

摘 要

丁醇及 C_4 烯烃作为重要的化工原料，被广泛的应用于化工产品 & 医药中间体的生产。传统的生产方法均采用化石能源为原料，但随着化石能源产量的短缺及对环境影响的加重，能源的供给逐渐趋向于多元化，开发新型的清洁能源显的愈加紧迫。乙醇分子可以通过生物质发酵制备，来源广泛、绿色清洁，以其为平台分子生产高附加值的丁醇及 C_4 烯烃具有巨大的应用前景及经济效益，受到国内外广泛关注。因此，本论文以乙醇为平台化合物，通过对催化剂的结构设计与制备，探索了乙醇催化偶合制备丁醇及 C_4 烯烃的工艺条件。

针对乙醇制备丁醇的反应，本文首先对 Mg_xAlO_y 催化剂的制备方法、焙烧温度进行了考察。研究表明共沉淀法制备、 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧处理的样品反应性能最优，反应温度为 $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，乙醇转化率为 29%，丁醇的选择性为 54%，分析原因为该条件下处理的催化剂以单一的 MgO 晶相存在，且表面具有合适的酸、碱活性位。随后考察了 Co 助剂的添加对催化性能的影响，发现 Co 是以 Co^{2+} 的活性态存在于催化剂表面，能够促进催化剂表面的脱氢及中间体的偶合。催化结果显示 Co 的加入提高了乙醇的低温转化活性，增加了 $C_4-C_{12}OH$ 的选择性。当反应温度为 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，乙醇的转化率达 27%，丁醇的选择性为 59%， $C_4-C_{12}OH$ 高碳醇总选择性为 99%，产物中仅有少量的酸性产物生成。

对于乙醇催化转化制备 C_4 烯烃的反应，本文设计了一种表面同时具备酸、碱活性位的 Co/SiO_2-HAP 催化剂，通过对反应条件、 Co 负载量等的考察，确定当 Co/SiO_2 与 HAP 混料比为 1:1、反应温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 Co 负载量为 1 wt% 时，催化剂性能最优。此条件下 Co 在催化剂表面高度分散，催化剂表面酸、碱适宜，因此具有较高催化活性，乙醇的转化率为 84%， C_4 烯烃的选择性达 53%。

关键词：乙醇；丁醇； C_4 烯烃； Mg_xAlO_y ； Co/SiO_2-HAP

Preparation of butanol and C₄ olefin from ethanol

Abstract

As important chemical raw materials, butanol and C₄ olefins are widely used in the production of chemical products and pharmaceutical intermediates. The conventional production methods used fossil energy as raw material, with growing concerns about climate change and the depletion of petroleum supplies, the supply of energy tends to diversify, exploration of new clean energy appears more and more urgent. Ethanol is currently produced from renewable resources in large amounts and, in addition to its use is green and clean, holds considerable promise as a building block for the chemical industry, and received extensive attention. Therefore, starting from ethanol, this paper explores the suitable microstructure and chemical state of the catalyst through the regulation and design of catalyst synthesis conditions and reaction conditions, and applies it to ethanol-catalyzed coupling to produce butanol and C₄ olefins.

For the reaction of ethanol coupling to butanol, the preparation method and calcination temperature of Mg_xAlO_y catalyst were investigated firstly. The results show that the coprecipitation method and the sample calcined at 600 °C have the best performance. When the reaction temperature is 325 °C, the selectivity of butanol is 53.68% and the ethanol conversion rate is 29.24%. The treated catalyst is the most stable state and has rich acid-base active sites on the surface. Subsequently, the effect of Co additive on the catalytic performance was investigated. It was found that Co existed on the surface of the catalyst in the form of Co^{δ+}, which promoted the dehydrogenation and the coupling of intermediates on the catalyst surface. The results show that the addition of Co improves the low temperature conversion activity of ethanol and increases the selectivity of C₄-C₁₂OH. When the reaction temperature is 250 °C, the conversion rate of ethanol reaches 26.74%, the selectivity of butanol is 59.14%, and the total selectivity of C₄-C₁₂OH higher alcohol is 98.64%, only a small amount of acidic products are formed in the products.

For the reaction of ethanol-catalyzed to C₄ olefins, a Co/SiO₂-HAP catalyst with acid-base active sites on the surface was designed. The reaction conditions, Co loading, were investigated. It was determined that when the ratio of Co/SiO₂ to HAP was 1:1, and the reaction temperature was 400 °C, the Co loading was 1wt%, the catalyst performance was optimal. Under this condition, Co is highly dispersed on the surface of the catalyst, and the surface of the catalyst has suitable acid-base active sites. Therefore, it has higher catalytic activity, the conversion rate of ethanol is 83.7%, and the selectivity of C₄ olefins is 53.43%.

Key Words: Ethanol; Butanol; C₄ Olefins; Mg_xAlO_y; Co/SiO₂-HAP

目 录

摘 要	I
Abstract	II
引 言	1
1 文献综述	2
1.1 丁醇及 C ₄ 烯烃的应用与来源	2
1.1.1 丁醇及 C ₄ 烯烃的性质	2
1.1.2 丁醇及 C ₄ 烯烃的应用	2
1.1.3 丁醇及 C ₄ 烯烃的生产方法	3
1.2 乙醇制备丁醇及 C ₄ 烯烃的研究进展	7
1.2.1 研究背景与意义	7
1.2.2 乙醇制备丁醇及 C ₄ 烯烃反应机理	8
1.2.3 催化剂的研究进展	10
1.3 选题依据及研究方法	15
2 实验总述	16
2.1 实验药品试剂及仪器设备	16
2.1.1 实验药品试剂	16
2.1.2 实验仪器设备	16
2.2 催化剂的制备	17
2.3 催化剂的表征	18
2.3.1 低温氮气物理吸附	18
2.3.2 粉末 X 射线衍射	18
2.3.3 热重分析	18
2.3.4 透射电子显微镜	18
2.3.5 程序升温还原	19
2.3.6 程序升温吸脱附	19
2.4 催化性能评价	19
2.4.1 实验装置及性能评价	19
2.4.2 反应性能计算方法	20
3 Mg _x AlO _y 催化乙醇偶合制备丁醇	21
3.1 引言	21

3.2 实验部分	21
3.2.1 催化剂的制备	21
3.2.2 催化性能评价	23
3.3 结果与讨论	24
3.3.1 制备方法的影响	24
3.3.2 焙烧温度的影响	29
3.3.3 Co 助剂的影响	33
3.4 本章小结	38
4 Co/SiO ₂ -HAP 催化乙醇偶合制备 C ₄ 烯烃	39
4.1 引言	39
4.2 实验部分	39
4.2.1 催化剂的制备	39
4.2.2 催化性能评价	39
4.3 结果与讨论	40
4.3.1 反应条件优化	41
4.3.2 Co 负载量的影响	44
4.3.3 反应机理分析	47
4.4 本章小结	49
攻读硕士学位期间发表学术论文情况	55
致 谢	56
大连理工大学学位论文版权使用授权书	57

引 言

近年来,随着汽车和化工行业等新型经济体不断发展,煤炭及化石能源的需求不断增加,从而引发了资源短缺、环境污染等一系列的问题。因此,寻找一种替代的可再生的能源是当前研究的热点。乙醇作为一种清洁能源,可以通过秸秆、玉米等生物质发酵获得,原料来源十分广泛。随着乙醇产量的逐年增加和生产成本的下降,其作为平台分子转化为其他高附加值的产品具有广阔的应用前景。

丁醇及 C_4 烯烃作为化工原料,被广泛的应用于化工医药当中。现阶段,主要有两种途径用于合成丁醇:一种是石油基的化学途径,主要有乙醛缩合法和羰基合成法;另一种是生物质途径,包括生物发酵法和乙醇缩合法。工业上常采用羰基合成法生产丁醇,该方法是以烯烃(C_n , $n>1$)和合成气为原料,羰基钴和/或羰基钌作为催化剂,经甲酰化制醛(C_{n+1}),醛再经羟醛缩合生成高碳醛(C_{2n+2}),而后进行加氢得到高碳醇(C_{2n+2})。这种方法不仅依赖于化石能源,成本较高,环境污染重,且反应工艺复杂,条件苛刻,均相催化剂与产物分离困难。 C_4 烯烃的制备一般是由化石能源出发,经石油裂化(FCC)或从乙烯裂解装置副产的混合 C_4 馏分中抽提得到。这两种技术都是依赖于不断减少的化石能源,随着可持续发展战略的部署,从生物质乙醇出发制备丁醇和 C_4 烯烃成为有效替代路线,具有巨大的环境和经济价值。

从乙醇出发制备丁醇和 C_4 烯烃通常需要经历脱氢、偶合、脱水和加氢过程。该路线需要酸、碱活性位点协同催化。文献中选用沸石、金属氧化物、羟基磷灰石(HAP)等作为活性组分催化乙醇碳链增长为丁醇或 C_4 烯烃,取得了一定的进展。但由于乙醇的转化过程中涉及产物种类多、分布广,致使目的产物的选择性低、经济适用性差。因此本论文结合 Mg_xAlO_y 催化材料的优势,通过调变制备方法和制备条件,并负载活性金属组分,生成活性位,以期在相同实验条件下提高产物选择性,或在相对的低温常压下达达到相同选择性。此外,设计合成了一种 Co/SiO_2 -HAP 催化剂,将其应用于催化乙醇制备 C_4 烯烃,显示出优良的催化性能。借助 XRD 和 H_2 -TPR 等表征手段对物相和金属物种的价态进行分析,并与催化剂活性进行关联;基于停留时间变化对产物分布的影响分析了可能的催化机理。

