文章编号: 1001-3555(2023)01-0001-11

高活性铜催化剂无受体乙醇催化脱氢制乙醛研究

袁航空¹,黄永吉¹,王 斌¹,孙育滨²,杨东元^{2*},崔新江^{1*},石 峰^{1*}
(1.中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室,甘肃 兰州 730000;
2.陕西延长石油(集团)有限责任公司,陕西西安 710000)

摘要:相较于 Wacker 工艺进行乙醛工业化生产,发展多相催化体系实现乙醇直接无氧催化脱氢制乙醛和副产氢 气,从生产工艺和经济价值方面无疑是一条更加安全高效的路线.在此,我们发展了一种高效、稳固的 Cu/SiO₂ 催 化剂,用于乙醇的无受体催化脱氢.通过氨蒸发法制备得到高度分散的 Cu 颗粒,在没有任何平衡气体的纯乙醇进 料条件下,显示出超强的热稳定性.活性组分 Cu 和载体 SiO₂之间的强相互作用,使其具有优异的催化性能.通过 反应条件优化,在 250℃下实现了较高的乙醇转化率 (>40%)和乙醛选择性 (>95%),且催化剂在固定床连续反应过 程中可稳定运行超过 400 h.

关键字:乙醇;催化脱氢;多相催化;铜催化剂

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A DOI:

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.01.001

乙醛是生产1-丁醇、乙酸乙酯、C8芳烃等高 附加值化学品的关键原料^[1-3].目前乙醛主要通过 Wacker工艺由乙烯液相氧化法来实现工业化生产. 在空气或O₂存在条件下^[4],PdCl₂/CuCl₂均相催化剂 体系在液相反应过程中能够稳定存在^[5].但是由于 含氯的强酸性反应介质具有腐蚀性,该反应工艺需 要特殊的反应器材质或辅助设备;此外,反应过程 中存在过度氧化以及需要对反应体系进行液相分离 从而导致产物选择性降低和操作能耗成本升高的问 题^[6-7].

发展乙醇无受体催化脱氢反应是制备乙醛的理 想工艺.该过程属于原子经济反应,生产乙醛的同时 副产高纯度氢气,同时该工艺过程可通过固定床反 应器实现,具有设备投资小、操作过程简单的明显 优势^[1,8-10].但是该工艺存在催化剂快速失活、乙醛 选择性低和时空收率低等问题,从而限制了该工艺 的工业化应用^[11],为此人们做了大量的研究来开发 具有高性能的催化剂,其中有以金属/金属氧化物/ 合金为载体的碳、Al₂O₃、SiO₂等的多相催化剂^[12-16].

Cu基催化剂在乙醇脱氢反应中被广泛研究,并 被证实是最具商业化潜力的催化剂^[17-20].与其他 非贵金属多相催化剂相比,不同载体负载的Cu基催 化剂对乙醇催化脱氢制乙醛反应表现出了卓越的催 化活性和选择性^[21-25].例如,Chang等^[26]使用稻壳 灰负载的Cu催化剂在275℃下实现了对乙醇的80% 转化率和乙醛100%选择性.研究发现,Cu的颗粒大 小和Cu与载体之间的强相互作用直接影响了活性 位点的电子密度,产生了优异的催化性能;研究进 一步揭示了乙醇在Cu催化剂表面脱氢为乙醛的反 应机制,涉及以下步骤:(i)乙醇O-H裂解,形成乙 氧基和质子;(ii) α -C-H键断裂;(iii)释放氢气和 醛脱附.通常情况下,步骤(ii)被认为是限速步^[27-30].

尽管在乙醇无受体催化脱氢制乙醛反应研究中 取得了很多突破,但大多数反应体系都强烈依赖平 衡气体来获得高转化率,因此降低了乙醛产品的时 空收率;另一个需要解决的问题是催化剂的稳定性, 即使在较低温度下(<300 ℃),Cu基催化剂最初的高 活性也会在不到100 h内迅速下降,Cu颗粒聚集和 Cu表面碳沉积都是催化剂失活的可能原因.研究发 现^[31],Cu纳米颗粒的烧结在280 ℃以上就会发生, 可以通过制备方法调控金属颗粒和载体之间的强相 互作用(SMSI)使其在界面上形成高度分散的金属纳

* 通信联系人, E-mail: xinjiangcui@licp.cas.cn; yangdongyuan@sxycpc.com; fshi@licp.cas.cn.

收稿日期:2022-12-01;修回日期:2023-01-03.

基金项目: LICP 青年创新联盟合作基金(HZJJ22-04)和"西部之光—青年学者"项目(LICP Cooperation Foundation for Young Scholars (HZJJ22-04) and the 'Light of West China' Program).

