

# 高比表面积高分散度铜基催化剂的制备及其性能

赵 鹞, 侯振江, 高姣姣, 雷福红, 雷 前, 李贵贤

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** 采用改进共沉淀法(通过精确控制 pH=5 合成出催化剂前体,再用正丁醇对前驱体预干燥处理)成功制备出高比表面积(383.87 m<sup>2</sup>/g)、高分散度(42.74%)的 Cu—O—Al 骨架结构催化剂。结果表明,改进共沉淀法可有效增大催化剂比表面积和孔容,并使催化剂上铜物种的颗粒更小、分散度更高,进而表现出较高的催化活性。由于催化剂形成了 Cu—O—Al 骨架结构,可显著抑制铜物种的移动,从而提高其稳定性。以成本较低的空气作为氧源,在典型催化剂(CuAl<sub>3</sub>, Cu/Al 标称物质的量比为 0.3)上催化氧化 1-甲氧基-2-丙醇(MOP)合成 1-甲氧基-2-丙酮(MOA),在反应温度 300 °C、液时空速 1.75 h<sup>-1</sup>条件下, MOP 转化率为 85.2%, MOA 选择性为 55.7%,在液时空速为 1.75~2.00 h<sup>-1</sup>时 MOP 转化率和 MOA 选择性几乎不变。可稳定运行 32 h,而该空速下传统浸渍法制备的催化剂(IM-CuAl)已基本无催化活性。

**关键词:** 铜基催化剂; 甲氧基丙酮; 载体; 分散度; 比表面积; 催化技术

**中图分类号:** O643.36 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2022)09-1866-06

## Preparation and properties of copper-based catalysts with high specific surface area and high dispersion

ZHAO Yu, HOU Zhenjiang, GAO Jiaojiao, LEI Fuhong, LEI Qian, LI Guixian

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** Cu—O—Al framework catalyst with high specific surface area (383.87 m<sup>2</sup>/g) and high dispersion (42.74%) was successfully prepared by improved coprecipitation method with the catalyst precursor synthesized at pH=5 precisely and pre-dried with *n*-butanol. The results showed that the synthesized catalyst exhibited higher catalytic activity because of the increased specific surface area, larger pore volume, smaller copper particle size and higher dispersion brought by the improved preparation method. The stability of the catalyst was further enhanced by the Cu—O—Al framework structure which significantly inhibited the migration of copper particles. The catalytic performance of the catalyst (CuAl<sub>3</sub> with Cu/Al molar ratio of feeding of 0.3) in conversion of 1-methoxy-2-propanol (MOP) into 1-methoxy-2-acetone (MOA) led to a conversion rate of 85.2% and selectivity of 55.7% at 300 °C and liquid hourly space velocity of 1.75 h<sup>-1</sup>. which were almost unchanged in the range of 1.75~2.00 h<sup>-1</sup>. Moreover, the catalyst still kept its activity stably even after 32 h, while the catalyst prepared by traditional impregnation method (IM-CuAl) displayed no catalytic activity at this hourly space speed.

**Key words:** copper-based catalyst; methoxyacetone; carrier; dispersion; specific surface area; catalysis technology

中国农药使用量较大,约占全球的 35%<sup>[1]</sup>。据统计,杂草危害造成的农作物产量损失高达 20%<sup>[2-3]</sup>,因而,除草效果显著且价格低廉的化学除草剂受到广大农民的欢迎<sup>[4-5]</sup>;目前,约 1/3 的农田使用化学除草剂,且今后中国农业对化学除草剂的需求量仍然

很大<sup>[6]</sup>。

1-甲氧基-2-丙酮(MOA)为性能优异的除草剂原料之一,需求量较大,但目前国内外相关合成技术并不成熟,生产工艺也存在较大缺陷<sup>[7-10]</sup>。1-甲氧基-2-丙醇(MOP)的选择性氧化是应用最广泛的 MOA 制

备方法,但MOP中存在甲氧基,其诱导效应使得MOP的羟基难以被氧化,所以,该反应通常使用强氧化性的催化剂<sup>[10]</sup>。使用重铬酸钠-硫酸化学氧化法,虽能获得较高的转化率,但存在选择性低、污染环境等缺点<sup>[11]</sup>;以铅和铋促进的钨催化剂在碱性水溶液中可采用空气作氧化剂,其存在催化剂极易中毒失活的问题<sup>[12]</sup>;钨-硅催化剂体系,以双氧水为氧化剂可获得较高的选择性,但催化剂的活性较差<sup>[13]</sup>;Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在催化氧化反应中酸助剂(NaHSO<sub>4</sub>)及添加物对MOA的收率有较大的影响,催化剂用量较大<sup>[14]</sup>。复合金属催化体系中,Ca-Ni-PO<sub>4</sub>催化剂的稳定性极差,寿命只有2h;Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的稳定性较好,可实现氧化再生,但活性不高,MOP的转化率只有50%左右<sup>[15-16]</sup>;Cu-Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂具有较高活性,但由于反应温度较高,催化剂稳定性不足,8h后催化剂活性开始下降<sup>[17]</sup>。综上所述,催化剂转化率低、寿命短的问题亟待解决。因此,研究开发高比表面积、高分散性的催化体系以获得高活性、高稳定性催化剂,是合成高纯度MOA的关键。

