

甲酸甲酯氢解制甲醇铜基催化剂上 吸附物种的现场红外光谱表征^①

李海燕 林国栋 林种玉 张鸿斌^②

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 应用原位红外光谱的方法,在反应现场条件下,研究了促进型甲酸甲酯(MF)氢解制甲醇铜铬催化剂上的化学吸附物种.结果表明,在MF氢解反应条件下,工作态催化剂上主要的化学吸附物种和反应中间物种是 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CHO} \cdots \text{H}-\text{Q}$ (a) ($1\ 751, 2\ 730, 1\ 455\ \text{cm}^{-1}$)、 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CHO} \cdots \text{Cu}^+$ (a) ($1\ 654, 2\ 730, 1\ 455\ \text{cm}^{-1}$)、 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CHO} \cdots \text{Cr}^{3+}$ (a) ($1\ 552, 2\ 730, 1\ 445\ \text{cm}^{-1}$) 和 QCH_3 ($3\ 012, 2\ 946, 1\ 455\ \text{cm}^{-1}$).结合对该催化剂活性位本质的探讨,推断了甲酸甲酯氢解制甲醇的主要反应途径.

关键词 原位红外光谱, 甲酸甲酯氢解, 甲醇, 促进型铜铬催化剂

中国图书分类号 O 643.36, O 657.33

铜铬基氧化物催化剂上甲酸甲酯(MF)氢解制甲醇作为二步法由合成气制甲醇第二步反应,日益引起人们广泛的兴趣^[1~4].该催化剂体系对MF氢解生成甲醇的选择性甚高,文献已有若干关于其结构和性能研究的报道^[5~7],但从分子水平上研究其催化作用机理仍有待深入.本研究组曾开发一种四组分促进型铜铬氧化物催化剂,其催化MF氢解活性及产物甲醇选择性均达到文献上报道的同类催化剂的最佳水平,该催化剂兼具较强的抗CO性能(可允许原料气中CO含量达13V%)^[8],并曾采用XRD、XPS等谱学表征技术探讨了该催化剂的活性相、活性位以及助剂的作用本质.本文进一步利用in-situ FTIR光谱方法,在甲酸甲酯氢解反应条件下对工作态催化剂表面化学吸附物种进行表征研究,结合对该催化剂活性位本质的探讨,推断了MF氢解制甲醇的主要反应途径.

1 实验

催化剂的前驱物试样采用文献^[9]报道的共沉淀法制备.将制好的粉末状试样与稀释剂KBr(分析纯)粉末以5/95(重量比)均匀混合,称取35 mg,压成直径为10 mm圆形薄片(所有样品均取等量),置于温度和反应气氛可控、窗片为CaF₂的红外光谱样品池中,在氢气流中程序升温至443 K令其还原12 h后,以Ar气流吹扫排代1 h,降温至反应温度413 K,切换为H₂/MF=4/1(V/V)的反应原料气(其净化如前文^[8]所述),光谱数据的采集均在催化剂活性达到稳态(即反应历时6 h后)进行.反应体系的红外光谱系在反应现场条件下,由Nicolet 740

① 本文 1997-03-18 收到; 国家自然科学基金和国家教委博士点基金联合资助项目

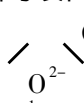
② 通讯联系人

FTIR 光谱仪作现场记录. 其测试条件为: 启用 MCT-B 检测器, 扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$, 每一谱图的扫描累计次数均为 160 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} .