作者简介:袁航空(1984-),男,硕士、高级工程师,主要从事多相催化材料精准可控制备方法研究,精细化学品清洁催化合成过程开发,E-mail: yuanhk@licp.cas.cn (Yuan Hang-kong (1984-), male, master, Senior Engineer, Research subject: Precise and controllable preparation methods of heterogeneous catalysts, development of green catalytic processes for fine chemicals).

米颗粒,从而达到抑制烧结聚集的目的.因此,开发新的催化剂制备方法实现具有卓越的活性、选择性和稳定性的Cu基催化剂体系是非常可行的.我们发展了一种通过氨蒸发法制备的Cu/SiO₂催化剂用于乙醇到乙醛的无受体脱氢反应.以纯乙醇为唯一原料,实现了高达40%的原料转化率和97%的产品选择性.更重要的是,反应体系在运行400h后转化率和选择性只有轻微的下降,证明了该催化体系的高稳定性.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

通过氨蒸发法制备Cu,/SiO,-SG催化剂:首先将 一定量的Cu(NO₃)₂·3H₂O加入10mL硅酸四乙酯和10 mL乙醇的混合溶液中, 搅拌30 min, 然后在5 min内 将3 mL 5%(质量分数)的NH3·H2O滴入溶液中.形成 了灰蓝色浆液,搅拌1h,然后在50℃老化过夜.得 到的蓝色固体用300 mL去离子水洗涤,经过100 ℃ 干燥2h,300℃焙烧8h后,所制备的催化剂被标记 为Cu,/SiO2-SG(x表示Cu理论负载量); Cu75/SiO2-IW 催化剂通过等体积浸渍法制备:将2.84gCu(NO3), 3H2O溶于7mL水中,向其中加入SiO2颗粒,并充 分摇动使其均匀,静置5h后在100 ℃下干燥3h, 300 ℃下焙烧8 h, 即得到Cu75/SiO2-IW; Cu75/SiO2-RD 催化剂的制备:将2.84gCu(NO₃),·3H₂O溶于50mL 水中,置于冰浴中,加入10g硅胶粉并搅拌,然后将 20 mL含有 2.22 g NaBH₄ 的水溶液滴入混合溶液中, 持续搅拌5h.之后将浆液洗至中性,100℃下干燥3 h, 300 ℃下焙烧8h, 即得到Cu_{7.5}/SiO₂-RD催化剂.

1.2 催化剂性能评价

乙醇催化脱氢反应使用固定床反应器在常压下 进行.将1.0gCu催化剂(筛分:2.000~0.900 mm)放 入固定床反应器中,在250℃下用流动的10%(体积 分数)H₂/Ar混合气(10 mL·min⁻¹)处理3h后,使用 20 mL·min⁻¹的氮气吹扫反应器和管道10 min,使用 P230高压恒流泵将乙醇原料引入反应器,质量空速 (WHSV)为2.4h⁻¹;用带有HP-5色谱柱和氢火焰电离 检测器(FID)的气相色谱仪(Agilent 7890A)分析反应 产物.

1.3 催化剂表征

XRD表征使用STADIP-X射线粉晶衍射仪(STOE), 该仪器配备了入射光束弧形锗单色仪,CuKα1 靶射线,电压和电流分别为40kV和150mA,扫描 范围为10°~90°,扫描速度为6(°)/min;催化剂 的比表面积和孔隙体积使用Quantachrome IQ2进行 氮气吸脱附实验.在氮气吸附之前,样品在300 ℃ 下脱气3h,速度为10℃·min⁻¹.使用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方程计算比表面积. 孔径分布采用BJH 方法计算, 微孔尺寸分布使用DFT方法确定; 高 分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)分析是在FEI G2F20透射电子显微镜上进行的,操作电压为200 keV;催化剂中Cu含量通过电感耦合等离子体原 子发射光谱法(ICP-AES)测量;X射线光电子能 谱(XPS)测量由VG ESCALAB 210仪器进行,该仪 器配备了双镁/铝阳极X射线源、半球形电容分 析器和5 keV Ar⁺ 离子枪, 电子结合能以284.8 eV 的Cls峰为基准矫正;NH3-TPD和H2-TPR实验在 配备有热导检测器(TCD)的天津先权贸易有限公 司的TP-5080D化学吸收分析仪上进行,将称好的 样品(100 mg)在He(40 mL·min⁻¹)条件下300 ℃预处 理1h,并冷却到100 ℃.在此温度下,引入NH₃气 体(30 mL·min⁻¹)持续0.5 h, 以确保NH₃的饱和吸附, 然后用He吹扫样品1h(40 mL·min⁻¹), 直到热导检 测器(TCD)监测的信号恢复到基线. 以10 ℃·min⁻¹ 的升温速率,在He流速40 mL·min⁻¹的条件下将样 品从100加热到800 ℃,获得NH。的脱附曲线;对于 H₂-TPR 实验, 首先将 50 mg 样品在 350 ℃的 He 气体 下预处理1h,然后用10%(体积分数)的H₂/N₂混合 气(30 mL·min⁻¹)以10 ℃·min⁻¹的加热速率从室温 加热到 500 ℃; 使用 STA 449 F3 Jupiter 同步热分析 仪(DSC/DTA-TG), 在氮气环境下(20 mL·min⁻¹), 以 10 ℃·min⁻¹的加热速率对催化剂样品进行热分析 评估.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

