

Zn-ZrO₂/SiO₂ 非氧化脱氢制 无水甲醛的研究

张 跃, 崔志强, 严生虎, 刘建武, 沈介发
(常州大学精细化工研究所, 江苏 常州 213164)

摘要:以 Zn-ZrO₂/SiO₂ 为催化剂, 在微型固定床反应器中用甲醇直接非氧化脱氢制备无水甲醛, 考察了催化剂组成、反应温度及质量空速对脱氢反应的影响。结果表明, 在进料的甲醇体积分数为 35%、反应温度为 800 K、质量空速为 35 mL/(g·s) 的反应条件下, 甲醇的转化率达到 100%, 甲醛的选择性达到 63%。结合催化剂的活性评价及 X 射线光电子能谱、热重等技术显示, 采用均匀沉淀法制备的 Zn-ZrO₂/SiO₂ 催化剂, 活性组分能均匀分散在载体上, 且对甲醇的非氧化脱氢具有高效的催化作用。助剂 ZnO 的引入可以有效抑制反应过程中催化剂的烧结, 极大地增强催化剂的稳定性。

关键词: 甲醇; 无水甲醛; 直接脱氢; Zn-ZrO₂/SiO₂ 催化剂

中图分类号: O623.511; O643.38

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0064-04

Research on Zn-ZrO₂/SiO₂ catalyst used in methanol direct dehydrogenation for anhydrous formaldehyde

ZHANG Yue, CUI Zhi-qiang, YAN Sheng-hu, LIU Jian-wu, SHEN Jie-fa

(Institute of Fine Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: In a micro fixed-bed reactor, methanol direct dehydrogenation for anhydrous formaldehyde using composite zirconium-based catalyst Zn-ZrO₂/SiO₂ is studied. The effects of catalyst composition, reaction temperature, mass space velocity on the dehydrogenation reactions are investigated. The results show that the optimal reaction conditions are as follows: 35% of methanol feed concentration, 800 K of reaction temperature, 35 mL/(g·s) of mass space velocity. Under above conditions, the conversion rate of methanol reaches 100%, the molar selectivity of formaldehyde reaches 63%. Combined XRD, TG measurements with the catalyst evaluation, the results show that the Zn-ZrO₂/SiO₂ catalysts prepared by uniform co-precipitation method, in which the active component can disperse uniformly on carrier, exhibit effective and stable catalytic activity for methanol dehydrogenation. ZnO promoter doped into the ZrO₂/SiO₂ catalyst can inhibit the sintering of catalyst during the reaction and thus greatly enhance the stability of the catalyst.

Key words: methanol; anhydrous formaldehyde; direct dehydrogenation; Zn-ZrO₂/SiO₂ catalyst

随着我国石油产需矛盾日趋紧张, 煤化工产业的发展成为了必然趋势, 而煤基甲醇制备下游产品成为各国的研究重点。甲醛是一种非常重要的有机化工基础原料, 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中间体^[1]。工业甲醛的生产是由甲醇在空气中氧化制得的, 其甲醛的质量分数为 37% 左右^[2-3]。其产品后续分离和纯化极大限制了下游产品开发, 而无水甲醛的研究主要集中在一系列的金属(如 Ag-SiO₂-MgO、Ag-SiO₂-Al₂O₃ 等)^[4-5]、金属氧化物(如 CuO/SiO₂、ZnO/SiO₂ 等)^[6-7]中, 这些催化剂虽然催化活性较高但稳定时间短, 而碱金属盐(Na₂CO₃ 等)^[8-10]催化剂因反应温度高达 963 K 而难以实现工业化生产。笔者采用均匀沉淀法制得 Zn-ZrO₂/SiO₂ 催化剂, 在微型固定床反应器中, 以甲醇为原料直接催化脱氢制备无水甲醛, 该催化剂表现出高转化率和选择性, 且有一定的抗积炭能力。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将一定量的活性组分前驱体 Zr 及助剂的硝酸盐溶于酸性硅溶胶中, 在温度 363 ~ 373 K、搅拌条件下, 滴加尿素溶液, 将制得的浆液冷却、过滤, 并用去离子水反复洗涤, 然后挤压成条型, 在 293 K 烘干 12 h、827 K 焙烧 20 h 后, 筛选 20 ~ 40 目, 可制得所需催化剂。

