

乙醇一步法合成乙酸乙酯的 Cu/ZnO/CoO/Al₂O₃/TiO₂ 催化剂

郑荣辉 曾金龙

(厦门大学化工系、物理化学研究所 厦门 361005)

关键词 乙酸乙酯 合成 一步法 双功能催化剂

中图分类号 O623.624.1

乙醇为单一原料直接合成乙酸乙酯的新方法,克服了以浓硫酸或固体酸催化剂的诸多弊端,已报道的 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂在 6.5 MPa 下,乙醇转化率 80%,乙酸乙酯选择性只 19%^[1],而 Cu/CoO/ZnO/Al₂O₃ 混合氧化物催化剂,在常压,300°C 和液体空速 1.5 h⁻¹ 条件下,乙醇转化率 79%,乙酸乙酯选择性 52%^[2],作者用浸渍法制备的 Cu/ZnO/CoO/Al₂O₃ 催化剂,经 ZrO₂ 和 TiO₂ 改性后,不论转化率或选择性都有提高,特别是未见报道的 TiO₂ 具有明显的调变效果,在常压,300°C 和液体空速 2.0 h⁻¹ 条件下,转化率达 83%,乙酸乙酯选择性为 57%。

以 95% 乙醇为原料,进料液空速为 2.0 h⁻¹,在 250°C - 300°C 温度范围内进行反应 图 1 结果表示 Cu/Zn/Co/Al 系催化剂在较宽的温度范围内对乙醇直接合成乙酸乙酯具催化活

性 随着反应温度的提高,乙醇转化率增大(乙醇含量减少)的同时,乙酸乙酯(EA)含量随之提高,并在 300°C 达到最大值。乙醛和乙醚的含量则随温度变化向相反方向变化,丁烯醛随温度变化不大。综合活性和选择性二项指标,选定 300°C 为较适宜的反应温度。经 ZrO₂ 和 TiO₂ 改性后的 Cu/Zn/Co/Al 混合氧化物催化剂,不论是转化率或选择性都有相应的提高,目的产物乙酸乙酯含量提高,而中间产物乙醛和主要副产物乙醚和丁烯醛(包括正丁醇)含量降低,尤其是 TiO₂ 的添加使乙醇转化率提高了 10%,

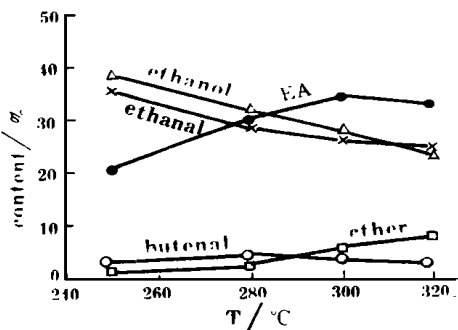


图 1 不同反应温度的产物分布

Fig. 1 Distribution of product at different reaction temperature

乙酸乙酯选择性提高了 7%。具有酸碱双重中心作用的 Cu/Zn/Co/Al 催化剂,通过脱氢(碱中心上)、歧化(酸碱中心上)和酯化(酸中心上)的反应历程来完成乙醇到乙酸乙酯的合成^[2],而 TiO₂ 或 ZrO₂ 都是具有酸碱双功能催化作用的氧化物,它们的加入,二者之间的协同作用将增强二种中心的数目或反应能力。添加后表面酸碱中心的变化和可能的调变机理将另文较详细阐述

表 1 ZrO₂ 和 TiO₂ 对 Cu/ZnO/CoO/Al₂O₃ 催化剂的添加效果*Tab. 1 Addition effect of ZrO₂ and TiO₂ on Cu/ZnO/CoO/Al₂O₃ Catalyst

添加剂	乙醇 (%)	乙醛 (%)	乙醚 (%)	乙酸乙酯 (%)	丁烯醛 (%)	其他	乙醇转化率 (%)	乙酸乙酯选择性** (%)
-	27.45	26.16	5.36	35.06	4.40	1.57	72.55	50.52
ZrO ₂	25.69	24.69	4.70	37.32	2.80	2.54	74.31	52.50
TiO ₂	16.96	20.29	5.06	45.01	3.72	3.06	83.04	57.42

* 进料液空速 2.0h⁻¹, 反应温度 300°C

** 选择性是按生成的乙酸乙酯摩尔数与反应了的乙醇全部转化为乙酸乙酯摩尔数百分数来表示

参 考 文 献

- [1] Elliott, D. J., Pennella, F., *J. Catal.*, **1989**, **119**, 359
 [2] 潘伟雄, 石油化工, **1991**, **20**(5), 330

Cu/CoO/ZnO/Al₂O₃/TiO₂ CATALYST FOR ONE-STEP SYNTHESIS OF ETHANOL TO ETHYL ACETATE

Zheng Ronghui Zeng Jinlong

(Dept. Chem. Eng., Inst. Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

ABSTRACT

Using TiO₂ as addition agent, the ethanol conversion is 83% and the selectivity to ethyl acetate is 57% at 300°C and 2.0h⁻¹ for one-step synthesis of ethyl acetate from ethanol on Cu/ZnO/CoO/Al₂O₃ oxid catalyst. This is attributable to collaboration action between catalyst and TiO₂ having acid-base bifunctional catalysis.

Keywords one-step synthesis of ethanol to ethyl acetate, bifunctional catalyst

(责任编辑 李瑛)