

Ca 对 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 结构及其催化醋酸仲丁酯加氢反应性能的影响

贾长斌^{1,2}, 罗学清¹, 孙培永¹, 张胜红^{1*}, 姚志龙¹

(1. 北京石油化工学院 化学工程学院 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617;

2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体采用分步浸渍法制备了不同 CaO 含量的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂, 并测试了其催化醋酸仲丁酯加氢制备仲丁醇的反应性能. CaO 含量对催化剂的结构、氧化还原性能、酸碱性和金属铜分散度的影响分别采用 XRD、H₂-TPR、XPS、NH₃-TPD 和 N₂O-H₂ 氧化还原滴定实验进行分析. 结果表明, 适量氧化钙的引入对金属铜的分散度无明显影响, 过量的氧化钙 (>20%) 降低催化剂的比表面积, 进而导致金属铜分散度的降低; 但钙作为给电子助剂能够补偿电子从铜向氧化硼之间的迁移, 提高催化剂的酯加氢活性. 同时, 氧化钙的引入能够有效消除 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂表面的强酸性位点并降低催化剂的酸量, 减少醋酸仲丁酯加氢反应中酸催化副产物以及催化剂表面积碳的生成.

关键词: Cu-B/Ca/Al₂O₃; 醋酸仲丁酯; 仲丁醇; 乙醇; 加氢反应

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

仲丁醇是一种重要的有机化工原料, 主要用于甲乙酮的生产. 而后者是一种性能优良的有机溶剂, 具有低毒、低沸点和强溶解性等特点, 广泛应用于涂料、燃料、医药等行业^[1-3]. 随着近年来甲乙酮消耗量的不断增加, 仲丁醇的市场需求也在不断扩大. 目前, 仲丁醇主要通过正丁烯的水合进行生产, 但该方法正丁烯的单程转化率仅 6% 左右, 大量的正丁烯需要循环使用, 因而导致较高的能耗^[4]. 另一方面, 随着我国近年来煤制甲醇行业的蓬勃发展, 其重要的下游产品——醋酸的产能也大幅度增加, 远远超出了市场的实际需求. 为解决甲醇行业中过量醋酸的应用问题, 王定博等^[5]和姚志龙等^[6]分别发明了以工厂炼气中 C4 混合烯烃和醋酸为原料制备醋酸仲丁酯 (SBA) 的方法. 但醋酸仲丁酯作为溶剂应用市场容量有限, 限制了该技术进一步的发展. 通过醋酸仲丁酯加氢制备仲丁醇并联产乙醇, 不仅能够有效拓宽醋酸仲丁酯的下游利用市场, 而且可以将醋酸经由醋酸仲丁酯加氢转化为乙醇, 增加煤制甲醇行业产品的多样性并提高相应产品的附加值.

铜基催化剂由于其在羰基加氢反应中的高活性和廉价的成本在酯加氢反应中得到广泛地应用, 液相加氢已成为一种新的制备技术. 例如, 草酸二甲酯在 Cu/SiO₂ 催化剂上能够高效地加氢制备乙二醇, 原料的转化率和产物的选择性可以分别达 99.9% 和 95.0%^[1, 2, 7-9]; 乙酸乙酯在 Cu-Zn/SiO₂ 催化剂上加氢制备乙醇的转化率和选择性也可以分别达到 81.6% 和 93.8%^[10]; 在脂肪酸酯的加氢反应中, Cu-Zn/Al₂O₃ 催化剂上十八烷醇的收率甚至可以高达 98%^[11-12]. 尽管铜基催化剂在酯加氢制备相应醇的反应中表现出了高活性和高选择性, 但催化剂的稳定性, 尤其是高温水 (汽) 存在条件下活性铜粒子的聚集而导致的催化剂活性降低, 一直是制约其工业化应用的关键因素^[13-15]. 为解决这一问题, 研究人员尝试了在铜基催化剂中加入各种助剂以提升其水热稳定性. He 等^[16]发现助剂氧化硼的引入能够显著提高 Cu/SiO₂ 催化剂中铜物种的分散度并有效抑制反应条件下铜粒子的长大, 在 Cu/B 摩尔比为 6.6 的催化剂上获得了最好的草酸二甲酯加氢反应稳定性. Zhao 等^[17]也发现 Cu/SiO₂ 催

收稿日期: 2015-04-07; 修回日期: 2015-05-14.

基金项目: 北京市自然科学基金 (2154048).

作者简介: 贾长斌 (1988-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, 张胜红, E-mail: zshong@bupt.edu.cn.

化剂中适量 B₂O₃ 的引入能够增强金属和载体间的相互作用,抑制草酸二甲酯加氢反应中铜粒子的聚集;但过量的 B₂O₃ 反而引起铜物种分布的不均一性,进而导致活性下降。

在前期工作中^[4,18],我们首次报道了 Cu/Al₂O₃ 催化醋酸仲丁酯加氢制备仲丁醇的反应性能,并详细考察了助剂 B₂O₃ 的加入对 Cu/Ca/Al₂O₃ 催化剂结构及其催化醋酸仲丁酯加氢反应性能的影响。结果表明, B₂O₃ 既可以作为结构性助剂促进铜物种在催化剂表面的分散,又可以作为电子性助剂提高催化剂表面铜物种的稳定性。在 B₂O₃ 的负载量为 20% 时,醋酸仲丁酯的转化率和仲丁醇的选择性可以分别达到 99.5% 和 98.9%。但实验中同时也发现:催化剂整体的反应性能,尤其是产物的选择性,与载体中 CaO 的含量密切相关。

为此,在以下的工作中我们将固定 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂中 CuO 和 B₂O₃ 的含量,详细考察载体中 CaO 的含量对催化剂的结构、酸碱性、金属铜的分散度,及其催化醋酸仲丁酯加氢反应活性和产物选择性的影响。基于相关实验结果,我们将进一步探讨 CaO 含量影响催化剂结构以及醋酸仲丁酯加氢反应性能的机制,初步建立催化剂结构和反应性能之间的关联。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将一定质量的拟薄水铝石(中国石油化工股份有限公司催化剂长岭分公司)和 CaO(A.R.,天津明洋化工有限公司)粉末加入到适量 10% 的硝酸水溶液中,混合揉捏均匀后在室温下挤条成型。所得条状物质在 120 °C 过夜烘干后,于马弗炉中 540 °C 条件下焙烧 4 h 得到 CaO/ γ -Al₂O₃ 复合氧化物,然后切成粒度为粒径 2~4 mm 的载体条。将上述载体在含有适量 H₃BO₃(A.R.,国药集团化学试剂有限公司)的水溶液中等体积浸渍 24 h,所得固体 120 °C 干燥后在 540 °C 焙烧 4 h。焙烧后的样品然后在适量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O(A.R.,国药集团化学试剂有限公司)水溶液中再次等体积浸渍 24 h,干燥后在马弗炉中 540 °C 条件下焙烧 4 h。整个制备过程中,CaO 的质量分数以 γ -Al₂O₃ 的质量为基准进行计算,B₂O₃ 的质量分数以焙烧后的 CaO/Al₂O₃ 复合氧化物的质量为基准进行计算,而 CuO 的质量分数以焙烧后的载体 B₂O₃/CaO/Al₂O₃ 的质量为基