1.2 催化剂的活性评价

在连续流动固定床反应器中进行活性评价, 石英反应管内径 5 mm, 装填催化剂 0.5 g, 常压, 反应温度为 800 K, 甲醇由双柱塞微量泵进样, 进料质量空速为 35 mL/(g·s), 氮气作载气, 甲醇占进料的体积分数为 35%, 甲醇与 N₂ 并流进入反应器, 经六通阀进入气相色谱在线检测, 填充柱采用 GDX401 与 GDX403 混合担体, 进样器温度为 423 K, 柱温为

400 K, TCD 检测器温度为 423 K。

1.3 催化剂的表征

XRD 测试在日本理学的 D/max 2500 PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu 靶, K 辐射, 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$; TG 采用美国 TA 公司的 SDT Q600, 样品在空气环境下从室温以 20 K/min 升温速度升至 1 000 K。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能的影响因素

2.1.1 不同助剂对催化性能的影响

该实验中选择过渡金属和碱金属的氧化物作为助剂, 测试了它们对催化剂性能的影响, 实验结果见表 1。

表 1 不同助剂对催化剂性能的影响

催化剂	甲醇转化率/%	甲醛选择性/%	甲醛收率/%
ZrO ₂ /SiO ₂	80.7	51.6	41.64
Cu-ZrO ₂ /SiO ₂	82.4	43.5	35.67
Mn-ZrO ₂ /SiO ₂	75.8	45.3	34.34
Fe-ZrO ₂ /SiO ₂	83.4	50.7	42.28
Zn-ZrO ₂ /SiO ₂	95.3	57.2	54.51
Na-ZrO ₂ /SiO ₂	74.9	53.3	39.83
Ag-ZrO ₂ /SiO ₂	70.6	48.6	34.31

由表 1 可以看出, 助剂 ZnO 的引入能有效提高催化剂的活性与选择性, 这可能是因为活性组分 ZrO₂ 同时具有酸性和碱性, 它又是 *p* 型半导体, 易

产生氧空穴。加入助剂 ZnO, 可使催化剂导电率增加, 有利于反应物分子在活性中心的吸附, 降低了反应的活化能, 故催化剂的活性得到提高。所以最终选择 ZnO 为助剂。

2.1.2 锆锌摩尔比的影响

助剂在催化剂中的含量虽然很少, 但它的作用却不容忽视^[11]。当然, 助剂的含量也不是越多越好, 表 2 是不同含量的助剂对催化剂性能的影响, 由表 2 可看出, 锆锌摩尔比的变化对甲醇的转化率

表 2 锆锌摩尔比对反应产物分布的影响

<i>n</i> (Zr): <i>n</i> (Zn)	甲醇转化率/%	甲醛选择性/%	甲醛收率/%
1	95.3	48.3	46.0
3	96.7	55.8	53.9
5	98.1	63.7	62.5
8	100.0	54.8	54.8
15	100.0	44.7	44.7

影响较小, 但对甲醛的选择性却有较大影响。随着锌含量的减少, 甲醛的选择性呈先增加后降低的趋势, 其含量过高或过低都对该反应不利。当锆与锌摩尔比为 5 时, 甲醛的收率为 60.7%, 此时催化剂性能最佳。

2.1.3 反应温度的影响

甲醇脱氢反应热力学计算表明, 反应温度低, 甲醇的转化率很低。只有当温度高于 673 K 时, 才能得到有意义的转化率。在高于 873 K 的反应温度下, 可以接近完全转化^[12]。

(上接第 63 页)

脲醛树脂模塑料的耐热性能, 添加的质量分数为 1.0% ~ 3.0% 时脲醛树脂模塑料的综合性能最优, 弯曲强度为 80 ~ 86 MPa, 冲击强度为 1.63 ~ 1.75 kJ/m², 流动性能为 76 ~ 83 mm。

