

Si-TiO₂ 负载 V₂O₅ 催化甲醇一步氧化法制二甲氧基甲烷的研究

谢锦印¹, 田甜¹, 张丹^{2*}

(1.渤海大学化学与材料工程学院, 辽宁锦州 121013;

2.辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:通过溶剂热法制备不同 Si 掺杂量的 Si-TiO₂ 载体, 采用等体积浸渍法制得 Si-TiO₂/V₂O₅ 催化剂, 利用 XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD、UV-Vis 对催化剂的性质进行表征, 研究了 Si 掺杂改性对催化剂钒物种分散性和氧化还原性、催化剂表面酸性以及反应性能的影响。结果表明, 硅掺杂改性后改善了催化剂表面钒物种的分散性, 提高了催化剂的氧化还原能力, 使催化剂具有更加适宜的酸性, 提升了甲醇氧化制二甲氧基甲烷(DMM)的反应性能。Si 掺杂量为 3% 的 3Si-TiO₂/V₂O₅ 催化剂表现出良好的反应性能, 此时甲醇转化率为 58.5%, DMM 的选择性高达 99.1%。

关键词:硅掺杂二氧化钛; 钒钛催化剂; 甲醇氧化; 二甲氧基甲烷

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0136-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.028

One-step oxidation of methanol to dimethoxymethane over Si-TiO₂/V₂O₅

XIE Jin-yin¹, TIAN Tian¹, ZHANG Dan^{2*}

(1.College of Chemistry and Materials Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China;

2.School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

Abstract: Silicon doped TiO₂ is prepared through solvothermal treatment with tetraethyl orthosilicate and butyl titanate in acetic acid solution, and Si-TiO₂/V₂O₅ catalysts are obtained by incipient impregnation with ammonium metavanadate solution. V₂O₅/Ce-TiO₂ catalysts are characterized by XRD, UV-Vis, H₂-TPR and NH₃-TPD. It is shown that the dispersion of vanadium species is improved on the surface of Si modified TiO₂. Si modification enhances the redox properties of catalysts and makes the acidity of the catalyst more suitable for the reaction of methanol to dimethoxymethane. With a silicon doping ratio of 3%, 3Si-TiO₂/V₂O₅ shows a good reactive performance, over which methanol conversion and DMM selectivity reaches 58.5% and 99.1%, respectively.

Key words: silicon doped TiO₂; V₂O₅; methanol oxidation; dimethoxymethane

近年来,煤制甲醇工业的不断发展导致甲醇产能过剩,因此,研究人员开发利用甲醇制备高附加值精细化工产品^[1-4]。在甲醇的下游产品中,二甲氧基甲烷(DMM)不仅是一种在医药、橡胶、油漆等产业中被广泛应用的重要有机中间体^[5],同时,还是一种高效的柴油添加剂,能改善柴油的燃烧性能,提高燃油的经济性^[6-7],所以,由甲醇制备 DMM 的研究工作受到广泛关注。目前合成 DMM 的主要方法为两步法^[8-10],但此方法合成工艺过程复杂、设备腐蚀严重、成本较高。为了改进两步法的缺点,研究人员开发了甲醇一步法生产 DMM 的方法,该方法实现了甲醇氧化和甲醇缩合耦合反应,即甲醇在催化剂上的氧化还原中心和酸性中心共同作用下实现一步氧化制 DMM^[11-13],该方法的关键是催化剂必须

具备氧化还原活性中心和酸性中心,即双活性中心协同反应^[14-16],这就要求 2 个活性中心必须配备,否则将会导致副反应过多、副产物量增大。文献^[17-19]报道,二氧化钛与钒物种复合的催化剂在甲醇一步法制备 DMM 表现出优异的性能,但是载体 TiO₂ 的性质对催化剂的性质和反应性能影响很大,所以对载体的修饰和改性就显得尤为重要。基于此,笔者对载体 TiO₂ 进行了不同质量分数的 Si 掺杂改性,然后采用等体积浸渍法制备 Si-TiO₂/V₂O₅,并对其在温和条件下选择氧化甲醇制 DMM 反应进行了研究。并利用 XRD、UV-Vis、H₂-TPR 和 NH₃-TPD 研究了载体改性对催化剂结构、氧化还原能力、酸性、钒物种分散程度以及反应性能的影响。

收稿日期:2021-02-24;修回日期:2021-11-20

基金项目:国家自然科学基金(21606117);辽宁省创新团队项目(2018-479-14)

作者简介:谢锦印(1994-),男,硕士研究生,研究方向为多相催化, xiejinyin@163.com;张丹(1980-),女,博士,副教授,研究方向为催化新材料, 通讯联系人, bestzhangdan@163.com。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

