽合肥230009)

摘要:以油胺为形貌调节剂,通过水热法制备海胆状硅酸铜催化剂。考察了表面活性剂油胺对催化剂形貌及其催化乙醇脱氢性能的影响,利用TEM、BET、XRD、XPS等手段对催化剂进行表征。结果表明,当油胺与铜摩尔比为1:8时,形成了空心型海胆状结构,生成硅酸铜晶体,该催化剂比表面积高达523.8 m²/g。由XPS分析可知,添加油胺后,还原态催化剂中有更多的低价态铜存在,此时乙醇转化率为51.1%,乙醛选择性为83.2%。适量油胺包覆的硅酸铜催化剂在乙醇脱氢制乙醛反应中具有良好的乙醛选择性。

关键词:水热法;硅酸铜催化剂;表面活性剂;油胺;乙醇脱氢

中图分类号:TQ032.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)09-0176-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.036

Effect of oleylamine on performance of copper silicate catalyst for ethanol dehydrogenation

TAO Yan-qi, XIAO Pei-rong, WANG Qi*

(Anhui Provincial Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Sea urchin-like copper silicate catalyst is prepared via hydrothermal method by using oleylamine as morphology modifier. The effects of the addition of oleylamine on the morphology of the catalyst and its performance in catalytic dehydrogenation of ethanol are investigated. The catalysts are characterized by TEM, BET, XRD and XPS. Results show that copper silicate catalyst with a hollow sea-urchin structure is gained when the molar ratio of oleylamine to copper is 1:8. The catalyst has a specific surface area as high as 523.8 m²·g⁻¹. XPS characterization shows that after adding oleylamine, more low-valence copper exists in the reduced catalyst. The conversion of ethanol is 51.1% and the selectivity of acetaldehyde is 83.2% over the catalyst with addition of oleylamine. The catalyst of copper silicate with appropriate amount of oleylamine can bring about excellent selectivity in the reaction of ethanol dehydrogenation to acetaldehyde.

Key words: hydrothermal method; copper silicate catalyst; surfactant; oleylamine; ethanol dehydrogenation

生物乙醇脱氢生产的生物基乙醛可用于制造各种环境友好的生物基化学品^[1]。铜基催化剂能比其他过渡金属(如Pd和Pt)低得多的速率裂解C—C和C—O键^[2],对乙醛表现出良好的选择性。Cassinelli等^[3]将Cu负载在多孔氧化铝上,并将其应用于乙醇脱氢,研究表明,催化剂活性在Cu⁺/Cu⁰混合时高于Cu⁰单独存在。低价铜可以催化乙醇脱氢^[4-5]。

硅酸铜因其特殊结构而得到广泛的研究,Yue等^[6]用一种简单有效的方法制备了铜-层状硅酸盐纳米管(CuPSNT)鞘。研究发现,在适当的条件下,层状硅酸铜会发生卷曲形成管状结构,硅酸铜的管状结构相比传统的铜硅,有平衡Cu⁺和Cu⁰的作用,使Cu⁰/(Cu⁰+Cu⁺)保持在最合适的比例。据文献报道,硅酸铜催化剂中Cu²⁺位于层间由SiO₂四面体

相交替出现的八面体结构中心,具有较高的稳定性和耐高温性能,形成具有发达的毛刺状层次结构的外表面^[7],有利于铜物种的分散,增加催化剂的比表面积,将其用作吸附剂或者催化剂都十分有利^[8-9]。表面活性剂在硅酸铜催化剂生长结晶中起着重要的作用。油胺是一种广泛应用于纳米材料合成的有机化合物^[10],其含有一条长线性碳链,碳链中部为C=C,分子一端为氨基。笔者采用水热晶化法制备了硅酸铜催化剂,考察了油胺对硅酸铜催化剂形貌及乙醇脱氢制乙醛性能的影响。

1 试剂与仪器

硝酸铜(Cu(NO₃)₂·3H₂O)、油胺(C₁₈H₃₇N)、硅酸钠(Na₂SiO₃·9H₂O)、乙醇(C₂H₅OH)、氨水(NH₃·H₂O)。

收稿日期:2019-12-03;修回日期:2020-07-05

作者简介:陶艳琪(1995-),女,硕士研究生,研究方向为工业催化,943215266@qq.com;王琪(1979-),男,博士,副教授,研究方向为工业催化,通讯联系人,wangqi@hfut.edu.cn。