本文采用改进共沉淀法一步制得Cu—O—Al骨架结构催化剂前驱体,再用正丁醇对催化剂前驱体蒸发以提高其比表面积、扩大孔径、增加分散度。选择具有一定酸性的多孔Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,可提高铜物种与载体之间的相互作用,同时由于制备的催化剂具有Cu—O—Al骨架结构,显著抑制铜物种的移动,二者共同作用期望能提高催化剂的稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

MOP、MOA、无水乙醇、正丁醇、HNO<sub>3</sub>、三水合硝酸铜[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]、偏铝酸钠(NaAlO<sub>2</sub>),均为AR,国药集团化学试剂有限公司。

恒温加热磁力搅拌器(DF-101S),郑州长城科工贸有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9420),精宏实验设备有限公司;固定床反应器(BYCP-II),博亚自动化设备有限公司;气相色谱仪(GC2014),日本岛津公司;X射线粉末衍射仪(D8 Advance),德国Bruker公司;全自动程序升温吸附仪(Auto Chem II 2920),美国麦克仪器公司;场发射透射电子显微镜(TECNAI G2 TF20),美国FEI公司;电感耦合等离子体发射光谱仪(Agilent 5110),美国安捷伦公司。

### 1.2 CuAl<sub>x</sub>和IM-CuAl催化剂的制备

#### 1.2.1 CuAl<sub>x</sub>催化剂的制备

采用改进共沉淀法制备CuAl<sub>x</sub>催化剂,具体步骤如下:按照Cu/Al标称物质的量比为0.3,将3.624g(0.015mol)Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶解在100mLHNO<sub>3</sub>

水溶液中(根据前期研究结果<sup>[18-19]</sup>,沉淀反应后最终溶液需保持pH约为5,因而,HNO<sub>3</sub>水溶液浓度需根据Cu/Al标称物质的量比进行调整)。将4.1g(0.05mol)NaAlO<sub>2</sub>溶解在100mL去离子水中得到另一溶液。将两种溶液在90℃搅拌下同时逐滴加入400mL去离子水中,在此期间形成蓝色沉淀。再搅拌0.5h后,将混合物用塑料膜密封在烧杯中,并在90℃静置下老化12h。过滤沉淀物,并用去离子水彻底洗涤,之后再用乙醇洗涤两次。然后将其加入200mL正丁醇中并加热至80℃,保持此温度自然蒸干。之后,转入烘箱中于120℃干燥12h,得到的固体样品在400℃下煅烧3h,得到CuAlO复合氧化物,研磨成40~60目,备用,标记为CuAl<sub>x</sub>。CuAl<sub>x</sub>中x=1~4,分别表示样品中Cu/Al标称物质的量比为0.1、0.2、0.3和0.4。

#### 1.2.2 IM-CuAl催化剂的制备

用传统浸渍法制备IM-CuAl催化剂,并设定其铜含量与CuAl<sub>3</sub>相同。以比表面积为400m<sup>2</sup>/g、孔径1.80cm<sup>3</sup>/g的商用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(中冶新材料公司纳米级球型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为载体,取一定量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末加到适量Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O水溶液中,搅拌30min,用保鲜膜封口,室温下静置12h,然后在120℃干燥12h,继续在400℃下煅烧4h,得到的固体催化剂标记为IM-CuAl。

## 1.3 结构表征与性能测试

在固定床反应器上以MOP催化氧化合成MOA的反应来评价CuAl<sub>3</sub>和IM-CuAl催化剂的催化性能。

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定实际铜含量。XRD测试:靶材Cu,管电压40kV,管电流40mA,扫描范围10°~90°。N<sub>2</sub>O滴定:取样量0.5g,升温速率10℃/min,温度400℃,维持时间1h。N<sub>2</sub>吸-脱附等温线测试:温度120℃,脱气时间2h,铜分散度参照文献<sup>[20]</sup>方法计算。TEM测试:工作电压200kV。催化性能测试:反应温度为280~320℃,载气为空气(流量100mL/min),液时空速(LHSV)为0.25~2.5h<sup>-1</sup>,催化剂装填量为1g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂中铜含量测定

采用ICP-OES测定成品催化剂的铜含量,结果见表1。

首先计算出催化剂CuAl<sub>1</sub>、CuAl<sub>2</sub>、CuAl<sub>3</sub>和CuAl<sub>4</sub>的理论铜物种负载量(以CuO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量为基准)分别为10.8%、19.0%、25.5%和30.7%,再使用ICP-OES测定实际铜物种负载量,分别为5.42%、10.96%、15.73%和19.25%,可以看出催化剂的实际铜含量比理论铜含量低,说明在制备CuAl<sub>x</sub>催化剂