Si掺杂TiO₂载体的制备:向正硅酸乙酯的乙醇溶液中加入一定量的乙酸,搅拌下缓慢滴加钛酸丁酯,室温充分搅拌2 h后,将所得溶液转入反应釜于160℃处理12 h后取出,冷却、过滤、乙醇洗涤所得固体于100℃烘箱干燥,450℃煅烧后得到Si掺杂的Si-TiO₂载体,Si掺杂质量分数分别为1%、3%、5%,其所得载体分别命名为1Si-TiO₂、3Si-TiO₂、5Si-TiO₂。不加入正硅酸乙酯的乙醇溶液时,即得到未掺杂的TiO₂载体。

Si-TiO₂/V₂O₅催化剂的制备:将定量的NH₄VO₃溶于配制的草酸水溶液数分钟后,将其浸渍到复合载体上,浸渍一段时间后移至烘箱于80℃干燥5 h后于400℃煅烧4 h,得到Si-TiO₂/V₂O₅催化剂,其中VX(按V₂O₅计算)的质量分数为10%。

1.2 催化剂表征

利用日本理学的X射线衍射仪(Rigaku Ultima IV)对催化剂进行XRD表征;利用天津先权的动态吸附仪(TP5076)对催化剂进行H₂-TPR和NH₃-TPD表征;利用日本岛津分光光度计(UV-2550)对催化剂进行紫外漫反射(UV-Vis DRS)测试,以BaSO₄作参比。

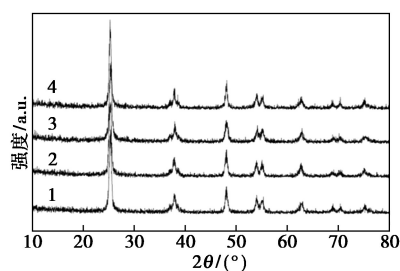
1.3 催化反应评价

甲醇催化氧化反应评价在北京欣航盾公司生产的MRT-6122型固定床反应装置上进行,催化剂填充量为1.0 mL,常压反应,反应温度为160℃。催化剂装填后于400℃用氧气与氙气的混合气活化处理2 h,然后降至160℃进行反应,反应产物经冷凝分离,液相部分产物用气相色谱分析,气相产物中的CO、CO₂经甲烷转化器处理后进气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物理性质

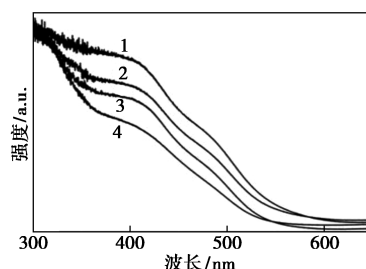
不同Si掺杂质量分数的Si-TiO₂载体负载V₂O₅催化剂的XRD谱图如图1所示。从图1中可以看出,Si掺杂后对TiO₂载体的晶型结构没有影响,且所有催化剂均为典型锐钛矿型TiO₂衍射峰。此外,所有催化剂中未发现V₂O₅晶相衍射峰,说明V₂O₅在载体表面呈现高度分散状态,因此,钒氧物种在催化剂上具有良好的分散性,这对甲醇选择性氧化是非常重要的^[20]。



1—TiO₂/V₂O₅; 2—1Si-TiO₂/V₂O₅;
3—3Si-TiO₂/V₂O₅; 4—5Si-TiO₂/V₂O₅

图1 不同Si掺杂质量分数的Si-TiO₂载体负载V₂O₅催化剂的XRD谱图

不同Si掺杂质量分数的Si-TiO₂载体负载V₂O₅催化剂的UV-Vis DRS谱图如图2所示。



1—TiO₂/V₂O₅; 2—1Si-TiO₂/V₂O₅;
3—3Si-TiO₂/V₂O₅; 4—5Si-TiO₂/V₂O₅

图2 不同Si掺杂质量分数的Si-TiO₂载体负载V₂O₅催化剂的UV-Vis DRS谱图

从图2谱线1中可以看出,未掺杂改性的TiO₂载体负载钒氧物种后,在410 nm附近出现1个较强的紫外吸收峰,对应催化剂中聚合态的钒氧物种,在490 nm附近也出现1个较弱的吸收峰,对应的是催化剂中晶相钒氧物种^[20],说明未掺杂改性的TiO₂载体负载钒物种后,催化剂表面上存在2种不同的钒氧物种。当TiO₂载体被Si掺杂改性后负载钒氧物种,其在490 nm附近的吸收峰逐渐变弱,说明催化剂中晶相钒氧物种的量越来越少,这是由于Si掺杂改性后的载体表面性质发生改变,更有利于钒氧物种在催化剂表面的分散,且随Si掺杂质量分数的增大,490 nm附近的吸收峰强度越来越低,说明Si的掺杂质量分数越大,越有利于钒氧物种在载体表面的分散。这是由于Si掺杂改性后,改变了载体表面性质,导致载体表面与钒氧物种的作用力也发生改变,更有利于钒氧物种在载体表面的分散,进而提高了钒氧物种的分散性。

