

# 碱土金属对 $\text{CuZrO}_2$ 催化剂上乙醇 制备酮类化合物性能的影响

魏玲<sup>1</sup>, 曾春阳<sup>2\*</sup>, 解红娟<sup>3</sup>, 武应全<sup>3\*</sup>

(1. 太原学院 公共实验中心, 山西 太原 030032; 2. 中国石油和化学工业联合会, 北京 100723; 3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

**摘要:** 以碱土金属通过共沉淀法改性  $\text{CuZrO}_2$  催化剂, 制得了不同碱土金属改性的 M-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂 (M=Mg、Ca、Sr 和 Ba), 并将其用于催化乙醇一步法制备酮类化合物的反应中。采用 BET、XRD、氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR)、乙醇程序升温表面反应 (乙醇-TPSR)、CO<sub>2</sub> 程序升温脱附 (CO<sub>2</sub>-TPD) 以及 XPS 对催化剂的体相结构、性质进行了研究。结果表明, 以碱土金属 Ba 改性的 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂上 Cu 2p<sub>3/2</sub> 结合能较高, 有利于乙醇分子中 O—H 键断裂形成乙醛, 且该催化剂表面乙醛脱附量最大、中强碱性位 (晶格氧) 碱性最强, 明显促进了缩合反应的进行。在 350 °C、0.1 MPa、N<sub>2</sub> 为载气、气时空速 (GHSV) 为 2000 h<sup>-1</sup>、乙醇进样量为 1.8 mL<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>/(mL<sub>cat</sub>·h) 的条件下, Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂上乙醇转化率和酮类产物选择性最高, 分别为 98.1% 和 51.1%, 且在 45 h 内具有较好的催化稳定性。

**关键词:** 碱土金属; CuZrO<sub>2</sub> 催化剂; 乙醇; 酮类化合物; 缩合反应; 催化技术

中图分类号: O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 08-1662-06

## Effect of alkaline-earth metals on the catalytic performance of $\text{CuZrO}_2$ for ketone synthesis from ethanol

WEI Ling<sup>1</sup>, ZENG Chunyang<sup>2\*</sup>, XIE Hongjuan<sup>3</sup>, WU Yingquan<sup>3\*</sup>

(1. Public Experimental Center, Taiyuan University, Taiyuan 030032, Shanxi, China; 2. China Petroleum Chemical Industry Federation, Beijing 100723, China; 3. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

**Abstract:** M-CuZrO<sub>2</sub> catalysts (M=Mg, Ca, Sr and Ba) were prepared by modification of CuZrO<sub>2</sub> catalysts with different alkaline-earth metals via co-precipitation method, and then employed to catalyze the one-step synthesis of ketones from ethanol. The structure and properties of catalysts obtained were characterized and analyzed by BET, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, ethanol-TPSR, CO<sub>2</sub>-TPD and XPS. The results showed that Ba-CuZrO<sub>2</sub> catalyst exhibited higher Cu 2p<sub>3/2</sub> electron binding energy, which was in favor of the O—H bond breakage in ethanol molecules to acetaldehyde formation. Moreover, Ba-CuZrO<sub>2</sub> catalyst displayed largest acetaldehyde desorption and strongest alkalinity of medium strength alkaline site (lattice oxygen), which demonstrated a significant promotion effect on the condensation reaction. Under reaction conditions of 350 °C, 0.1 MPa, N<sub>2</sub> as carrier gas, GHSV 2000 h<sup>-1</sup> and ethanol feed of 1.8 mL<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>/(mL<sub>cat</sub>·h), catalysis with Ba-CuZrO<sub>2</sub> achieved highest ethanol conversion rate and ketone product selectivity, 98.1% and 51.1% respectively. Moreover, Ba-CuZrO<sub>2</sub> catalyst maintained stable catalytic activity within 45 h.

**Key words:** alkaline-earth metals; CuZrO<sub>2</sub> catalyst; ethanol; ketones; condensation reaction; catalysis technology

收稿日期: 2022-04-11; 定用日期: 2022-06-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220335

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目 (2021L577); 山西省自然科学基金 (20210302123009)

作者简介: 魏玲 (1982—), 女, 博士, E-mail: weiling0904@126.com。联系人: 曾春阳 (1983—), 男, 助理研究员, E-mail: zengcy@cpicif.org.cn; 武应全 (1981—), 男, 助理研究员, E-mail: wuyq@sxicc.ac.cn。

