

乙二醇辅助浸渍法制备 Cu-NiO@Al₂O₃ 吗啉催化剂及其催化性能*

Preparation of Cu-NiO@Al₂O₃ Catalyst for Morpholine by Ethylene Glycol Assisted Impregnation Method and Its Property Investigation

袁诗剑,童张法**,赵祯霞**,纪红兵

YUAN Shijian, TONG Zhangfa, ZHAO Zhenxia, JI Hongbing

(广西大学化学化工学院,广西资源化工应用新技术高校重点实验室,广西南宁 530004)

(Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of New Chemical Application Technology in Resources, School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:【目的】开发催化活性高和热稳定性好的吗啉合成催化剂。【方法】以铜、镍为主要活性组分,活性氧化铝为载体,采用乙二醇辅助浸渍法制备具有高活性的 Cu-NiO@Al₂O₃ 吗啉催化剂(IC-CN),再分别采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、程序升温还原(TPR)和 N₂-吸附脱附测试(BET)等手段对 IC-CN 和常规浸渍法制备的催化剂(IM-CN)的晶体结构、孔结构和氧化还原能力等性能进行表征。【结果】IC-CN 在高空速条件下(0.7 mL·g⁻¹·h⁻¹)的吗啉收率高达 93.1%,远高于 IM-CN(56.2%)。高温热稳定性测试结果表明,经 290℃反应 3 h 后(空速为 0.4 mL·g⁻¹·h⁻¹),IC-CN 仍能保持 90.1%的吗啉收率,而 IM-CN 的吗啉收率仅为 57.6%。【结论】乙二醇辅助浸渍法制备的催化剂活性要明显优于常规浸渍法所制备的催化剂。

关键词:乙二醇 浸渍法 高温稳定性 吗啉合成 铜镍基催化

中图分类号: TQ203.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2016)03-0261-05

Abstract:【Objective】High catalytic-activity and temperature stability catalysts were synthesized for morpholine. 【Methods】With copper and nickel as the main active ingredient, and activated alumina as a carrier, a high activity of Cu-NiO@Al₂O₃ catalyst for morpholine was synthesized through ethylene glycol-aided impregnation. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), temperature program reduction (TPR) and N₂ adsorption-desorption (BET). Meanwhile, the performances of catalysts were investigated in

the reaction of morpholine synthesis from diethylene glycol (DEG). 【Results】The morpholine yield of the catalysts prepared by ethylene glycol assisted impregnation method reached to 93.1%, which was higher than that of the catalysts prepared by general impregnation method, where the morpholine yield was 56.2%. Thermal stability tests showed that the yield of morpholine obtained from the catalysts prepared by ethylene glycol assisted impregnation method still remained 90.1% while that ob-

收稿日期:2016-04-29

修回日期:2016-05-11

作者简介:袁诗剑(1990-),男,硕士研究生,主要从事应用催化研究。

* 广西自然科学基金项目(2014GXNSFAA118061)和广西高校科学技术研究项目(2013YB024)资助。

** 通讯作者:童张法(1963-),男,教授,博士生导师,主要从事化学工程和精细化工方面的研究,E-mail:zhftong@sina.com;赵祯霞(1971-),女,研究员,主要从事碳材料研究,E-mail:zhaozhenxia@gxu.edu.cn。

tained from the catalysts prepared by general impregnation method was only 57.6%. **【Conclusion】**The catalytic activity of the catalysts prepared by ethylene glycol assisted impregnation method is higher than that of the catalysts prepared by general impregnation method.