2.2 催化剂的还原性和酸性

不同Si掺杂质量分数的Si-TiO₂载体负载

V_2O_5 催化剂的 H_2 -TPR 表征结果如图 3 所示。

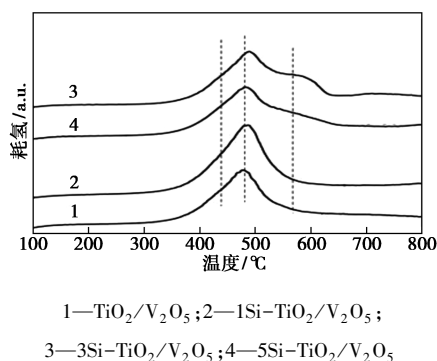


图 3 不同 Si 掺杂量 $Si-TiO_2$ 载体负载 V_2O_5 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

从图 3 中可以看出,未掺杂 Si 的 TiO_2/V_2O_5 催化剂的 H_2 -TPR 在 $485^\circ C$ 附近有 1 个较为明显的 H_2 还原吸收峰,在 $440^\circ C$ 附近有 1 个肩峰。当 $Si-TiO_2$ 载体负载钒氧化物种后,催化剂的 H_2 -TPR 谱图中 $485^\circ C$ 和 $440^\circ C$ 处的 H_2 还原吸收峰逐渐增强,说明 Si 掺杂改性 TiO_2 载体后,催化剂的氧化还原能力得到提高。特别是随着 Si 掺杂质量分数的增大,在 $570^\circ C$ 附近又出现了 1 个耗氢峰,这归因于催化剂钒氧化物种中的 $V^{5+} \rightarrow V^{3+}$ 的还原耗氢,说明催化剂的氧化还原能力得到进一步提升,但是在 $570^\circ C$ 附近的耗氢峰, $3Si-TiO_2/V_2O_5$ 的峰面积明显大于 $5Si-TiO_2/V_2O_5$ 的峰面积,说明当 Si 的掺杂质量分数为 3% 时,使得催化剂具有较好的氧化还原能力,随着 Si 掺杂质量分数增大到 5%,催化剂的氧化还原能力又逐渐降低,这是由于随着 Si 的掺杂引入,减弱了载体与钒氧化物种的作用力,进而提升了催化剂的氧化能力,但是 Si 的掺杂质量分数过大,使得钒氧化物种在催化剂表面太过于分散,从而导致其氧化能力又有所降低^[21]。

不同 Si 掺杂量 $Si-TiO_2$ 载体负载 V_2O_5 催化剂的 NH_3 -TPD 表征结果如图 4 所示。

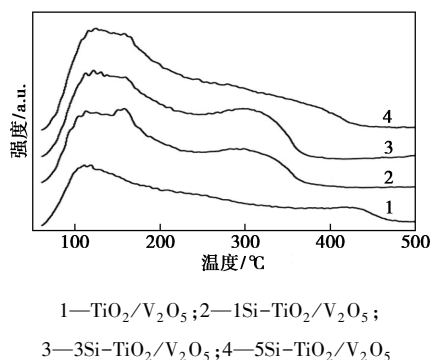


图 4 不同 Si 掺杂质量分数 $Si-TiO_2$ 载体负载 V_2O_5 催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

从图 4 中可以看出,未掺杂 Si 的 TiO_2/V_2O_5 催化剂在 $130^\circ C$ 和 $425^\circ C$ 有 2 个较为明显的 NH_3 脱附峰,且从 $130^\circ C$ 几乎一直延续到 $300^\circ C$ 附近,说明催化剂中同时具有弱酸位、中强酸性位和强酸位^[22-23]。而当载体 TiO_2 掺杂 Si 后, $Si-TiO_2/V_2O_5$ 催化剂在 $130^\circ C$ 附近的 NH_3 脱附峰有所增强,在 $300^\circ C$ 附近的 NH_3 脱附峰明显增强,而在 $425^\circ C$ 处的 NH_3 脱附峰几乎消失,说明载体 Si 改性后,催化剂的酸性位和酸强度都得到改变,主要表现在弱酸位和中强酸位得到增强,强酸位被抑制。从图 4 中还可以看出,当 Si 的掺杂质量分数为 3%, $3Si-TiO_2/V_2O_5$ 催化剂在 $300^\circ C$ 处的 NH_3 脱附峰最强,说明其具有最强的中强酸位。但是当 Si 的掺杂质量分数增大到 5% 时,中强酸位又降低,说明适量 Si 的掺杂改性,可增强催化剂的中强酸酸量。