JEM-2100F型透射电镜,日本电子公司生产; Autosorb-IQ3型比表面和孔径分布仪,美国康塔公司生产; ESCALAB250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔公司生产,以单色化Al-K α 为X射线源,C 1s的结合能(284.7 eV)为内标; Rigaku D/max 2500VL/PC型X射线衍射仪,日本理学生产,CuK α 辐射源,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,角速度为0.02°/s,扫描角度为10~90°。

2 实验

2.1 催化剂制备

称取一定量的Cu(NO₃)₂·3H₂O溶于10 mL去离子水中,将油胺溶于40 mL无水乙醇中,将上述2种溶液混合,在三口烧瓶中持续搅拌30 min,然后滴加NH₃·H₂O,开始生成氢氧化铜沉淀。随着NH₃·H₂O用量的增加,沉淀溶解形成深蓝色的铜氨络合物,搅拌30 min后缓慢滴加Na₂SiO₃溶液,将混合液搅拌30 min后移入150 mL水热反应釜中,在180℃下水热反应12 h。反应结束后,反应釜自然冷却至室温,取出产物,分别用去离子水和乙醇抽滤洗涤多次,将产物置于100℃烘箱过夜干燥,再在空气气氛中以1℃/min的升温速率升温至450℃,并恒温焙烧4 h,自然降温后取出研磨筛分至40~60目,备用。

2.2 催化活性测试

催化剂的活性通过乙醇脱氢制乙醛反应评价。首先量取0.5 mL样品装入反应管中。然后在H₂和N₂混合气中对其进行还原活化,H₂流量为10 mL/min,N₂流量为30 mL/min,气时空速为1.56 h⁻¹,20 min内温度从20℃升温至300℃,还原时间为2 h。最后,在270℃下对催化剂进行反应活性测试,通过高压恒流泵为反应器中输送经汽化的无水乙醇,液时空速为1 200 h⁻¹,并与另一管道中的N₂载气进行混合形成反应原料气,然后以一定的流速通过催化剂床层开始反应。反应90 min后进行采样。通过气相色谱仪对样品进行定性定量分析,色谱检测的条件为:柱箱温度为120℃,检测器温度为150℃,注样器温度为150℃,载气为高纯氢气。

3 结果与分析

3.1 透射电镜(TEM)表征

不同油胺/铜摩尔比的催化剂的TEM照片如图1所示。

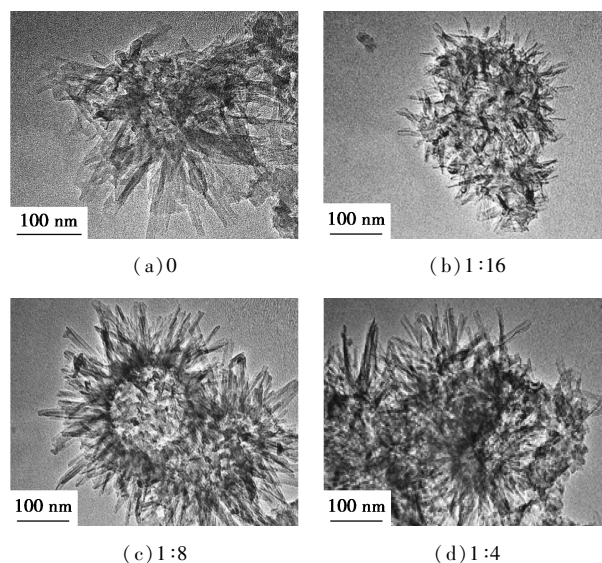
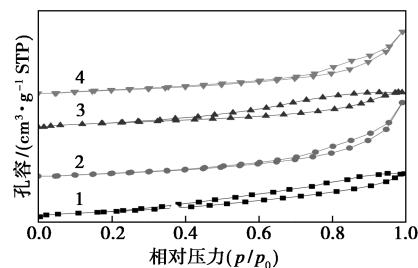