准进行计算。其中,B₂O₃ 和 CuO 的理论质量分数均控制在 20%。

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔容采用美国麦克仪器公司的 ASAP 2020 比表面积及孔径分析仪进行测定,样品在 110 °C 和 300 °C 分别进行真空处理后降温至 -196 °C 进行氮气的物理吸附。样品的晶相结构采用日本岛津公司的 XRD 7000 型 X-射线衍射仪进行分析(Cu K α , λ = 0.1542 nm, 40 kV, 40 mA),扫描速率为 4°/min。催化剂的形貌采用日本岛津公司的 SSX-550 扫描电镜(SEM)在 20 kV 的加速电压条件下进行分析;催化剂的组成采用 PANalytical 公司的 Axios^{max} 型 X-射线荧光光谱仪(XRF)进行测定,操作电压和电流分别为 30 kV 和 133 mA。反应后的催化剂的热重曲线采用北京恒久公司的 HTC-3 热分析仪器进行记录,空气流速为 30 mL/min,程序升温速率为 10 °C/min。X-射线光电谱(XPS)数据在 AXIS Ultra (Kratos, Shimadzu) 多功能成像电子能谱仪上采用带单色器的铝靶 X-射线源(Al K α , $h\nu$ = 1 486.71 eV)进行测定,所得能谱数据以污染碳的 C1s 电子结合能 284.6 eV 作为标准进行校正。

氢气程序升温还原(H₂-TPR)在天津先权 TP-5080 多功能吸附仪上进行。0.10 g 催化剂经干燥氩气(30 mL/min)在 500 °C 吹扫处理 1 h 后降至室温,引入 5% 的 H₂/Ar 混合气体(30 mL/min);待热导检测器(TCD)基线平稳后,以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C,尾气流中氢气浓度的变化采用 TCD 进行监测。TCD 的响应则采用相同条件下 CuO(A.R.,国药集团化学试剂有限公司)的还原进行校正。反应后催化剂表面积碳的反应活性采用氢气程序升温加氢反应(H₂-TPH)进行定性分析,具体操作步骤同 H₂-TPR 实验过程。

氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)亦在同样的装置上进行。0.2 g 催化剂首先在氦气流中(30 mL/min)于 500 °C 处理 1 h 以除去催化剂表面吸附的水及其它杂质,在氦气流中降温至 100 °C 并在该温度下引入氨气(20 mL/min)进行氨气吸附 30 min;然后切入氦气(30 mL/min)在 100 °C 进行吹扫直至 TCD 基线平稳;最后以 10 °C/min 的速率进行程序升温并以 TCD 记录 NH₃ 的脱附信号。

催化剂表面金属铜的分散度采用 N₂O-H₂ 氧化还原滴定方法在 TP-5080 装置上进行测定^[19]。

0.1 g 的催化剂首先在干燥氩气流中 (30 mL/min) 于 500 °C 处理 1 h, 降温至室温并引入 5% 的 H_2/Ar 混合气体 (30 mL/min), 待基线平稳后以 10 °C/min 的速率进行程序升温还原并计算消耗的氢气的物质的量 n_1 ; 然后将还原后的催化剂降温至 50 °C, 以 10% 的 N_2O/He 混合气体 (30 mL/min) 吹扫 1 h 以将表面的 Cu 充分氧化为 Cu_2O . 在 He (30 mL/min) 气氛下降至室温后采用相同的条件进行第 2 次氢气程序升温还原, 记录氢气的消耗量 n_2 , 则催化剂表面铜的分散度 (D) 可以表示为 $D = 2n_2/n_1$.

1.3 催化剂活性测试

催化剂催化醋酸仲丁酯加氢反应性能的评价在固定床反应器上进行, 不锈钢反应管的尺寸为 $\Phi 12\text{ mm} \times 600\text{ mm}$, 反应管恒温区长度为 150 mm. 实验过程中, 催化剂的装填量为 10 g (粒径 2 ~ 4 mm), 床层高度为 90 ~ 100 mm 并位于反应管的恒温区内; 同时, 催化剂床层上下两端分别用惰性玻璃珠装填. 反应温度通过反应器外壁加热炉进行控制, 并通过位于催化剂床层中间的管芯热电偶进行监测; 反应压力由位于反应器后的背压阀进行调节. 催化剂在反应前首先在 300 °C 还原 1 h, 然后降温至 225 °C 进行反应; 氢气的流速为 500 mL/min, 醋酸仲丁酯 (A. R., >99%, 阿拉丁试剂有限公司) 的进料速率为 0.1 mL/min, 原料的质量空速为 0.5 h^{-1} , 反应压力为 8 MPa. 反应后的产物冷却后经气液分离罐进行分离, 液相和气相产物均采用装有毛细管色谱柱 (SupercowaxTM 10, 30 m $\times$ 0.53 mm $\times$ 1 μm) 和氢火焰检测器的安捷伦 GC-7890A 气相色谱仪进行分析.

其中, 醋酸仲丁酯每小时的进料量与反应后放出液中醋酸仲丁酯残留量之间的差值记为该时间段内转化的醋酸仲丁酯的量, 并据此计算该反应时间段内原料的平均转化率; 产物仲丁醇、叔丁醇、碳四烷烃和烯烃、乙醇、醋酸和醋酸乙酯的选择性分别采用该产物中总碳原子的摩尔数与转化的醋酸仲丁酯中的总碳原子摩尔数的比值进行计算. 具体的计算公式如下:

$$X = \frac{\text{converted SBA}}{\text{feed SBA}} \times 100\%$$

$$S(\text{butanol}) = \frac{2n(\text{butanol})}{3n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%$$

$$S(\text{C4}) = \frac{2n(\text{C4})}{3n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%$$

$$S(\text{ethanol}) = \frac{n(\text{ethanol})}{3n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%$$

$$S(\text{HOAc}) = \frac{n(\text{HOAc})}{3n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%$$

$$S(\text{EtOAc}) = \frac{2n(\text{EtOAc})}{3n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

氢气还原后的新鲜催化剂的物理化学性质如表 1 所示. XRF 元素分析结果表明, 不含 CaO 的催化剂上 CuO 的负载量为 11.4%, 低于 20% 的理论值; 其它含有 CaO 的催化剂上, CuO 的实际负载量和理论中能够较好地吻合. 同时, 不同催化剂上实测的 CaO 的负载量在 XRF 测量误差允许的范围内也能够和理论值相吻合. 氮气物理吸附实验结果显示, 随着载体中 CaO 的含量从 0 到 35% 递增, 催化剂的比表面积从 144.6 向 31.6 m^2/g 依次递减; 而催化剂孔容在 0 ~ 20% 的 CaO 负载区间内变化较小, 随着 CaO 含量的持续增加, 其数值从 0.317 mL/g 迅速降低到 0.173 mL/g. 这表明 CaO 的负载量在低于 20% 时能够在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面较好地分散, 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔容以及孔结构影响较小, 而更高的 CaO 负载量有可能导致 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面孔结构的覆盖. 催化剂表面形貌结构的改变也反映在其 SEM 图片上, 见图 1. 随着 CaO 含量的增加, 催化剂的粒径显著变大, 且其表面附着物也明显增多.