1 文献综述

1.1 丁醇及 C₄ 烯烃的应用与来源

1.1.1 丁醇及 C₄ 烯烃的性质

丁醇(C₄H₁₀O)又称为丁基乙醇。是一种有酒精气味的无色液体, 相对密度 0.8g/cm³, 熔点-88.9 ℃, 沸点 117.7 ℃, 蒸汽压 0.8 kPa/25 ℃, 稍溶于水, 可溶于多种有机溶剂中(如乙醇、乙醚等), 其蒸汽会与空气形成爆炸性混合物, 爆炸极限 1.5-11.3(体积)。

C₄ 烯烃主要包括丁烯和丁二烯。丁烯有四种异构体: 1-丁烯(CH₃CH₂CH=CH₂); 2-丁烯(CH₃CH=CHCH₃), 2-丁烯存在顺反异构; 异丁烯(CH₃C(CH₃)=CH₂)。正丁烯(包括 1-丁烯和 2-丁烯)有微弱芳香气味, 分子量 56.1。异丁烯有不愉快臭味, 爆炸极限为 1.8~9.6%, 沸点-6.9 ℃。丁二烯有 1,2-丁二烯和 1,3-丁二烯两种同分异构体, 一般所说的丁二烯均指 1,3-丁二烯, 分子量 54.1, 密度 0.6 g/cm³, 常压下其沸点为-4.4 ℃。在常温、常压下为无色气体, 具有甜感芳香气体^[1]。

1.1.2 丁醇及 C₄ 烯烃的应用

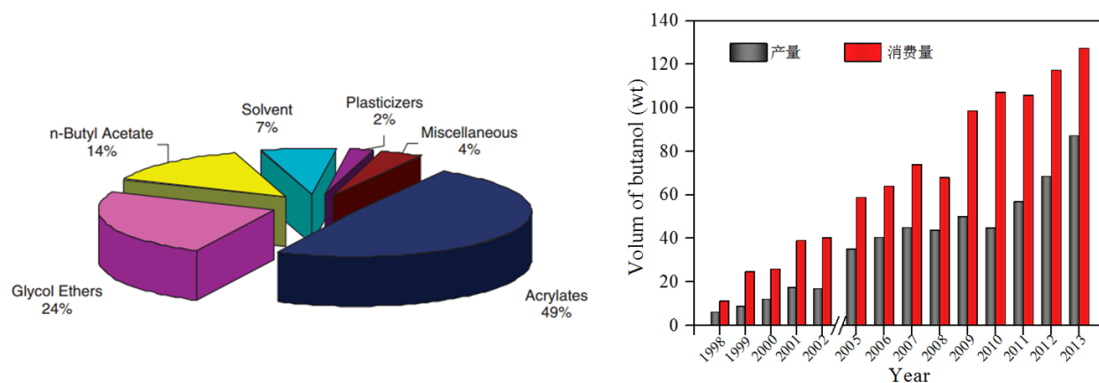


图 1.1 国内丁醇产量及其工业应用

Fig. 1.1 The production of butanol and its industrial applications

丁醇是一种重要的化学品, 2013 年, 我国丁醇消费量约有 127 万吨, 且呈逐年递增的趋势。目前, 丁醇主要用于制造丙烯酸酯和乙二醇乙醚, 以生产各种塑料和橡胶制品; 还可用于生产丁醛、丁酸、丁胺和醋酸丁酯, 以生产树脂、油漆、粘结剂的溶剂或油脂、药物和香料的萃取剂及涂料的添加剂^[2]。同时, 作为新型的燃料添加剂, 丁醇具有以下优点:

(1) **热值高** 随着醇类碳原子数的增加,其热值也逐渐增加。丁醇比两个碳原子的乙醇多出 33% 的能量,其能量含量接近于汽油,是汽油的 86%。因此,作为汽油添加剂使用,相同里程下燃料消耗量将会降低。

(2) **挥发性低** 随着碳原子数的增加,醇的挥发性(饱和压力)逐渐降低。相比于乙醇,使用丁醇时,泵及其他零部件汽蚀和气锁问题更少。

(3) **点火温度低** 丁醇的蒸发热不到乙醇的一半。使用丁醇的引擎更容易点火,自动点火温度也更低,在冷启动或低负荷条件下点火问题较少。

(4) **互溶性高** 醇类分子含有烷基和羟基,醇分子中的碳含量越多,就越容易混合到柴油中。在无任何辅助溶剂的情况下,丁醇与柴油有较好的互溶性,也可以很好地与汽油混合。

(5) **粘度大** 醇的粘度随碳链长度的增加而增加。由于这个原因,为了减少醇的用量,丁醇被用来替代乙醇增加油品添加剂的粘度。丁醇的运动粘度是汽油粘度的几倍,和柴油的水平相近,所以不会因为润滑不足而产生柴油发动机中的燃料泵的磨损问题。

(6) **安全性好** 丁醇具有较高的蒸汽压和很低的闪点,所以在高温下更安全。

(7) **易于输送** 丁醇对水的溶解性比乙醇小很多,不易腐蚀发动机和管路,可在炼油厂调和后用管道输送,而乙醇必须利用铁路、船舶和卡车在分销终端进行调和。

(8) **长期氢效益** 丁醇比乙醇有更高的氢原子,在用于燃料电池时,具有更高的能量输出(10 w/g VS 8 w/g 乙醇)^[3]。

C₄ 烯烃是重要的基础化工原料,正丁烯可以通过水合生产 1,2-丁二醇、仲丁醇和甲乙酮、自聚生产聚 1-丁烯,目前工业上主要是将正丁烯脱氢制备丁二烯。异丁烯是合成橡胶的重要原料,可用于生产丁基橡胶和聚异丁烯橡胶,此外,采用甲醇醚化法可以将异丁烯转化为甲基叔丁基醚(MTBE),MTBE 具有较高的辛烷值,可以作为汽油添加剂使用^[2]。丁二烯是最重要的共轭二烯,被广泛应用于生产聚合物和聚合物中间体,超过 50% 丁二烯用于生产丁苯橡胶(用于生产汽车的橡胶轮胎)和聚丁二烯。其余的用于合成氯丁二烯(制备相应的聚合物),己二腈(1,6-己二氨脱氢制备尼龙 6-6),以及丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物^[4]。

1.1.3 丁醇及 C₄ 烯烃的生产方法

丁醇生产方法

现阶段,主要有两种途径用于合成丁醇,一种是石油基的化学途径,主要有乙醛缩合法和羰基合成法。另一种是生物质途径,包括生物发酵法和乙醇缩合法^[5]。

(1) 乙醛缩合法

乙醛缩合法是以乙醛原料,在碱的催化作用下,乙醛进行液相缩合制得 3-羟基丁醛,3-羟基丁醛脱水生成丁烯醛^[6](俗称巴豆醛),丁烯醛在镍-铬催化剂作用下 180 °C 和 0.2MPa 加氢制得丁醇。工艺流程如下:

- ① 乙醛经强碱催化剂催化脱氢生成 3-羟基丁醛;
- ② 3-羟基丁醛经脱水反应生成巴豆醛;
- ③ 巴豆醛在催化剂作用下加氢生成正丁醇。

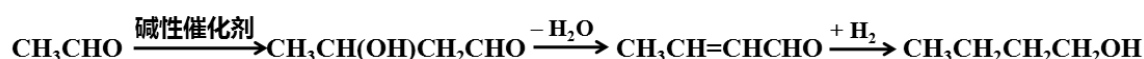


图 1.2 乙醛缩合法

Fig. 1.2 A scheme of acetaldehyde coupling method.

乙醛缩合的操作压力低,无异构生成。最初,常采用此方法合成丁醇,但由于工艺流程长,设备腐蚀严重,生产成本较高,因此现阶段已经基本被淘汰^[7]。

(2) 羰基合成法

目前,丙烯羰基合成法是全球丁醇工业生产的主要工艺路线。生产工艺如下:以丙烯、CO 和 H₂ 为原料,经羰基化后得到正丁醛和异丁醛;将其两者分离,正丁醛加氢、精馏得到正丁醇和异丁醇;正丁醛通过缩合、加氢、精馏后得到异辛醇^[8,9]。

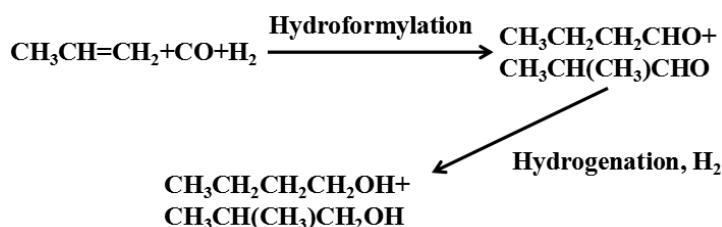


图 1.3 羰基合成法

Fig. 1.3 A scheme of oxo-synthesis for butanol production.