酮类化合物是目前工业中非常重要的有机溶剂和化工原料。如丙酮能用于合成环氧树脂、聚碳酸酯、有机玻璃、医药、农药等, 亦能作为合成涂料、黏结剂等的良好溶剂<sup>[1]</sup>。2-戊酮作为一种重要的化学品, 在润滑油脱蜡、硝基喷漆等过程中广泛用作高级溶剂, 也是药物中间体、香料和香精等的生产原料<sup>[2-3]</sup>。高级酮(C<sub>5+</sub>)主要用作硝化纤维素的溶剂和涂料、惰性反应介质, 也用作香料原料<sup>[4-5]</sup>。

目前, 工业上不同酮类产物有不同的合成方法。比如: 工业上丙酮的生产以异丙苯法为主, 是异丙苯氧化制备苯酚的副产品<sup>[6]</sup>; 而 2-戊酮的合成需要大分子原料(C<sub>4+</sub>)参与, 如仲戊醇脱氢等<sup>[7]</sup>; C<sub>5+</sub>酮类的合成则需要更长碳链化合物的脱氢或者氧化<sup>[8-9]</sup>。

乙醇是一种用途广泛的化工原料, 可以缩合制备长链含氧化合物, 还可以脱氢制备醛类、烯烃等化合物<sup>[10-13]</sup>。随着生物乙醇技术的成熟、煤制乙醇技术的逐渐产业化, 乙醇有可能出现过剩<sup>[14-15]</sup>。因此, 探索乙醇的新用途势在必行。以小分子乙醇为原料, 通过乙醇转化制备附加值更高的酮类化合物是一条很有应用前景的路线。

HE 等<sup>[2]</sup>采用 Pd 改性的 MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-ZnO 复合氧化物催化乙醇制备酮类化合物, 在 390 °C、2.0 MPa、液时空速(LHSV)为 1 h<sup>-1</sup>、气时空速(GHSV)为 10000 h<sup>-1</sup>的反应条件下, 乙醇完全转化, 酮类化合物选择性为 72.1%, 其中 2-戊酮的选择性为 44.6%。SUBRAMANIAM 等<sup>[3]</sup>采用 Pd 对 ZnO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂进行改性, 在催化乙醇制备酮类化合物过程中, 乙醇同样完全转化, 且 C<sub>5+</sub>酮类产物选择性超过 70%, 其中 2-戊酮选择性为 33.5%。以上研究发现, 通过催化乙醇转化可以高选择性合成酮类化合物, 但是由于 Pd 为贵金属, 催化剂制备成本偏高。

非贵金属 Cu 具有很好的加氢和脱氢能力, 原料廉价易得, 而 ZrO<sub>2</sub> 作为催化剂和催化剂载体被广泛应用到众多反应中, 且其自身的酸碱性可以催化缩合反应进行, 因此, 以 CuZrO<sub>2</sub> 为催化剂可以降低催化剂成本。在前期研究<sup>[7]</sup>中, 将 K-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂用于催化乙醇缩合反应得到了酮类化合物, 并发现催化剂中 Cu 及酸碱性对催化性能有明显的影响。本文拟在前期研究基础上, 采用碱性相对较弱的碱土金属 Mg、Ca、Sr 和 Ba 对 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂进行改性, 考察不同碱土金属对催化乙醇合成酮类化合物性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

三水合硝酸铜 [Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]、二水合硝酸氧锆 [ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], AR, 天津金科精细化工研究

所; 无水乙醇, AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 碱土金属硝酸盐 [Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; KOH, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

SX2-2.5-10 马弗炉, 天津市通达实验电炉厂; 电热鼓风干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; 2PB-054 IV 型平流泵, 北京星达科技发展有限公司; MiniFlex 600 型 X 射线粉末衍射仪, 日本理学株式会社; ASAP2020C 型物理吸附仪, 麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司; 氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)、CO<sub>2</sub> 程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)和乙醇程序升温表面反应(乙醇-TPSR)采用自搭实验装置<sup>[7]</sup>; ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; GC-2014 气相色谱仪(WAX 柱, 膜厚 0.25 μm, 内径 0.25 mm, 长 30 m, FID 检测器), 上海凡伟仪器设备有限公司; GC4000A 气相色谱仪(碳分子筛填充柱, 内径 3.0 mm, 长 3 m, TCD 检测器)、GC4000A 气相色谱仪(GDX-403 填充柱, 内径 3.0 mm, 长 1.0 m, FID 检测器), 上海精密仪器仪表有限公司。