通过HRTEM表征研究 Cu_{7.5}/SiO₂-SG 的 Cu 物种 结构.如图 1(a)所示, Cu_{7.5}/SiO₂-SG 催化剂的高角度 环形暗场图像(HAADF)表明,无机物前驱体可以影 响高分散性 Cu颗粒的产生,使其在乙醇的催化脱氢 反应过程中不易聚集.HRTEM 图像可以清晰地显示 SiO₂的晶格条纹,但没有发现大颗粒的 Cu 物种,这 表明 Cu 物种被均匀地分散在 SiO₂基体中.Cu、Si、O 和 N 元素的面扫描图谱结果也证实了 Cu 物种的高 分散性(图 1(b)-1(f), 1(g)).

图1(h)为HAADF-STEM的线扫描图谱,显示了

(a)

500 nm

(d)

Intensity (kCounts)

0.4

0.2

0.0

Cu-K

5

(b)

500 nm

(e)

0







10

5

Fig.1 The characterization of 7.5% Cu/SiO₂-SG sample

(a) HAADF-STEM image; (b)-(f) The element mapping of corresponding elements; (g) map scanning and (h) line scanning

在载体表面存在Cu物种.当催化剂经过高温煅烧和 长期的反应测试后,才能通过HRTEM观察到CuO 的存在.因此,活性Cu物种的高分散性极可能是乙 醇催化脱氢制乙醛反应高活性的原因.毋庸置疑, 氨蒸发法提供了一种有效的方法来制备具有良好的 抗烧结和抑制颗粒生长能力的Cu基催化剂.

通过BET分析, SiO,载体主要以无定形形式存

在,其负载的Cu基催化剂物理结构参数见表1. 经 过对300℃焙烧后的Cu/SiO2-SG催化剂进行XRD表 征分析发现,没有CuO或其他Cu相关相的衍射峰, 这也表明Cu物种在载体上呈高度分散. 甚至Cu的 负载量高达9.0%(质量分数)时, XRD图谱中也没 有Cu的相关衍射峰(图2(a)).相反,通过还原沉积沉 淀和等体积浸渍法制备的Cu75/SiO2催化剂样品的

14

12

10

2

Intensity (kCounts

Ν

0

Si

Cu

10

表1 係	崔化剂物理结构参数
------	-----------

Table 1 Physical structural parameters of the catalysts

Catalyst	Surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume data/(mL \cdot g ⁻¹)	Pore diameter/nm
Cu _{3.0} /SiO ₂ -SG	83.362	4.607e-01	2.211e+01
Cu _{4.5} /SiO ₂ -SG	103.319	7.537e-01	2.918e+01
Cu _{6.0} /SiO ₂ -SG	153.283	6.560e-01	1.712e+00
Cu _{7.5} /SiO ₂ -SG	553.418	4.462e-01	3.225e+00
Cu _{9.0} /SiO ₂ -SG	395.532	9.158e-01	9.262e+00
Cu _{7.5} /SiO ₂ -IW	474.887	7.697e-01	6.484e+00
Cu _{7.5} /SiO ₂ -RD	529.732	8.027e-01	6.061e+00
Cu _{7.5} /SiO ₂ -SG Uesd	667.126	5.725e-01	3.432e+00
Cu _{7.5} /SiO ₂ -SG Regenerated	516.978	4.319e-01	3.342e+00

XRD图谱清楚地显示了CuO的衍射峰(图2(b)),这可能是由硅酸铜的分解形成的.以上表征对比进一步证明经过氨蒸发法处理,实现了Cu活性位点的高度分散性.