传统的工业生产方法常以羰基钴为催化剂,但该催化剂需要在较高的反应温度和压力下进行反应。通过对催化剂进行改进,设计合成了羰基铑和羰基钌作催化剂用于该反应,可以在降低反应温度和压力的同时增加丁醇的收率。现阶段,在铑催化剂的催化下主要采用低压合成工艺生产丁醇,但该方法存在有环境污染的问题,且使用丙烯这种化石能源为原料,贵金属为催化剂,反应工艺复杂,条件苛刻,均相催化剂与产物分离困难,使成本增高,经济利益降低。

(3) 生物发酵法

1862 年 Louis Pasteur 首次报道了通过生物质发酵的方法生产丁醇,这个过程通常被称为 ABE 过程(acetone-butanol-ethanol 分别代表丙酮,丁醇和乙醇)。这种方法利用梭状芽胞杆菌这种微生物,通过一系列的复杂化学反应将纤维素材料发酵为以丙酮、丁醇和乙醇为主要产物的产品^[10]。第二次世界大战期间,这种方法被广泛的应用,因为丁醇可以作为运输燃料来运送爆炸性武器^[11]。

以纤维素等生物质为原料生产丁醇的过程如下图所示,将玉米、甘蔗、木薯、甜菜等富含纤维素的生物质为原料,先经过粉碎、蒸煮、冷却后,再将淀粉酶加入,通过水解作用将生物质转化成葡萄糖,葡萄糖经梭状芽胞杆菌等一系列的微生物菌种发酵后,得到含有丙酮、丁醇、乙醇的发酵液,然后经蒸馏分离纯化得到终产物丁醇^[12]。葡萄糖发酵为丙酮、丁醇、乙醇的过程主要包括两个阶段:酸化阶段和溶剂化阶段^[13, 14],在第一阶段,反应物与菌种反应生成丁酸和乙酸,这些酸的产生通常使培养基的 pH 值降低到 5 以下。在第二阶段,利用第一阶段产生的酸作为额外的碳源,生产丙酮、丁醇、乙醇为主导产物的溶剂。在发酵的过程中,大约有 24 种生物酶参与了这两个阶段。

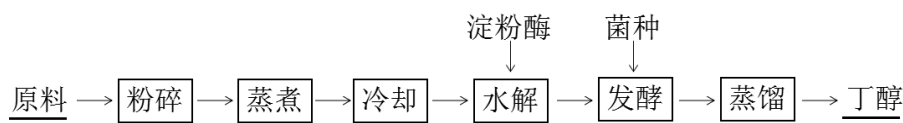


图 1.4 发酵法合成丁醇

Fig. 1.4 A scheme of fermentation method for butanol production.

20 世纪五十年代后,羰基合成法迅猛发展,与之相比,发酵法生产的丁醇浓度只有 2% 左右^[15]。发酵法与以丙烯为原料的羰基合成法相比已无竞争优势。因此,近年来已很少使用生物发酵法生产丁醇。70 年代以来,受石油危机的影响,发酵法再次受到关注^[16]。

(4) 乙醇缩合法

作为生物燃料,丁醇的能量密度比乙醇高 33%,具有更低的水溶性^[17],从乙醇出发制丁醇具有巨大的潜力且符合绿色化学发展趋势。从乙醇出发制备丁醇是指乙醇在催化剂的作用下脱水偶合生成丁醇,反应方程式如下:

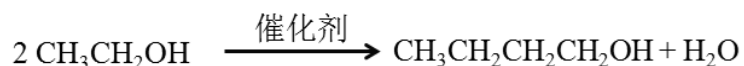


图 1.5 乙醇缩合法制备丁醇

Fig. 1.5 A scheme of ethanol coupling method for butanol production.

C₄ 烯烃生产方法

随着当前全球烯烃市场的迅猛发展，世界烯烃需求量不断增大。目前工业上 C₄ 烯烃的来源主要有两种，一种是从炼油厂催化裂化(FCC)得到，另一种是从乙烯裂解反应产物中抽提得到。这两种技术都是依赖于不断减少的化石能源，随着可持续发展战略的部署，从生物质乙醇出发制备 C₄ 烯烃成为生产烯烃的有效替代路线，具有巨大的环境和经济价值。

(1) 催化裂化

催化裂化过程是重质油经裂化反应生成轻质油、裂化气、液态烃的过程，该过程需要催化剂在高温下进行催化促进。裂化产物中 C₄ 馏分含量约占液态烃含量的 60%。表 1.1 为催化裂化产物中 C₄ 馏分的主要组成，可以看到产物中正、异丁烷含量较高，分别为 35.6%、11%；C₄ 烯烃的总含量为 52.5%，其中 1-丁烯和异丁烯含量较高，丁二烯含量低于 0.4%。

表 1.1 炼油厂催化裂化 C₄ 馏分典型组成

Table 1.1 Typical composition of catalytic cracking C₄ fractions in refineries

组成	含量 (质量分数%)	组成	含量 (质量分数%)	组成	含量 (质量分数%)
C ₃ 烯烃	0.3	反-2-丁烯	14	异丁烷	36
1-丁烯	13	异丁烯	16	丁二烯	<0.4
顺-2-丁烯	10	正丁烷	11	C ₅ 烯烃	0.2

(2) 乙烯裂解

乙烯裂解的反应是指油品或者烃类混合物在裂解炉裂解制备乙烯的过程，该过程伴随有 C₄ 馏分的生成。表 1.2 为以石脑油为原料时裂解产物中 C₄ 馏分的产物分布，可以看到不同裂解深度下 C₄ 烯烃均为 C₄ 馏分中的主要产物，其中丁二烯和异丁烯含量较高，丁二烯的含量最高，且随着裂解深度的增加，其含量呈逐渐增加的趋势。

表 1.2 裂解 C₄ 馏分的典型组成(质量分数) 单位: %Table 1.2 Typical composition of catalytic cleavage C₄ fraction in refineries

裂解深度	轻度	中度	深度	超深度
C ₃ 烯烃	0.30	0.30	0.30	0.16
正丁烷	4.20	5.20	2.80	0.54
异丁烷	2.10	1.30	0.60	0.53
1-丁烯	20.0	16.0	13.6	9.81
顺-2-丁烯	7.30	5.30	4.80	1.61
反-2-丁烯	6.60	6.50	5.80	3.63
异丁烯	32.4	27.2	22.1	10.13
1,3-丁二烯	26.1	37.0	47.4	70.1
1,2-丁二烯	0.12	0.15	0.20	0.40
甲基乙炔	0.06	0.07	0.03	0.10
乙烯基乙炔	0.15	0.30	1.60	2.99
乙基乙炔	0.04	0.10	0.20	0.53
C ₅ 烯烃	0.50	0.50	0.50	0.10

1.2 乙醇制备丁醇及 C₄ 烯烃的研究进展

1.2.1 研究背景与意义

丁醇及 C₄ 烯烃的传统生产方法均依赖于化石能源,但随着社会的继续发展,化石能源的短缺及其转化应用中带来的环境问题将愈加明显,需要寻找一种绿色、持续、可替代的新型能源出发制备丁醇及 C₄ 烯烃等工业化学品。在众多的替代能源中,乙醇由于来源广泛、易于转化、污染小等优点受到研究者的广泛关注。

乙醇俗称酒精,分子结构式是 CH₃CH₂OH,由 C、H、O 三种原子构成。氧原子的电负性较强,所以乙醇分子中的 C-O(碳氧键)和 O-H(氢氧键)比较容易断裂,特别是 O-H 键容易断裂生成乙醛,进而发生分子内或分子间键的断裂和形成,使乙醇转化为一系列的化学品。作为重要的燃料添加剂和工业化学品,乙醇产量在过去的几年中显著增加(图 1.6)。未来,随着产量的进一步增加,以乙醇为原料制备高附加值的下游产物将极具竞争力。

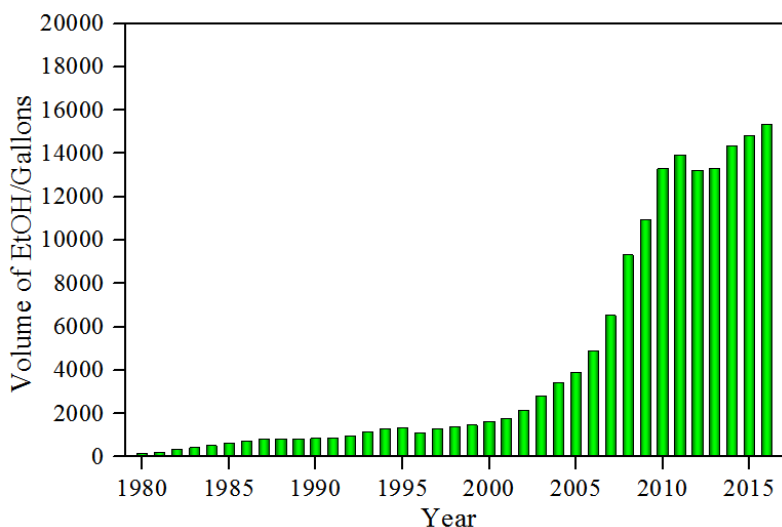


图 1.6 1980-2016 年美国乙醇产量

Fig. 1.6 USA production of ethanol over the period 1980-2016. Reproduced from RFA

1.2.2 乙醇制备丁醇及 C₄ 烯烃反应机理

乙醇制备丁醇反应体系

目前从乙醇出发制丁醇的过程主要存在两种反应机理：一种为直接偶合机理；一种为 Guerbet 醇缩合机理^[5]。

(1) 直接偶合机理

1993 年，杨春等发现改性的沸石可催化乙醇缩合形成丁醇，同时伴有副产物的生成如乙醛、丁醛、己醇等^[18]。之后一系列的实验用于研究反应机理，结果证明反应机理可表示为：

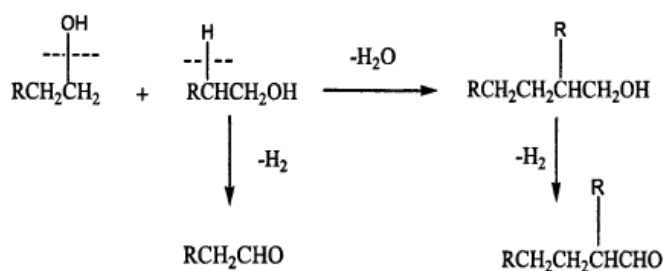


图 1.7 直接偶合机理图

Fig. 1.7 A scheme of direct coupling mechanism

反应中，沸石催化一分子的 C-O 键与一分子醇羟基 β -位的 C-H 键脱水缩合，得到碳数加倍的醇，生成的丁醇可以继续与原料乙醇缩合，得到正己醇或者异己醇；丁醇自缩合则得到更高碳链的醇。