### 1.2 催化剂制备

采用共沉淀法制备碱土金属改性的 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂。分别称取 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 85 g (0.32 mol)、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 19 g (0.08 mol) 和不同碱土金属硝酸盐先配成总金属离子浓度为 1 mol/L 的水溶液, 其中, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 2.56 g (0.01 mol)、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 2.36 g (0.01 mol)、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2.12 g (0.01 mol)、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2.61 g (0.01 mol), 混合后与 1 mol/L 的 KOH 溶液并流加入到含 1 L 蒸馏水的烧杯中, 保持溶液 pH=10, 在室温进行共沉淀反应, 40 min 后沉淀完成, 继续搅拌 1 h、静置老化 3 h 后, 用蒸馏水将沉淀洗涤至中性。所得滤饼在干燥箱中 110 °C 下干燥 12 h, 450 °C 下焙烧 4 h, 得到不同碱土金属改性的 M-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂(M=Mg、Ca、Sr 和 Ba), 破碎后过 30~40 目筛, 备用。

### 1.3 结构表征

XRD: Cu 靶(K<sub>α</sub>), λ = 0.1542 nm, 工作电压 40 kV, 电流 80 mA, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围为 10°~70°。N<sub>2</sub> 物理吸-脱附: 300 °C 脱气处理样品, -196 °C 进行 N<sub>2</sub> 吸附, 多点 BET 法计算比表面积, 以 p/p<sub>0</sub>=0.99 处的吸附量计算孔径。H<sub>2</sub>-TPR 和 CO<sub>2</sub>-TPD 采用自搭实验装置, 测试过程见文献<sup>[7]</sup>。乙醇-TPSR: 在以上 H<sub>2</sub>-TPR 装置上进行测试, 首先, 称取 0.1 g 催化剂装入石英管, 在 350 °C 下还原 2 h 后切换 Ar 降温至 50 °C, 采用鼓泡法将乙醇蒸汽用 Ar 引入石英管, 吸附 30 min 后停止通乙醇蒸汽和 Ar 直到基线平稳, 然后程序升温到 700 °C (10 °C/min), 采用

质谱检测脱附产物。采用 X 射线光电子能谱仪进行样品的 XPS 分析, Al K $\alpha$ , 污染碳 C 1s 为 284.6 eV。

### 1.4 催化性能测试

将 1 mL 催化剂(30~40 目)装入固定床反应器,首先在  $V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 1 : 9$  气氛下于 350 °C 还原 2 h, 之后切换为  $\text{N}_2$ , 采用平流泵将无水乙醇通入反应器, 然后进行催化乙醇制备酮类化合物的反应。反应条件如下: 反应温度为 350 °C, 反应压力为 0.1 MPa, 反应载气为  $\text{N}_2$ , GHSV 为 2000  $\text{h}^{-1}$ , 液时空速为 1.8  $\text{mL}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/(\text{mL}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ 。

反应产物通过冷阱经冷却后对液相产物进行收集、计量; 气相产物经湿式流量计计量后排空。液相产物用 GC-2014 气相色谱仪进行定量分析; 气相产物在两台气相色谱仪上进行在线分析: 色谱仪 (1), GC4000A (TCD) 分析尾气中的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$ ; 色谱仪 (2), GC4000A (FID) 分析尾气中的烃类化合物, 分析结果经归一化处理。乙醇转化率 ( $X_{\text{EtOH}}$ )、产物中不同组分(醛、酮等)选择性 ( $S_i$ ) 按下式计算:

$$X_{\text{EtOH}}/\% = (1 - N_{\text{EtOH,out}}/N_{\text{EtOH,in}}) \times 100 \quad (1)$$

$$S_i/\% = N_i / (N_{\text{EtOH,in}} - N_{\text{EtOH,out}}) \times 100 \quad (2)$$

式中:  $X_{\text{EtOH}}$  为乙醇转化率, %;  $N_{\text{EtOH,out}}$  为出口乙醇物质的量, mol;  $N_{\text{EtOH,in}}$  为入口乙醇物质的量, mol;  $N_i$  为产物中不同组分物质的量, mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂结构参数

表 1 为不同碱土金属改性  $\text{CuZrO}_2$  催化剂的结构参数。

表 1 不同碱土金属改性  $\text{CuZrO}_2$  催化剂的比表面积  
Table 1 BET surface area of  $\text{CuZrO}_2$  catalysts with different alkaline-earth metals

催化剂	平均孔径/nm	孔容/( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	比表面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )
$\text{CuZrO}_2$	5.3	0.20	164
$\text{Mg-CuZrO}_2$	3.7	0.13	143
$\text{Ca-CuZrO}_2$	3.5	0.13	144
$\text{Sr-CuZrO}_2$	3.1	0.11	144
$\text{Ba-CuZrO}_2$	3.0	0.12	160