通过XPS表征研究了表面Cu的化学状态.对于焙烧过的Cu_{7.5}/SiO₂-SG样品,Cu 2 $p_{3/2}$ 在933.4和 935.5 eV的结合能分别归属于Cu⁺和Cu²⁺,同时还观 察到了相应卫星峰(图2(c)),使用还原沉积沉淀法 和等体积浸渍法制备的催化剂,其XPS图谱中也显 示了相似的Cu²⁺和Cu⁺峰归属(图2(d)和2(e)),Cu⁺ 的存在是由于电子从Cu转移到SiO₂,这是金属与载 体强相互作用的结果.在280 °C下经过400 h长期 反应后的催化剂,其Cu 2 $p_{3/2}$ 位移至932.5 eV,这主 要是在乙醇脱氢反应中原位生成的氢气将Cu还原 导致,同时表明反应过程中的活性状态是Cu⁰(图2 (f)),需要指出的是表面出现的Cu²⁺物种很可能是因 为在样品转移到XPS光谱仪时不可避免地暴露在空 气中产生的.

如图3所示,与其他催化剂相比较, Cu_{7.5}/SiO₂-SG催化剂表现出不同的特征. Cu_{7.5}/SiO₂-SG有3个 主要的脱附峰,其最大值分别为200、300和550℃, 表明分别存在弱、中和强酸性位点(图3(a)),并随着 Cu负载量的增加, SiO₂-SG的强酸位点逐渐减少.研 究发现,对于所有的Cu/SiO₂-SG催化剂,随着Cu负 载量的增加,中度酸位的脱附温度降低, Cu_{3.0}/SiO₂- SG显示出最低的NH₃脱附温度.同时,高温下的峰 值向低温转移,NH₃的脱附峰强度逐渐下降,表明 强酸位点被Cu纳米颗粒占据,而中度酸位点由Cu 物种与载体的相互作用产生.与Cu_{7.5}/SiO₂-SG相比, Cu_{7.5}/SiO₂-IW和Cu_{7.5}/SiO₂-RD在高温下显示了更强 的NH₃脱附峰(图3(b)),表明存在更多的强酸位点. 如文献所述,强酸位点与活性中心因形成焦炭而失 活有很大相关性,这也合理解释了Cu/SiO₂-SG负载 的Cu基催化剂具有高稳定性的原因.尽管进一步增 加Cu负载量可能得到更多的中度酸位点和活性中 心,但并没有获得更好的初始催化选择性和稳定性, 这可能是由于形成了更大的Cu纳米颗粒所致.因 此,7.5%(质量分数)负载量的Cu_{7.5}/SiO₂-SG催化剂 具有适宜的表面酸位点浓度和较高的Cu纳米颗粒 分散性,产生了最佳的催化活性和稳定性.

Cu_{7.5}/SiO₂的H₂-TPR表征显示制备方法对催化剂中氧化铜物种的还原温度的影响(图3(c)). TPR曲线显示,不同方法得到的Cu基催化剂只观察到一个单峰.然而,Cu_{7.5}/SiO₂-SG、Cu_{7.5}/SiO₂-IW和Cu_{7.5}/SiO₂-RD相比,Cu_{7.5}/SiO₂-SG的起始还原温度较低,表明Cu_{7.5}/SiO₂-SG上的铜物种分散性更好.同时Cu_{7.5}/SiO₂-SG催化剂的H₂消耗量也较高,表明Cu和SiO₂载体之间具有强相互作用;在更高的温度下没有出现其他的还原峰,表明没有发生体相Cu氧化物种的还原过程.在Cu/SiO₂-SG同系列催化剂中,随着Cu



图2 Cu/SiO2样品的表征

(a) 不同 Cu负载量的 Cu/SiO₂-SC 催化剂 XRD 图谱; (b) 由 SG、IW 和 RD 不同方法制备的 Cu_{7.5}/SiO₂的 XRD 图谱; (c)-(f) 分别为 新鲜 Cu_{7.5}/SiO₂-SG、新鲜 Cu_{7.5}/SiO₂-IW、新鲜 Cu_{7.5}/SiO₂-RD 和使用过的 Cu_{7.5}/SiO₂-SG 的 XPS 表征图谱 Fig.2 The characterization of Cu/SiO₂ samples

(a) XRD spectra of Cu/SiO₂-SG samples with different Cu loading; (b) XRD spectra of 7.5% Cu/SiO₂ prepared by SG, IW and RD; (c)–(f) XPS analysis of the fresh 7.5% Cu/SiO₂-SG, fresh 7.5% Cu/SiO₂-IW, fresh 7.5% Cu/SiO₂-RD and used 7.5% Cu/SiO₂-SG

负载量增加H₂的消耗量也随之增加(图3(d)).