(2) Guerbet 醇缩合机理

1899 年由 Guerbet 提出：是同种醇的双分子缩合，也可以由一种无 α -氢的醇与另一种有 α -氢的醇分子反应。传统的 Guerbet 醇缩合机理如下^[19]：

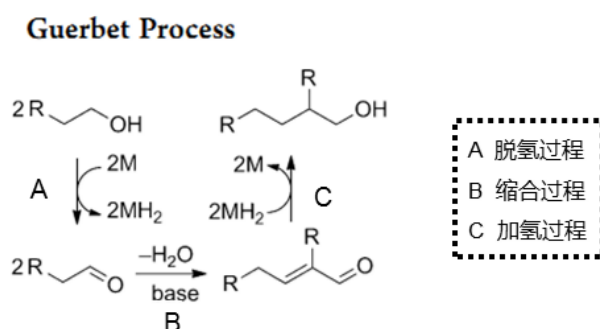


图 1.8 Guerbet 醇缩合机理图

Fig. 1.8 A scheme of Guerbet mechanism

在 Guerbet 醇缩合机理中^[20]，乙醇反应生成丁醇历经三个阶段。乙醇首先脱除一分子的氢气生成乙醛，两分子的乙醛经过羟醛缩合生成不稳定的巴豆醛，巴豆醛再经过加氢反应生成丁醇，生成的丁醇可进一步缩合生成更高碳链的醇。该反应过程需要酸、碱活性位协同催化，尽管目前对于酸、碱对活性位点的催化机理不是很明确^[21-23]，但一般认为碱性位点对丁醇的形成至关重要。到目前为止，改性沸石、金属氧化物、羟基磷灰石等催化剂被广泛用于乙醇偶合生成丁醇^[18, 21, 24, 25]。

乙醇制备 C₄ 烯烃反应体系

对于乙醇制备 C₄ 烯烃的过程，不同催化剂上反应机理不同，反应机理较为复杂。目前对反应机理的研究较多的是乙醇制备丁二烯的反应。对于该反应，有两种反应机理被提出，一种是普林斯机理，另一种是醇醛缩合机理。

(1) 普林斯机理

该反应机理认为反应物乙醇在碱性位的催化作用下脱氢生成乙醛，在酸性位的催化作用下直接脱水生成乙烯或经由乙醚生成乙烯，生成的乙醛和乙烯发生亲核加成反应生成丁二烯^[26]。

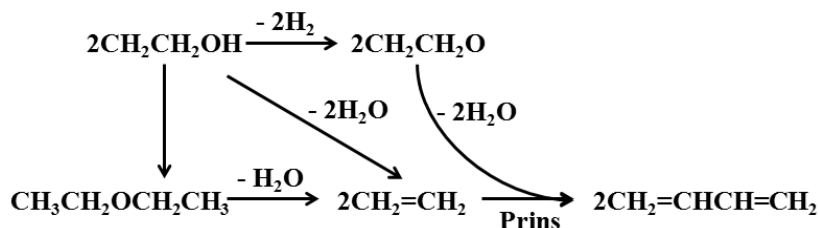


图 1.9 普林斯机理

Fig. 1.9 Prins reaction mechanism

(2) 羟醛缩合机理

该机理提出乙醇生成丁二烯的过程经历了五步：(a) 乙醇在碱性中心上脱氢生成乙醛；(b) 2 分子乙醛发生羟醛缩合生成 3-羟基丁醛；(c) 不稳定的 3-羟基丁醛脱水生成巴豆醛或者经由 MPV 氢转移过程生成 3-羟基丁醇；(d) 巴豆醛经 MPV 过程加氢生成巴豆醇。(e) 3-羟基丁醇脱水或巴豆醇脱水生成 1,3-丁二烯^[27]。对于该反应机理，表面酸性位需要在抑制乙醇直接脱水的同时又要保证巴豆醇脱水生成 1,3-丁二烯，此外，也需要碱性位点来催化乙醇脱氢和醇醛偶合。

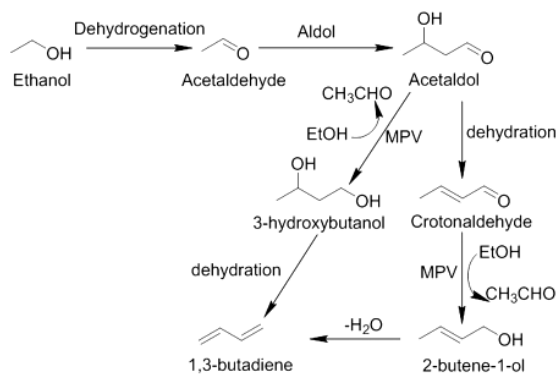


图 1.10 羟醛缩合机理

Fig. 1.10 Aldol condensation reaction mechanism

1.2.3 催化剂的研究进展

乙醇制备丁醇催化体系

目前，乙醇制丁醇的主要催化剂有沸石、金属氧化物和羟基磷灰石(HAP)^[5]。尽管对催化反应的活性中心仍有争议，但酸、碱位点的共存对催化乙醇制丁醇反应至关重要，通过改变催化剂酸和碱位的密度、比例和强度可以调变丁醇的选择性和收率。

(1) 沸石

沸石又称分子筛催化剂。天然沸石为含水的硅铝酸盐矿物，具架状结构，其中有连通的空腔。沸石具有酸、碱中心，可用于酸、碱催化反应。与羟基磷灰石和金属氧化物相比，沸石具有拓扑结构和酸、碱中心^[28, 29]，催化乙醇缩合成高碳链醇具有更高的稳定性，然而对沸石催化乙醇制高碳链醇的研究却很少。

Yang and Meng^[18]对碱金属调节的 X 沸石进行了研究，当 Si/Al=1.40，乙醇进料状态为 420 °C 和 5.6 g h/mol，Na-X 和 Li-X 催化剂有较高的反应速率，分别为 9×10^4 和 17.5×10^4 mol/min g，但却选择性的催化生成了气相产物，产物中没有检测到丁醇和乙醛，表明这些催化剂没有催化乙醇缩合的反应活性；K-X 催化剂的反应速率最低，为 4.8×10^4 mol /min g，但是却有丁醇的产生(< 2%)。双金属催化剂 Rb-Li-X 和 Rb-Na-X 具有相似的乙醇转化速率 6×10^4 mol/min g，丁醇选择性分别为 40.9 和 36.6%。通过表征分析知，双金属调节的沸石催化剂形成的酸-碱对增强了乙醛的形成和羟醛缩合生成丁醇的过程，具有较好的丁醇选择性，且遵从 Guerbet 缩合机理。最近的研究表明 H-ZSM-5 和 H-BEA 等质子型沸石催化剂会催化乙醇选择性地生产乙烯、较高的烯烃和芳烃^[30-33]，产物中没有丁醇和巴豆醛的生成，说明质子型沸石的酸性和拓扑性质只能使乙醇脱水、低聚、脱氢环化，而不能缩合^[34, 35]。

(2) 金属氧化物

近年来，金属氧化物作为催化剂被广泛的应用于工业中，在这其中包括低碳醇制备高碳醇的反应^[36-38]。低碳醇制备高碳醇中主要依赖金属氧化物催化乙醇 C-C 耦合的能力，金属氧化物的组成和酸、碱性质对于该类反应非常重要。

Ndou 等人^[24]在反应条件为 450 °C，催化剂为 0.5 g 条件下，对第二主族的金属氧化物进行了研究。结果显示，BaO 可以催化转化 21% 的乙醇，但产物中却没有丁醇的生成。产物中乙醛和丁醛的收率分别是 7%、11%。当使用 CaO 为催化剂时，乙醇的转化率降至 15%，此时生成 1% 的丁醇。有较少碱性位的 MgO 具有最好的催化活性，乙醇的转化率和丁醇的收率分别是 56% 和 18%。将不同的金属离子(Ca、Zn、Pd 和 Cu)分别掺杂到 MgO 的反应条件下进行反应，在相同的反应条件下，用离子进行修饰的 MgO 表面碱度增强了，但是乙醇转化率和丁醇选择性却下降，因此增加催化剂表面碱性并不能提高丁醇的选择性。Ueda^[39]等人通过在 MgO 催化剂上掺杂比 Mg^{2+} 离子半径大的金属来提高碱性，结果显示离子掺杂的 MgO 用于催化甲醇与乙醇共进料，乙醇的转化率和丁醇的收率均降低，从产物来看，MgO 催化乙醇的反应途径并不遵循 Guerbet 反应机理，而是双分子(即直接耦合) 机理，也被称为“乙醇二聚作用机制”， 这些结果与 Iglesia 及其同事^[40]的研究结果相一致。