从表 1 可以看出,  $\text{CuZrO}_2$  催化剂平均孔径和孔容分别为 5.3 nm 和 0.20  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 比表面积为 164  $\text{m}^2/\text{g}$ 。不同碱土金属改性后, 所有参数略有下降。 $\text{Mg-CuZrO}_2$  催化剂平均孔径最大, 为 3.7 nm, 而  $\text{Ba-CuZrO}_2$  催化剂平均孔径最小, 为 3.0 nm; 不同碱土金属对催化剂平均孔容影响不大; 另外, Mg、Ca 和 Sr 改性后, 催化剂比表面积降低, 约 144  $\text{m}^2/\text{g}$ , 而  $\text{Ba-CuZrO}_2$  催化剂比表面积最高, 达到 160  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

织构表征结果说明,  $\text{Ba-CuZrO}_2$  催化剂具有较小的平均孔径和较大的比表面积。

### 2.2 XRD 分析

图 1 为不同碱土金属改性  $\text{CuZrO}_2$  催化剂的 XRD 谱图。

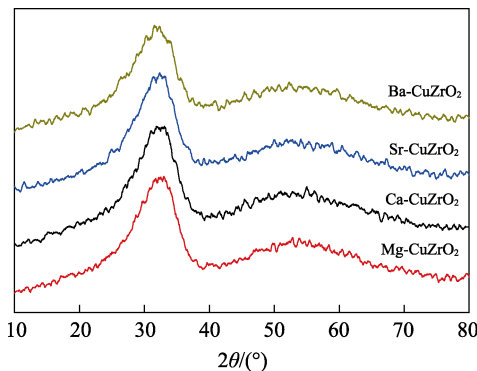


图 1 不同碱土金属改性  $\text{CuZrO}_2$  催化剂的 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{CuZrO}_2$  catalysts with different alkaline-earth metals

如图 1 所示, 所有催化剂都在  $2\theta = 20^\circ \sim 40^\circ$  之间出现了较宽的衍射峰, 归属于无定形  $\text{ZrO}_2$  的衍射峰<sup>[16]</sup>。值得注意的是, 所有催化剂中都未观察到  $\text{CuO}$  以及碱土金属氧化物的特征衍射峰, 说明  $\text{CuO}$  和碱土金属氧化物都处于无定形或高分散状态, 催化剂上没有新物相生成。

### 2.3 $\text{H}_2$ -TPR 分析

图 2 为不同碱土金属改性  $\text{CuZrO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图。

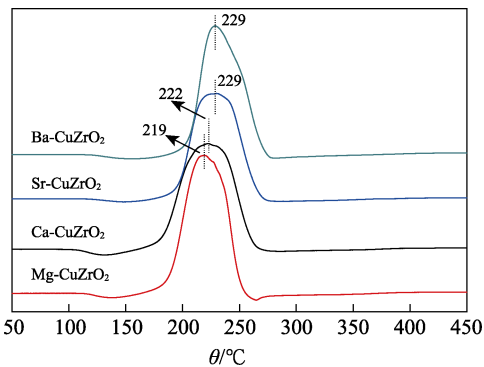


图 2 不同碱土金属改性  $\text{CuZrO}_2$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图  
Fig. 2  $\text{H}_2$ -TPR profiles of  $\text{CuZrO}_2$  catalysts with different alkaline-earth metals

如图 2 所示, 催化剂的还原峰主要在 220 °C 附近。前期研究发现<sup>[7]</sup>, 未改性  $\text{CuZrO}_2$  的主要耗氢峰在 182 °C 附近, 当加入第三组分助剂(碱土金属)后, 催化剂的耗氢峰明显向高温偏移, 说明碱土金属与 Cu 之间存在不同相互作用。潘文等<sup>[17]</sup>发现, 碱性助剂对活性组分 Fe 的还原具有抑制作用; DASIREDDY 等<sup>[18]</sup>考察碱土金属对 Cu 基催化剂上

CO<sub>2</sub> 制备甲醇过程中同样发现, 碱土金属的引入明显抑制了 CuO 的还原, 耗氢峰向高温方向偏移; 于雪等<sup>[19]</sup>发现, 碱金属和碱土金属的添加使得 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂中 CuO 的耗氢峰向高温方向移动, 这归因于 CuO 与碱土金属之间存在一定的相互作用, 使得 CuO 还原变得困难; DING 等<sup>[20]</sup>在研究碱金属 K 改性 CuFe 基催化剂上 CO 加氢合成低碳醇过程中发现, K 的添加抑制了 H<sub>2</sub> 解离吸附, 导致 CuO 还原困难。因此, 本文中碱土金属改性后催化剂的耗氢峰向高温方向偏移, CuO 还原变得困难, 一方面可能是由于碱土金属与 CuO 之间存在相互作用; 另一方面与碱土金属抑制了 H<sub>2</sub> 的解离吸附有关。