的过程中铜离子不能完全沉淀，有一定损失。

表 1 CuAl<sub>x</sub> 和 IM-CuAl 催化剂的质构性质和组成  
Table 1 Texture properties and composition of CuAl<sub>x</sub> and IM-CuAl catalysts

催化剂	Cu 负载量/%	Cu 分散度/%	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	平均孔径/nm	孔容/(cm <sup>3</sup> /g)
CuAl <sub>1</sub>	5.42	—	266.86	10.67	0.95
CuAl <sub>2</sub>	10.96	—	278.58	16.08	1.42
CuAl <sub>3</sub>	15.73	42.74	383.87	12.46	1.74
CuAl <sub>4</sub>	19.25	—	304.56	10.63	1.18
IM-CuAl	15.68	9.67	76.97	3.5	0.32

注：“—”代表未测。

### 2.2 XRD 分析

采用改进沉淀法制备的 CuAl<sub>x</sub> 系列催化剂与 IM-CuAl 催化剂的 XRD 谱图见图 1。可以看出，CuAl<sub>x</sub> 系列催化剂在 2θ=22°左右呈现出宽泛峰，这表明 CuAl<sub>x</sub> 系列催化剂均为无定形拓扑结构。采用传统浸渍法制备的 IM-CuAl 催化剂中，在 2θ=35.5°和 38.7°处出现两个尖锐的 CuO 衍射峰 (PDF# 44-0706)，说明催化剂上有团聚的 CuO 存在；在 2θ=15.0°、28.0°、48.0°、66.0°处出现了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰，这说明在 IM-CuAl 催化剂中有不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶型的存在，其中 2θ=15.0°对应于 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相；2θ=48.0°、66.0°对应于 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相；2θ=28°对应于 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。在传统浸渍法制备的 IM-CuAl 催化剂中出现不同的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶型与所使用的商用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体有关。

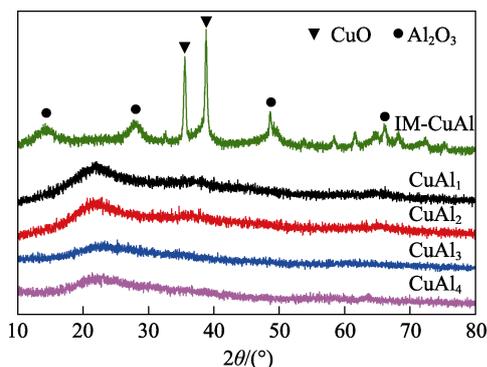


图 1 CuAl<sub>x</sub> 系列样品的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of CuAl<sub>x</sub> series samples

通常，铜含量的增加会影响铜物种在催化剂表面的分散性，而采用改进沉淀法，由于正丁醇的蒸发处理避免了铜物种的团聚。在与传统浸渍法铜含量相同的条件下，由于 CuAl<sub>x</sub> 具有较大的比表面积 (表 1) 提供了良好的分散基础。CuAl<sub>x</sub> 系列催化剂未检测到明显的 CuO 衍射峰，这表明铜物种在催化剂表面的分散良好，没有大块的团聚。而 CuAl<sub>x</sub> 系列催化剂也未检测到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰，充分表明该系列材料具有 Cu—O—Al 骨架结构，完全不同于传统

的 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型催化剂。催化剂制备过程中，通过合适的 pH (pH=5) 环境合成出骨架 Cu—O—Al 结构，再用正丁醇干燥处理，前驱体表面吸附的正丁醇能够有效防止颗粒连接，而正丁醇蒸发产生的扩孔、增容效果增大了金属颗粒间的空间距离，在一定程度上抑制铜物种的移动，延缓了铜物种在热处理过程中的团聚速率，从而最终依然保持了 Cu—O—Al 的骨架结构。

### 2.3 催化剂质构分析

CuAl<sub>x</sub> 系列与 IM-CuAl 催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线见图 2，得到的催化剂比表面积、孔容及孔径分布数据列于表 1。

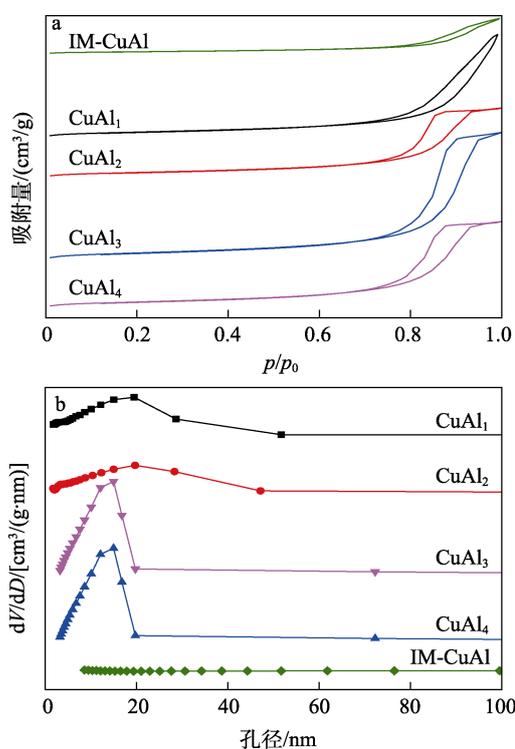


图 2 催化剂样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)  
Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of catalyst samples