载体中 CaO 含量对载体及催化剂结构的影响采用 XRD 技术进行分析, 结果如图 2 所示. 由拟薄水滑石在 540 °C 焙烧后得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 2θ 为 37.5°、45.8° 和 66.6° 处具有特征的衍射峰. 随着 CaO 含量从 15% 增加到 20%, 在 2θ 为 25.5°, 29.4° 和 31.4° 处观察到明显的衍射峰, 依次归属于 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶相^[20-21]. CaO 含量进一步的增加导致 25.5° 处的衍射峰逐渐消失, 而 29.4° 处的峰则相应增强, 表明 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶相随 CaO 含量增加逐步降低以至消失, 而 CaCO_3 晶相的相对含量则有所提高. 当 CaO 含量超过 30% 时, 在 2θ 为 32.2° 和 32.4° 处观察到了属于 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 晶相的衍射峰, 并且在 26.7° 处出现了归属于 CaO 晶相的衍射峰. 综合以上结果, 随着 CaO 含量的增加, 载体 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面的含钙复合氧化物晶相从 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和

3CaO · Al₂O₃ 逐步过渡, 在更高 CaO 含量时亦观察到并贯穿于不同钙含量的 CaO/Al₂O₃ 体系。到 CaO 晶相, 而 CaCO₃ 晶相则是最稳定晶相结构

表 1 不同 CaO 含量的新鲜 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的物理化学性质
Table 1 Physicochemical properties of the fresh Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with different CaO contents

Catalysts	Loadings ^a (%)		S_{BET} /(m ² · g ⁻¹)	Pore volume V_p /(mL · g ⁻¹)	Cu dispersion ^b /%	Cu size/nm	
	CuO	CaO				$d_{\text{N}_2\text{O}}$ ^c	d_{XRD} ^d
Ca0	11.4	0	145	0.346	16.4	6.1	n. d.
Ca15	19.2	11.7	125	0.370	18.2	5.5	n. d.
Ca20	20.9	17.9	94	0.317	19.6	5.1	7.8
Ca25	20.6	23.8	53	0.241	18.0	5.6	9.5
Ca30	21.3	29.0	45	0.192	13.2	7.6	14.2
Ca35	20.8	33.6	32	0.173	8.7	11.5	23.6

a. Determined by XRF; b. Dispersions of Cu metal measured by the N₂O-H₂ redox titration; c. Cu crystallite size calculated from the dispersion of Cu metal; d. The average Cu crystallite size calculated by the Scherrer equation.

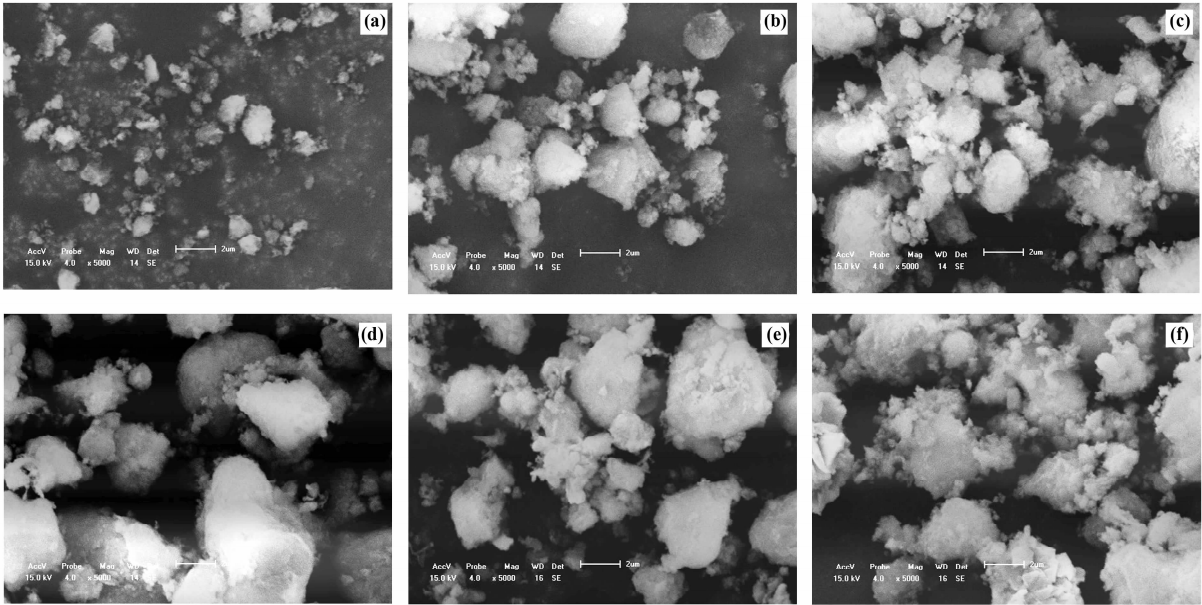


图 1 不同 CaO 含量的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 电镜图片

Fig. 1 SEM images of Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with (a) 0, (b) 15%, (c) 20%, (d) 25%, (e) 30%, and (f) 35% CaO contents

焙烧后的催化剂的 XRD 图谱如图 2(b) 所示。在所有催化剂的 XRD 谱图上没有观察到归属于 B₂O₃ 晶相的衍射峰, 表明 20% B₂O₃ 的引入在催化剂表面没有形成 B₂O₃ 晶相, B₂O₃ 可能以一种无定形的形式覆盖着载体表面, 与前人的研究结果一致^[4,16-17]。在 CaO 含量为 0 和 15% 的催化剂的

XRD 图谱中, 只观察到归属于 γ -Al₂O₃ 晶相的衍射峰, 表明其上形成的 CuO 颗粒能够高分散地分布在载体表面; 当 CaO 含量大于 20% 时, 在 35.6°、38.8°和 48.9°处明显出现了归属于 CuO 晶相的衍射峰, 并且在更高 CaO 含量时也观察到了 CaO · Al₂O₃ 和 3CaO · Al₂O₃ 晶相。