之后,一系列改性氧化物催化剂被应用于乙醇催化转化制丁醇,Riittonen 等人^[41]采用沉积-沉淀的方法在氧化铝表面负载 Co、Cu 和 Ni,制得催化剂的酸性取决于金属的种类和负载量。19 wt%Ni/Al₂O₃ 催化剂含有 17 和 63 mmol/g 的 B 酸和 Lewis 酸位点,16 wt%Co/Al₂O₃ 催化剂含有 B 酸和 Lewis 酸位点分别是 14 和 76 mmol/g。Cu 改性的催化剂表面酸度随着 Cu 负载量的增加而增加,1.8 wt%Cu/Al₂O₃ 催化剂表面 B 酸和 Lewis 酸位点为 16 和 140 mmol/g,当负载量为 4.5 wt%,表面酸性含量增加至 25 和 225 mmol/g。240 °C 条件下乙醇进行测试,结果表明乙醇的转化率和丁醇的收率取决于催化剂的组成。16 wt%Co/Al₂O₃ 催化乙醇转化率达 28%,19 wt%Ni/Al₂O₃ 催化剂有 25%的转化率。Cu 改性的催化剂具有相似的 14%的乙醇转化率,但低负载量的(1.8 wt%)在循环 100 h 后,转化率降为 12%,Ni 和 Cu 改性的催化剂具有近似的 60%和 65%的丁醇选择性,而 Co 负载的催化剂丁醇的选择性几乎可以忽略。随着 Cu 的负载量由 1.8 wt%增至 4.5 wt%,丁醇的选择性由 55%增至 65%,说明 Lewis 酸性位促进了该反应,同时作者认为铝盐形成的尖晶石结构是提高丁醇选择性的活性中心。尖晶石结构由较弱的金属-载体相互作用而形成的八面体构成,在 Ni 和 Cu 修饰的催化剂中,这种结构更加突出。因此,除了催化剂表面的酸、碱性质,金属离子在氧化铝骨架中的嵌入方式也发挥了重要的催化作用。

近期的研究表明,混合金属氧化物催化乙醇制备丁醇活性较高。例如:Cu-Mg-Al 催化乙醇制备丁醇过程中会生成副产物 1-二乙氧基乙烷^[42]。对铜的负载量进行研究,发现强碱和总碱性位的数量随着铜含量的降低而增加,丁醇的选择性随着强碱性的增加而增加。对不同的 Mg-Al 混合比的催化剂进行研究,结果发现高密度和强度的碱性位利于 C₄ 产物的生成(如丁醇),较高的酸性位会促进乙醇脱水,降低乙醛的缩合速率^[22]。这些结果表明碱性位在乙醇缩合制丁醇的过程中至关重要。对 Mg-Al 混合氧化物进行研究,发现除了碱性位,酸性位对丁醇的形成也必不可少。Mg-Al 混合氧化物的表面存在酸性位和中强碱性位,相互临近的酸性位和中强碱性位催化乙醇形成中间产物,进而生成丁醇,这说明丁醇的形成需要相互临近的酸、碱对^[21]。

(3) 羟基磷灰石

羟基磷灰石其分子式为 Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂,是一种天然的磷灰石矿物,也是人体骨骼组织主要成分。其在一个单晶中同时具有酸性位和碱性位的催化性能使其作为催化剂被广泛的应用于催化反应。

Tsuchida 等人证实非化学计量的羟基磷灰石(HAP)、磷酸钙化合物可以选择性的催化乙醇制备丁醇,催化活性随着 Ca/P 比的增加而增加^[43,44]。当反应温度为 300 °C 时,Ca/P 比为 1.64 时,乙醇转化率为 15%,丁醇的选择性为 76.3%。最近的研究表明 Sr-HAP

与 Ca-HAP 相比展现出更好的丁醇选择性。随着 Sr/P 比的增加, 催化剂表面碱性位增强, 乙醇的活性和丁醇的选择性也随之增加。研究认为羟基磷灰石催化乙醇转化至丁醇的过程遵循 Guerbet 反应机理, 速控步骤是羟醛缩合过程, 包括两个乙醛分子在相邻碱性位的吸附和缩合过程。

乙醇制备 C₄ 烯烃催化体系

乙醇制备 C₄ 烯烃反应的催化剂主要有沸石/改性沸石^[45-47], 金属氧化物^[48-50]。不同催化剂上反应机理不同。在沸石催化剂上, 反应过程中有乙烯中间体的生成, 类似于甲烷制备甲醇的过程。首先, 乙醇脱水生成乙烯, 乙烯在酸的催化作用下经低聚-裂解反应和低聚-环化反应转化为 C₃₊ 碳氢化合物(包括 C₃-C₄ 烯烃)^[47]。在负载型金属氧化物(NiO/MCM-41)上, 乙醇脱水生成乙烯, 乙烯随后进行二聚、异构化和复分解反应^[48]。最近, 混合金属氧化物被应用于乙醇催化制备低碳烯烃, 具有合适酸、碱对的金属氧化物通过催化乙醇生成乙醛和丙酮中间体, 高选择性(>60%, 在沸石<30%)的转化为丁烯和异丁烯^[49-51]。虽然反应机理尚不明确^[52], 金属氧化物还可以催化乙醇转化为 1,3-丁二烯。

(1) 沸石催化剂

在沸石催化剂上, 乙醇通常会被转化为包括乙烯、C₃-C₄ 低碳烯烃和通过低聚-裂解反应生成的 C₅₊ 长链烃类的碳氢混合物。产物分布与反应条件(例如: 反应温度)、Si/Al 比、添加剂、原料水含量等条件有关, 这些条件影响催化剂表面的酸、碱性质。强酸性和高温反应会促进乙烯的二聚反应, 形成高碳链的碳氢化合物, 同时也会导致产物的裂解和积碳, 合理调控催化剂表面酸性和反应条件对于 C₃-C₄ 低碳烯烃的形成是非常关键的。

Song 比较了 H-ZSM-5 催化剂在 400 °C 反应条件下不同 Si/Al 比对乙醇催化性能的影响。发现在 Si/Al 比为 80 时, 催化剂具有合适的酸性, 选择性催化乙醇生成 C₃ 烯烃^[53]。Gayubo 研究了反应条件对 Si/Al 比为 24 的 H-ZSM-5 催化剂催化乙醇生成烯烃的影响, 发现合适的停留时间和反应温度(超过 400 °C)有利于 C₃-C₄ 烯烃的生成。450 °C 反应条件下, 停留时间越长, 越有利于 C₅₊ 碳氢化合物的生成, 而停留时间较短时, 主要生成了低碳烯烃。作者同时还研究了水对催化剂性能的影响, 发现水对于低碳烯烃的生成有利, 原因是水可以改变酸性位点, 减弱烯烃的聚合和裂解^[45]。对催化剂进行稳定性测试, 结果显示水可以减少积碳的生成, 提高催化剂的稳定性, 但是当水含量较高时, 催化剂微孔结构会坍塌, 造成催化剂的不可再生性失活。

为了得到较高的 C₄ 烯烃的选择性, 可以通过在沸石表面掺杂添加剂来调变沸石的酸性。反应温度为 450 °C 条件下, 对不同添加剂进行考察, 发现 P 和 Zn 在保持沸石强

酸性位不变的同时,会钝化 H-ZSM-5 的强酸性位,增强产物中丙烯的选择性(31–32%)。P 和 Zr 会抑制催化剂的脱铝,提高催化剂的稳定性^[53]。结合实验和动力学数据分析,1%Ni 的添加可以显著抑制 ZSM-5 的脱铝性质,同时 Ni 会减弱 135 kJ-125 kJ 的酸性位的强度,提高 C₃-C₄ 烯烃的选择性^[45, 46]。此外,近期的研究表明 ZSM-5(Si/Al=7.6)催化剂颗粒越小,越有利于丙烯生产,这是由于传质效应的影响^[54]。

(2) 金属氧化物

大量的金属氧化物和混合氧化物催化剂被应用于乙醇转化为 1,3-丁二烯的研究^[4]。最近的结果显示,只有同时具有酸、碱双功能性的催化剂才能显示出显著的收率^[55, 56],其中, SiO₂-MgO 材料由于具有较高的 1,3-丁二烯的选择性而备受关注^[57-59]。通过湿浸渍法在 SiO₂-MgO 材料中掺杂 0.1 wt%Na 降低催化剂的酸度,可以使 1,3-丁二烯产率从 44%升至 87%^[60]。对 MgO / SiO₂ 上的添加剂进行系统的研究,发现 Cu 和 Ag 氧化物表现出最好的 1,3-丁二烯收率,更重要的是,酸、碱活性成分的比例与添加剂的氧化还原性质在改善 1,3 丁二烯的收率同时能够抑制乙醇直接脱水生成乙烯^[57]。

其他的金属氧化物也被应用于在乙醇催化制备 1,3-丁二烯。其中最前景的催化剂是 SiO₂ 表面负载 Zr-Zn 的催化剂。当 Zr/Zn 质量比为 1.5/0.5 时,乙醇和乙醛(进料比 8:2)共进料的情况下,1,3-丁二烯的选择性达 66%。较高的 1,3-丁二烯选择性归因于 Lewis 酸性位点 Zn(II)和 Zr(IV)可以调节催化剂的活性,此外乙醇和乙醛的共进料也促进了醇醛缩合反应^[27]。

表 1.3 金属氧化物在乙醇制备 C₄ 烯烃中的应用
Table. 1.3 Ethanol conversion to C₄ olefins on metal oxide catalysts

product	catalyst	reaction conditions		reaction mechanism	
		temp (K)	feed	reaction pathway and key intermediate	active sites
propene	In ₂ O ₃ -、CeO ₂ -based	673–823	co-feeding H ₂ O and H ₂	ethanol to acetaldehyde to acetone to propylene	acid-base and redox
isobutene	ZnxZryOz	673–753	co-feeding H ₂ O	ethanol to acetaldehyde to acetone to isobutene	acid-base
1,3-butadiene	(mixed) metal oxides including ZnxZryOz	553–698	pure ethanol	ethanol to acetaldehyde to acetaldehyde to crotonaldehyde and 3-hydroxybutanol to 1,3-butadiene	acid-base