Key words: ethylene glycol, impregnation method, thermal stability, morpholine synthesis, Cu-Ni catalysts

0 引言

【研究意义】吗啉是一种典型的杂环化合物,在化学工业中具有广泛的用途^[1-2]。它作为一种精细化工中间体同时又具有优良的生物降解性,因而常被应用于医药、杀虫剂^[3-4]、橡胶和纺织等工业^[5-7]。生产吗啉的方法主要为二甘醇(DEG)催化氨化法,其核心就是催化剂的制备。但是目前催化剂普遍存在催化活性低和热稳定性差等问题。因此,开发催化活性高和热稳定性好的催化剂对合成吗啉具有重大的科学价值和实际意义。**【前人研究进展】**浸渍法是目前催化剂制备中广泛使用的制备方法,具有工艺简单,处理量大等优点,但是也存在活性组分易团聚、分散不均匀的缺点。邓红等^[8]利用超声辅助浸渍法制备的Cu-Ni-Mg-Zn/Al₂O₃催化剂没有明显的颗粒团聚,颗粒较小,分散均匀。莫文龙等^[9]利用胶体磨循环浸渍法制备的NiO/Al₂O₃催化剂用于CO₂-CH₄重整反应中,CH₄转化率可达88%以上,高于常规浸渍法(78%)。郭楠楠等^[10]利用超临界浸渍法制备了CuO/Al₂O₃催化剂,发现其负载量(4.11%)远远大于常规浸渍法制备的催化剂(0.74%),且前者活性组分Cu的分散程度也高于后者。可见,通过不同的方法对浸渍法的过程进行优化,可以在一定程度上改善活性组分分散不均匀、催化剂活性较低等问题。**【本研究切入点】**铜镍双金属催化剂具有较优的醇催化活性,同时加入乙二醇辅助浸渍也能在一定程度上提高铜镍双金属催化剂的催化活性。**【拟解决的关键问题】**以铜和镍为催化剂的活性组分,以活性氧化铝为载体,采用乙二醇辅助浸渍的方法制备高催化活性及热稳定性的Cu-NiO@Al₂O₃吗啉催化剂,考察其在低压条件下,对二甘醇催化氨化合成吗啉的产率及高温稳定性。同时,采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、程序升温还原(TPR)和N₂-吸附脱附测试(BET)等手段对催化剂进行表征,考察乙二醇的加入对催化剂的结构、还原性质、表面形貌和孔结构等方面的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

试剂:硝酸铜,硝酸镍,二甘醇,乙醇,甲醇(分析

纯,广东光华化学厂有限公司);活性氧化铝(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);液氨(纯度99.99%,江西省华东特种气体有限公司);氢气,氮气(纯度99.99%,广东华南特种气体研究所有限公司)。

仪器:S-3400N型扫描电子显微镜(日本日立公司);Ultima IV组合型X射线衍射仪(日本理学Rigaku);AutoChem II 2920化学吸附仪(美国麦克公司);Gemini VII 2390系列全自动快速比表面积与孔隙度分析仪(美国麦克仪器);固定床反应器(天津先权公司,自组装,不锈钢管内径10 mm,管长60 cm);2ZB-1L10型双柱塞泵(北京星达科技有限公司);D07-11C型质量流量计和D08-1F型流量显示仪(北京七星华创电子股份有限公司);L3/11/P320型厢式电热马弗炉(德国纳博热公司);DGG-9030BD型电热鼓风干燥箱(上海森信实验仪器有限公司);7820A型气相色谱仪(美国Agilent Technologies公司,HP-5弱极性毛细管柱,FID检测器)。

1.2 方法

1.2.1 催化剂制备

常规浸渍法:将活性氧化铝破碎,过筛后取45~80目,干燥,700℃焙烧冷却得预处理载体。按摩尔比5:1称取硝酸铜和硝酸镍配置成金属盐混合溶液,与适量的经预处理活性氧化铝进行等体积浸渍,60℃水浴静置2 h,在105℃下鼓风干燥2 h,500℃下焙烧4 h后,制得所需催化剂,标记为IM-CN。