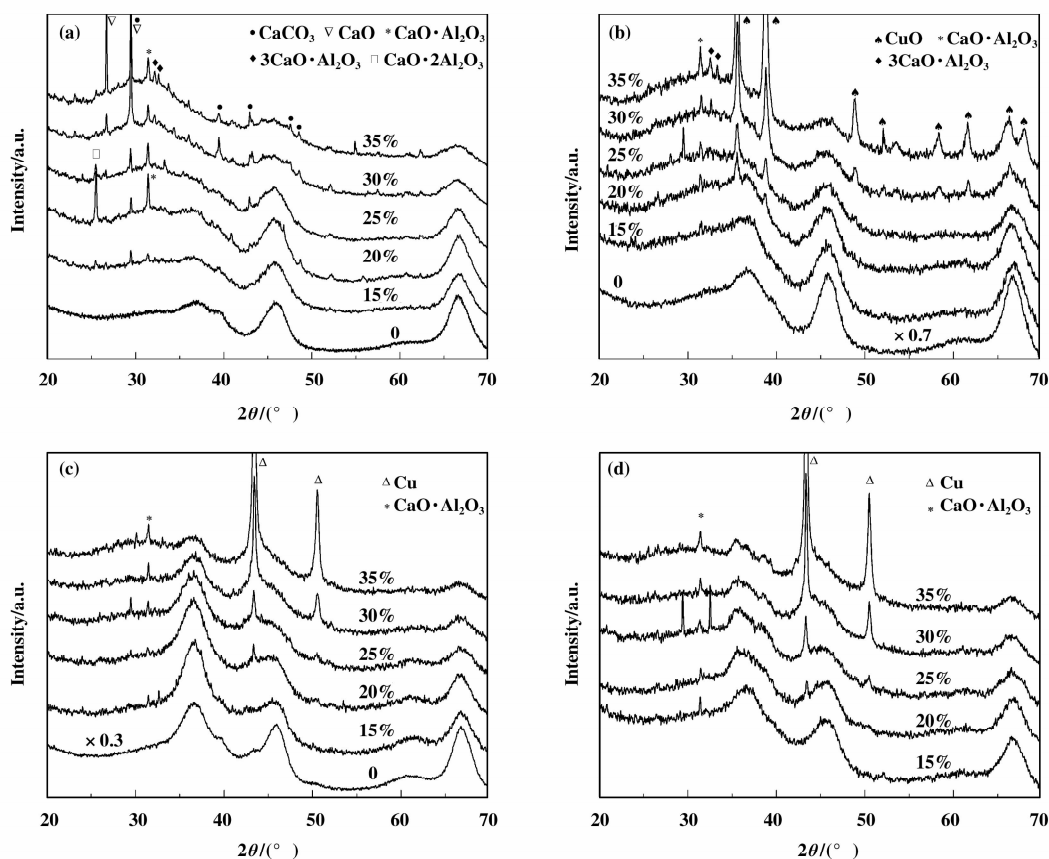


图 2 (a) 载体 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 (b) 还原前、(c) 还原后和 (d) 反应后的 $\text{Cu}/\text{B}/\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of (a) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ supports, (b) calcined, (c) reduced and (d) used $\text{Cu}/\text{B}/\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

与焙烧后的催化剂类似, 在还原后的催化剂上同样没有观察到属于 B_2O_3 或其还原物种的晶相 (如图 2(c) 所示). 据相关文献研究结果^[16-17], B_2O_3 在 550 °C 的条件下无法为氢气还原, 但其可以稳定 CuO 还原后的金属铜物种. 事实上, 在 CaO 含量为 0 和 15% 的催化剂上没有观察到金属铜晶相的衍射峰, 说明还原后的铜单质在载体表面仍然以一种高度分散的形式存在; 当 CaO 含量大于 20% 时, 在 43.4° 和 50.5° 处出现了金属铜的衍射峰, 表明高的 CaO 含量不利于金属铜的分散. N_2O - H_2 氧化还原滴定实验结果 (表 1) 显示, 金属铜的分散度随 CaO 含量从 15% 增加到 25% 基本维持在 18% 左右, 但随 CaO 含量进一步增加到 35% 而迅速下降为 8.7%. 相应地; 金属铜粒子的平均粒径也从 5.6 nm 增加到 11.5 nm. 通过 Scherrer 公式计算得到的铜粒子的平均粒径也表现出了相同的变化规律. 金属铜粒子的尺寸随 CaO 含量的增加而长大可能是高 CaO 含量时催化剂的比表面积降低所导

致的.

催化剂的酸性能采用氨气作为探针分子进行程序升温脱附表征, 得到的 NH_3 -TPD 图谱如图 3(a) 所示. 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 NH_3 -TPD 图谱上观察到 3 个明显的氨气脱附峰, 其中心温度分别位于 170、283 和 418 °C 附近. 其中, 前者对应于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的弱酸位点, 中间的脱附峰对应于中等强度的酸位点, 而后者对于强酸位点. 随着催化剂中 CaO 含量的增加, 强酸和中等强度的酸位点对应的氨气脱附峰依次逐步消失, 而弱酸位点对应氨气脱附峰的面积和中心温度也明显减少或降低. 这表明, CaO 的引入能够有效消除 $\text{Cu}/\text{B}/\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的强酸中心并降低表面弱酸中心的数量和强度.

催化剂的还原性能采用 H_2 -TPR 进行表征, 如图 3(b) 所示. 不含 CaO 的催化剂上观察到的单一的还原峰, 对应于 $\text{CuO}/\text{B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上高分散的 CuO 物种的还原. 引入 15% 的 CaO 后, 金属铜的分散度无明显变化, 但 CuO 的还原峰温却从 269 °C 提

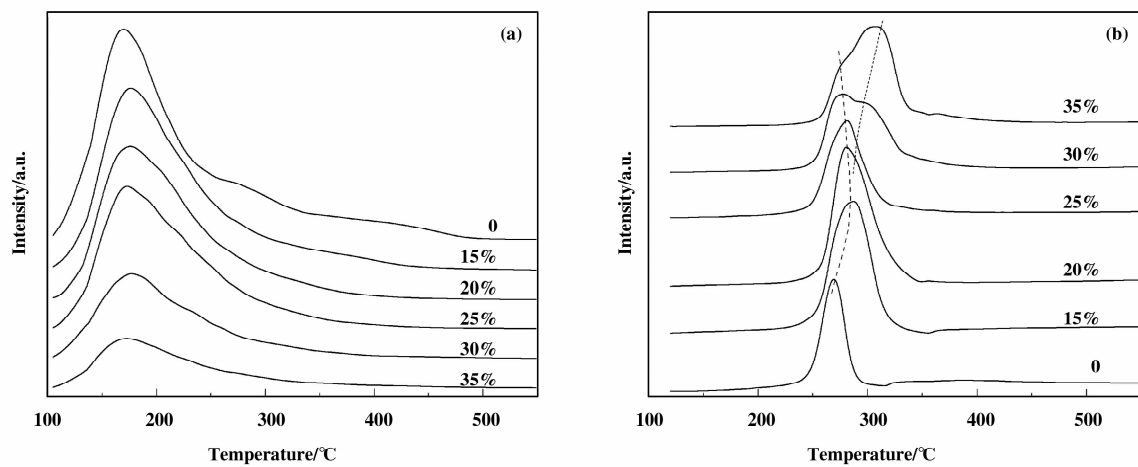


图3 不同 CaO 含量的 CuO/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 (a) NH₃-TPD 和 (b) H₂-TPR 图谱
Fig. 3 (a) NH₃-TPD and (b) H₂-TPR profiles of CuO/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with different CaO contents

高到 287 °C, 这可能与 Ca 自身较强的给电子效应有关^[22]. 对于含钙体系, 在 CaO 含量低于 20% 时催化剂 H₂-TPR 图谱上出现单一的还原峰, 对应于高分散 CuO 物种的还原. 当 CaO 含量高于 25% 时, 催化剂的 H₂-TPR 图谱上观察到低温和高温两个还原峰, 并且高温还原峰随着 CaO 含量的增加明显向更高温度方向移动. 基于催化剂的结构表征结果, 可以认为前者归属于 CuO/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂中高分散 CuO 物种的还原, 而后者对应聚集态的 CuO 晶相的还原. 随着 CaO 含量的增加, 晶相 CuO 的粒径逐渐增大, 其对应的还原峰也相应向高温移动.