图1 不同油胺/铜摩尔比硅酸铜催化剂的TEM图

从图1中可以看出,未加油胺的催化剂表面呈现不规则片状结构,随着油胺添加量的增加,片层状结构变小;油胺量进一步增加,催化剂逐渐形成中空结构;当油胺过量时,中空结构被破坏。适量油胺改性能更好地稳定铜纳米粒子,限制其尺寸,促进铜粒子的分散。表面活性剂能将活性物种分散到粒径均匀、分散度高的硅酸铜催化剂中,形成一个由许多纳米管组成的中空球。由此看出,在硅酸铜生长过程中,油胺对纳米粒子的形貌有非常明显的影响。

3.2 N₂物理吸附脱附表征

不同油胺/铜摩尔比催化剂的N₂吸附脱附等温线如图2所示,不同油胺/铜摩尔比催化剂的物理化学性质如表1所示。



1—0;2—1:16;3—1:8;4—1:4

图2 不同油胺/铜摩尔比催化剂的N₂吸附脱附等温线

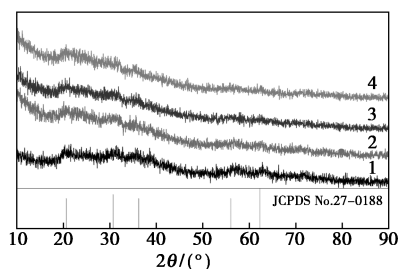
表1 不同油胺/铜摩尔比催化剂的物理化学性质

$n(\text{油胺})/n(\text{铜})$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/\text{nm}$
0	519.88	0.99	3.83
1:16	453.57	1.64	3.42
1:8	523.81	1.71	6.53
1:4	347.58	0.74	4.28

从图 2 中可以看出,所有的样品均为介孔材料,符合第 IV 型等温吸附线的特征,且均有滞后环。从表 1 中可以看出,随着油胺添加量增加,比表面积先增加后减小,当油胺与铜摩尔比为 1:8 时,比表面积最大,为 523.8 m²/g,过量的表面活性剂导致铜物种不均匀,从而使铜物种的比表面积降低,下降至 347.5 m²/g。随着油胺添加量增大,孔体积逐渐增大;油胺过量后,孔体积大幅度减小,油胺摩尔比为 1:8 时的孔体积及孔径最大,分别为 1.71 cm³/g 和 6.53 nm。这与 TEM 表征结果一致,硅酸铜空心结构的形成提高了比表面积和孔体积^[11]。

3.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

不同油胺/铜摩尔比的催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。



1—0;2—1:16;3—1:8;4—1:4

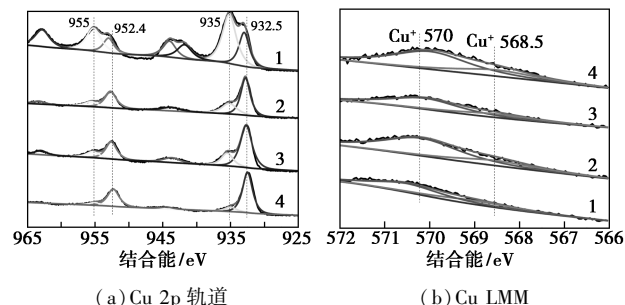
图 3 不同油胺/铜摩尔比硅酸铜催化剂的 XRD 图

由图 3 中可以看出,在 2θ 为 22° 附近有 1 个较宽的衍射峰,归属于 SiO₂ 的特征衍射峰。主峰集中在 2θ 为 21.82、30.81、35.02、57.48、62.44°,与 PDF 卡片 JCPDS No. 27-0188 相一致,表明最终产物为硅酸铜。除了 SiO₂ 外,并没有出现其他物质的衍射峰。说明不同油胺用量的催化剂晶体结构没有受到破坏而生成其他化合物。Ma 等认为^[12],纳米粒子表面存在有机包覆层会降低其 XRD 峰强度。随着油胺用量的增加,产物的 XRD 峰值强度呈现出减弱趋势,即证明这一点。