由于乙醇可以在酸、碱上催化剂上被转化为一系列的产品,如丙烯,异丁烯和 1,3-丁二烯等,因此通过确定活性位的性质和控制反应条件等将反应途径调整为期望的产

物。表 1.3 列出了乙醇转化为烯烃过程三种典型的催化剂、可能的活性中心、中间体和反应条件，可以看到，所有的反应都是从催化乙醇脱氢生成乙醛的过程开始^[20]。

1.3 选题依据及研究方法

乙醇来源广泛，以乙醇为平台分子合成高附加值的产品意义重大。尽管乙醇催化转化为 C₄ 醇和烯烃的研究已经取得了显著的成果，但基于链增长反应机理可知，乙醇缩合制备 C₄ 醇和烯烃的过程中会不可避免的生成酮类、醛类，除此之外生成的丁醇会进一步生成高碳链醇，致使产物种类多、分布广、目标产物的选择性低和经济适用性差。因此研究者一直致力于调控区域产物选择性以提高乙醇偶合反应的应用价值。以此为出发点，该学位论文将以提高 C₄ 醇和烯烃的选择性为目标，设计合适的催化剂，以期在相同实验条件下提高产物选择性，或在相对的低温常压下达到相同选择性。

为提高 C₄ 醇的选择性，该论文首先以研究较多的镁铝氧化物(Mg_xAlO_y)为活性物质或载体，通过探究不同合成方法、处理条件等变量，调控催化剂表面酸、碱活性位点，提高丁醇的选择性；随后通过在催化剂表面掺杂金属来提高催化剂的低温脱氢活性，使脱氢与偶合活性达到平衡，实现低温条件下乙醇高选择性转化为丁醇。并结合反应数据和表征结果，探索催化剂结构对反应性能的影响。

对乙醇生成 C₄ 的共性认识是反应需要经历脱氢、脱水和缩合过程，而酸性位点催化乙醇脱水，碱活性位点能够促进醇类脱氢及中间体的偶合。鉴于此，本论文设计合成了一种同时具有酸、碱活性位的 SiO₂-HAP 催化剂，并在其表面负载具有脱氢活性的 Co 金属，通过调变 Co 的负载量调节催化剂表面的酸、碱度，选择性催化乙醇制备 C₄ 烯烃。同时对 SiO₂/HAP 比例、混料方式、反应温度等条件进行优化以期提高 C₄ 的选择性。最后根据催化反应数据，结合多种表征手段，探究影响催化剂性能的本质因素，如助剂含量、金属价态、催化剂结构特点等性能。

2 实验总述

2.1 实验药品试剂及仪器设备

2.1.1 实验药品试剂

实验过程中所用的药品和仪器分别如表 2.1 和表 2.2 所示。

表 2.1 实验药品一览表
Tab.2.1 List of experimental drug

实验试剂	规格	生产厂家
六水 硝酸镁	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
九水 硝酸铝	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
无水碳酸钠	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	99.5%	国药集团化学试剂有限公司
去离子水	——	大连理工大学自制
商业 SiO ₂	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
六水 硝酸钴	分析纯 AR	国药集团化学试剂有限公司
羟基磷灰石	分析纯 AR	北京伊诺凯科技有限公司
氮气	≥99.999%	大连光明气体有限公司
氧气	≥99.999%	大连光明气体有限公司
氢气	≥99.999%	大连大特气体有限公司

2.1.2 实验仪器设备

表 2.2 实验设备一览表

Tab.2.2 List of experimental instruments

仪器	型号	规格
多功能磁力加热搅拌器	RCT basic	德国 IKA 公司
多功能磁力搅拌器	DCG-C	巩义市英峪予华仪器厂
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9075A	上海一恒科学仪器有限公司昆山市
超声波清洗器	KQ-3200E	超声仪器有限公司
精密电子天平	BS233S	北京赛多利斯仪器系统有限公司
循环水式真空泵	SHI-D(III)	巩义市英峪予华仪器厂
马弗炉	KSY-D-16	龙口市电炉制造厂
气相色谱	GC7900	上海天美科学仪器有限公司
固定床反应装置	——	自主搭建
开启管式电阻炉	SK2-2-10	龙口市源邦电炉制造有限公司
鼓风干燥箱	DHG-9015A	上海一恒科学仪器有限公司
智能温度控制器	KY20A	UDIAN
质量流量控制器	D07-7	北京七星华创电子股份有限公司

2.2 催化剂的制备

(1) Mg_xAlO_y 的制备

以六水 硝酸镁、九水 硝酸铝、氢氧化钠和碳酸钠为原料，采用共沉淀法、并流法、微波法合成不同方法制备的 MgAl-HT 前驱体，然后通过离心、洗涤、干燥、焙烧等处理得到最终所需催化剂。催化剂详细制备过程见第三章催化剂制备部分。

(3) $\text{nCoMg}_x\text{AlO}_y$ 的制备

以六水 硝酸镁、九水 硝酸铝、六水 硝酸钴、氢氧化钠和碳酸钠为原料，采用共沉淀法合成不同负载量的 nCoMgAl-HT 前驱体，然后通过离心、洗涤、干燥、焙烧等处理得到最终所需催化剂。催化剂详细制备过程见第三章催化剂制备部分。

(3) $\text{Co/SiO}_2\text{-HAP}$ 的制备

以六水 硝酸钴为原料配制成 5 mgCo/50 μ L 的硝酸钴水溶液, 采用浸渍的方法制备不同钴负载量的 xCo/ SiO₂ 催化剂, 然后与商业的羟基磷灰石(HAP)混合, 即可得到所需催化剂。催化剂详细制备过程见第四章催化剂制备部分。

2.3 催化剂的表征

2.3.1 低温氮气物理吸附

为考察不同条件制备的样品的比表面积以及孔容和孔径分布等物理信息及其热稳定性, 实验采用 Micromeritics 公司的 tristar 3000 型物理吸附仪进行样品分析。取 100 mg 左右样品在 573 K 真空条件下脱气 4 h 以上, 之后在 77 K、程控电流 99 mA、浓度信号 2400 mA 条件下进行测试。以 BET 法 (Brunauer-Emmett-Teller) 计算样品比表面积, BJH 法 (Barrett-Joyner-Halenda) 脱附分支计算孔径分布, 以 t-Plot 法计算微孔孔容信息。

2.3.2 粉末 X 射线衍射

为考察不同条件制备的镁铝氧化物样品的元素种类及物相结构、晶面间距等物理信息, 实验采用 PANalytical 公司生产的 X'Pert3 Powder 型射线粉末衍射仪进行样品体相特征的分析。将经充分研磨粉末状的样品放入玻璃槽, 用玻片压平后放入 XRD 检测仪中仪器的工作参数为: Cu K α 特征衍射辐射 ($\lambda=0.154$ nm) 作为激发光源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。同时, 以 0.02626°为步长、0.1694 %s 的扫描速率在 $\theta=10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 扫描范围内连续扫描。对比标准 X 射线衍射卡进行定性分析。

2.3.3 热重分析

为考察制备的 Mg_xAlO_y 前驱体在加热过程中物性的变化及化学现象变化情况, 确定合适的焙烧温度。实验采用德国耐驰公司生产的 STA 449 F3 Jupiter[®]型热重分析仪对样品的热解行为进行检测, 称取 20 mg 待检测样品放入同步热分析仪, 以流速为 20 mL/min 的空气体作为载气, 以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 升至 900 °C 并记录被测前驱体样品的质量变化和物相变化。

2.3.4 透射电子显微镜

利用透射电子显微镜(TEM), 对催化剂的微观结构进行表征, 以得到 Mg_xAlO_y 氧化物的存在形态等微观信息。透射电镜的型号为 Tecnai G²20S-Twin, 测试的加速电压为 200 kV。样品的处理方法如下: 将样品研磨, 超声分散于无水乙醇中, 滴于表面带有炭支撑膜的铜网上, 待铜网干燥后即可测试。

2.3.5 程序升温还原

程序升温还原(H₂-TPR)用于检测负载金属后催化剂的还原难易程度,实验所用的仪器是 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪,检测器为热导检测器。实验步骤如下:称取 100 mg 40-60 目过筛的催化剂,在 50 °C 下用 8% H₂/Ar 混合气吹扫 10 min 稳定,加冷阱后继续吹扫 20 min 至基线平稳,然后以 10 °C/min 的升温速率升至 800 /900 °C 进行程序升温还原,记录并保存信号。

2.3.6 程序升温吸脱附

为探究催化剂表面酸、碱性对反应的影响。本实验使用 Micromeritics 公司的 AutoChem II 型化学吸附仪进行 CO₂-TPD 和 NH₃-TPD 检测。称取 100 mg 左右 40-60 目过筛的待检测样品进行分析,分析前,需预热仪器 30 min。CO₂-TPD 测试实验条件:在 O₂/He 气流中以 10 °C/min 的速率,从室温到升至 500 °C,停留 120 min,自然降温至 50 °C,再经氦气吹扫 20 min 使基线稳定。通入 CO₂ 气体吸附 30 min 至饱和,切换至 He 气吹扫 60 min,吹扫掉表面物理吸附的 CO₂。安装冷阱,连接质谱,再次由 He 吹扫 20 min 待质谱基线稳定,以 10 °C/min 的速率使程序升温至 600 °C 进行脱附。使用 NH₃-TPD 检测样品的酸性时将实验条件中的 CO₂ 改为 NH₃ 即可。