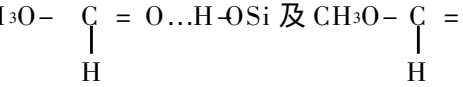
2 结果与讨论

2.1 吸附物种的现场红外光谱

为了克服单光束方法气相吸收对表面吸附物种红外信息的可能遮掩或干扰, 本工作在对一特定的催化剂体系作反应条件下的现场红外测试后, 在同一红外样品池中用相同大小的 KBr 薄片代替催化剂试样, 导入来自活性评价系统反应器出口的尾气, 在同一温度、压力、气流速度下录取尾气气相谱以作为对比背景. 图 1-a 示出反应条件下背景体系(即反应尾气 MF/H₂/CH₃OH 和不含催化剂组分的红外样品稀释剂 KBr) 的 IR 吸收谱, IR 带出现在 $3\,708, 3\,665, 2\,978, 2\,960, 2\,878, 2\,844, 1\,756$ 和 $1\,450\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ 处. 参照有关文献^[10-12], 这些谱带的指认如下: $3\,708$ 和 $3\,665\text{ cm}^{-1}$ 两个带分别归属于气相和弱吸附甲醇分子羟基的 O-H 伸缩振动; $2\,978$ 和 $2\,844\text{ cm}^{-1}$ 两个带分别为气相 CH₃OH 分子不对称和对称的 CH₃ 基 C-H 伸缩振动; $2\,960$ 和 $2\,878\text{ cm}^{-1}$ 两个带分别为气相 MF 分子不对称和对称的 CH₃ 基 C-H 伸缩振动, 它们与甲醇分子的甲基 C-H 伸缩带部分重叠, 形成一个大的峰包; $1\,756\text{ cm}^{-1}$ 吸收带显然系归属于气相 MF 分子的羰基 C=O 伸缩带; $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 吸收带多半产生自于气相甲醇和 MF 分子的 CH₃ 基剪切振动. 图 1-b 示出在 413 K 反应现场条件下工作态四组分 Cu-Cr-Mn-Ni 催化剂的 IR 吸收光谱. 与图 1-a 背景谱相比较, 新出现 $3\,740, 3\,675, 3\,500, 3\,012, 2\,946, 2\,730, 2\,329, 2\,110, 1\,751, 1\,654, 1\,552, 1\,455\text{ cm}^{-1}$ 等谱带, 其中 $3\,740$ 和 $3\,675\text{ cm}^{-1}$ 两个带可分别指认为催化剂表面端式和桥式吸附羟基 O-H 伸缩振动^[10]; $3\,012$ 和 $2\,946\text{ cm}^{-1}$ 两个带可分别归属于表面甲氧基 OCH₃ 吸附物种之不对称和对称 CH₃ 基 C-H 伸缩带; $2\,730\text{ cm}^{-1}$ 带可能包含来自醛基氢的 C-H 伸缩振动和弱吸附 MF 分子的 C-H 伸缩振动的共同贡献; $2\,329/2\,364\text{ cm}^{-1}$ 带实际上是一对双峰, 系产生自于气相 CO₂(很可能作为副产物) 的振动-转动组合带^[13], $2\,110/2\,183\text{ cm}^{-1}$ 带实际上也是一对双峰, 属于气相 CO(副产物) 分子的振动-转动组合带^[14]. 有关该催化剂体系的 XRD、XPS 谱学表征结果(详将另文发表) 表明该催化剂的活性相与表面富含 Cu⁺ 的准面心立方晶系 CuCr₂O₄ 相关, 即工作态催化剂表面上存在着大量的 Cu⁺ 和 Cr³⁺



复合活性位. 鉴此, 所观测到的三个属于羰基伸缩振动带可作如下指认: $1\,751\text{ cm}^{-1}$ 带除包含气相 MF 分子羰基 C=O 伸缩带($1\,756\text{ cm}^{-1}$) 的贡献外, 很可能主要系来自弱吸附的 MF 分子羰基 C=O 伸缩振动的贡献; 此峰的两倍频恰好在 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近, 因而观测到的 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 带很可能是吸附 MF 物种羰基伸缩的二倍频^[13]; $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 很可能系氧端吸附在 Cu⁺ 位上的 MF 分子的羰基伸缩带^[10]; 而 $1\,552\text{ cm}^{-1}$ 带可归属于氧端吸附在 Cr³⁺ 位上的 MF 分子的羰基伸缩带. Monti 等^[10] 对 Cu/SiO₂ 上 MF 氢解体系红外光谱分析表明, 其中 $1\,755, 1\,726$ 和 $1\,664\text{ cm}^{-1}$ 三个吸收带可分别归属为 HCOOCH₃(g)、CH₃O-C(=O)-H-O-Si 及 CH₃O-C(=O)-O...Cu 等物种的 C=O 伸缩振动, 这可为本文的上述指认提供旁证. 上述所观测到的这些谱带的指认及相应表面吸附物种示于表 1.