使用TGA对催化剂在反应过程中形成的积碳 量进行表征分析.很明显,在失重过程中发生了两 个阶段变化.其中200 ℃以下的第一阶段变化是 由于水分的损失;200~600 ℃之间的第二阶段变化 是由于积碳的燃烧形成CO₂和H₂O,也证明了催化 剂表面确实形成了积碳(图3(e)).对于新鲜的Cu_{7.5}/ SiO₂-SG,由于催化剂前体随着水分的流失而分解, 重量损失明显,然而Cu_{7.5}/SiO₂-IW和Cu_{7.5}/SiO₂-RD催 化剂的重量损失较小.不同的重量损失曲线表明催







(a) 不同 Cu负载量 Cu/SiO₂-SG 的 NH₃-TPD 图谱; (b) 由不同方法制备的 Cu/SiO₂ 的 NH₃-TPD 图谱; (c) 由不同方法制备的 Cu/SiO₂ 的 H₂-TPR; (d) 不同 Cu负载量 Cu/SiO₂-SG 的 H₂-TPR; (e)、(f) 不同制备方法合成的 Cu/SiO₂ 催化剂及其使用前后及再生的 TGA 图谱 Fig.3 The characterization of Cu/SiO₂ samples

(a) NH₃-TPD data of Cu/SiO₂-SG samples with different Cu loading; (b) NH₃-TPD data of Cu/SiO₂ samples prepared by SG, IW and RD;
 (c) H₂-TPR of Cu/SiO₂ samples prepared by SG, IW and RD; (d) H₂-TPR of Cu/SiO₂-SG samples with different Cu loading;
 (e-f) TGA graphs of different Cu/SiO₂ samples

化剂上碳质沉积物的性质不同.很明显,由于合成 方法的不同,Cu颗粒具有不同的分散性和尺寸,这 将影响活性和碳质沉积物形成的途径.使用过的和 再生的Cu_{7.5}/SiO₂-SG催化剂的失重曲线差异不大, 表明催化剂具有较好的稳定性图3(f).

2.2 催化剂性能评价

通过一系列实验研究了Cu基催化剂在没有氧 化剂受体的情况下对乙醇催化脱氢的反应性能.反 应前催化剂需要在250 ℃下使用10%的H₂/Ar混 合气体进行3h预还原,然后再通入200 ℃预热的 纯乙醇气体.如图4(a)所示,催化剂的Cu含量对乙 醇转化率有明显的影响.当Cu含量从3.0%增加到 7.5%(质量分数)时,乙醇初始转化率从18%增加到 40%. 然而, 进一步增加Cu含量至9.0%(质量分数), 乙醇初始转化率不但没有提高,反而略有下降(从 40%降至38%).结合文献报道,推测产生了较大Cu 纳米颗粒从而降低了催化性能^[20,32],同时也表明Cu 负载量达到9.0%(质量分数)时, Cu/SiO₂-SG催化剂 中高度分散的Cu物种已经饱和,更高的Cu负载量 并不能进一步改善对乙醇的转化率.值得注意的是, 对于Cu/SiO₂-SG催化剂Cu负载量较低时乙醛的选 择性较高,而随着Cu负载量的增加,乙醛选择性略 有下降.这些结果表明C2+副产品更倾向于发生在 高负载量Cu催化剂上, 而低负载量Cu基催化剂主 要发生乙醇选择性脱氢为乙醛反应.

图4(b)显示了通过氨蒸发法制备的催化剂Cu 负载量与副产品选择性的分布关系.其中Cu负载量 低于6.0%(质量分数)时,各催化剂对乙醛选择性相 似,1-丁醇、丁醛、乙醚和乙酸乙酯是主要的副产 品.当Cu的负载量增加到7.5%和9.0%(质量分数) 时,乙醛的选择性略有下降,也副产出更多的乙酸 乙酯.

以 Cu_{7.5}/SiO₂-SG 为催化剂,在 280 ℃下进行了 不同质量空速WHSV 的乙醇脱氢反应(图 4(c)).当 WHSV 为 2.4 h⁻¹时,乙醇最初的转化率为 40%,乙醛 的收率为 36%.当WHSV 分别增加到 4.8、9.6 和 14.4 h⁻¹时,转化率分别为 31%、40% 和 40%,同时保留 了乙醛高选择性.然而,进一步提高WHSV 到 19.2 h⁻¹时,乙醛的选择性没有明显下降,但乙醇的转化 率却明显下降到 30%.低WHSV 时的良好反应性能, 可以归因于催化剂的低容量.而反应物和催化剂之 间的接触时间是影响反应性能的关键因素,乙醇转 化率随着乙醇蒸气和催化剂床层之间接触时间的延 长而增加,同时随着乙醇WHSV的提高而降低;乙 醛的选择性通常随着接触时间的延长而降低,因为 乙醛会进一步转化为C2+副产物或碳质沉积物,但 在低WHSV下的选择性仍然很高,表明乙醛在Cu_{7.5}/ SiO₂-SG催化剂表面的脱附速度很快.