乙二醇辅助浸渍法:其他步骤与常规浸渍相同,不同之处是浸渍过程中加入一定量的乙二醇作为分散剂,且浸渍结束后没有鼓风干燥这个步骤,所得催化剂标记为IC-CN。

1.2.2 催化剂表征

采用X射线衍射仪(XRD)对催化剂样品的物相结构进行分析,并应用Scherrer公式计算铜的平均晶粒大小。测试条件:CuK α 射线,工作电压为40 kV,工作电流为50 mA,扫描速度8°·min⁻¹,扫描范围为5~80°。采用扫描电子显微镜(SEM)对催化剂样品的表面形貌进行分析,样品测试前,对其进行喷金增强其导电性。采用化学吸附仪对催化剂的还原性能进行程序升温还原(TPR)分析,用热导池检测耗氢量。催化剂装填量约150 mg,还原气体为10%的H₂/Ar混合气体(体积分数),还原气体流速

为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。催化剂的 N_2 -吸附脱附测试(BET)以高纯液氮作为吸附介质, 采用全自动快速比表面积与孔隙度分析仪对两种催化剂的比表面积、孔径和孔容进行测量, 样品在测试前先在 500°C 下干燥 2 h。

1.2.3 催化剂活性评价

催化剂性能评测在自组装的固定床反应器内进行。按照石英棉-催化剂-石英棉的顺序, 将 $45 \sim 80$ 目 2 g 催化剂以及一定量的石英棉置于不锈钢管恒温区, 石英棉起固定催化剂的作用。反应温度由不锈钢管反应器内的热电偶进行测量。首先在常压下, 用体积分数为 20% 的 H_2/N_2 混合气体于 300°C 常压条件下对催化剂进行还原 2 h, 还原结束后降温至反应温度 230°C 。当温度到达 230°C 后, 通过氢气减压阀和气路尾部的背压阀共同控制系统的压力为 1.8 MPa; 反应气体氢气流量 $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 由质量流量计控制, 反应液体流量为 $0.2 \sim 0.7 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 由双柱塞微量泵控制, 氨气与二甘醇体积比为 $10:1$ 。产品通过气液分离器后, 得液体产品, 每隔 1 h 取一次样。高温热稳定性实验首先在 290°C 反应 3 h (空速为 $0.4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), 然后降温至 230°C 继续反应, 分别取其产品进行分析。

样品采用气相色谱进行分析, 将样品溶于分析纯的甲醇中, 超声混合均匀, 除去气泡; 用各物质的标准样定性, 采用面积归一法进行定量, 计算得出吗啉收率。色谱条件: 检测器的温度为 270°C , 进样口温度为 280°C , 进样量 $1 \mu\text{L}$, 分流比为 $50:1$, 载气是纯度为 99.99% 的高纯氮气。升温程序: 20°C 升温至 100°C 保温 8 min, 再 $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 270°C 保温 2 min。

2 结果与分析

2.1 XRD 分析

由图 1 可知, 常规浸渍法制备的催化剂 IM-CN 和乙二醇辅助浸渍法制备的催化剂 IC-CN, 其 X 射线衍射峰的出峰位置基本一致, 均在 2θ 为 35.4° 和 38.6° 处出现活性组分 CuO 的特征衍射峰, 在 37.2° 处未出现 NiO 的特征衍射峰。但是, 与 IM-CN 相比, IC-CN 的 CuO 特征峰明显较宽且弥散。通过 Scherrer 公式, 以 CuO 的 (111) 面对应的峰计算出 IC-CN 中 CuO 的平均粒径仅为 21.3 nm, 明显小于 IM-CN (29.0 nm)。这主要是因为乙二醇能够与金属离子进行络合, 阻碍焙烧过程中溶液挥发所导致的金属盐结晶析出, 进而防止活性组分的烧结和团聚。另一方面, 乙二醇在分解的过程中会产生大量的气