## 2.4 XPS 分析

为了考察催化剂中不同组分的化学环境变化, 采用 XPS 对不同碱土金属改性催化剂进行表征, 结果见图 3。

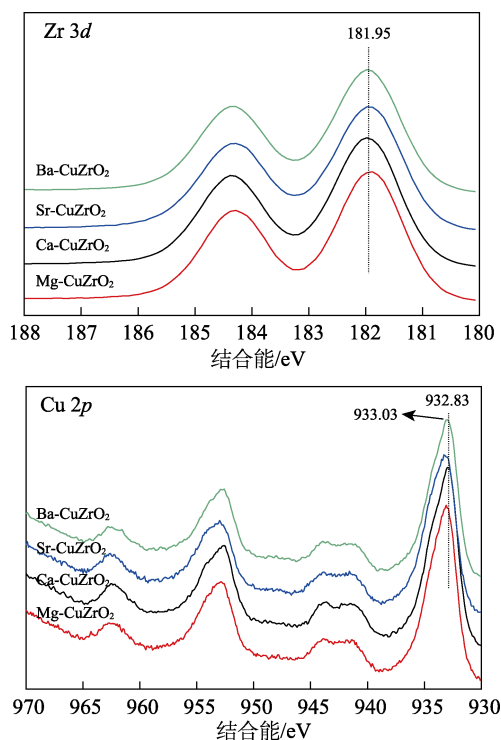


图 3 不同碱土金属改性 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂的 XPS 谱图  
Fig. 3 XPS spectra of CuZrO<sub>2</sub> catalysts with different alkaline-earth metals

由图 3 可见, 在结合能 181.95 eV 附近出现 Zr 3d<sub>5/2</sub> 峰, 说明 Zr 以 Zr<sup>4+</sup> 形式存在<sup>[7]</sup>, 依 Mg、Ca、Sr、Ba 顺序, Zr 3d 的结合能随碱土金属变化不明显。XPS 结果还可以看出, 催化剂在 933 eV 附近出现了 Cu 2p<sub>3/2</sub> 主峰, 且在高结合能处有卫星峰出现, 说明 Cu 以 Cu<sup>2+</sup> 形式存在。添加的碱土金属种类不同, Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能也不同, 其中 Ca-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂中 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能较低 (932.83 eV), 电子云密度较高, 而 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂中 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能

较高 (933.03 eV), 电子云密度较低。Cu 结合能较高时, 有利于乙醇分子中 O—H 键断裂形成乙醛, 促进后续反应。进一步说明碱土金属与 Cu 之间存在不同相互作用, 与 H<sub>2</sub>-TPR 结果一致。

## 2.5 乙醇-TPSR 分析

不同碱土金属改性 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂的乙醇-TPSR 表征结果如图 4 所示。

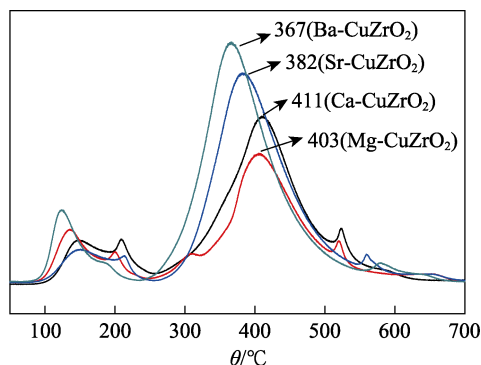


图 4 不同碱土金属改性 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂的乙醇-TPSR 谱图 (乙醛脱附曲线)

Fig. 4 Ethanol-TPSR profiles of CuZrO<sub>2</sub> catalysts with different alkaline-earth metals (acetaldehyde desorption curve)

从图 4 中可以看出, 每个催化剂都有两个明显的乙醛脱附区间, 分别位于 100~250 和 250~500 °C 两个温度区域, 由于反应温度为 350 °C, 因此, 高温区 250~500 °C 内脱附的乙醛应该与酮类产物形成相关。对比发现, 在 250~500 °C 内, 依 Ca、Mg、Sr、Ba 顺序, 乙醛脱附温度逐渐降低, Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂表面乙醛脱附温度最低, 说明该催化剂上乙醇容易脱氢形成乙醛; Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂上乙醛脱附峰面积最大, 说明此催化剂表面生成的乙醛量最大。这些结果说明, Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂容易使乙醇脱氢形成乙醛。

## 2.6 CO<sub>2</sub>-TPD 分析

图 5 为不同碱土金属改性 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图。

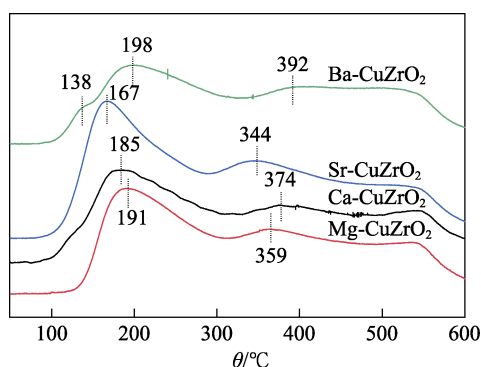


图 5 不同碱土金属改性 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱图  
Fig. 5 CO<sub>2</sub>-TPD profiles of CuZrO<sub>2</sub> catalysts with different alkaline-earth metals