参考文献

- [1] 张玉龙, 王化银. 热固性塑料改性技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 9.
- [2] 梁亮. 脲醛树脂胶粘剂用固化剂及填料[J]. 现代化工, 1996(1): 49-50.
- [3] 黄志雄, 彭永利, 秦岩, 等. 热固性树脂复合材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1.
- [4] 时运铭, 韩凤, 刘占荣, 等. 去除脲醛树脂中游离甲醛新方法研究[J]. 现代化工, 2006(增刊 2): 247-248.
- [5] Gore D B, Krigbaum R S, Peterson J O. Amino molding compound for cold manifold injection molding: US, 4292215[P]. 1981-09-29.
- [6] 黄志海, 姜立敏, 任娜娜. 高流动性氨基模塑料的制备: 中国,

200810015091[P]. 2009-10-14.

- [7] 杨东杰, 邱学青. 磺化三聚氰胺脲醛树脂的三步法合成工艺研究[J]. 现代化工, 2004, 24(9): 40-43.
- [8] 陈祥宝. 塑料工业手册: 热固性塑料加工工艺与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1.
- [9] Despres A, Pizzi A. Collidal aggregation of aminoplastic polycondensation resins: Urea-formaldehyde versus melamine-formaldehyde and melamine-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde resins[J]. Appl Polym Sci, 2006, 100: 1406-1412.
- [10] Pinto G, Maaroufi A-K. Nonlinear electrical conductivity of tin-filled urea-formaldehyde-cellulose composites[J]. Polym Compos, 2005, 26: 401-406.
- [11] 张清松, 邓晶晶, 贺湘伟, 等. 增塑剂对聚乳酸/热塑性淀粉共混合物结构与性能的影响[J]. 塑料工业, 2009(11): 51-54.
- [12] 周成, 李晓梅, 将涛. 增塑剂 ATBC 对聚乳酸膜性能的影响[J]. 塑料助剂, 2008(2): 43-47.
- [13] 胡卉, 李亚东, 梁晓军, 等. ABS 复合材料动态力学性能研究[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 2008(2): 24-26.
- [14] 朱丽滨, 顾继友. 利用动态热机械分析仪对低毒脲醛树脂性能的研究[J]. 林产工业, 2006(5): 36-38. ■

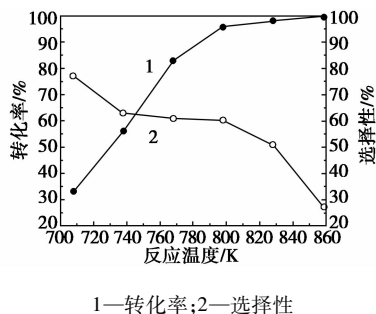


图 1 催化性能与反应温度的关系

在常压条件下,进料的甲醇体积分数为 35%、质量空速为 35 mL/(g·s)时,在 750~850 K 内考察温度对甲醇转化率和甲醛选择性的影响。由图 1 可看出,甲醇的转化率随反应温度的升高而迅速增加,到 803 K 时变化趋于平缓,几乎达到 100%,这是由于甲醇脱氢反应是 1 个强吸热过程,随着温度升高,反应平衡常数增大;而甲醛的选择性随反应温度的变化关系较复杂,在 703 K 时,甲醛的选择性最高,随反应温度的升高,甲醛的选择性缓慢降低,维持在 60% 左右,温度超过 800 K,甲醛的选择性迅速降低,这是由于甲醛在高温时分解加速导致的。另外,在高温范围内,甲醇完全脱氢为 CO 的热力学趋势比脱氢生成甲醛更强烈。所以,在高温段反应,甲醇转化率不断提高,而甲醛选择性会下降。综合考虑可认为,较佳反应温度为 800 K。

2.1.4 质量空速的影响

质量空速对于该工艺的产能有着重要的影响。在常压条件下,保持反应温度 800 K、进料的甲醇体积分数为 35% 时,在 15~65 mL/(g·s) 内考察了质量空速对甲醇转化率和甲醛选择性的影响,结果如图 2 所示。