由图 2 可见，改进共沉淀法制备的 CuAl<sub>x</sub> 系列催化剂是介孔材料。根据 IUPAC 分类，随着铜含量的增加其吸-脱附曲线呈典型的 IV 型等温线和 H<sub>2</sub> 型滞后环，孔径分布相对较集中；当铜含量较低时，催化剂呈现 H<sub>3</sub> 型滞后环，孔径分布较宽泛。由此可见，铜含量对催化剂的结构有一定影响。当铜含量较低时，催化剂表面是片状颗粒形成的狭缝状孔；当铜含量增加后，催化剂表现为典型的无机氧化物的介孔结构。而由图 2a 可见，IM-CuAl 催化剂吸附量较小，由图 2b 可见，IM-CuAl 催化剂孔径分布较宽，结合 XRD 结果分析，这可能是催化剂表面有大颗粒团聚，大颗粒的铜物种将大部分催化剂孔道堵

塞造成的。

从表 1 可看出, 催化剂的比表面积先随铜含量的增加而增大; 当铜含量为 15.73% 时, 催化剂的比表面积最大, 为  $383.87 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 继续增大催化剂中铜含量, 催化剂比表面积开始下降; 当铜含量为 19.25% 时, 催化剂比表面积降至  $304.56 \text{ m}^2/\text{g}$ 。催化剂的比表面积先随铜含量的增加而增加, 再随铜含量的增加而减小, 整体呈火山样变化。催化剂的孔体积随铜含量的变化也符合这一规律。铜含量的增加会促进催化剂前驱体中层状  $\text{CuAlO}$  的形成<sup>[21]</sup>, 并以此增加其比表面积。而过量的铜含量会促进铜物种的团聚, 形成大粒径的金属颗粒, 易堵塞催化剂的孔道, 降低催化剂的孔体积和比表面积。

采用改进共沉淀法制备的最优催化剂 ( $\text{CuAl}_3$ ) 比表面积为  $383.87 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积为  $1.74 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 其比表面积相对较大。这主要是因为通过合适的 pH 合成出多孔且骨架为  $\text{Cu-O-Al}$  结构的催化剂前体, 再通过正丁醇对前驱体蒸发处理, 可保持原有孔结构不坍塌, 同时具有扩孔、扩容等作用, 从而有效增加了催化剂的比表面积与分散度, 这在文献中已有报道<sup>[18-19,22]</sup>。以商用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体, 制备的  $\text{IM-CuAl}$  催化剂的比表面积降为  $76.97 \text{ m}^2/\text{g}$ , 孔体积仅为  $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 这主要是由大粒径的金属颗粒将催化剂孔道堵塞造成的。通过对比, 采用改进共沉淀法制备的催化剂明显提升了其比表面积, 而提高催化剂的比表面积通常可提高其催化活性<sup>[23]</sup>, 催化剂的高比表面积和孔容是提供良好分散度的基础, 也可以提高催化剂活性位点的可接近性, 即提高了催化剂活性位点的利用率。因此, 本文将采用比表面积最大的  $\text{CuAl}_3$  催化剂与对比催化剂  $\text{IM-CuAl}$  作后续活性测试。

#### 2.4 TEM 分析

图 3 分别是采用改进共沉淀法制备的  $\text{CuAl}_3$  催化剂和采用传统浸渍法制备的  $\text{IM-CuAl}$  催化剂的 TEM 图及其粒径分布图。由图 3a 可以清晰地观察到,  $\text{CuAl}_3$  催化剂中铜物种在催化剂表面均匀分散, 且分散性良好。结合 XRD 结果, 初步表明采用改进共沉淀法制备的催化剂无大粒径的铜物种团聚体。由图 3b 可见,  $\text{IM-CuAl}$  催化剂中铜物种在催化剂表面分散性极差, 铜物种的团聚体和小颗粒同时存在, 铜物种颗粒大小不一。对两种催化剂进行铜物种颗粒粒径统计, 结果表明, 采用共沉淀法制备的催化剂铜物种颗粒平均粒径仅为  $2.86 \text{ nm}$ , 而传统浸渍法制备的催化剂铜物种颗粒平均粒径为  $17.41 \text{ nm}$ , 这可能是浸渍的铜物种与载体之间的相互作用较弱, 在焙烧过程中易团聚造成的。由此可知, 采用改进共沉淀法制备的催化剂分散性好、粒径小。