从图 5 中可以看出, Mg、Ca、Sr 改性催化剂表面都有两个明显的 CO<sub>2</sub> 脱附峰 (167~191 和 344~374 °C), 分别归属为弱碱和中等强度碱性中心; 而 Ba 改性催化剂表面除了 198 和 392 °C 附近的脱附峰之外, 在 138 °C 附近有一个明显的肩峰, 说明 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂表面有 3 种不同强度的碱性中心。一般认为, 200 °C 以下 CO<sub>2</sub> 脱附峰归属为催化剂表面弱碱中心(碱性—OH 基团), 200~500 °C 间的 CO<sub>2</sub> 脱附峰归属为催化剂表面中等强度碱性中心(金属-氧离子对中晶格氧), 而 500 °C 以上 CO<sub>2</sub> 脱附峰归属为催化剂表面强碱中心(表面配位不饱和氧物种)<sup>[12]</sup>。

对比发现, 依据 Mg、Ca、Sr、Ba 顺序, 低温 CO<sub>2</sub> 脱附峰温度逐渐降低, 说明催化剂表面弱碱中心碱性强度逐渐减弱, Mg、Ca、Sr 改性催化剂表面高温脱附峰温度在 344~374 °C 附近, 说明这 3 种催化剂中强碱中心强度相差不大, 而 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化

剂表面碱性位更加丰富, 且高温脱附峰温度在 392 °C, 说明 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂表面中等强度碱性中心碱性最强。

## 2.7 催化性能评价

不同碱土金属改性 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂催化乙醇合成酮类化合物的催化性能评价结果见表 2。从表 2 中看出, 在该系列催化剂上, 乙醇转化率均达到 90% 以上, 但在 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂上乙醇转化率最高, 达 98.1%。在 Ca-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂上产物中醛类产物选择性较高, 为 1.4%, 丙酮、2-戊酮和庚酮选择性分别为 8.3%、15.9% 和 17.1%, 副产物 CO<sub>x</sub> 和 CH<sub>x</sub> 选择性分别为 21.2% 和 24.2%, 说明在反应过程中, 乙醇发生了分解, 形成了较多的副产物。改变碱土金属后, 产物分布发生了变化, 但是整体变化不大, 但在 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂产物中总酮选择性达到 51.1%。

表 2 不同碱土金属改性 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂对酮类化合物合成性能的影响  
Table 2 Effect of CuZrO<sub>2</sub> catalysts with different alkaline-earth metals on synthesis of ketones

催化剂	乙醇转化率/%	产物选择性/%							
		醛 <sup>①</sup>	丙酮	2-戊酮	庚酮	总酮	碳氧化合物 <sup>②</sup>	烃类 <sup>③</sup>	其他
Mg-CuZrO <sub>2</sub>	96.9	0.3	10.4	18.2	19.5	48.4	25.3	16.8	9.5
Ca-CuZrO <sub>2</sub>	92.3	1.4	8.3	15.9	17.1	41.3	21.2	24.2	11.9
Sr-CuZrO <sub>2</sub>	94.7	1.2	9.6	17.2	18.6	45.4	24.1	19.3	10
Ba-CuZrO <sub>2</sub>	98.1	0.2	11.6	19.7	19.8	51.1	26.8	15.1	6.8

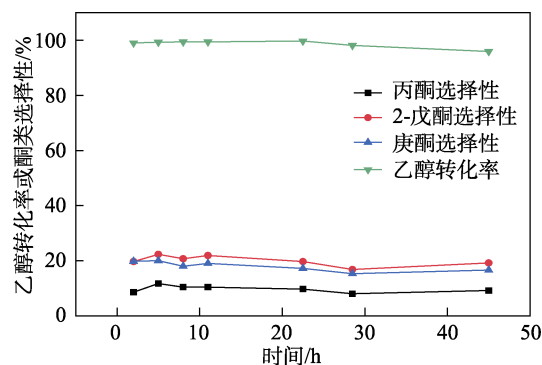
注: 反应条件为 350 °C, 0.1 MPa, 载气 N<sub>2</sub>, GHSV 为 2000 h<sup>-1</sup>, 乙醇进料量为 1.8 mL<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>/(mL<sub>cat</sub>·h), 反应时间 3 h; ①乙醛和丁醛; ②CO 和 CO<sub>2</sub>; ③烷烃和烯烃。