2.3 催化剂的催化性能

不同 Si 掺杂质量分数 $Si-TiO_2$ 载体负载 V_2O_5 催化剂的甲醇一步法氧化制 DMM 的反应结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,未掺杂 Si 的 TiO_2/V_2O_5 催化剂的甲醇转化率为 41.3%,目标产物 DMM 选择性仅为 45.8%,这是由于其催化剂的氧化能力较弱,酸性也较弱,进而导致转化率较低,且目标产物 DMM 的选择性较低。而催化剂载体经 Si 掺杂改性后,甲醇转化率明显增大,最为明显的是 DMM 的选择性大幅提高, $1Si-TiO_2/V_2O_5$ 甲醇转化率提升至 47.4%,DMM 的选择性达到了 92.5%,这是由于 TiO_2 载体经 Si 掺杂后,催化剂的氧化能力得到提升,同时催化剂的酸性质也得到改善,使得催化剂的氧化能力和酸性具有良好匹配,最终提高了 DMM 的选择性^[24]。当 Si 的掺杂质量分数为 3% 时,甲醇的转化率高达 58.5%,DMM 选择性更是达到了 99.1%,说明催化剂具有适宜的氧化能力和酸性。当 Si 的掺杂质量分数增加至 5% 时,甲醇转化率又有所降低,DMM 的选择性降低到了 81.5%,这

表 1 不同 Si 掺杂质量分数的 $Si-TiO_2$ 载体负载 V_2O_5 催化剂的甲醇氧化反应性能

催化剂	甲醇 转化率/%	选择性/%			
		DMM	FA	MF	CO_x
TiO_2/V_2O_5	41.3	45.8	20.6	27.7	5.9
$1Si-TiO_2/V_2O_5$	47.4	92.5	5.5	1.3	0.7
$3Si-TiO_2/V_2O_5$	58.5	99.1	0.9	0	0
$5Si-TiO_2/V_2O_5$	53.3	81.5	13.0	2.9	2.6

注:FA 为甲醛;MF 为甲酸甲酯;DMM 为二甲氧基甲烷;反应温度为 $160^\circ C$;反应压力为常压。

是由于 Si 掺杂质量分数进一步增大, 5Si-TiO₂/V₂O₅ 催化剂的氧化能力降低, 同时其中强酸性也减弱, 使得催化剂的氧化能力和酸性匹配度发生变化, 从而导致了甲醇转化率和 DMM 的选择性降低。结果表明, 适宜 Si 掺杂质量分数的 TiO₂ 负载钒氧化物后, 催化剂更有利于催化甲醇转化制 DMM。

3 结论

采用溶剂热法得到了 Si 掺杂改性的锐钛矿 Si-TiO₂ 载体, 负载钒氧化物得到了 Si-TiO₂/V₂O₅ 催化剂, 钒氧化物种的(以 V₂O₅ 计算)负载量为 10%, Si 掺杂改性 TiO₂ 后, 有利于提高催化剂表面钒氧化物种的分散性, 催化剂的氧化还原能力也得到提升, 催化剂表面的酸性质也得到改善, 使得催化甲醇制 DMM 的转化率提高, 目标产物二甲氧基甲烷 DMM 的选择性大幅提高。当 TiO₂ 的 Si 掺杂质量分数为 3% 时, 由于催化剂表面钒氧化物种的高分散性以及适宜的氧化能力和酸性, 催化剂表现出优异的反应性能, 其甲醇转化率为 58.5%, DMM 的选择性高达 99.1%。

