

负载型铜基催化剂的制备及其在仲丁醇脱氢和糠醛加氢耦合反应中的应用

白国义¹,王海龙¹,宁慧森¹,樊欣欣¹,窦海洋¹,赵蔚²

(1. 河北大学 化学与环境科学学院,河北 保定 071002;2. 厦门大学 化学化工学院,福建 厦门 361005)

摘要:采用不同方法制备了一系列的负载型铜基催化剂并将其用于仲丁醇脱氢和糠醛加氢的耦合反应.重点研究了助催化剂和硅源对催化剂活性的影响,发现以自制的 SiO₂ 壳为载体的 CMS-Ce 催化剂活性最好,在最佳条件下,糠醛转化率和糠醇选择性都可达 100%,而仲丁醇转化率为 52.9%,甲乙酮选择性为 100%.通过 TPR 和 XRD 对催化剂进行了表征,发现 Cu⁰ 是催化剂的活性中心.

关键词:耦合反应;仲丁醇;糠醛;铜基催化剂

中图分类号:O 643.32

文献标识码:A

文章编号:1000-1565(2009)04-0381-05

Preparation of Supported Copper Based Catalysts and Its Application in Coupling Process of 2-Butanol Dehydrogenation and Furfural Hydrogenation

BAI Guo-yi¹, WANG Hai-long¹, NING Hui-sen¹, FAN Xin-xin¹, DOU Hai-yang¹, ZHAO Wei²

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: A series of supported copper based catalysts for the coupling process of 2-butanol dehydrogenation and furfural hydrogenation were prepared by different methods. The effect of promoters and silicon sources on the catalysts' activities were emphatically investigated. The results showed that the CMS-Ce catalyst supported on the self-prepared hollow silica had the best activity. The conversion of furfural and the selectivity to furfuryl alcohol both reached 100%, while the conversion of 2-butanol reached 52.9% and the selectivity to methyl ethyl ketone was 100% under the optimized reaction conditions. Cu⁰ was believed to be the active site of the catalysts based on XRD and TPR characterization.

Key words: coupling process; 2-butanol; furfural; copper based catalysts

糠醇和甲乙酮是重要的化工原料和有机中间体,糠醛加氢制糠醇和仲丁醇脱氢制甲乙酮是这二者重要的工业化合方法^[1-2].目前国内由糠醛加氢制糠醇使用的催化剂主要为国外进口的铜铬系催化剂,价格昂贵且含有毒性致癌物质铬,严重污染环境,影响了国内糠醇生产的发展;而仲丁醇脱氢制甲乙酮主要采用进口的铜系催化剂,其价格同样较为昂贵.因此,开发高效和价廉的催化剂是当前亟待解决的问题.

脱氢-加氢耦合反应是近年来发展起来的一种高效节能的反应过程^[3-6],在耦合反应中可以利用脱氢过

收稿日期:2008-09-03

基金项目:河北省自然科学基金资助项目(B2007000156);河北大学自然科学基金资助项目(2006 Y03)

第一作者:白国义(1975-),男,回族,河北沧州人,河北大学教授,博士,主要从事精细化工和催化领域的研究.

程产生的高活性氢原子,提高催化剂活性中心上的氢原子密度,从而加快加氢反应的进行;而加氢过程中产生的反应热可直接用于脱氢,并可抑制反应热点的产生.因此,考虑到仲丁醇脱氢和糠醛加氢都可以使用以铜为主催化活性组分的催化剂,同时热量可以互补,笔者设计了如图 1 所示的二者的耦合反应,并制备了一系列的含有不同活性组分和载体的铜基催化剂用于该反应,通过 X 射线衍射(XRD)和程序升温还原(TPR)对催化剂进行了表征并结合其活性评价结果对催化剂的活性与结构的关系进行了探讨.

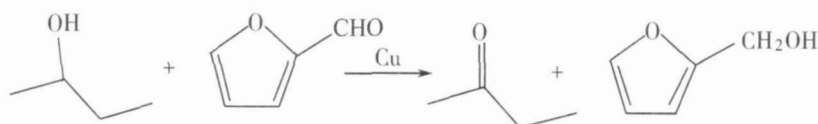


图 1 仲丁醇脱氢和糠醛加氢耦合反应过程

Fig. 1 Coupling process of 2-butanol dehydrogenation and furfural hydrogenation

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 SiO_2 -壳的制备^[7]

称取一定量的 CaCO_3 ,加入适量表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和乙醇的水溶液搅拌,加氨水调节 $\text{pH} = 10$,加入 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的乙醇溶液 100 mL,搅拌 0.5 h,静置 24 h,抽滤,110 烘干,600 焙烧 4 h,得 $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3$,将焙烧好的样品置于烧杯中,加入稀盐酸浸渍 24 h,使 CaCO_3 完全溶解,抽滤,110 烘干,得 SiO_2 -壳.