前文研究发现<sup>[7]</sup>, 催化剂表面碱性强弱会影响乙醛缩合反应的进行, 但前提是乙醇首先要脱氢形成乙醛, 之后再行缩合反应。乙醇脱氢反应在 Cu 上进行, 催化剂表面酸性对反应贡献度不大, 而催化剂表面碱性(中强碱性位)对酮类有明显的促进作用。

依据乙醇脱氢机理<sup>[21-23]</sup>, 乙醇的 O—H 首先在 Cu 金属表面发生断裂, 随后 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O—的 α-C—H 键断裂生成乙醛, Cu 电子结合能越高, 其周围电子云密度越低, 越有利于活化乙醇的 O—H 键, 这也是为什么 Cu<sup>δ+</sup>可以增加脱氢转化频率值(TOF)的原因<sup>[24]</sup>。BET、H<sub>2</sub>-TPR 结果表明, 碱土金属的引入对催化剂结构影响不大, 但碱土金属有可能与 CuO 产生了相互作用, 同时抑制了 H<sub>2</sub> 活化, 使得 CuO 还原变得困难; XPS 结果发现, Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂中 Cu 的结合能较高, 有利于乙醇 O—H 断裂形成乙醛; 乙醇-TPSR 结果显示, Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂上乙醇脱氢形成乙醛的温度最低, 且乙醛脱附量最大, 说明 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂有利于乙醇脱氢形成乙醛。CO<sub>2</sub>-TPD 结果显示, 碱土金属的添加对催化剂表面碱性位强度和含量具有明显的影响, 在 Ba-CuZrO<sub>2</sub>

催化剂表面中强碱性位碱性最强, 有利于缩合反应的进行, 促进了酮类产物的形成。综合以上表征和评价结果, Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂具有较好的酮类形成活性。

进一步考察了 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂上乙醇转化率、产物丙酮、2-戊酮以及庚酮的选择性随时间的变化, 结果见图 6。



反应条件: 350 °C, 0.1 MPa, N<sub>2</sub> 为载气, GHSV 为 2000 h<sup>-1</sup>, 乙醇进料量 1.8 mL<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub>/(mL<sub>cat</sub>·h)

图 6 Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂稳定性测试

Fig. 6 Stability test of Ba-CuZrO<sub>2</sub> catalyst



从图 6 中可以看出, 相比较 K-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂<sup>[7]</sup>, 碱土金属 Ba 改性的 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂稳定性明显提升, 在 45 h 反应过程中, 乙醇转化率略有下降, 从最初的 99.0% 下降到 95.9%, 而丙酮和 2-戊酮选择性变化较小, 分别在 10% 和 20% 左右, 而庚酮选择性略有下降, 从最初的 19.8% 下降到 16.6%。相比较碱金属 K 改性 CuZrO<sub>2</sub> 来说<sup>[7]</sup>, 在 45 h 反应过程中 Ba 的引入提高了 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂的稳定性。

### 3 结论

制备了不同碱土金属改性的 CuZrO<sub>2</sub> 催化剂, 并考察了其在乙醇转化制备酮类化合物反应中的催化性能。结果表明, 不同碱土金属对催化剂比表面积和结构影响不大, 但是对催化剂还原性能、电子环境、乙醇脱氢性能、乙醛脱附量及中强碱性影响较大。Ba-CuZrO<sub>2</sub> 催化剂中 Cu 结合能较高, 有利于乙醇 O—H 键断裂形成乙醛, 且乙醛脱附量最大, 催化剂表面中强碱性位碱性最强, 有利于乙醇脱氢和乙醛缩合反应的进行, 明显提高了酮类化合物选择性, 相对于添加其他 3 种碱土金属元素, 其乙醇转化率和酮类化合物选择性分别为 98.1% 和 51.1%, 且在 45 h 内具有较好的催化稳定性。