还原后催化剂表面铜物种的分布采用 XPS 进行表征, 如图 4 所示. CaO 含量分别为 0, 15% 和

30% 的催化剂 XPS 谱图在 932.3 eV 和 952.2 eV 处均观察到了两个锐利的峰, 分别对应于还原态单质 Cu 或 Cu⁺ 中 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 的结合能, 表明新鲜催化剂表面主要为还原态的 Cu/Cu⁺ 物种. 由于样品在测试前暴露在空气中, 在更高结合能(934.8 eV)处也出现了归属于 Cu²⁺ 物种的 Cu 2p_{3/2} 峰及其在 943.6 eV 处的卫星峰. 其中, 表面 Cu²⁺ 的比例在 CaO 含量为 0, 15% 和 30% 的催化剂上依次为 24.7%, 23.6% 和 20.6%. 尽管上述数据无法用于分析催化剂表面 Cu⁺/Cu 之间的比例, 但表面 Cu²⁺ 物种的比例随催化剂 CaO 含量的增加而降低表明 CaO 的引入能够部分抑制表面还原态的铜物种向 Cu²⁺ 的氧化.

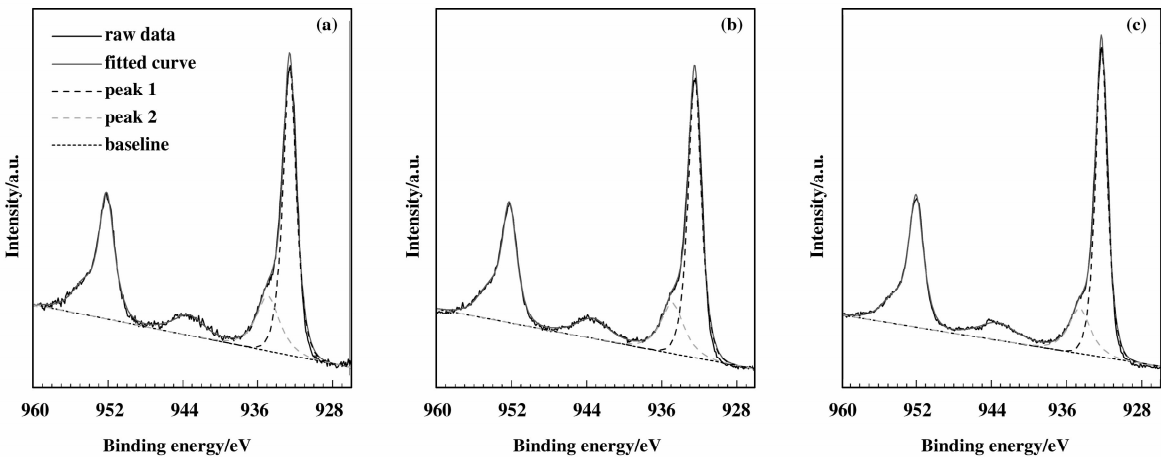


图4 不同 CaO 含量的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 Cu 2p XPS 图谱
Fig. 4 Cu 2p XPS spectra of Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with (a) 0, (b) 15% and (c) 30% CaO contents

2.2 催化剂的反应性能

图 5(a) 对比了不同 CaO 含量的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂上醋酸仲丁酯的转化率. 在相同的空速和其它反应条件下, CaO 含量为 0 和 15% 的催化剂上反应 6 h 稳定后醋酸仲丁酯的转化率分别为 10.2% 和 38.7%, 远远低于高氧化钙含量(>25%) 催化剂上接近 100% 的醋酸仲丁酯转化率. XRD 谱图分析和 N₂O-H₂ 滴定实验结果(表 1)表明上述两个催化剂上的铜物种以高度分散的形式存在, 铜物种与无定型的 B₂O₃ 之间可能某种相互作用. 袁友珠等^[16]认为, Cu 和 B₂O₃ 之间的相互作用主要体现

在部分电子从 Cu 向 B₂O₃ 进行转移, 进而导致催化剂表面较高的 Cu⁺/Cu 比例和低的酯加氢反应活性. 相似的实验结果在 Cu-B-SiO₂ 催化草酸二甲酯加氢反应^[16] 和 Cu/ZnO/ZrO₂ 催化 1,4-环己烷二羧酸二甲酯加氢反应^[23] 中也有报道, 这意味着高度分散的金属铜物种并不总是具有高的酯加氢催化活性. 而在 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂体系中, H₂-TPR 结果(图 3(b)) 和 XPS 图谱(图 4) 暗示给电子助剂 CaO 的存在能够有效补偿电子从 Cu 向 B₂O₃ 之间的转移效应; 相应地, 催化剂的活性随着 CaO 含量的增加而显著提高.

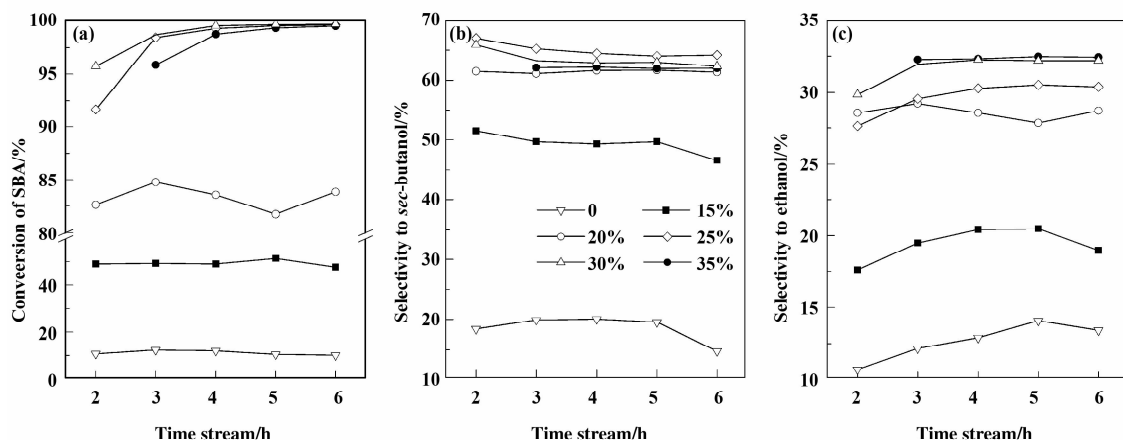


图 5 CaO 含量对 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂上 (a) 醋酸仲丁酯转化率, (b) 仲丁醇和 (c) 乙醇选择性的影响