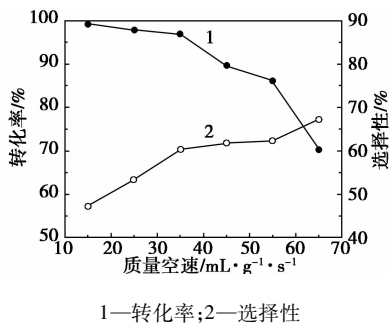


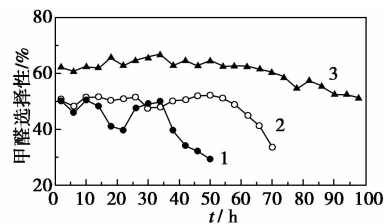
图 2 质量空速对甲醇转化率和甲醛选择性的影响

从图 2 可见,甲醛的选择性随着质量空速的增加而增加,相反,甲醇的转化率随着质量空速的增加却是降低的。这是因为随着质量空速的增加,甲醇转化率的降低比甲醛选择性的升高要快一些。当

空速为 35 mL/(g·s) 时,甲醇的转化率达到 96.9%,相应的甲醛选择性为 60.3%。质量空速对转化率和选择性有影响是因为:当空速越大时,原料气在催化剂上的停留时间越短,甲醇转化就越低。相反,由于脱氢反应此时远离平衡,反应推动力增加,使得反应速率增大,同时生成的甲醛在催化剂上停留时间短,减少了分解,导致了甲醛的选择性增加。

2.1.5 添加金属氧化物对催化剂稳定性的影响

Fe-ZrO₂/SiO₂、ZrO₂/SiO₂、Zn-ZrO₂/SiO₂ 催化剂的反应稳定性测试结果如图 3。可以看出未加金属氧化物助剂的 ZrO₂/SiO₂ 催化剂活性在反应 50 h 后快速下降。加入 Fe₂O₃ 助剂的催化剂反应前 30 h 催化剂的选择性一直呈波动状态,而 35 h 以后活性迅速下降,催化剂开始失活。而加入 ZnO 助剂的催化剂经历 100 h 反应后稳定性仍没有明显下降的趋势。因此助剂金属氧化物 ZnO 的添加有利于催化剂的反应稳定性。



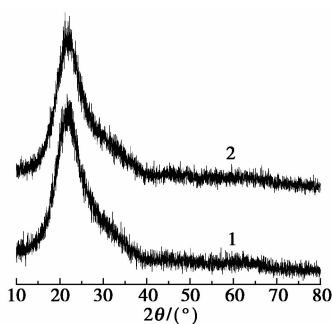
1—Fe-ZrO₂/SiO₂; 2—ZrO₂/SiO₂; 3—Zn-ZrO₂/SiO₂

图 3 催化剂的反应稳定性

2.2 催化剂的表征结果

2.2.1 XRD 表征结果

图 4 给出了硅溶胶中的 SiO₂ 及均匀沉淀法制备的 Zn-ZrO₂/SiO₂ 样品的 XRD 谱图,可以看出催化剂(1)与催化剂(2)的谱图并未有明显差别,催化剂(2)只出现了 SiO₂ 的背景信号,没有出现新的衍射峰,这说明在催化剂的载体上并未出现 ZrO₂ 及 ZnO 的任何晶态,负载的活性组分可以高度分散在



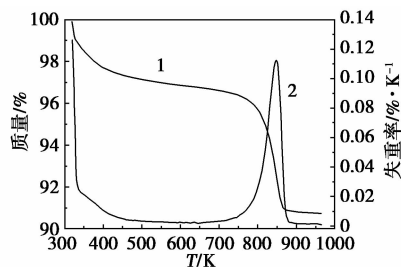
1—SiO₂; 2—Zn-ZrO₂/SiO₂

图 4 催化剂样品的 XRD 谱图

SiO₂ 表面,使催化剂的活性组分与载体的相互作用力增强,氧化态锆物种更难还原,催化剂的还原温度升高,这也使得催化剂在反应过程中不易被生成的氢气所还原,因此提高了催化剂的活性和稳定性。