体, 也能在一定程度上阻碍焙烧过程中活性组分的团聚。

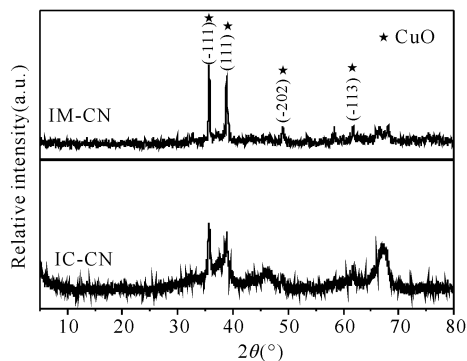


图 1 IM-CN 和 IC-CN 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of IM-CN and IC-CN

2.2 SEM 分析

从图 2 (放大倍数为 10 000 倍) 可以观察到, IM-CN 颗粒较大且不均匀, 出现较严重的团聚烧结现象; IC-CN 颗粒较小, 分散较为均匀, 且在催化剂表面形成多孔疏松结构。出现这种表面形态的原因可能是, 乙二醇与金属离子络合使活性组分在焙烧的过程中不易因烧结而团聚, 另一方面, 乙二醇分解产生的大量气体可以起到扩孔的作用, 促进催化剂表面多孔疏松结构的形成。

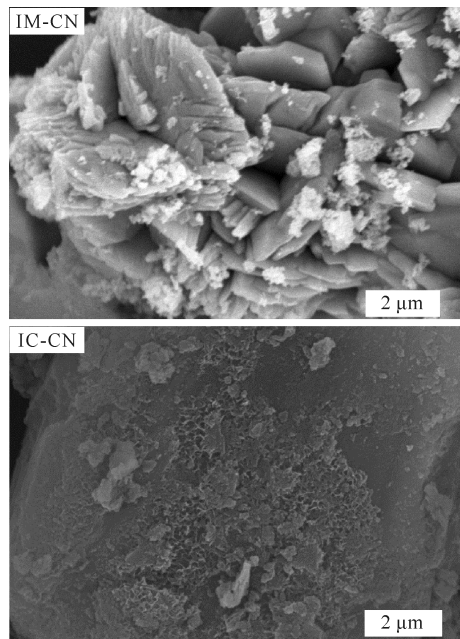


图 2 IM-CN 和 IC-CN 的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrograph of IM-CN and IC-CN

2.3 TPR 分析

为了考察两种催化剂的还原性质, 采用 TPR 技术对其进行表征, 结果如图 3 所示。IC-CN 和 IM-CN 对应的峰温分别为 201°C 和 237°C , 均比文献[11-12]报道的纯氧化铜的峰温 (293°C) 要低。而低还原温度可降低 CuO 活性物种在还原的过程中烧结, 即

可在催化剂表面提供更多的 Cu 活性中心,提高催化剂的催化活性。另一方面,活性组分的平均粒径越小,则越容易被还原,这与 XRD 分析得到的 IC-CN 具有更小的 CuO 平均粒径相符合。

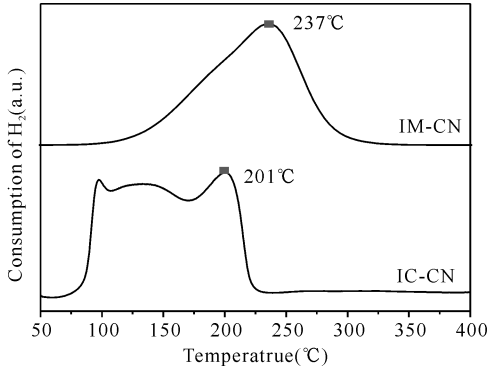


图 3 IC-CN 和 IM-CN 的程序升温还原图

Fig. 3 H₂-TPR profiles of IC-CN and IM-CN

2.4 BET 分析

从表 1 可以看出,IC-CN 的比表面积和孔容明显大于 IM-CN。可见,乙二醇的加入能够促使催化剂活性组分在载体表面形成更均匀分散,使催化剂获得更大的比表面积和孔容,这与 SEM 和 XRD 谱图中所得的表征结果相一致。