对不同制备方法获得的Cu_{7.5}/SiO₂催化剂进行了 乙醇催化脱氢反应性能比较,如图4(d)所示.Cu_{7.5}/ SiO₂-SG显示出最高的活性,表明氨蒸发法是形成 高活性催化剂的关键.此外,在相同的反应条件下, 用NaBH₄还原沉积沉淀法制备的Cu_{7.5}/SiO₂-RD催化 剂也具有良好的活性和稳定性,但其转化率略低于 Cu_{7.5}/SiO₂-SG.通过等体积浸渍法制备的Cu_{7.5}/SiO₂-IW催化剂具有最低的活性和选择性,其催化性能差 可能是由于烧结/积碳造成的,因为该催化剂具有 最低比表面积,而高比表面积的催化剂可以为乙醇 的吸附转化提供更多的活性位点.通过氨蒸发法制 备的Cu_{7.5}/SiO₂-SG催化剂可能更易促进乙氧基物质 的形成从而显示出最佳的催化活性.

研究发现使用氨蒸发法合成的Cu_{7.5}/SiO₂-SG催化剂表现出良好的长期稳定性(图4(e)).在整个400h内,乙醇平均转化率超过40%,对乙醛的平均选择性为~95%.

相比之下,通过等体积浸渍法制备的Cu75/SiO2-IW催化剂对乙醇的转化率在100h内已经下降到 20%,使用XRD对这两种催化剂使用前后进行表征 分析发现(图4(f)),使用浸渍法制备的Cu75/SiO2-IW 催化剂在使用后出现了明显的金属Cu衍射峰,表明 发生了大量Cu聚集,而氨蒸发法制备的Cu75/SiO2-SG催化剂在使用后并没有发生明显的Cu聚集,这 正是其具有稳定性的原因.因此,使用氨水作为 TEOS水解促进剂的SG方法对良好的催化剂稳定性 至关重要.在TEOS的水解过程中,氨的引入被推测 为有利于以下方面: (i)铜-氨配合物($[Cu(NH_3)_4]^{2+}$) 的形成, 使Cu物种均匀分散, 并在处理后形成高度 分散的Cu纳米粒子;(ii)促进二氧化硅网状基体的 形成率,作为笼子限制Cu纳米粒子的烧结.在高温 加热处理后, ([Cu(NH₃)₄]²⁺)物种被分解形成Cu纳 米颗粒,二氧化硅网状结构的限制抑制了Cu纳米颗 粒的聚集,明显保留了催化活性和长期稳定性.此 外, Cu纳米颗粒和二氧化硅之间的强相互作用实现 了在界面上形成铜的硅酸盐^[33],即使在运行400 h 后,催化剂也能保持较高的催化活性.





图 4 (a) Cu/SiO₂-SG催化剂在乙醇脱氢中的初始转化率和乙醛收率与 Cu负载量的关系; (b) Cu/SiO₂-SG催化乙醇脱氢的产物分 布; (c) 质量空速对乙醇脱氢转化率和乙醛收率的影响; (d) 不同制备方法的催化剂对乙醇脱氢反应的影响; (e) Cu_{7.5}/SiO₂-SG和 Cu_{7.5}/SiO₂-IW 对乙醇催化脱氢的稳定性比较; (f) Cu_{7.5}/SiO₂-SG和 Cu_{7.5}/SiO₂-IW 使用前后 XRD 表征

Fig.4 (a) Initial conversion and yield versus Cu loading for Cu/SiO₂-SG catalysts in the ethanol dehydrogenation with different Cu loading;
(b) Products distribution of Cu/SiO₂-SG-catalyzed ethanol dehydrogenation;
(c) The effect of GHSV on the conversion and yield of ethanol dehydrogenation;
(d) The effect of the catalyst preparation on the ethanol dehydrogenation;
(e) Long term stability of Cu_{7.5}/SiO₂-SG and Cu_{7.5}/SiO₂-IW on the dehydrogenation of ethanol;
(f) The XRD spectra of fresh Cu_{7.5}/SiO₂-SG and Cu_{7.5}/SiO₂-IW and of used catalysts

3 结论

与等体积浸渍法和还原沉积沉淀法相比,用于 合成Cu/SiO2催化剂的氨蒸发法在乙醇转化为乙醛 的无受体脱氢过程中显示了出色的催化活性和稳定 性.TEM和HAADF-STEM显示出Cu纳米颗粒在二 氧化硅载体上的高度分散性.XRD、XPS、NH3-TPD 和H2-TPR对所得到的催化剂进行了表征,发现Cu 和SiO2载体之间存在强相互作用.当Cu/SiO2-SG催 化剂的Cu含量为7.5%(质量分数)时,在纯乙醇进 料下催化剂仍可以稳定运行400h并显示出优异的 乙醇催化脱氢活性,这种高稳定性主要归功于Cu和 SiO2载体之间的强相互作用.