#### 2.5 催化剂表面铜物种的分散度分析

通过  $\text{N}_2\text{O}$  滴定测定了  $\text{CuAl}_3$  催化剂和  $\text{IM-CuAl}$  催化剂表面铜物种的分散度, 结果见表 1。可以看出, 改进共沉淀法制备的  $\text{CuAl}_3$  催化剂表面铜分散度为 42.74%, 而传统浸渍法制备的  $\text{IM-CuAl}$  催化剂表面的铜分散度为 9.67%。两者的铜含量非常接近, 但铜分散度差异明显, 这可能是因为  $\text{CuAl}_3$  催化剂制备过程中前驱体表面吸附的正丁醇能够有效防止颗粒连接, 而正丁醇蒸发产生的扩孔、增容效果增大了金属颗粒间的空间距离, 在一定程度上延缓了铜物种在热处理过程中的团聚, 因而, 采用改进共沉淀法制备的  $\text{CuAl}_3$  催化剂相比于传统浸渍法制备的催化剂具有更小的颗粒粒径 ( $2\sim 3 \text{ nm}$ ) 和更高的分散度。

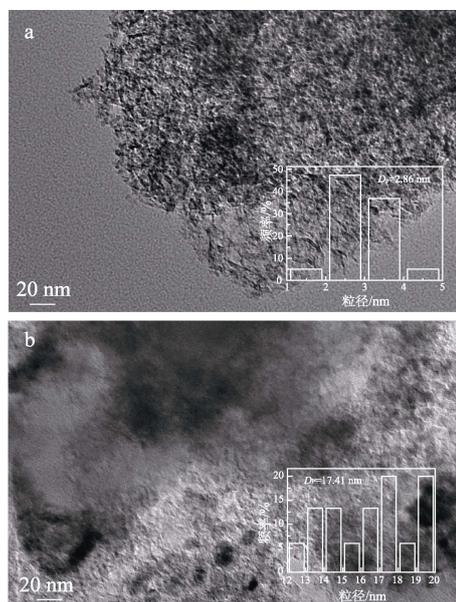


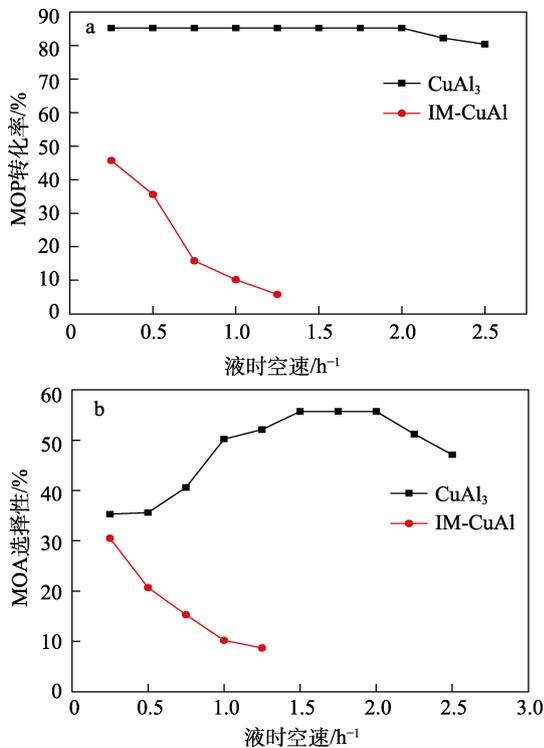
图 3  $\text{CuAl}_3$  (a) 和  $\text{IM-CuAl}$  催化剂 (b) 的 TEM 图及其粒径分布图 (插图)

Fig. 3 TEM images and particle size distribution (insert) of  $\text{CuAl}_3$  (a) and  $\text{IM-CuAl}$  catalysts (b)

#### 2.6 催化性能分析

图 4 是反应达到稳定 (2 h) 后分别采用  $\text{CuAl}_3$  和  $\text{IM-CuAl}$  催化剂在不同液时空速条件 (固定反应温度和氧醇比) 下反应结果的对比。结果表明, 两种催化剂的催化反应活性有明显差异。当液时空速为  $0.25 \text{ h}^{-1}$  时,  $\text{IM-CuAl}$  催化剂 MOP 转化率仅为 45.7%, MOA 选择性为 30.5%; 将液时空速提升至  $0.50 \text{ h}^{-1}$ , 催化反应活性急剧下降, 表明  $\text{IM-CuAl}$  催化剂催化活性较差。 $\text{CuAl}_3$  催化剂在液时空速为  $1.75 \text{ h}^{-1}$  时, 最佳 MOP 转化率为 85.2%, MOA 选择性为 55.7%, 这表明催化剂的催化氧化活性较高; 在液时空速为  $1.75\sim 2.00 \text{ h}^{-1}$  时 MOP 转化率和 MOA 选择性几乎不变。MOP 转化率随液时空速的增大变化不大, MOA 选择性随液时空速的增大先增大后减小。当液时空

速达到 1.5~2.0 h<sup>-1</sup>时, MOA 选择性约为 55.7%, 继续增加液时空速, MOA 选择性开始下降。两种催化剂催化活性差异大的原因可能是用改进共沉淀法制备的催化剂较传统浸渍法制备的催化剂具有更大的比表面积、更高的分散度以及更小的粒径。