Fig. 5 Effect of CaO contents on the (a) SBA conversions, selectivities to (b) *sec*-butanol and (c) ethanol over Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts in the hydrogenation of SBA

Reaction conditions: 225 °C, 8 MPa H₂, SBA/H₂ = 0.1/500 (mL/min), space velocity = 0.5 h⁻¹

另一方面, 产物仲丁醇和乙醇的选择性也明显受到催化剂中 CaO 含量的影响, 其变化趋势分别如图 5(b) 和图 5(c) 所示. 仲丁醇和乙醇的选择性均随催化剂中 CaO 含量的增加而显著提高, 在 CaO 含量为 25% 的催化剂上其数值可以分别达到 64.2% 和 30.4%. 尽管醋酸仲丁酯加氢反应的主要产物为仲丁醇和乙醇, 但在产物中依然可以观察到叔丁醇、C4 烷/烯烃、醋酸和醋酸乙酯等副产物. 表 2 列出了稳定反应 6 h 后各催化剂上的产物分布. 随着催化剂中 CaO 含量从 15% 提高到 35%, 产物中叔丁醇和 C4 烷/烯烃的选择性分别从 1.2% 和 12.1% 相应降低到 0.2% 和 0.4%. 产物中叔丁醇的出现可能源于仲丁醇在强酸性位点上的异构化, 丁烯源于仲丁醇在强酸性位点脱水, 而丁烷则是丁烯在反应条件下的加氢产物^[4]. 上述副产物

的生成都需要经由一个酸催化的过程, 和催化剂表面强酸性位点的强度和数量密切相关. 图 3(a) 中的 NH₃-TPD 图谱清楚地表明: 随着 CaO 含量的增加, 催化剂表面强酸位点逐步消失, 弱酸位点的数量也持续降低. 相应地, 叔丁醇和 C4 烷/烯烃等酸催化产物的选择性也随着 CaO 含量的增加而降低.

乙醇作为醋酸仲丁酯加氢反应中另一个重要产物, 源于原料中乙酰基的催化加氢; 但在实际反应的产物中同时也出现了醋酸乙酯和醋酸. 在 CaO 含量为 15% 的催化剂上, 醋酸乙酯和醋酸的选择性分别为 19.5% 和 0.3%; 随着 CaO 含量的增加, 产物中的醋酸迅速消失, 但醋酸乙酯的选择性在 CaO 含量为 35% 的催化剂上仍然为 3.4%. 醋酸乙酯的生成源于醋酸仲丁酯和其加氢产物乙醇之间的酯交换, 这一过程通常需要酸性中心的参与^[4]. 尽管

表 2 CaO 含量对 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化醋酸仲丁酯加氢反应性能的影响

Table 2 Effect of CaO contents on the catalytic performance of Cu/B/Ca/Al₂O₃ in the hydrogenation of *sec*-butyl acetate

CaO/%	Conversion ^a	Selectivity ^a /(%)						Carbon	Carbon ^b
		<i>sec</i> -butanol	<i>tert</i> -butanol	C4	EtOH	EtOAc	HOAc	balance/%	/%
0	10.2	14.8	0.4	16.6	14.1	52.0	0.1	98.0	4.5
15	47.7	46.7	1.2	12.1	18.9	19.5	0.3	98.7	3.4
20	83.8	61.3	1.4	1.21	28.7	8.6	0.1	101.3	2.5
25	99.6	64.2	0.2	0.8	30.4	3.0	n. d.	98.5	2.4
30	99.5	61.9	0.1	0.6	32.4	3.2	n. d.	98.3	1.6
35	99.7	62.3	0.2	0.4	32.8	3.4	n. d.	98.4	1.1

Reaction conditions: SBA/H₂ = 0.1/500 (mL/min), space velocity = 0.5 h⁻¹, data were collected after reaction for 6 h at 225 °C and 8 MPa H₂.

a. Conversions and selectivities were recorded after reaction for 6 h; b. Deposited carbon on the used catalysts calculated from the TGA curves.

NH₃-TPD 图谱显示催化剂的酸强度和数量随 CaO 含量的增加迅速降低,但催化剂表面依然暴露有一定数量的酸位点,这些酸位点将有可能参与醋酸乙酯的生成过程^[4]. 另一方面,不含 CaO 的催化剂上仲丁醇、叔丁醇和丁烷/烯等 C4 产物的选择性的加和仅为 31.8%,而乙醇、醋酸和醋酸乙酯等总的 C2 产物的选择性的加和却高达 66.2%,表明该催化剂表面的铜物种不仅具有酯加氢反应的活性,而且也表现出了 C—C 键的裂解活性. 这一现象与无钙催化剂表面大量存在的强酸性中心密切相关,因为 C—C 键的断裂通常发生在强酸性位点上. 随着 CaO 含量的提高,催化剂的 C—C 键裂解活性得到抑制, C4 产物的选择性也趋于合理,如表 2 所示.

反应时间对 CaO 含量为 25% 的催化剂上醋酸仲丁酯转化率、仲丁醇和乙醇选择性的影响如图 6 所示. 在原料质量空速为 0.5 h⁻¹ 的反应条件下,醋酸仲丁酯的转化率在监测 50 h 反应时间内基本维持在 99.5%,仲丁醇和乙醇的选择性也分别维持在 63.6% 和 32.3%,表明该催化剂在醋酸仲丁酯加氢反应中具有足够的稳定性.

2.3 积碳分析

积碳在催化剂活性位点的累积是加氢催化剂失活的一个重要原因. 醋酸仲丁酯加氢反应后的催化剂表面的积碳量采用热重-差热分析,具体结果列于图 7. 差热曲线显示不同催化剂在 240 ~ 320 °C 温度区间均出现一个明显的放热峰,对应于催化剂表面积碳的燃烧. 相应地,热重曲线上 200 ~ 400 °C 区

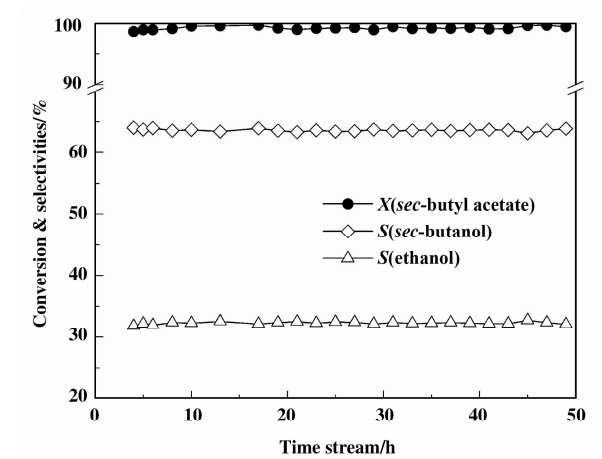


图 6 反应时间对氧化钙含量为 25% 的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂上 (a) 醋酸仲丁酯转化率, (b) 仲丁醇和 (c) 乙醇选择性的影响

Fig. 6 Effect of time stream on the (a) SBA conversions, selectivities to (b) *sec*-butanol and (c) ethanol over Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with 25% CaO contents in the hydrogenation of SBA

Reaction conditions: 225 °C, 8 MPa H₂, SBA/H₂ = 0.1/500 (mL/min), space velocity = 0.5 h⁻¹

间内的重量损失也归属于催化剂表面积碳的燃烧移除,其定量分析结果列于表 2. 随着 CaO 含量从 0 逐步增加到 35%,催化剂表面的积碳量从 4.5% 相应降低到 1.1%,表明 CaO 的加入能够有效降低醋酸仲丁酯加氢反应中 Cu/B/Al₂O₃ 催化剂表面积碳的累积.