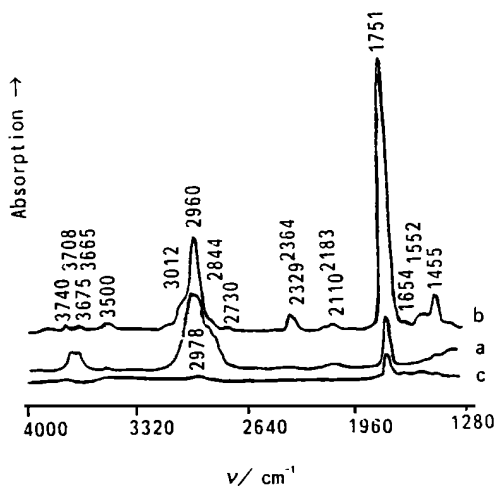


图 1 促进型 Cu-Cr 基催化剂的原位红外光谱
a) 背景谱 (MF/H₂/CH₃OH/KBr); b) 在 413 K, 0.1 MPa, H₂/MF = 4/1 (mol/mol) 反应条件下, Cu-Cr-Mn-Ni (1 wt%) 催化剂的原位红外光谱; c) 继 b) 之后, 通入 Ar 气吹扫 30 min 所摄之谱

Fig. 1 In-situ IR spectra of the promoted Cu-Cr based catalyst

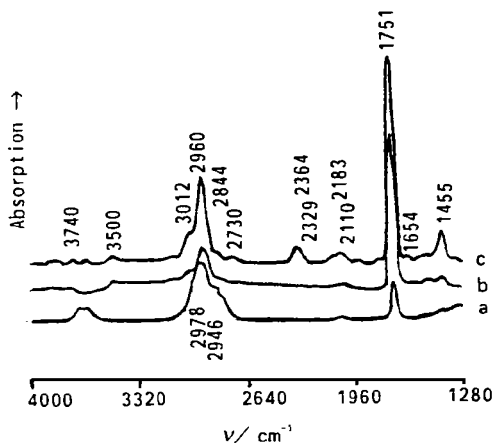


图 2 助剂对表面吸附物种稳态浓度的影响
a) 背景谱 (MF/H₂/CH₃OH/KBr); b) Cu-Cr 催化剂的原位红外光谱 [反应条件: 413 K, 0.1 MPa, H₂/MF = 4/1 (mol/mol)]; c) Cu-Cr-Mn-Ni (1 wt%) 催化剂的原位红外光谱 [反应条件: 413 K, 0.1 MPa, H₂/MF = 4/1 (mol/mol)]

Fig. 2 Effect of promoter on the steady-state concentration of chemisorbed species

基表面吸附物种 OCH₃ 的特征基本消失, 而与 MF 吸附物种相关的羰基带 (1 751, 1 654 和 1 552 cm⁻¹) 仍基本可辨, 这表明在无后续 H₂ 供应的情况下, 表面 OCH₃ 还是较容易加氢 (原储存于催化剂上) 而脱附, 而 MF 吸附物种则较难, 这多半可能暗示, 前者是反应速率控制步骤之后的吸附物种, 而后者则是反应速率控制步骤之前的吸附物种。

图 2 比较了助剂 (Mn, Ni) 对表面吸附物种稳态浓度的影响。结果表明添加 Mn, Ni 的 Cu-Cr 体系, 其相应 IR 谱的羰基带 (1 751, 1 654, 1 552 cm⁻¹) 和甲氧基 (OCH₃) 带 (3 012, 2 946, 1 455 cm⁻¹) 的强度比无添加 Mn, Ni 的 Cu-Cr 体系来得高; 关联前文有关催化剂活性评价的结果^[8], 即添加 Mn, Ni 的四组分催化剂的活性比无添加 Mn, Ni 的 Cu-Cr 体系的活性高, 可以推断, Mn, Ni 的加入有利于提高催化剂活性相含量, 于是提高了表面催化活性位的浓度, 从而有利于表面反应物种稳态浓度的增加。这一结论与 XRD 和 XPS 表征结果相一致。