2.4 催化性能评价

2.4.1 实验装置及性能评价

采用实验室自主搭置的固定床反应装置对乙醇进行性能测试,装置的工艺流程图如图 2.1 所示。

反应在常压条件下进行,催化剂经 40-60 压片过筛后装填在内径为 8 mm,外径 14 mm,长为 360 mm 的石英管中。采用鼓泡的方法使乙醇流入管径 $\Phi=3$ mm 的管路中,经恒温 100 °C 的汽化室中完全汽化后进入混气室;氮气作为载气流经质量流量控制器(Mass Flow Controller, MFC)后流入混气室,并与乙醇气体以设定的摩尔比充分混合。反应过程中由智能温度控制系统检测并控制催化剂床层的实际温度。反应后的混合气进入气相色谱仪中经 FID、TCD 进行产物分析。

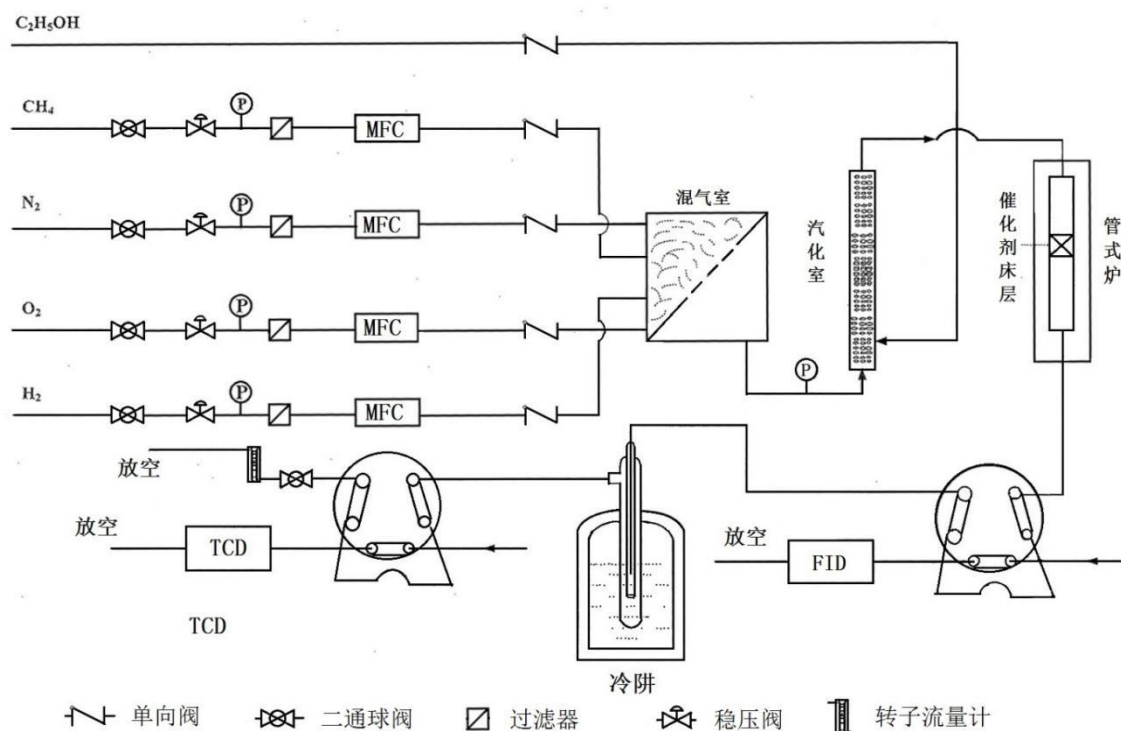


图 2.1 催化剂反应活性评价装置流程图

Fig. 2.1 The flow chart of catalyst reactivity evaluation device

2.4.2 反应性能计算方法

本实验产物中主要含有 C₂-C₄ 烯烃、C₂-C₁₂ 醇等高碳醇及乙烯、乙醚等脱水产物等。乙醇的转化率和产物的选择性采用归一法计算：

$$A_i = f_r \times C_n \times A'_i$$

$$\text{Selectivity } i \% = A_i / \sum A_i \times 100\%$$

$$\text{Conversion C}_2\text{H}_6\text{O} \% = \sum A_i / (\sum A_i + A_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O in products}}) \times 100\%$$

产物的收率按照下式计算：

$$\text{Yield } i \% = \text{Selectivity } i \times \text{Conversion C}_2\text{H}_6\text{O} \times 100\%$$

注：

A_i 产物 i 的校正峰面积。

A'_i 色谱中经积分得到的产物 i 的峰面积。

C_n 反应物或产物的碳原子数。

f_r 相对摩尔校正因子。

3 Mg_xAlO_y 催化乙醇耦合制备丁醇

3.1 引言

近年来, 镁铝氧化物(Mg_xAlO_y)作为乙醇耦合催化剂的研究广为关注, 在乙醇制备丁醇的反应中得到了良好的催化效果^[21, 22, 61, 62]。镁铝氧化物表面同时具有酸、碱活性位, 其强碱位可以促进乙醇脱氢生成醛, 酸、碱活性位可以协同促进羟醛缩合碳链增长生成丁醇。但是, 当前制备的镁铝氧化物体系应用于乙醇耦合制备丁醇时仍存在转化率低和反应温度高的问题。

本章选用镁铝水滑石为前驱体, 经焙烧后制备的 Mg_xAlO_y 为活性物质或载体进行催化乙醇耦合性能测试, 并在其制备方法和表面金属负载物两方面进行探索:

(1) 具有合适的表面酸、碱量、强度、比例和空间位置的镁铝氧化物可高选择性催化乙醇制备丁醇, 而其表面酸碱特性与催化剂合成过程有关。本论文分别采用共沉淀法、并流法、微波法三种方法制备镁铝氧化物, 应用于乙醇耦合制备丁醇性能测试, 结合反应数据和表征结果, 探索不同方法合成催化剂对反应性能影响的主要因素。

(2) 镁铝氧化物催化乙醇制备丁醇反应通常需在较高的反应温度($>300\text{ }^\circ\text{C}$)下进行。这是由于低温条件下, 乙醇脱氢为速控步骤, 乙醛耦合反应速率较快。为了提高低温下的反应速率, 考虑在镁铝水滑石表面负载金属, 该金属应具有活化乙醇, 促进脱氢和/或耦合的作用。通过对金属负载量的调变, 可以实现脱氢和耦合速率的相对匹配, 从而获得高的丁醇选择性。通过各种表征手段分析其活化乙醇的原因, 进一步优化催化剂设计和目标产物选择性。

3.2 实验部分

3.2.1 催化剂的制备

(1) 不同方法制备 Mg_xAlO_y

3 种合成方法前期准备工作一致, 首先在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴、磁力搅拌条件下配制金属盐溶液和碱溶液。将六水合硝酸镁和九水合硝酸铝以 $n(\text{Mg}):n(\text{Al})=3:1$ 的摩尔比加一定量去离子水在恒温水浴条件下溶解; 将氢氧化钠和碳酸钠以 $3:2$ 的摩尔比加去离子水在恒温水浴条件下溶解。

(a) 共沉淀法

采用注射泵将金属盐溶液以 2.5 mL/min 的速度注入装有碱液的烧瓶中, 烧瓶 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴保温, 并保持搅拌分散, 保证混合物(白色絮状沉淀)混合均匀。加料完毕, 用 3 M

的 NaOH 调节上述混合液 pH 至 10, 将水浴温度升至 65 °C 老化 18 h。将得到的沉淀抽滤洗涤, 滤饼转移至表面皿, 放入 50 °C 烘箱中烘干过夜, 得到样品 a。

(b) 并流法

将金属盐溶液和碱溶液通过实验室自主搭建的并流装置进行混合滴加。用注射泵连接并流装置, 将金属盐溶液以 2.5 mL/min、碱溶液以 2.75 mL/min 同时注入并流装置中, 保证混合物(白色絮状沉淀)在 pH 恒定的情况下滴落。用布氏漏斗承接滴落的混合物的同时进行抽滤, 得到样品 b。

(c) 微波法

用圆底烧瓶承接并流装置上滴落的混合物, 同时对其进行超声, 待其沉淀完全, 将圆底烧瓶内白色沉淀转移至釜中在 180 °C 条件下进行微波老化 1.5 h, 取出该釜可观察到其分层现象, 下层为白色絮状沉淀, 上层为清液。用布氏漏斗抽滤并洗涤下层沉淀至中性, 得到样品 c。

将三个样品转移至表面皿, 放入 50 °C 烘箱中烘干过夜。

将烘干后的样品即 MgAl-HT 研磨成粉末后, 放入瓷舟中, 置于马弗炉焙烧, 焙烧温度均为 600 °C。马弗炉程序设置为以 5 °C/min 从室温升温至 600 °C, 保温 120 min, 之后降至室温, 焙烧后所得样品为 Mg_xAlO_y。

(2) 不同焙烧温度制备 Mg_xAlO_y

首先在 35 °C 恒温水浴、磁力搅拌条件下配制金属盐溶液和碱溶液。本实验选择将六水合硝酸镁和九水合硝酸铝以 n(Mg):n(Al)=3:1 的摩尔比加一定量去离子水在恒温水浴条件下溶解; 将氢氧化钠和无水碳酸钠以 3:2 的摩尔比加去离子水在恒温水浴条件下溶解。

用注射泵将金属盐溶液以 2.5 mL/min 的速度注入装有碱液的烧瓶中, 烧瓶 35 °C 水浴保温, 并保持搅拌分散, 保证混合物(白色絮状沉淀)混合均匀。加料完毕, 用 3 M 的 NaOH 调节上述混合液 pH 至 10, 将水浴温度升至 65 °C 老化 18 h。将得到的沉淀抽滤洗涤至中性后, 转移至表面皿, 放入 50 °C 烘箱中干燥过夜。