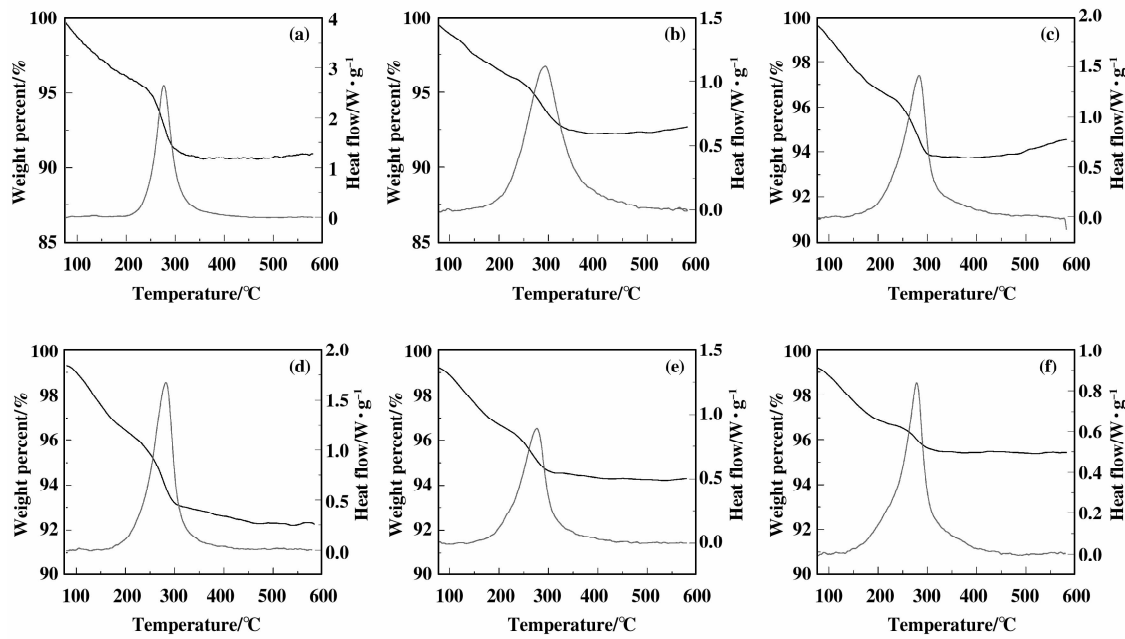


图 7 反应后不同 CaO 含量的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 TG-DTA 曲线

Fig. 7 TG-DTA curves of the used Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with (a) 0, (b) 15%, (c) 20%, (d) 25%, (e) 30 and (f) 35% CaO contents

Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂表面积碳的反应活性以氢气为探针采用程序升温氢化反应进行表征, 具体结果如图 8 所示. 不含 CaO 的催化剂的 H₂-TPH 谱图上可以明显观察到 3 组氢化峰, 分别位于 237、273 和 384 °C. 其中, 前两组氢化峰对应于反应性能活泼的无定形 C_α 物种, 这种积碳在反应条件下能够和氢气反应及时移除; 而后者对应的为活性

相对低的纤维状的 C_β 物种, 该物种在催化剂表面的累积有可能转化为对氢气不活泼的 C_γ 物种进而导致催化剂的失活^[24]. 随着 CaO 含量的增加, 积碳氢化峰的面积明显减小, 说明钙的引入显著抑制了催化剂表面积碳的累积, 和图 7 中热重分析得到的结论一致. 同时, C_β 物种随 CaO 含量增加逐步消失, C_α 物种的氢化峰温也随 CaO 含量从 15% 提高到 30% 而相应从 266 °C 降低到 247 °C, 表明高的 CaO 含量不仅有利于减少催化剂表面的积碳量, 也有利于提高积碳的氢化反应活性.

3 结论

CaO 含量对 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的结构、性能及其催化醋酸仲丁酯加氢反应性能的影响采用多种表征技术进行了分析. 结果表明, 低于 20% 的 CaO 的引入对催化剂的比表面积和金属铜的分散度无明显影响, 但过量的 CaO (>20%) 能够降低催化剂的比表面积, 进而导致金属铜分散度的降低. CaO 作为给电子助剂能够有效补偿电子从 Cu 向 B₂O₃ 之间的迁移, 提高 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的酯加氢活性, 在 CaO 含量为 25% 时催化剂具有高的醋酸仲丁酯转化率和反应稳定性. 相比于无钙的

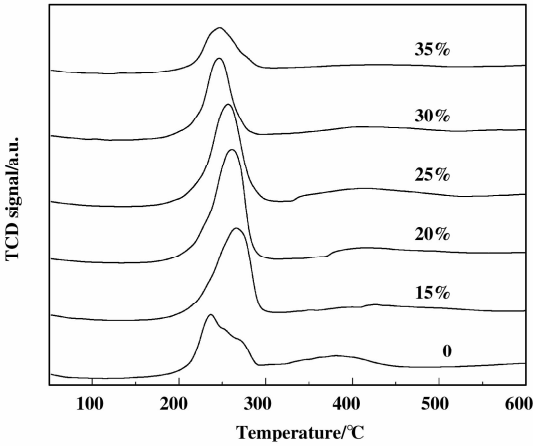


图 8 反应后不同 CaO 含量的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPH 曲线

Fig. 8 H₂-TPH curves of the used Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with different CaO contents after reaction

Cu/B/Al₂O₃ 催化剂, CaO 的引入能够消除催化剂表面的强酸性位点并降低催化剂的整体酸量, 减少反应中叔丁醇、C4 烷/烯烃以及醋酸乙酯等酸催化副产物的生成, 同时也能够有效抑制催化剂表面低活性积碳的形成。

参考文献:

- [1] a. Jiang Guang-shen (姜广申), Hu Yun-feng (胡云峰), Cai Jun (蔡俊), *et al.* Research of Cu-ZnO catalysts for *sec*-butanol dehydrogenation to methyl ethyl ketone (仲丁醇脱氢制甲乙酮的 Cu-ZnO 催化剂) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2013, **32**(2): 352–358.
- b. Sun Dao-an, Li Chun-ying, Du Yong-mei, *et al.* Effect of Zn promoter on the textural structure and performance of the Cu-Al-Zn catalysts for the hydrogenation of ethyl difluoroacetate to difluoroethanol [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 242–249.
- [2] a. Yu Qi-yan (余启炎), Hao Xue-song (郝雪松), Yang Xiao-hong (杨晓红), *et al.* Catalyst for dehydrogenation of *sec*-butyl alcohol to methyl ethyl ketone (仲丁醇脱氢制甲乙酮催化剂的研究) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2005, **34**(9): 818–821.
- b. Kang Li-na, Guo Jiang-yuan, Zhang Hong-xi, *et al.* Activity and stability of Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalyst in the aqueous phase hydrogenation system [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(2): 119–125.
- c. Chen un-gang, Liu Yong, Long Jin-xing, *et al.* The effect of Ru loading on the cleavage of C-C bond for propanoic acid aqueous-phase hydrogenation [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(1): 29–38.
- [3] Zhang Xiang (张翔). The process, production and consumption about MEK (甲乙酮工艺流程及生产消费现状) [J]. *Guangdong Chem Ind* (广东化工), 2013, **40**(14): 113–115.
- [4] Yao Zhi-long (姚志龙). Effect of calcium and boron modification on the structure and hydrogenolysis performance of CuO/Al₂O₃ in catalyzing *sec*-butyl acetate (钙硼对 CuO/Al₂O₃ 催化剂结构及醋酸仲丁酯氢解性能的影响) [J]. *Sci China Chem* (中国科学: 化学), 2014, **44**(1): 114–120.
- [5] Wang Ding-bo (王定博), Zhang Ming-sen (张明森), Guo Jing-hang (郭敬杭), *et al.* CN [P], 103508885A, (中国专利), 2014.
- [6] Yao Zhi-long (姚志龙), Sun Pei-yong (孙培永), Wang Ruo-yu (王若愚), *et al.* CN [P], 102964243A, (中国专利), 2013.
- [7] Chen L F, Guo P J, Qiao M H, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *J Catal*, 2008, **257**(1): 172–180.
- [8] Wang B, Zhang X, Xu Q, *et al.* Preparation and characterization of Cu/SiO₂ catalyst and its catalytic activity for hydrogenation of diethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Chin J Catal*, 2008, **29**(3): 275–280.
- [9] Wang S, Li X, Yin Q, *et al.* Highly active and selective Cu/SiO₂ catalysts prepared by the urea hydrolysis method in dimethyl oxalate hydrogenation [J]. *Catal Comm*, 2011, **12**(13): 1246–1250.
- [10] Zhu Y M, Shi L X W. Hydrogenation of ethyl acetate to ethanol over bimetallic Cu-Zn/SiO₂ catalysts prepared by means of coprecipitation [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2014, **35**(1): 141–146.
- [11] He L M, Cheng H Y, Liang G F, *et al.* Effect of structure of CuO/ZnO/Al₂O₃ composites on catalytic performance for hydrogenation of fatty acid ester [J]. *Appl Catal A*, 2013, **452**: 88–93.
- [12] Yuan P, Liu Z, Zhang W, *et al.* Cu-Zn/Al₂O₃ Catalyst for the hydrogenation of esters to alcohols [J]. *Chin J Catal*, 2010, **31**(7): 769–775.
- [13] Lin J, Zhao X, Cui Y, *et al.* Effect of feedstock solvent on the stability of Cu/SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Chem Comm*, 2012, **48**(8): 1177–1179.
- [14] Wen C, Li F, Cui Y, *et al.* Investigation of the structural evolution and catalytic performance of the CuZnAl catalysts in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Catal Today*, 2014, **233**: 117–126.
- [15] Huang H, Cao G, Fan C, *et al.* Effect of water on Cu/Zn catalyst for hydrogenation of fatty methyl ester to fatty alcohol [J]. *Korean J Chem Eng*, 2009, **26**(6): 1574–1579.
- [16] He Z, Lin H, He P, *et al.* Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *J Catal*, 2011, **277**(1): 54–63.
- [17] Zhao S, Yue H R, Zhao Y J, *et al.* Chemoselective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂: enhanced stability with boron dopant [J]. *J Catal*, 2013, **297**: 142–150.
- [18] Wang Ruo-yu (王若愚), Yao Zhi-long (姚志龙), Liu Hao (刘皓), *et al.* Researches on hydrogenation of *sec*-

- butyl acetate to *sec*-butyl alcohol (醋酸仲丁酯加氢制备仲丁醇) [J]. *Ind Catal* (工业催化), 2013, **21**(2): 67–69.
- [19] Wang S, Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on hydroxycarbonate-derived Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts [J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(5): 631–643.
- [20] Chen L, Lu Y, Hong Q, *et al.* Catalytic partial oxidation of methane to syngas over Ca-decorated-Al₂O₃-supported Ni and NiB catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2005, **292**: 295–304.
- [21] Yu J, Ge Q, Fang W, *et al.* Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst [J]. *Appl Catal A*, 2011, **395**(1/2): 114–119.
- [22] Raberg L B, Jensen M B, Olsbye U, *et al.* Propane dry reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts: influence of support and operating parameters on catalyst activity and stability [J]. *J Catal*, 2007, **249**(2): 250–260.
- [23] Zhang S, Hu Q, Fan G, *et al.* The relationship between the structure and catalytic performance Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for hydrogenation of dimethyl 1,4-cyclohexane dicarboxylate [J]. *Catal Comm*, 2013, **39**: 96–101.
- [24] Zhang Z L, Verykios X E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts [J]. *Catal Today*, 1994, **21**(2/3): 589–595.

Effects of Ca on the Structure of Cu/B/Ca/Al₂O₃ and Its Catalytic Performance in the Hydrogenation of *sec*-Butyl Acetate

JIA Chang-bin^{1,2}, LUO Xue-qing², SUN Pei-yong², ZHANG Sheng-hong^{2*}, YAO Zhi-long^{2*}

(1. *Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemical, College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;*

2. *College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*)

Abstract: A series of Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts with different CaO contents were prepared by the wet impregnation step by step and studied in the hydrogenation of *sec*-butyl acetate to *sec*-butanol. Effects of CaO contents on the catalyst structure, reducibility, acidity and the dispersion of metallic copper were evaluated by XRD, H₂-TPR, XPS, NH₃-TPD and N₂O-H₂ redox titration, respectively. It was shown that a low content of CaO in the catalyst had little influence on the dispersion of copper, but the high loading of CaO (>20%) reduced the surface area of catalyst greatly and led to a worse dispersion of copper. However, calcium as an electron-donating element could compensate effectively the electron withdrawing from copper to B₂O₃, improving the catalytic activity for the hydrogenation of esters. Moreover, addition of CaO could eliminate the strong acid sites on the surface of Cu/B/Ca/Al₂O₃ and reduce its total amount of acid, resulting in the lower acid-catalyzed products, as well as the less carbon deposition on the catalyst surface.

Key words: Cu-B/Ca/Al₂O₃; *sec*-butyl acetate; *sec*-butanol; ethanol; hydrogenation