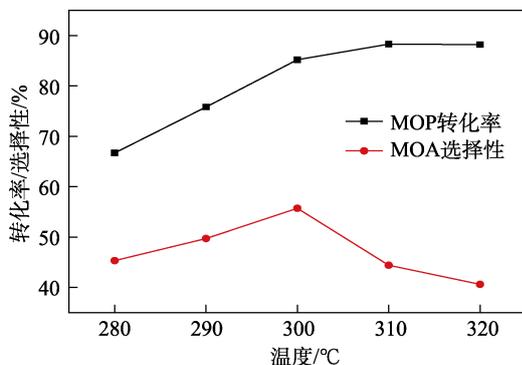


反应条件: 温度 300 °C, n(O<sub>2</sub>)/n(MOP)=7.2

图 4 CuAl<sub>3</sub> 和 IM-CuAl 催化剂在不同液时空速下的催化活性对比

Fig. 4 Catalytic activities of CuAl<sub>3</sub> and IM-CuAl catalysts at different space velocities

图 5 是反应达到稳定 (2 h) 后不同反应温度对 CuAl<sub>3</sub> 催化剂活性的影响。根据前期实验探索, 固定液时空速为 1.75 h<sup>-1</sup> 进行实验, 结果表明, 最佳反应温度为 300 °C。温度超过 300 °C 后, 继续升高温度虽然 MOP 转化率略有提高, 但 MOA 选择性大幅下降。

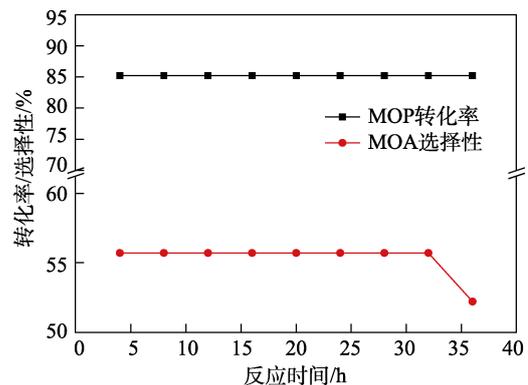


反应条件: LHSV=1.75 h<sup>-1</sup>, n(O<sub>2</sub>)/n(MOP)=7.2

图 5 不同反应温度对 CuAl<sub>3</sub> 催化剂催化活性的影响

Fig. 5 Effects of different reaction temperatures on the catalytic activity of CuAl<sub>3</sub> catalysts

用 CuAl<sub>3</sub> 催化剂在 300 °C、液时空速 2 h<sup>-1</sup>, n(O<sub>2</sub>)/n(MOP)=7.2 条件下进行 CuAl<sub>3</sub> 催化剂寿命实验, 结果见图 6。由于传统浸渍法制备的 IM-CuAl 催化剂在液时空速为 2 h<sup>-1</sup> 时活性很低, 失去测试催化剂寿命的意义。由图 6 可看出, CuAl<sub>3</sub> 催化剂可稳定运行 32 h。值得指出的是, 在 MOP 转化率降至 50% 后, 停止泵入原料, 调大载气流量至 500 mL/min, 在 400 °C 保持 6 h 以上, 催化剂可实现在线氧化再生, 再生后催化剂的 MOP 转化率为 82.6%, MOA 选择性为 56.2%, 基本恢复之前的活性。



反应条件: 300 °C, LHSV=2 h<sup>-1</sup>, n(O<sub>2</sub>)/n(MOP)=7.2

图 6 典型催化剂 CuAl<sub>3</sub> 的催化反应稳定性实验

Fig. 6 Catalytic reaction stability experiment of typical catalyst CuAl<sub>3</sub>

### 3 结论

采用改进共沉淀法, 通过适宜的 pH 环境 (pH=5) 合成出多孔且骨架为 Cu—O—Al 结构的催化剂前体, 继而通过正丁醇对前驱体蒸发处理, 可以保持原有孔结构不坍塌的同时具有扩孔、扩容等作用, 从而增加了催化剂的比表面积与分散度, 成功制备了高比表面积、高原子分散度的 CuAl<sub>x</sub> 催化剂。采用改进共沉淀法制备的催化剂较传统浸渍法制备的催化剂, 具有高比表面积 (383.87 m<sup>2</sup>/g)、高分散度 (42.74%) 以及更小的铜粒径 (2~3 nm), 同时其具有 Cu—O—Al 骨架结构, 完全不同于传统负载型 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。在温度为 300 °C、液时空速为 2 h<sup>-1</sup> 条件下进行 MOP 的催化氧化实验, CuAl<sub>3</sub> 催化剂上 MOP 转化率为 85.2%, MOA 选择性为 55.7%, 而该空速下传统浸渍法制备的催化剂几乎无活性。得益于高比表面积、高分散度和更小的粒径以及 Cu—O—Al 特殊骨架结构, 催化剂寿命明显提升, 稳定运行 32 h 以上没有出现明显的失活。

### 参考文献:

[1] MA Y (马悦), ZHANG C H (张晨辉), DU F P (杜凤沛). Development trend and frontier technology of pesticide preparations[J]. Modern Agrochemicals (现代农药), 2022, 22(1): 1-8.