1.1.2 铜基催化剂的制备

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水中,缓慢加入到含有适量 CTAB 和自制 SiO_2 -壳的 KOH 溶液中进行沉淀,调节 $\text{pH} = 6.40$ 水浴中加热搅拌 0.5 h,静置 12 h,抽滤,蒸馏水洗涤 3 次,挤条成形,110 烘 4 h 后 400 焙烧 4 h,即得 Cu-Si 氧化型催化剂,记为 CS.

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 按一定比例溶于适量水中,缓慢加入到含有适量 CTAB 的 KOH 溶液中进行沉淀,调节 $\text{pH} = 10$,40 水浴中加热搅拌 0.5 h,静置 12 h,抽滤,蒸馏水洗涤 3 次,挤条成形,110 烘 4 h 后 400 焙烧 4 h,即得 Cu-Mg-Al 氧化型催化剂,记为 CMA.

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水中,缓慢加入到含有适量 CTAB 和自制 SiO_2 -壳的 KOH 溶液中进行沉淀,调节 $\text{pH} = 10$,40 水浴中加热搅拌 0.5 h,静置 12 h,抽滤,蒸馏水洗涤 3 次,挤条成形,110 烘 4 h 后 400 焙烧 4 h,即得 Cu-Mg-Si 氧化型催化剂,记为 CMS.按照制备 CMS 的方法制备了 Cu-Mg-Si-Co 和 Cu-Mg-Si-Ce 催化剂,分别记为 CMS-Co 和 CMS-Ce .

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量水中,缓慢加入到含有适量 CTAB 的 KOH 溶液中进行沉淀,调节 $\text{pH} = 10$,然后,在剧烈搅拌下加入正硅酸乙酯的乙醇溶液,40 水浴中加热搅拌 0.5 h,静置 12 h,抽滤,蒸馏水洗涤 3 次,挤条成形,110 烘 4 h 后 400 焙烧 4 h,即得 Cu-Mg-Si-Co 氧化型催化剂,记为 CMS-Co(E) .按照同样的方法制备了 Cu-Mg-Si-Ce 催化剂,记为 CMS-Ce(E) .

1.2 催化剂的表征

催化剂的 XRD 测定在丹东奥龙 Y-2000 型 X 射线衍射仪上进行,实验条件为: $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射源,扫描范围 $20 \sim 70^\circ$,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$;催化剂的 TPR 采用天津先权仪器有限公司生产的 TP-5000 型多用吸附仪,催化剂装填量为 50 mg,以体积比为 5 : 95 的 H_2 和 N_2 混合气作为还原气体,实验温度为 $25 \sim 500^\circ\text{C}$,升温速度为 $10^\circ/\text{min}$.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在内径 15 mm 的固定床反应器中进行,填装 5 ~ 10 mL 催化剂.催化剂在装入反应器

后先在 330 °C, 0.3 MPa 氢压下进行还原, 然后原料以 0.3 mL/min (其中, $n(\text{仲丁醇}) : n(\text{糠醛}) = 2 : 1$) 的流速先进入汽化室汽化, 再进入反应器与催化剂接触反应, 通过 GC-4000A 型气相色谱监测反应。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

根据文献报道, 以铜为主催化活性组分的催化剂对于脱氢和加氢反应都具有较高活性^[3-5,8]。因此, 笔者首先设计并制备了一系列铜基催化剂, 并考察了其在仲丁醇脱氢和糠醛加氢耦合反应中的催化性能。由于单纯的铜催化剂容易烧结, 通过添加其他助催化剂使铜更易于分散, 颗粒更小; 同时, 载体对催化剂的催化性能也有较大影响^[9], 希望通过自制的载体——SiO₂-壳提高原料的转化率和产品的选择性, 部分实验结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂对仲丁醇脱氢和糠醛加氢耦合反应的催化性能^a
Tab. 1 Catalytic performance of different catalysts on the coupling process of 2-butanol dehydrogenation and furfural hydrogenation

催化剂	仲丁醇转化率/ %	甲乙酮选择性/ %	糠醛转化率/ %	糠醇选择性/ %
CS	20.1	100	100	93.0
CMS	17.0	100	99.0	99.9
CMA	16.7	100	98.0	99.9
CMS-Co	28.1	91.5	100	99.9
CMS-Co (E)	14.3	100	99.8	99.9
CMS-Ce	52.9	100	100	100
CMS-Ce (E)	26.1	91.6	99.1	98.3