参考文献

- [1] Zhang Q D, Tang Y S, Yang C H, *et al.* MnCl₂ modified H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts for catalytic oxidation dimethyl ether to dimethoxymethane[J]. *J mol Catal A*, 2007, 263: 149-155.
- [2] Li H, Li J P, Xiao F K, *et al.* One-step synthesis of dimethoxymethane from methanol over Mn/Re/Cu catalysts [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, 37: 613-617.
- [3] 武建兵, 王辉, 秦张峰, 等. V₂O₅/TiO₂-ZrO₂ 催化剂上甲醇选择氧化制甲缩醛[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(1): 64-68.
- [4] 李正清. 甲醇新一代衍生产物甲缩醛[J]. *甲醇与甲醛*, 2006, 4: 29-34.
- [5] 傅玉川, 孙清, 沈俭一. 甲缩醛的合成与重整制氢[J]. *催化学报*, 2009, 30(8): 791-800.
- [6] 张勇, 黄印玉, 黄佐华. 汽油助溶剂显著的改善柴油和汽油的燃烧特性[J]. *内燃机工程*, 2005, 26(5): 15-17.
- [7] 穆仕芳, 尚如静, 魏灵朝, 等. 甲醇选择氧化一步法制甲缩醛催化体系研究进展[J]. *现代化工*, 2011, 31(5): 11-15.
- [8] Li H, Li J P, Xiao F K, *et al.* One-step synthesis of dimethoxymethane from methanol over Mn/Re/Cu catalysts [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, 37: 613-617.
- [9] 陈文龙, 刘海超. 甲醇选择氧化金属氧化物催化剂的结构与其催化性能的关系[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(10): 2315-2326.
- [10] Zhang Y H, Drake I J, Briggs D N, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu-ZSM-5[J]. *J Catal*, 2006, 244: 219-229.
- [11] Liu J W, Fu Y C, Sun Q, *et al.* TiO₂ nanotubes supported V₂O₅ for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116: 614-621.
- [12] Kaichev V V, Ya G Popova, Yu A Chesalov, *et al.* Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 59-70.
- [13] Lu X L, Qin Z F, Dong M, *et al.* Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Fuel*, 2011, 90: 1335-1339.
- [14] Sun Q, Fu Y C, Liu J W, *et al.* Structural, acidic and redox properties of V₂O₅-TiO₂-SO₄²⁻ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334: 26-34.
- [15] Yuan Y Z, Shido T, Iwasawa Y. The new catalytic property of supported rhenium oxides for selective oxidation of methanol to methylal [J]. *Chem Commun*, 2000, 15: 1421-1422.
- [16] Lu Xinlong, Qin Zhangfeng, Dong Mei, *et al.* Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Fuel*, 2011, 90, 1335-1339.
- [17] 陈文龙, 刘海超. 甲醇选择氧化金属氧化物催化剂的结构与其催化性能的关系[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(10): 2315-2326.
- [18] Gao X T, Wachs I E. Molecular engineering of supported vanadium oxide catalysts through support modification [J]. *Topics in Catalysis*, 2002, 18(3-4): 243-250.
- [19] Goodrow A, Bell A T. A theoretical investigation of the selective oxidation of methanol to formaldehyde on isolated vanadate species supported on titania [J]. *J Phys Chem*, 2008, 112(34): 13204-13214.
- [20] Pena M L, Dejoz A, Fornés V, *et al.* V-Containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase [J]. *Appl Catal A*, 2001, 209(1/2): 155-164.
- [21] 郭荷芹, 李德宝, 陈从标, 等. V₂O₅/CeO₂ 催化剂上甲醇氧化一步法合成二甲氧基甲烷[J]. *催化学报*, 2012, 33(5): 813-818.
- [22] Jingwei L, Qing Su, Yuchuan F, *et al.* Preparation of mesoporous V-Ce-Ti-O for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane [J]. *Catal Lett*, 2008, 126: 155-163.
- [23] Zhao H Y, Bennici S, Shen J, *et al.* Influence of the host oxide of sulfated-titania catalysts on partial oxidation methanol reaction [J]. *Appl Catal A: General*, 2010, 385: 224-231.
- [24] 郭荷芹, 李德宝, 姜东, 等. 纳米钒钛硫催化剂催化甲醇氧化一步合成二甲氧基甲烷[J]. *天然气化工*, 2010, 35: 1-5. ■
- [20] Liu D, Xia L J, Qu D Y, *et al.* Synthesis of hierarchical fiberlike ordered mesoporous carbons with excellent electrochemical capacitance performance by a strongly acidic aqueous cooperative assembly route [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(48): 15447-15458.
- [21] Yan X M, Mei Z K, Mei P, *et al.* Self-assembled HPW/silica-alumina mesoporous nanocomposite as catalysts for oxidative desulfurization of fuel oil [J]. *Journal of Porous Materials*, 2014, 21(5): 729-737. ■

(上接第 135 页)

- [18] Du Y, Lei J H, Zhou L N, *et al.* Three-dimensional ordered macroporous HPW/titania-alumina catalysts for catalytic oxidative desulfurization of fuels [J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(1): 133-144.
- [19] Liu D, Cheng G, Zhao H, *et al.* Self-Assembly of polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) into hierarchically ordered mesoporous carbons with uniform microporosity and nitrogen-doping for high performance supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 255-268.