- [2] LIU Q L (刘千里). Looking at the future development of China's pesticide industry from the perspective of foreign pesticide management and channel service systems[J]. *Agricultural Materials and Market Channel Edition (农资与市场渠道版)*, 2017, (5): 59-62.
- [3] ZHANG M J (张梦杰), WANG Y (王洋), YANG X Q (杨小琴), *et al.* Research on the prevention and reduction measures of herbicide phytotoxicity[J]. *Soil and Crops (土壤与作物)*, 2020, 9(1): 166-177.
- [4] ZHANG Z Q (张宗庆), ZHANG Y (张寅), ZHANG R (张睿). Research on the development trend of my country's pesticide industry from multiple innovation perspectives[J]. *Journal of Southeast University (东南大学学报)*, 2010, 12(6): 53-56.
- [5] ZHAO Y N (赵颖楠), ZI X J (字雪靖), WANG W (王婉), *et al.* Field weed control effects of different herbicides and their effects on the growth and development of millet[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology (应用生态学报)*, 2020, 31(7): 2415-2421.
- [6] HU Y (胡钰), WANG L (王莉). Regional comparison and enlightenment of China's sustainable agricultural development model[J]. *Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning (中国农业资源与区划)*, 2020, (1): 8-14.
- [7] HUANG J K (黄季焜), XIE W (解伟), SHENG Y (盛誉), *et al.* Global agricultural development trend and China's agricultural development prospect in 2050[J]. *Strategic Study of CAE (中国工程科学)*, 2022, 24(1): 29-37.
- [8] ZHANG W Y (张文郁), ZHAO N (赵宁), WEI W (魏伟), *et al.* Screening and catalysis of solid catalysts for highly selective synthesis of 1-methoxy-2-propanol[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2005, 22(1): 26-28.
- [9] MAO H L (毛会玲), WANG C (王晨), YAN M (晏秘), *et al.* TEMPO functionalized conjugated microporous polymers as efficient alcohol catalytic oxidants[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 976-981.
- [10] VENTURELLO C, RICCI M. Oxidative cleavage of 1,2-diols to carboxylic acids by hydrogen peroxide[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1986, 51(9):1599-1602.
- [11] MARIELLA R P, LEECH J L. The synthesis of some isomeric dimethyl-hydroxymethylpyridines. 3,4-Didesoxy-pyridoxin[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 71(1): 331-338.
- [12] MALLAT T, BAIKER A. Liquid-phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol with air. I. Lead and bismuth promotion and deactivation of palladium catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1991, 79(1): 41-58.
- [13] MALLAT T, BAIKER A, PATSCHEIDER J. Liquid phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol with air: II. Structure and chemical properties of lead-promoted palladium catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1991, 79(1): 59-75.
- [14] MALLAT T, BAIKER A, BOTZ L. Cheminform abstract: Liquid-phase oxidation of 1-methoxy-2-propanol with air. part 3. Chemical deactivation and oxygen poisoning of platinum catalysts[J]. *ChemInform*, 2010, 23(47): 110-114.
- [15] LANDAU M V, KOGAN S B, HERSKOWITZ M. Dehydrogenation of methoxyisopropanol to methoxyacetone on supported bimetallic Cu-Zn catalysts[J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1997, 108(97): 407-414.
- [16] LI M Y (李明阳), LI T (李涛), FANG D Y (房鼎业). Effects of Fe-modified Cu/Zn/MgO catalysts on syngas to lower alcohols[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(6): 646-651.
- [17] WANG J Q (王军伟), CAO G Y (曹国英), HU X Q (胡信全). CuO-NiO/SiO<sub>2</sub> catalytic oxidation of 1-methoxy-2-propanol to synthesize methoxyacetone[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2002, 23(4): 349-351.
- [18] ZHAO Y, WANG J E, CHEN H, *et al.* Synthesis of high-surface-area Co—O—Si complex oxide for skeletal isomerization of 1-hexene and hydrodesulfurization of thiophene[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(8): 1402-1409.
- [19] ZHAO Y, WANG J E, SONG G X, *et al.* Preparation of NiAlO<sub>x</sub> and NiSiO<sub>x</sub> complex oxides with high surface areas for the isomerization reactions of 1-hexene[J]. *Catal Lett*, 2016, 146(10): 1934-1942.
- [20] XIA S X, NIE R F, LU X Y, *et al.* Hydrogenolysis of glycerol over Cu<sub>0.4</sub>Zn<sub>5.6</sub>Mg<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>8.6</sub> catalysts: The role of basicity and hydrogen spillover[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 296(7):1-11.
- [21] GRIFT C, MULDER A, GEUS J W. Characterization of silica-supported copper catalysts by means of temperature-programmed reduction[J]. *Applied Catalysis*, 1990, 60(1): 181-192.