值得一提的是, 有关氢吸附物种的 IR 吸收带在上述观测得到的 IR 谱中没有明确显示出来。其原因可能是, 已知 MF 在催化剂上的吸附比氢强, 由于 MF 同 H₂ 争夺吸附位 (主要是 Cu⁺ 位), 抑制了 H₂ 的吸附, 使表面氢吸附物种浓度较低, 相应的谱带强度弱, 兼之其预期谱带位置在 1 647 ~ 1 670 cm⁻¹ 附近, 可能被羰基带所遮盖, 以致难以分辨出来。

表1 促进型 Cu-Cr 基氧化物催化剂上化学吸附物种的红外吸收带及其归属

Tab. 1 Assignment of IR Bands for Adsorbed Species Associated with MF Hydrogenolysis on the Cu-Cr Based Catalysts

谱带位置(cm^{-1})	归属	吸附物种
3 740	OH stretch	Surface hydroxyl adsorbed terminally
3 675	OH stretch	Surface hydroxyl adsorbed bridgingly
3 708, 3 665	OH stretch	Hydroxyl of $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}, \text{a})$
3 500	1st overtone of carbonyl $\text{C}=\text{O}$ stretch	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}\dots\text{H}\underline{\text{Q}}(\text{a})$
3 012	Asym. stretch of CH_3	$\underline{\text{Q}}\text{CH}_3(\text{a})$
2 946	Sym. stretch of CH_3	$\underline{\text{Q}}\text{CH}_3(\text{a})$
2 978	Asym. stretch of CH_3	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
2 844	Sym. stretch of CH_3	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$
2 960	Asym. stretch of CH_3	$\text{CH}_3\text{OOCH}(\text{g})$
2 878	Sym. stretch of CH_3	$\text{CH}_3\text{OOCH}(\text{g})$
2 730	C-H stretch of $\text{H}-\text{C}=\text{O}$	$\text{H}-\text{C}\underline{\text{O}}\text{OCH}_3(\text{a}), \text{H}-\underline{\text{C}}=\underline{\text{O}}(\text{a})$
2 329, 2 364	Vib. π -tot. combination bands of CO_2	$\text{CO}_2(\text{g})$
2 110, 2 183	Vib. π -tot. combination bands of CO	$\text{CO}(\text{g})$
2 096	C-O stretch	$\text{CO}(\text{a})$
1 756	C=O stretch	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}(\text{g})$
1 751	C=O stretch	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}\dots\text{H}\underline{\text{Q}}(\text{a})$
1 654	C=O stretch	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}\dots\text{Cu}^+(\text{a})$
1 552	C-O stretch	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}\dots\text{Cr}^{3+}(\text{a})$
1 450, 1 455	Asym. scissors of CH_3	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}, \text{a}), \underline{\text{Q}}\text{CH}_3(\text{a}), \text{CH}_3\text{OOCH}(\text{g}, \text{a})$

2.2 甲酸甲酯氢解 Cu-Cr 系催化剂作用机理

文献^[6]报道单组分的 CuO , Cr_2O_3 , CuCr_2O_4 (四方晶系) 或其混合物均无催化 MF 氢解之活性, 而负载的 $\text{Cu}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 活性仅为 Cu-Cr 系催化剂的一半. Kim 等^[7]据其结果认为金属 (Cu^0) 和尖晶石相的亚铬酸铜 (CuCrO_2) 在 MF 氢解生成甲醇的反应中起着重要作用. Monti 等^[8]在 Cu/SiO_2 催化剂上的红外及氘同位素示踪研究结果表明, MF 氢解反应包括一种表