表 1 IC-CN 和 IM-CN 的结构参数

Table 1 The structural parameters of IC-CN and IM-CN

催化剂 Catalysts	比表面积 Specific surface area (m ² · g ⁻¹)	孔容 Pore volume (cm ³ · g ⁻¹)	孔径 Pore size (nm)
IM-CN	75.2	0.286	11.6
IC-CN	102.1	0.301	10.4

2.5 催化剂活性评价

由图 4 可以看出,当空速由 0.3 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 增至 0.7 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 时,以 IC-CN 为催化剂,吗啉的收率从 95.1% 降至 93.1%, 仅下降 2%; 而以 IM-CN 为催化剂,吗啉的收率则由 71.2% 降至 56.2%, 降低了 15%。这主要是因为 IC-CN 的比表面积较大,且表面有大量的多孔疏松结构,使得反应物能够在其表面充分接触,提高转化速率,并在较高的空速条件下仍能保持较优的吗啉收率。另一方面,IC-CN 的催化性能在同样的反应条件下(空速为 0.3 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 时,吗啉收率可达 95% 以上),优于邓红等^[13] 使用超声波辅助浸渍法所制备的催化剂(空速为 0.3 mL · g⁻¹ · h⁻¹ 时,吗啉收率为 78%)。

2.6 高温热稳定性

如图 5 所示,在 290°C 反应 3 h 后,与以 IM-CN 为催化剂的吗啉收率由 73.4% 降到 57.6% 相比,以 IC-CN 为催化剂的吗啉收率由 92.3% 降至 90.1%,

表明 IC-CN 具有良好的高温热稳定性。这主要是因为:一方面,IC-CN 的活性组分 CuO 具有更小的平均粒径;另一方面,IC-CN 表面的多孔疏松结构在高温条件下能够在一定程度上阻碍活性组分因烧结而团聚,进而提高其稳定性。

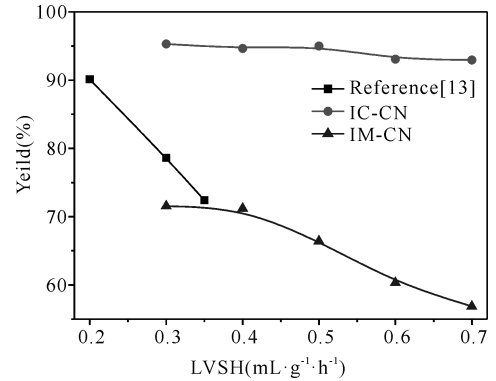


图 4 催化剂在不同二甘醇空速(LVSH)条件下对吗啉收率的影响

Fig. 4 The effect of different LVSH on activity of catalysts

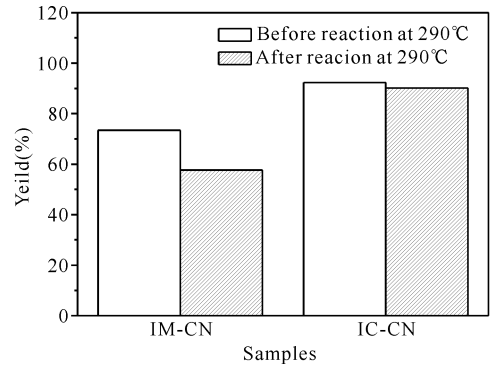


图 5 两种催化剂的热稳定性实验

Fig. 5 Thermal stability of two catalysts

3 结论

与常规浸渍法相比,乙二醇辅助浸渍法制备的催化剂(IC-CN)具有更高的比表面积(102.1 m²/g)和孔容(0.301 cm³/g),活性组分 CuO 的平均粒径(21.3 nm)也明显小于常规浸渍法(29.0 nm),因而催化剂活性明显提高。催化剂活性表征结果显示:IC-CN 在反应温度 230°C,压力 1.8 MPa,二甘醇空速 0.3 mL · g⁻¹ · h⁻¹,氮气与二甘醇体积比为 10 : 1 时,吗啉收率达到 95.1%,提高了 23.9%。另一方面,由于 IC-CN 活性组分平均粒径小,分布均匀,且在催化剂表面形成了大量的多孔疏松的结构,有利于反应物在催化剂表面充分接触,因此具有更好的高温热稳定性。研究结果表明:在 290°C 反应 3 h 后(空速为 0.4 mL · g⁻¹ · h⁻¹),与 IM-CN 的吗啉收率由原来的 73.4% 降到 57.6% 相比,IC-CN 的吗啉收率