参考文献:

- Rodriguez-Gomez A, Holgado J P, Caballero A. Cobalt carbide identified as catalytic site for the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde[J]. ACS Catal, 2017, 7(8): 5243–5247.
- [2] Sun J, Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals
 [J]. ACS Catal, 2014, 4(4): 1078-1090.
- [3] Goldemberg J. Ethanol for a sustainable energy future[J]. *Science*, 2007, **315**(5813): 808–810.
- [4] Su S J, Zaza P, Renken A. Catalytic dehydrogenation of methanol to water-free formaldehyde[J]. Chem Eng Technol, 1994, 17(1): 34–40.
- [5] Jira R. Acetaldehyde from ethylene-A retrospective on the discovery of the wacker process[J]. Angew Chem Int Edit, 2009, 48(48): 9034–9037.
- [6] Kawahara R, Fujita K, Yamaguchi R. Cooperative catalysis by iridium complexes with a bipyridonate ligand: Versatile dehydrogenative oxidation of alcohols and reversible dehydrogenation-hydrogenation between 2-propanol and acetone[J]. Angew Chem Int Edit, 2012, 51(51): 12790–12794.
- [7] Keresszegi C, Mallat T, Grunwaldt J D, et al. A simple discrimination of the promoter effect in alcohol oxidation and dehydrogenation over platinum and palladium[J]. J Catal, 2004, 225(1): 138–146.
- [8] Wang C Y, Garbarino G, Allard L F, et al. Lowtemperature dehydrogenation of ethanol on atomically dispersed gold supported on ZnZrO_x[J]. ACS Catal, 2016, 6(1): 210–218.
- [9] Amandusson H, Ekedahl L G, Dannetun H. Isotopic study

of ethanol dehydrogenation over a palladium membrane [J]. *J Catal*, 2000, **195**(2): 376–382.

- [10] Cao Y, Liu B S, Deng J F. Catalytic dehydrogenation of ethanol in Pd-M/gamma-Al₂O₃ composite membrane reactors
 [J]. Appl Catal A-Gen, 1997, 154(1/2): 129–138.
- [11] Mamontov G V, Grabchenko M V, Sobolev V I, et al. Ethanol dehydrogenation over Ag-CeO₂/SiO₂ catalyst: Role of Ag-CeO₂ interface[J]. Appl Catal A-Gen, 2016, 528: 161–167.
- [12] DeWilde J F, Czopinski C J, Bhan A. Ethanol dehydration and dehydrogenation on gamma-Al₂O₃: Mechanism of acetaldehyde formation
 [J]. ACS Catal, 2014, 4(12): 4425-4433.
- [13] Abdulrazzaq H T, Chokanlu A R, Frederick B G, et al. Reaction kinetics analysis of ethanol dehydrogenation catalyzed by MgO-SiO₂ [J]. ACS Catal, 2020, 10(11): 6318–6331.
- [14] Foo G S, Hood Z D, Wu Z L. Shape effect undermined by surface reconstruction: Ethanol dehydrogenation over shape-controlled SrTiO₃ nanocrystals[J]. ACS Catal, 2018, 8(1): 555–565.
- [15] De Waele J, Galvita V V, Poelman H, et al. PdZn nanoparticle catalyst formation for ethanol dehydrogenation: Active metal impregnation vs incorporation[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2018, 555: 12–19.
- [16] Chang F W, Kuo W Y, Yang H C. Preparation of Cr₂O₃promoted copper catalysts on rice husk ash by incipient wetness impregnation[J]. Appl Catal A-Gen, 2005, 288(1/2): 53-61.
- [17] Conesa J M, Morales M V, Lopez-Olmos C, et al. Comparative study of Cu, Ag and Ag-Cu catalysts over graphite in the ethanol dehydrogenation reaction: Catalytic activity, deactivation and regeneration[J]. Appl Catal A-Gen, 2019, 576: 54–64.
- [18] 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(11): 1668-1677.
- [19] Chang F W, Kuo W Y, Lee K C. Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation [J]. Appl Catal A-Gen, 2003, 246(2): 253–264.
- [20] Freitas I C, Damyanova S, Oliveira D C, et al. Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation[J]. J Mol

Catal A-Chem, 2014, 381: 26-37.