面半缩醛中间物种的生成, 后者断裂其 C-O 键生成表面甲氧基和甲醛. 本研究组对 Cu-Cr 系催化剂的 XRD 和 XPS 表征结果则显示, MF 氢解活性是同部分还原的准面心立方尖晶石型的 CuCr_2O_4 表面相相关联; 而上述原位 IR 光谱表征结果表明, 工作态催化剂上存在着吸附在三种不同吸附位(OH, Cu^+ 和 Cr^{3+}) 上的 MF 表面吸附物种和浓度相当可观的表面甲氧基 OCH_3 物种; 前者是反应速率控制步骤之前的吸附物种, 而后者则是反应速率控制步骤之后的吸附物种. 因此, MF 氢解催化活性位很可能包含 Cu^+ 和 Cr^{3+} 两种组分组成的复合中心, 并可图示为 $\text{Cu}^+ \text{---} \text{O}^{2-} \text{---} \text{Cr}^{3+}$.

其中, Cu^+ 可以是 MF 分子的吸附中心, 而更重要的, 它是 H_2 的吸附和活化(通过其在 Cu^+ 上的均裂或在 $\text{Cu}^+ \text{---} \text{O}^{2-}$ 离子对位上的异裂)中心以及反应分子和中间物种的加氢中心;

Cr^{3+} 不仅可通过参与尖晶石相的形成为 Cu^+ 价态的稳定化提供微环境, 而且在 MF 分子羰基的活化和加氢, 以及半缩醛中间态 C-O 键的断裂等反应步骤中起重要作用. 基于上述分析, 一个包括 Cu-Cr 基氧化物催化剂活性位具体组成模型的 MF 氢解制甲醇的反应机理可推断并图示如图 3.

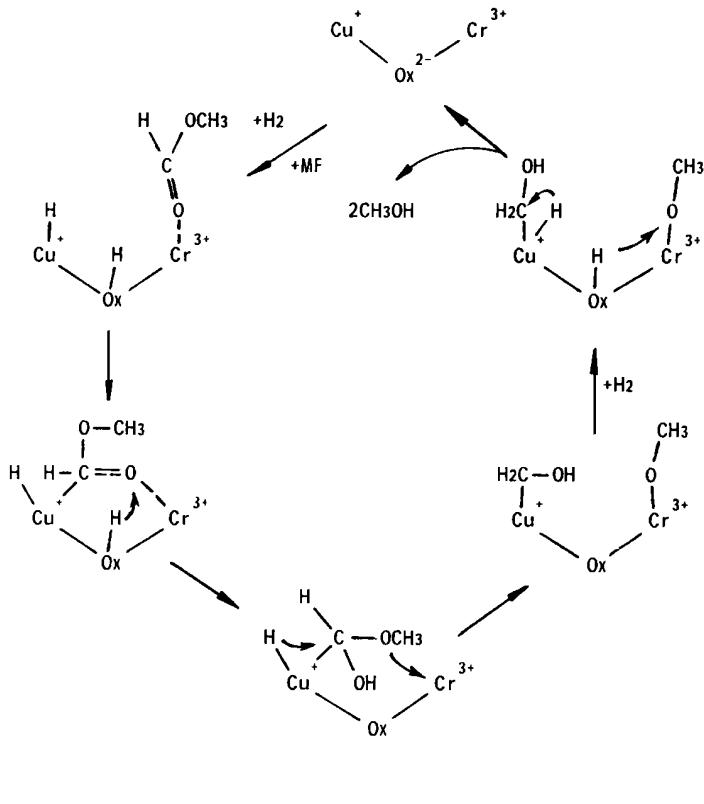


图 3 Cu-Cr 基氧化物催化剂上甲酸甲酯氢解制甲醇的主要反应途径

Fig. 3 The major reaction pathway suggested for hydrogenolysis of MF to methanol over the Cu-Cr catalysts