3.4 XPS 分析

不同油胺/铜摩尔比的催化剂还原后的 XPS 谱图及分峰面积如图 4、表 2 所示。由图 4 中可以看出,在 935 eV 和 955 eV 处的峰分别归因于 Cu²⁺ 的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}。一般情况下,939.5~943.5 eV 之间的卫星峰值也为 Cu²⁺。932.5 eV 和 952.4 eV 处的峰分别归因于 Cu⁺ 或 Cu⁰ 的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2},因为 Cu 2p XPS 不能区分 Cu⁺ 和 Cu⁰,用俄歇 Cu LMM 光谱测定了 570 eV 时 Cu⁺ 的存在^[13]。由

XPS 结果可以看出,加入油胺后,还原后的催化剂中 Cu²⁺ 明显减少,催化剂的结合能右移,说明加入油胺后低价态的 Cu 增多,Cu⁺ 与 Cu⁰ 的量增加。



1—0;2—1:16;3—1:8;4—1:4

图 4 不同油胺/铜摩尔比硅酸铜催化剂的 XPS 图

表 2 不同油胺/铜摩尔比硅酸铜催化剂的 XPS 分峰面积

n(油胺)/n(铜)	Cu ²⁺	Cu ⁰ +Cu ⁺	(Cu ⁰ +Cu ⁺)/Cu ²⁺
0	142427.64	50713.82	0.36
1:16	27303.23	50668.82	1.86
1:8	30512.76	67741.84	2.22
1:4	10414.35	60342.90	5.79

3.5 催化剂性能评价

不同油胺/铜摩尔比的硅酸铜催化剂乙醇催化脱氢制乙醛反应活性如表 3 所示。

表 3 不同油胺/铜摩尔比的催化剂活性评价数据

n(油胺)/n(铜)	乙醇转化率/%	乙醛选择性/%	乙醛产量/%
0	50.7	70.8	35.9
1:16	47.9	74.5	35.7
1:8	51.1	83.2	42.5
1:4	40.8	68.8	28.1

由表 3 中可以看出,在催化剂中加入适量的油胺可以稳定活性物种的大小,结果表明加入适量的油胺可以使催化剂在反应中具有较高的活性,由于油胺不参与晶型结构,有利于分散活性组分,防止团聚。而当油胺的添加量进一步增加时,油胺会覆盖部分活性位,降低铜材料的比表面积^[14],导致乙醛收率下降。由 XPS 分析可知,当油胺与铜摩尔比为 1:8 时,Cu⁺ 摩尔分数相对较少,催化剂选择性较高。

4 结论

采用水热法制备了油胺包覆的硅酸铜催化剂,

随着油胺摩尔分数的增加,铜物种的分散性增大,逐渐形成中空结构。但是,过量的油胺改性将导致铜表面积不均匀,比表面积减小,使催化性能下降。结果表明适量引用油胺改性的催化剂不但可以更好地稳定纳米粒子,同时也可以提高对乙醛的选择性,较优的油胺摩尔比为1:8,此时乙醇转化率为51.1%,乙醛选择性为83.2%。