仅由 92.3% 降至 90.1%, 表现出良好的高温热稳定性。

参考文献:

- [1] KOZIN V G, MUKHAMADIEV A A. Dissolving and selective properties of morpholine-based mixed solvents [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2001, 74 (8): 1289-1294.
- [2] 王勋章, 田振生. 吗啉国内外现状及发展前景[J]. 化工科技, 2005, 13(5): 63-67.
WANG X Z, TIAN Z S. Situation and development trend of morpholine [J]. Technology in Chemical Industry, 2005, 13(5): 63-67.
- [3] SEQUEIRA F C, CHEMLER S R. Stereoselective synthesis of morpholines via copper-promoted oxyamination of alkenes [J]. Organic Letters, 2012, 14 (17): 4482-4485.
- [4] COMBOURIEU B, BESSE P, SANCELME M, et al. Morpholine degradation pathway of mycobacterium aurum MO1: Direct evidence of intermediates by in situ ^1H nuclear magnetic resonance [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(1): 153-158.
- [5] PRAKASH A M, UNNIKRISHNAN S. Synthesis of SAPO-34: High silicon incorporation in the presence of morpholine as template [J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(15): 2291-2296.
- [6] JACHAK G R, RAMESH R, SANT D G, et al. Silicon incorporated morpholine antifungals: Design, synthesis, and biological evaluation [J]. ACS Medicinal Chemistry Letters, 2015, 6: 1111-1116.
- [7] COMBOURIEU B, BESSE P, SANCELME M, et al. Common degradative pathways of morpholine, thiomorpholine, and piperidine by *Mycobacterium aurum* MO1: Evidence from ^1H -nuclear magnetic resonance and ionspray mass spectrometry performed directly on the incubation medium [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(8): 3187-3193.
- [8] 邓红. 二甘醇气相法连续合成吗啉及其催化剂的研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2014.
DENG H. Continuously Synthesis of Morpholine from Diethylene Glycol in Vapor Phase and the Related Catalyst Characterization [D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [9] 莫文龙, 马凤云, 刘月娥, 等. 制备方法对 NiAl_2O_3 催化剂在 CO_2-CH_4 重整反应中催化性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(9): 1083-1091.
MO W L, MA F Y, LIU Y E, et al. Effect of preparation methods on the catalytic performance of NiAl_2O_3 for CO_2-CH_4 reforming [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(9): 1083-1091.
- [10] 郭楠楠, 孔欣欣, 王晓栋, 等. 超临界浸渍法制备 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 [J]. 山东化工, 2014, 43(1): 5-9.
GUO N N, KONG X X, WANG X D, et al. Preparation of $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts by supercritical impregnation [J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43(1): 5-9.
- [11] AVGOUROPOULOS G, IOANNIDES T. Selective CO oxidation over $\text{CuO}-\text{CeO}_2$ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 244(1): 155-167.
- [12] WANG L, LIU Y, CHEN M, et al. Production of hydrogen by steam reforming of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared via a practical soft reactive grinding route based on dry oxalate-precursor synthesis [J]. Journal of Catalysis, 2007, 246(1): 193-204.
- [13] 邓红, 韦藤幼, 童张法. 超声浸渍法制备吗啉催化剂及其催化性能 [J]. 化工进展, 2015(2): 425-429.
DENG H, WEI T Y, TONG Z F. Preparation of catalyst for morpholine synthesis by ultrasonic irradiation impregnation method and its catalytic behaviors [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015(2): 425-429.

(责任编辑: 陆雁)