反应条件: 常压, 250 °C, 糠醛和仲丁醇的总液时空速 1.7 h⁻¹, $n(\text{仲丁醇}) : n(\text{糠醛}) = 2 : 1$;

a: 气相收率

从表 1 数据可以看出, 所制备的大部分铜基催化剂对此类反应具有较高的催化活性, 而通过 Ce, Co 等金属元素的添加能够提高原料的转化率和产品的选择性, 特别是 Ce 的添加更有利于仲丁醇的转化。同时, 不同的硅源对反应的影响也很大, 以自制的 SiO₂-壳为硅源的催化剂比直接以正硅酸乙酯为硅源的催化剂能使仲丁醇的转化率增加 1 倍左右。因此, 最终选择 CMS-Ce 催化剂作为仲丁醇脱氢和糠醛加氢耦合反应的催化剂。

在此基础上, 研究了反应条件对催化剂活性的影响, 发现反应温度对 CMS-Ce 催化剂活性的影响比较显著, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在实验所考察的温度范围内糠醛转化率和糠醇选择性均保持 100%, 甲乙酮选择性随温度变化也不大, 但仲丁醇的转化率随着反应温度的升高先增加后降低, 当反应温度为 250 °C 时, 仲丁醇的转化率最高为 52.9%, 因此, 选择 250 °C 作为反应的最佳温度。

2.2 催化剂的表征

为了进一步了解催化剂的组成和结构, 确定不同组分的催化剂中金属元素的存在状态和分布情况, 解释其反应活性不同的原因, 对制得的部分催化剂进行了表征。首先, 利用 XRD 对催化剂的物相进行了分析, 图 3 是还原前后 CMS-Ce 催化剂的 XRD 图。

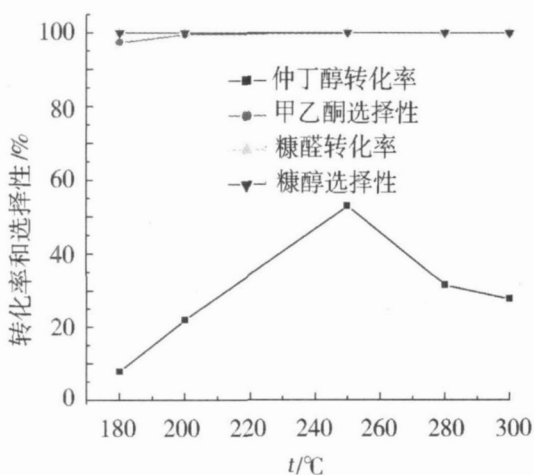
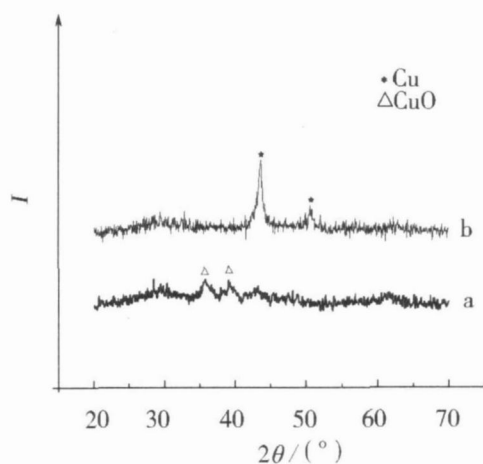


图 2 温度对反应活性的影响

Fig. 2 Influence of temperature on the reaction activity



a. 还原前; b. 还原后

图 3 还原前后 CMS-Ce 催化剂的 XRD

Fig. 3 XRD patterns of the CMS-Ce catalyst before and after reduction

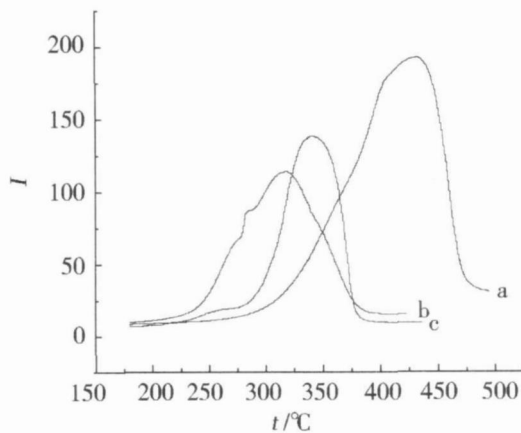
从图 3 可以看出,还原前的 CMS-Ce 催化剂在 2θ 角为 35.5° 和 38.7° 处存在明显的 CuO 的特征峰,这与 CuO 的标准谱图相吻合,因此,可以确定在还原前的 CMS-Ce 催化剂中铜主要以 CuO 的形式存在;而在还原后催化剂的 XRD 图中,CuO 的特征峰完全消失,只发现 Cu⁰ 的特征峰,这说明在还原过程中 CuO 被完全还原为 Cu⁰.然而,在还原前后催化剂的 XRD 图中并未发现 Ce 的特征峰,笔者认为 Ce 在 CMS-Ce 催化剂中为非晶态或高度分散于催化剂表面而未能被 XRD 检测出.同时,由 Scherrer 公式计算出的各还原后的铜基催化剂中单质铜的粒径如表 2 所示.