- [21] Kelly T G, Chen J G G. Controlling C O, C C and C H bond scission for deoxygenation, reforming and dehydrogenation of ethanol using metal-modified molybd-enum carbide surfaces [J]. Green Chem, 2014, 16(2): 777–784.
- [22] Wang Q N, Shi L, Li W, et al. Cu supported on thin carbon layer-coated porous SiO₂ for efficient ethanol dehydrogenation[J]. Catal Sci Technol, 2018, 8(2): 472-479.
- [23] De Waele J, Galvita V V, Poelman H, et al. Ethanol dehydrogenation over Cu catalysts promoted with Ni: Stability control[J]. Appl Catal A-Gen, 2020, 591: 117401-117408.
- [24] Ampelli C, Passalacqua R, Genovese C, et al. H-2 production by selective photo-dehydrogenation of ethanol in gas and liquid phase on CuO_x/TiO₂ nanocomposites[J]. RSC Adv, 2013, 3(44): 21776–21788.
- [25] Pang J F, Zheng M Y, Wang C, et al. Hierarchical echinus-like Cu-MFI catalysts for ethanol dehydrogenation[J]. ACS Catal, 2020, 10(22): 13624-13629.
- [26] Chang F W, Yang H C, Roselin L S, et al. Ethanol dehydrogenation over copper catalysts on rice husk ash prepared by ion exchange[J]. Appl Catal A-Gen, 2006, 304(1): 30-39.
- [27] Zhang P, Wang Q N, Yang X, et al. A highly porous carbon support rich in graphitic-N stabilizes copper nanocatalysts for efficient ethanol dehydrogenation[J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(3): 505-510.
- [28] Wang Q N, Shi L, Lu A H. Highly selective copper catalyst supported on mesoporous carbon for the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde[J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(18): 2846–2852.
- [29] Hanukovich S, Dang A, Christopher P. Influence of metal oxide support acid sites on Cu-catalyzed nonoxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde[J]. ACS Catal, 2019, 9(4): 3537-3550.
- [30] Volanti D P, Sato A G, Orlandi M O, et al. Insight into copper-based catalysts: Microwave-assisted morphosynthesis, in situ reduction studies and dehydrogenation of ethanol[J]. ChemCatChem, 2011, 3(5): 839–843.
- [31] Reddy K H P, Anand N, Venkateswarlu V, et al. A selective synthesis of 1-phenylethanol and gammabutyrolactone through coupling processes over Cu/MgO catalysts[J]. J Mol Catal A-Chem, 2012, 355: 180–185.
- [32] Witzke M E, Dietrich P J, Ibrahim M Y S, *et al.* Spectroscopic evidence for origins of size and support effects on

selectivity of Cu nanoparticle dehydrogenation catalysts [J]. *Chem Commun*, 2017, **53**(3): 597–600.

 [33] Finger P H, Osmari T A, Costa M S, et al. The role of the interface between Cu and metal oxides in the ethanol dehydrogenation [J]. Appl Catal A-Gen, 2020, 589(5): 117236.

Acceptorless Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde using Highly Active Cu Catalyst

YUAN Hang-kong¹, HUANG Yong-ji¹, WANG Bin¹, SUN Yu-bin², YANG Dong-yuan^{2*}, CUI Xin-jiang^{1*}, SHI Feng^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institude of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000, China; 2. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co.,

Ltd. Xi'an, 710000, China)

Abstract: As a basic industrial chemical, acetaldehyde is widely used for the production of many kinds of fine chemicals, such as pyridine, acetic acid, acetic anhydride, 1,3-butanediol and synthetic resins. Beyond the industrial production by Wacker process, the acceptorless dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde by heterogeneous catalysts, which is of great interest for the chemical industry to decrease the use of petrochemical reserves, provides a promising alternative with the release of hydrogen. Currently, Cu-based heterogeneous catalysts are extensively studied for this process. However, this Cu-based heterogeneous process faces the problems of low reaction activity and catalyst deactivation caused by copper sintering. Herein, we developed a highly active, stable Cu-based heterogeneous catalyst for the acceptorless dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde employing the ammonia evaporation method. The introduction of ammonia has been speculated to be favorable (i) to the formation of a copper-ammonia complex ([$Cu(NH_3)_4$]²⁺), affording homogeneous dispersion of Cu species and high distribution of the Cu nanoparticles in the treatment afterwards and (ii) to enhance the formation rate of silica matrixes which acts as cages to confine the Cu nanoparticles, and inhibit the aggregation of the Cu nanoparticles. Applying the typical Cu_7s/SiO_2 -SG catalyst in the dehydrogenation of ethanol affords excellent ethanol conversion of > 40%, acetaldehyde selectivity of > 95%, and outperformed thermal stability (up to 400 h) in a fixed-bed reactor without any balance gas.

Key words: ethanol; dehydrogenation; heterogenous catalysis; copper