参 考 文 献

- 1 Evans J W, Cant N W, Trimm D L et al. Hydrogenolysis of ethyl formate over copper-based catalysts. *Appl. Catal.*, 1983, 6(3): 355 ~ 362
- 2 Monti D M, Kohler M A, Wainwright M S et al. Liquid phase hydrogenolysis of methyl formate in a semi batch reactor. *Appl. Catal.*, 1986, 22(1): 123 ~ 136
- 3 Liu Z, Tierney J W, Shah Y T et al. Kinetics of two-step methanol synthesis in the slurry phase. *Fuel Process. Tech.*, 1988, 18(2): 185 ~ 199
- 4 Zhang H B, Li H Y, Lin G D et al. Study on catalytic synthesis of methanol from syngas via methylformate in heterogeneous "one-pot" reactions. *Proc. 11th ICC-40th Anniversary, Studies in Surf. Sci. and Catal.*, 1996, 10f: 1 369 ~ 1 378

- 5 Miya B, Hoshino F, Iwasa I. Studies on the copper chromite catalyst: III. Increase in the activity of the copper chromite catalyst by the water-gas reaction. *J. Catal.*, 1966, 5(3): 401 ~ 411
- 6 李德径等. 铜铬氧化物催化剂在苯乙酮加氢中的活性组成的研究. 催化学报, 1987, 8(1): 87 ~ 92
- 7 Kim K M, Kim J C, Cheong M et al. Chemical equilibria and catalytic reaction of gas-phase methanol synthesis from methyl formate. *Appl. Catal. A: General*, 1992, 83(1): 15 ~ 30
- 8 李海燕, 张鸿斌等. 促进型甲酸甲酯氢解制甲醇铜基催化剂的研究. 厦门大学学报(自然科学版), 1996, 36(3): 381 ~ 387
- 9 Adkins H, Burks R E. Equilibria in hydrogenation of esters and of indoles. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70(4): 4 174 ~ 4 177
- 10 Monti D M, Cant N W, Trimm D L et al. Hydrogenolysis of methyl formate over copper on silica: I. Study of surface species by in situ infrared spectroscopy. *J. Catal.*, 1986, 100(1): 17 ~ 27
- 11 Szymanski H A. *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1964: 195 ~ 305
- 12 Bellamy L J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1964: 108 ~ 121
- 13 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定. 北京: 北京大学出版社, 1992: 103 ~ 166
- 14 Drago R S. *Physical Methods in Chemistry*. Philadelphia London Toronto: Saunders W B Company, 1977: 169 ~ 186
- 15 Monti D M, Cant N W, Trimm D L et al. Hydrogenolysis of methyl formate over copper on silica: Study of the mechanism using labeled compounds. *J. Catal.*, 1986, 100(1): 28 ~ 38

In-situ FTIR Spectra of Chemisorbed Species on Promoted Cu-Cr Catalysts for Hydrogenolysis of Methylformate to Methanol

Li Haiyan Lin Guodong Lin Zhongyu Zhang Hongbin^{*}

(Dept. of Chem. & State Key Lab. for Phys. Chem. of the
Solid Surf., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract Chemisorbed species on the promoted Cu-Cr catalysts for hydrogenolysis of methylformate to methanol were investigated by means of an *in-situ* FTIR spectroscopy under the actual reaction conditions. The results indicated that the detectable chemisorbed species and intermediates on the functioning catalyst included: $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}\dots\text{H}\text{Q}(\text{a})$ (1

H H

751, 2 730, 1 455 cm^{-1}), $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}\dots\text{Cu}^+(\text{a})$ (1 654, 2 730, 1 455 cm^{-1}), $\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{O}\dots\text{Cr}^{3+}(\text{a})$ (1 552, 2 730, 1 445 cm^{-1}) and QCH_3 (3 012, 2 946, 1 455 cm^{-1}). Based upon these results above, the mechanism for hydrogenolysis of MF to methanol over the Cu-Cr based catalysts has been suggested.

Key words *In-situ* FTIR, Hydrogenolysis of methyl formate, Methanol, Promoted Cu-Cr catalyst