### 参考文献:

- [1] LU J D (陆佳冬), ZHENG J C (郑金成), XIA T H (夏天昊), *et al.* Research progress on synthesis of methyl sobutyl ketone from acetone[J]. Zhejiang Chemical Industry (浙江化工), 2020, 51(6): 15-20.
- [2] HE D P, DING Y J, CHEN W M, *et al.* One-step synthesis of 2-pentanone from ethanol over K-Pd/MnO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>-ZnO catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 226: 89-92.
- [3] SUBRAMANIAM S, GUO M F, BATHENA T, *et al.* Direct catalytic conversion of ethanol to C<sub>5+</sub> ketones: Role of PdZn alloy on catalytic activity and stability[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2020, 59: 14550-14557.
- [4] WANG W, CUI X, MA J T, *et al.* Base-promoted ring expansion reactions for the construction of cycloheptanones through C—C bond cleavage[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2021, 41: 1-10.
- [5] CAO H Y (曹海泳), LIU W Q (刘文琴), WAN P N (万屏南), *et al.* Application of dienones in the construction of complex organic compounds[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(8): 1540-1552.
- [6] LUO H Z, GE L B, ZHANG J S, *et al.* Enhancing acetone biosynthesis and acetone-butanol-ethanol fermentation performance by co-culturing *Clostridium acetobutylicum*/*Saccharomyces cerevisiae* integrated with exogenous acetate addition[J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 111-120.
- [7] WEI L, ZENG C Y, XIE H J, *et al.* Study on the formation of 2-pentanone from ethanol over K-CuZrO<sub>2</sub> catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(1): 80-87.
- [8] LU G L (鲁桂林), QI H (齐航). Synthesis of cyclohexanol[J]. Journal of Liaoning University of Technology (Natural Science Edition) (辽宁工业大学学报: 自然科学版), 2012, 32(6): 401-404.
- [9] YANG S X (杨绍祥), MU M (穆曼), HE X (何昕), *et al.* Study on the synthesis of flavoring agent 3-octanone[J]. China Condiment (中国调味品), 2014, 39(8): 93-95.
- [10] WANG Q N, WEN X F, ZHOU B C, *et al.* Direct, selective production of aromatic alcohols from ethanol using a tailored bifunctional cobalt-hydroxyapatite catalyst[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 7204-7216.
- [11] WU X Y, FANG G Q, TONG Y Q, *et al.* Catalytic upgrading of ethanol to *n*-butanol: Progress in catalyst development[J]. ChemSusChem, 2018, 11: 71-85.
- [12] WANG Q N, ZHOU B C, WENG X F, *et al.* Hydroxyapatite nanowires rich in [Ca-O-P] sites for ethanol direct coupling showing high C<sub>6-12</sub> alcohol yield[J]. Chemical Communications, 2019, 55: 10420-10423.
- [13] CAIO M, HONORATO C L, GUIHERME G, *et al.* Synthesis of propene from ethanol: A mechanistic study[J]. ACS Catalysis, 2018, 8: 7667-7678.
- [14] YU J L, XIONG Q, LIN X, *et al.* New ideas for development of China's fuel ethanol industry in the new era[J]. China Brewing (中国酿造), 2021, 40(12): 17-21.
- [15] LAN R L (兰荣亮). Comparative analysis of production technology of coal-to-ethanol industry[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2019, 48(7): 139-140.
- [16] LAN X L (兰小林), DUAN Z K (段正康), WANG Y S (王永胜), *et al.* ZrO<sub>2</sub> with different crystal structure supported Cu catalysts for the dehydrogenation of diethanolamine[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(12): 2438-2446.
- [17] PAN W (潘文), WU K (吴铿), ZHAO Y (赵勇), *et al.* Effect of alkali metal on gas-solid reduction of iron oxide[J]. Iron and Steel (钢铁), 2013, 48(6): 7-14.
- [18] DASIREDDY V D B C, ŠTEFANČIČ N S, HUŠ M, *et al.* Effect of alkaline earth metal oxide (MO) Cu/MO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on methanol synthesis activity and selectivity via CO<sub>2</sub> reduction[J]. Fuel, 2018, 233: 103-112.
- [19] YU X (于雪), CHEN J (陈洁), ZHANG H Q (张宏庆), *et al.* Study on Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts modified by alkali metal and alkaline earth metal for ethanol one-step synthesis ethyl acetate[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2016, 45(10): 1938-1941.
- [20] DING M Y, TU J L, QIU M H, *et al.* Impact of potassium promoter on Cu-Fe based mixed alcohols synthesis catalyst[J]. Applied Energy, 2015, 138: 584.
- [21] WANG Q N (王庆楠), ZHOU B C (周百川), HE L (贺雷), *et al.* Catalytic conversion of ethanol to oxygen-containing value-added chemicals[J]. Journal of Dalian University of Technology: Natural Science (大连理工大学学报: 自然科学版), 2020, 60(5): 465-476.
- [22] HANUKOVICH S, DANG A, CHRISTOPHER P. Influence of metal oxide support acid sites on Cu-catalyzed nonoxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 3537-3550.
- [23] SUSHKEVICH V L, IVANOVA I I, TAARNING E. Mechanistic study of ethanol dehydrogenation over silica supported silver[J]. ChemCatChem, 2013, 5: 2367-2373.
- [24] CASSINELLI W H, MARTINS L, PASSOS A R, *et al.* Correlation between structural and catalytic properties of copper supported on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction[J]. ChemCatChem, 2015, 7: 1668-1677.