参考文献

- [1] Freitas I C, Damyanova S, Oliveira D C, *et al.* Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 381: 26–37.
- [2] Witzke M E, Dietrich P J, Ibrahim M Y, *et al.* Spectroscopic evidence for origins of size and support effects on selectivity of Cu nanoparticle dehydrogenation catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(3): 597–600.
- [3] Cassinelli W H, Martins L, Passos A R, *et al.* Back cover: Correlation between structural and catalytic properties of copper med on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction [J]. *Chemcatchem*, 2015, 7: 1720–1720.
- [4] Witzke M E, Dietrich P J, Ibrahim M Y S, *et al.* Spectroscopic evidence for origins of size and support effects on selectivity of Cu nanoparticle dehydrogenation catalysts [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(3): 597–600.
- [5] Furdala K L, Tilley T D. An efficient, single-source molecular precursor to silicoaluminophosphates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(41): 10133–10134.
- [6] Yue H, Zhao Y, Zhao S, *et al.* A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2339.
- [7] Wang Y, Wang G, Wang H, *et al.* One-pot synthesis of nanotube-based hierarchical copper silicate hollow spheres [J]. *Chemical Communications*, 2008, (48): 6555–6557.
- [8] 杨文龙, 赵玉军, 王胜平, 等. 铜硅催化剂中层状硅酸铜的形成过程 [J]. *化学工业与工程*, 2016, 33(1): 1–5.
- [9] 杨盼盼, 张凡, 刘媛, 等. 反相微乳液法制备甲醇合成的铜基催化剂 [J]. *现代化工*, 2019, 39(5): 139–142.
- [10] Mourdikoudis S, Liz-Marzán, Luis M. Oleylamine in nanoparticle synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(9): 1465–1476.
- [11] Ren Y, Ding R, Yue H, *et al.* Amine-grafted mesoporous copper silicates as recyclable solid amine sorbents for post-combustion CO₂ capture [J]. *Applied Energy*, 2017, 198: 250–260.
- [12] Ma X, Chi H, Yue H, *et al.* Hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol over mesoporous Cu-MCM-41 catalysts [J]. *Aiche Journal*, 2013, 59(7): 2530–2539.
- [13] Platzman, Ilia, Brener, *et al.* Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(112): 1101–1108.
- [14] Wang Q, Qiu L, Ding D, *et al.* Performance enhancement of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol through zinc incorporation [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 108: 68–72. ■
- (上接第175页)
- 降低,短切纤维长度越大,线烧蚀率降低越明显。复合材料的拉伸强度随功能填料的增加呈现先增大后减小趋势。综合不饱和聚酯复合材料耐烧蚀和力学性能,配方不饱和聚酯100份、(联二脲+磷酸密胺盐)复合物30份、4 mm碳纤维3份的复合体系具有最佳性能。
- (2)通过对复合材料耐热性能和烧蚀残余物形貌表征表明,功能填料的添加可以提高复合材料的成炭性,在复合材料表面覆盖一层致密的“碳盔”,联二脲和磷酸密胺盐受热释放出不可燃性气体,碳纤维对残炭起到良好固定效果,这些作用均提高了树脂基体的阻燃和耐烧蚀性能。
- (3)将改性后不饱和聚酯体系用于包覆层,包覆某改性双基推进剂燃气发生器,试验结果表明,燃气发生器工作正常,燃气发生器工作完成后包覆层残留壳体完整、残留率高。
- [1] 王铮,胡永强.固体火箭发动机[M].北京:宇航出版社,1993.
- [2] 詹惠安,郑邯勇,赵文忠,等.填料对推进剂用RTV-2硅橡胶包覆材料性能的影响[J].*固体火箭技术*,2010,33(4):463–466.
- [3] 谭惠民.固体推进剂化学与技术[M].北京:北京理工大学出版社,2015.
- [4] 史爱娟,刘晨,张伟.纳米填料对不饱和聚酯树脂包覆层性能影响[J].*化工新型材料*,2017,45(3):122–123,127.
- [5] 边城,张艳,时艺娟,等.固体推进剂包覆技术研究进展[J].*火炸药学报*,2019,42(3):213–222.
- [6] 张伟,王吉贵.纳米填料在不饱和聚酯(UP)包覆层改性中的应用前景[J].*火炸药学报*,2005,28(3):37–40.
- [7] 皮文丰,王吉贵.包覆红磷在UPR包覆层耐烧蚀改性中的应用[J].*火炸药学报*,2009,32(3):54–57.
- [8] Hou Y, Hu W, Gui Z, *et al.* Effect of cuprous oxide with different sizes on thermal and combustion behaviors of unsaturated polyester resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 334: 39–48.
- [9] 杨士山,刘晨,张伟.MMT/UPR 包覆材料分散工艺研究[J].*化工新型材料*,2015,43(10):154–156.
- [10] 杨士山,张伟,王吉贵.功能添加剂对不饱和聚酯包覆剂黏度和凝胶时间的影响[J].*火炸药学报*,2011,34(4):75–77,82.
- [11] Wang D, Kan Y, Yu X, *et al.* In situ loading ultra-small Cu₂O nanoparticles on 2D hierarchical TiO₂-graphene oxide dual-nanosheets: Towards reducing fire hazards of unsaturated polyester resin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 504–512. ■

参考文献