2.2.2 热重表征结果

对失活催化剂进行了热重分析,如图5所示。



1—质量;2—失重率

图5 失活催化剂的热重谱图

随着反应的进行,催化剂的活性不断下降。实验结果表明,失活催化剂的比表面为 133.5 m²/g,比新鲜催化剂的 251.2 m²/g 下降了 47%,而反应后催化剂孔容为 0.303 cm³/g,比反应前的 0.4213 cm³/g 下降了 28%,其平均孔半径从 32.1 nm 变为 43.5 nm。这些变化主要是由于沉积物覆盖催化剂表面、堵塞孔道所造成。图5为失活 Zn-ZrO₂/SiO₂ 催化剂的热重曲线,热重曲线显示,催化剂共有2个失重阶段,第1阶段,温度在 320~450 K 时,主要是催化剂上吸附水的脱除;而另外一阶段,温度在 750~880 K 时,是由碳物种的烧除所造成。这是因为生成的绝大多数小分子碳物种由于其较强的扩散性,不会停留在催化剂的外表面,而是先扩散到孔道内部,进一步反应生成大分子的碳物种,便构成积炭,造成孔道堵塞使反应物无法到达活性位,然后在催化剂的外表面沉积,形成恶性循环,最后导致催化剂的失活。

3 结语

(1)以甲醇为原料、氮气为载气、采用均匀沉淀方法制得的 Zn-ZrO₂/SiO₂ 为催化剂,在微型固定床反应器中进行催化脱氢反应。在催化剂中锆锌摩尔比为 5、进料的甲醇体积分数为 35%、反应温度为 800 K、质量空速为 35 mL/(g·s) 的反应条件下,甲醇的转化率达到 100%,甲醛的选择性达到 63%。

(2)通过对催化剂的各种表征显示,载体上并未出现 ZrO₂ 及 ZnO 的任何晶态,以高度分散的状态负载在催化剂表面上,这种结构提高了催化剂的活性和稳定性。催化剂失活的主要原因是由于在反应过程中,小分子碳物种扩散到孔道内部,进一步发生反应生成大分子碳物种,构成积炭,覆盖了催化剂的活性中心,导致催化剂的失活。

参考文献

- [1] Su S, Zaza P, Renken A. Catalytic dehydrogenation of methanol to water-free formaldehyde [J]. *Chemical Engineering Technology*, 1994, 17(6): 34-40.
- [2] 马坚,张藩贤. 甲醇直接脱氢制无水甲醛[J]. *石油化工*, 1993, 22(4): 274-278.
- [3] 李加良. 甲醇生产的新型银催化剂的研究[D]. 上海: 复旦大学, 2000.
- [4] Ren L P, Dai W L, Yang X L, *et al.* Novel highly active Ag-SiO₂-Al₂O₃-ZnO catalyst for the production of anhydrous HCHO from direct dehydrogenation of CH₃OH[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 273(1/2): 83-88.
- [5] Dai W L, Cao Y, Ren L P, *et al.* Ag-SiO₂-Al₂O₃ composite as highly active catalyst for the formation of formaldehyde from the partial oxidation of methanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 228(1): 80-91.
- [6] Takagi K, Morikawa Y, Ikawa T. Catalytic activities of coppers in the various oxidation states for the dehydrogenation of methanol [J]. *Chemistry Letters*, 1985, 14(4): 527-530.
- [7] Music A, Batista J, Levec J. Gas-phase catalytic of methanol to formaldehyde over ZnO/SiO₂ based catalysts, zeolites, and phosphates[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1997, 165(1/2): 115-131.
- [8] 李勇斌. 甲醇直接脱氢制无水甲醛含钠化合物催化性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2005.
- [9] 杨怀旺, 申峻, 李勇斌, 等. 甲醇脱氢制甲醛反应中 Na₂CO₃ 催化剂的失活与再生[J]. *天然气化工*, 2006, 31(3): 27-30.
- [10] Meyer A, Renken A. Sodium compounds as catalysts for methanol dehydrogenation to water-free formaldehyde [J]. *Chemical Engineering Technology*, 1990, 13(3): 145-149.
- [11] Yamamoto T, Shimoda A, Okuhara T, *et al.* A promoting effect of phosphorus-addition to Cu/SiO₂ on selective synthesis of formaldehyde by dehydrogenation of methanol[J]. *Chemistry Letters*, 1988, 17(2): 273-276.
- [12] Ruf S, May A. Anhydrous formaldehyde by sodium catalysis [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2001, 213: 203-215. ■