- [22] XUE M W, HU S H, CHEN H, *et al.* Preparation of highly loaded and dispersed Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(5): 332-336.
- [23] YE R P, LIN L, YANG J X, *et al.* A new low-cost and effective method for enhancing the catalytic performance of Cu-SiO<sub>2</sub> catalysts for the synthesis of ethylene glycol via the vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate by coating the catalysts with dextrin[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 350(6): 122-132.
- (上接第 1857 页)
- [10] ZHAO L C (赵立春), ZHANG Y Y (张亚玉), LI X P (李小沛), *et al.* Optimization and comparison of three extraction processes of ginseng polysaccharide[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences (江苏农业科学)*, 2019, 47(21): 254-260.
- [11] LI Y L (李娅丽), ZHANG Y F (张越非), LIU Z (刘哲), *et al.* Optimization of microwave assisted extraction of ginsenosides and polysaccharide by response surface methodology[J]. *China Medical Herald (中国医药导报)*, 2015, 12(16): 42-47.
- [12] SONG Y R, SUNG S K, JANG M, *et al.* Enzyme-assisted extraction, chemical characteristics, and immunostimulatory activity of polysaccharides from Korean ginseng (*Panax ginseng* Meyer)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 116: 1089-1097.
- [13] ZHANG Y R (张艳荣), FAN H X (樊红秀), LIU H C (刘鸿斌), *et al.* Optimization of extraction process of ginseng polysaccharides and monosaccharide composition analysis[J]. *Food Science (食品科学)*, 2015, 36(20): 37-42.
- [14] SONG Y (宋岩), GUAN H N (关桦楠), LIU B (刘博), *et al.* Ionic liquid-based ultrasonic assisted extraction of pueraria flavones and its antioxidant activity[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2020, 41(20): 97-100, 107.
- [15] ZUO L (左琳), AO X Q (敖先权), GUO Y (郭妤). Application on extraction of natural products by imidazolium ionic liquid[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2019, 40(23): 324-330, 336.
- [16] CHU Z S (初正帅), PENG X M (彭效明), CAI Q M (蔡青蔓), *et al.* Application of ionic liquids and their two-aqueous phase systems in extraction and separation of polysaccharides from mulberry leaves[J]. *Food Research and Development (食品研究与开发)*, 2021, 42(8): 113-118.
- [17] DUAN X X (段新新), WANG L (王莉), WU R A (吴仁安), *et al.* Study on ionic liquids ultrasonic-assisted extraction of index components from *Gastrodia elata* Blume[J]. *Journal of Pharmaceutical Research (药学研究)*, 2021, 40(5): 304-309.
- [18] WU L J (吴莉娟), PENG X M (彭效明), TANG C Y (汤晨洋), *et al.* Progress in extraction of terpenoids from natural products by imidazole ionic liquids[J]. *Acta Chinese Medicine and Pharmacology (中医药学报)*, 2021, 49(5): 97-102.
- [19] GE J H (葛俊宏), XU M R (许梦然), WANG J Q (王迦琦), *et al.* Optimization of extraction process of polysaccharide from ginseng and its antioxidant activity *in vitro*[J]. *Journal of Beihua University (Natural Science) (北华大学学报: 自然科学版)*, 2021, 22(1): 36-41.
- [20] QI Y L (祁玉丽), SUN Y S (孙印石), LI S S (李珊珊). Isolation, purification and DPPH free radicals scavenging activity of fructus schisandrae chinensis polysaccharides[J]. *Special Wild Economic Animal and Plant Research (特产研究)*, 2019, 41(3): 8-11.
- [21] LI S S (李珊珊), QI Y L (祁玉丽), HUA M (华梅), *et al.* Study on purification and antioxidant activity of polysaccharide from *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill[J]. *The Food Industry (食品工业)*, 2018, 39(4): 233-237.
- [22] CHENG S (程爽), HE F (贺斐), FU L Y (付龙洋), *et al.* Preparation and antioxidant activity of selenium polysaccharides from *Rabdosia rubescens*[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(10): 2064-2071.
- [23] TANG Y M (唐一梅), QIN B (秦蓓), ZHANG D Z (张德柱), *et al.* Optimization of ionic liquid-assisted extraction of paeonol from *Moutan Cortex*[J]. *Chinese Traditional Patent Medicine (中成药)*, 2021, 43(9): 2292-2296.
- [24] CHEN H J (陈惠杰), DIAO L (刁磊), HUANG X D (黄小丹), *et al.* Ultrasonic extraction of hypericin from *Hypericum attenuatum* Choisy and its anti-infectious bronchitis virus[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(8): 1578-1590.
- [25] CHEN H (陈虎), HOU L J (侯丽娟), LU F Y (路付勇), *et al.* Optimization of ultrasonic solvent method of polysaccharide extraction technology from *Stevia rebaudiana* by response surface methodology[J]. *The Food Industry (食品工业)*, 2022, 43(5): 6-9.