由表 2 可以看出,还原后的 CMS-Ce,CMS-Ce(E) 催化剂中 Cu⁰ 的粒径(分别为 17.4 nm 和 20.4 nm)明显小于还原后 CMS 催化剂中 Cu⁰ 的粒径(29.8 nm),这表明助催化剂 Ce 的添加可使催化剂中 Cu⁰ 的粒径变小.在催化剂的制备和还原过程中,助催化剂 Ce 的存在可能起到抑制铜的团聚和烧结的作用,从而提高了其分散性,其中采用自制的 SiO₂-壳为硅源制备的催化剂中 Cu⁰ 的粒径最小,催化剂的活性也最高.此外,通过对表 1 和表 2 的分析可以看出,催化剂的活性是随着 Cu⁰ 粒子半径的减小而增大的.为了进一步阐明催化剂的还原性能,又通过 TPR 对部分催化剂进行了表征,结果如图 4 所示.

表 2 不同铜基催化剂中还原后的 Cu⁰ 粒子的平均半径

Tab. 2 Average crystallite sizes of Cu⁰ in different copper based catalysts after reduction

催化剂	Cu ⁰ 粒子的平均半径/nm
CS	21.8
CMS	29.8
CMA	19.2
CMS-Ce (E)	20.4
CMS-Ce	17.4



a. CMS;b. CMS-Ce;c. CMS-Ce (E)

图 4 铜基催化剂的 TPR

Fig. 4 TPR profiles of the copper based catalysts

由图4可以看出,与CMS催化剂相比,助催化剂Ce的加入可使CMS-Ce催化剂的还原温度降低100以上,同时,其还原峰的面积也明显变小,说明CMS-Ce催化剂在还原过程中耗氢量也显著降低,这可能是由于Ce的掺杂促进了铜的分散,并使CuO能被更充分地还原为Cu⁰。此外,采用自制的SiO₂-壳为硅源的催化剂比以正硅酸乙酯为硅源所制备的催化剂的还原温度也低了近40,说明该催化剂中的活性组分更加分散,这与XRD表征结果相吻合。

3 结论

综上所述,以自制SiO₂-壳为载体的铜基催化剂在仲丁醇脱氢和糠醛加氢耦合反应中显示出了较高的反应活性。助催化剂Ce的加入可以降低催化剂的还原温度,提高活性组分的分散性,从而有利于提高催化剂的活性和选择性。以CMS-Ce为催化剂,在最佳反应条件下糠醛转化率和糠醇选择性都可达到100%,仲丁醇转化率为52.9%,乙酰酮选择性达100%;催化剂的表征结果表明Cu⁰是此类铜基催化剂的活性中心。

参 考 文 献:

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 王振旅, 吴通好, 杨飘萍, 等. 在仲丁醇脱氢反应中负载型铜催化剂的研究[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(9): 1723 - 1726.
- [3] 沈伟, 杨新艳, 黄静静, 等. CuO/SiO₂ 催化剂上1,4-丁二醇脱氢和顺丁烯二酸二甲酯加氢耦合反应过程[J]. 化学学报, 2007, 65(7): 625 - 630.
- [4] NAGARAIA B M, PADMASRI A H, SEETHARAMULU P, et al. A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route—Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, 278(1 - 2): 29 - 37.
- [5] ZHENG Hongyan, ZHU Yulei, HUANG Long, et al. Study on Cu-Mn-Si catalysts for synthesis of cyclohexanone and 2-methylfuran through the coupling process[J]. Catalysis Communications, 2008, 9(3): 342 - 348.
- [6] ZHU Yulie, YANG Jun, DONG Genquan, et al. An environmentally benign route to γ -butyrolactone through the coupling of hydrogenation and dehydrogenation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005, 57(3): 183 - 190.
- [7] LE Yuan, CHEN Jianfeng, WANG Jiexin, et al. A novel pathway for synthesis of silica hollow spheres with mesostructured walls[J]. Materials Letters, 2004, 58(15): 2105 - 2108.
- [8] KVANDEL, CHEN D, RøNNING M. Highly active Cu-based catalysts on carbon nanofibers for isopropanol dehydrogenation[J]. Catalysis Today, 2005, 100(3 - 4): 391 - 395.
- [9] MURALIDHAR G, SRINIVAS B N, RANA M S, et al. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts—a review[J]. Catalysis Today, 2003, 86(1 - 4): 45 - 60.

(责任编辑: 赵藏赏)