将烘干后的样品后研磨成粉末后, 分成三份, 放入瓷舟中, 置于马弗炉焙烧, 焙烧温度分别为 400、600、800 °C。如马弗炉程序设置为以 5 °C/min 从室温升温至 400 °C, 保温 120 min, 之后降至室温。

(3) 不同负载量 nCoMg_xAlO_y 的制备

首先在 35 °C 恒温水浴、磁力搅拌条件下配制金属盐溶液和碱溶液。本实验中金属盐的比例按 n(Mg+Co):n(Al)=3:1 进行配制, nCoMg_xAlO_y 的 n 为摩尔比, n 定义为

$n=n(\text{Co}):n(\text{Mg}+\text{Co})$ 。金属盐加一定量去离子水在恒温水浴条件下溶解；将氢氧化钠和无水碳酸钠以 3:2 的摩尔比加去离子水在恒温水浴条件下溶解。

用注射泵将金属盐溶液以 2.5 mL/min 的速度注入装有碱液的烧瓶中，烧瓶 35 °C 水浴保温，并保持搅拌分散，保证混合物(白色絮状沉淀)混合均匀。加料完毕，用 3M 的 NaOH 调节上述混合液 pH 至 10，将水浴温度升至 65 °C 老化 18 h。将得到的沉淀抽滤洗涤至中性后，转移至表面皿，放入 50 °C 烘箱中干燥过夜。

将烘干后的样品后研磨成粉末后，放入瓷舟中，置于马弗炉焙烧，焙烧温度为 600 °C。马弗炉程序设置为以 5 °C/min 从室温升温至 600 °C，保温 120 min，之后降至室温，焙烧所得样品即为 $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 。

3.2.2 催化性能评价

(1) 气路标定

实验开始进行之前，用皂泡流量计标定装置的气路流量。分别将 N_2 、 O_2 或 H_2 气路与皂泡流量计相连，通过质量流量控制器调节流量分别为 40 mL/min、10 mL/min 或 4 mL/min。

(2) 样品安装和催化剂预处理

样品装管前需进行成型，即压片后 40-60 目过筛。随后称取 200 mg 样品，加入有石英棉作为支撑的反应管，并将反应管安装放置在加热炉恒温区域，连入装置的气路。为使焙烧后的样品有催化活性，催化剂需在反应之前经过原位进行程序升温还原(TPR)预处理。装置的气路参数为：在总流量为 50 mL/min 的含 10% O_2 的 N_2 条件下，以 5 °C/min 的速率从室温到升温至 500 °C。停留 120 min 后，停止通入 O_2 并自然降温。对于负载 Co 的 $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 催化剂，处理气氛为 $\text{N}_2=40$ mL/min, $\text{H}_2=4$ mL/min。处理温度为 400 °C，其他程序与 Mg_xAlO_y 催化剂一致。

(3) 催化剂性能测试

保持催化剂床层恒温 100 °C。打开 GC 7900 气相色谱仪及其 N_2 、 H_2 和空气气路，检查压力表是否有示数。打开电脑上的工作站，点火，待色谱基线稳定。打开脉冲泵以 $\text{WHSV}=0.96\text{ h}^{-1}$ 的流量通乙醇。稳定后在 200 °C 与 350 °C 范围内进行样品的催化性能测试，调节控温装置以 2.5 °C/min 的速率升温，分别在 225、250、275、300、325、350 °C 时，稳定 20 min 左右后进行数据采集并分析产物。

(4) 催化剂的回收

待所需采集温度点数据测量结束后，停止乙醇进料，关闭程序升温装置和气相色谱仪，继续使用 N₂ 吹扫反应后的样品。待催化剂自然降温，回收管中反应后的催化剂样品并称量。

(5) 产物分析

实验反应物及产物由天美 GC 7900 型气相色谱仪 FID 检测器进行检测分析，毛细管色谱柱为 FFAP 型(30 m, 0.32 mm, 0.50 μm)。柱温程序如表 3.1；电流：80 mA。分析条件为：汽化室温度为 100 ℃；进样器温度为 200 ℃；FID 检测器温度为 200 ℃，使用高纯氮作载气。

表 3.1 柱温程序设置参数表

Table 3.1 Column temperature program setting parameters

起始温度 (℃)	保留时间(min)	升温速率 (℃/min)	温度(℃)	保留时间 (min)	总时长(min)
50	3	10	200	7	25

3.3 结果与讨论

3.3.1 制备方法的影响

催化剂的催化性能主要取决于它的化学组成和结构。在制备催化剂的过程中，虽然原料化学成分和用量一样，但由于制备方法不同，所得到的催化剂的催化性能可能有很大的差异。为获得最佳的催化性能，本章首先对催化剂的制备方法进行了对比和筛选。

(1) 催化剂织构参数表征

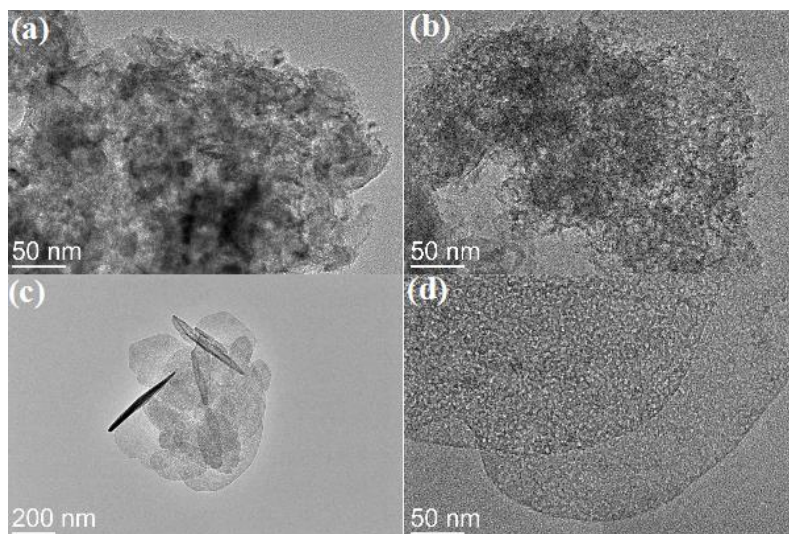


图 3.1 不同制备方法所得样品 TEM 图谱 (a: 共沉淀法; b: 并流法; c,d: 微波法)

Fig. 3.1 TEM images of samples synthesized by different methods

采用 TEM 表征对共沉淀法、并流法和微波法制备的样品进行微观形貌分析。从图中可以看出共沉淀法、并流法制备的样品表面有晶粒紧密堆积，形成表面开放的孔道。而微波法制备的样品结构更为规整，为微观晶粒通过紧密堆积形成的片状结构，直径约为 300 nm。

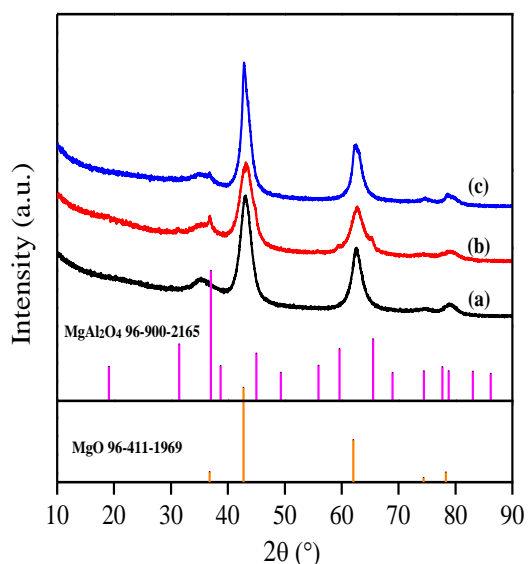


图 3.2 不同制备方法所得样品的 XRD 图谱(a: 共沉淀法; b: 并流法; c: 微波法)

Fig. 3.2 XRD patterns of the obtained samples synthesized by different methods

图 3.2 是不同制备方法得到样品的 XRD 图谱。MgO 相的特征衍射峰出现在 36.8°、42.7°、62.1°、74.3°、78.3°，分别对应(111)、(002)、(022)、(113)、(222)晶面。MgAl₂O₄ 的特征衍射峰出现在 36.7°、59.4°、65.4°，分别对应 (311)、(511)、(440)晶面。将所得样品的图谱与标准谱图对比可得知在 600 °C 焙烧条件下，不同制备方法得到的样品主晶相均为 MgO。并流法、微波法制备的样品还出现了镁铝尖晶石特征峰，如(311)、(511)、(440)晶面，且并流法制备样品的尖晶石相较为明显。三个样品中均未观察到 AlO_x 晶相的生成，说明在焙烧过程中 AlO_x 在 MgO 结构中高度分散，且无相偏析现象发生。

三种样品的 N₂ 物理吸-脱附等温线及孔径分布图可以表明不同方法制备样品的比表面积和孔容等物理参数的差异。由图 3.3 可见，共沉淀法制备的样品的氮气吸-脱附等温线在 $P/P_0=0.6-1.0$ 分压段出现了 H3 型“滞后环”，为典型的 IV 型等温线；表明样品存在介孔结构，可认为材料是由片状粒子堆积形成的狭缝孔道构成。结合 BJH 孔径分布可知，该催化剂表面为 10 nm 左右的介孔。对于并流法制备的样品，其氮气吸-脱附曲线也为典型的 IV 型等温线。在 $P/P_0=0.4-0.9$ 有明显的滞后回环，孔径分布在 5 nm 左右。微波法制备的催化剂为 I 型曲线，孔径分布较窄，在 2 nm 左右。

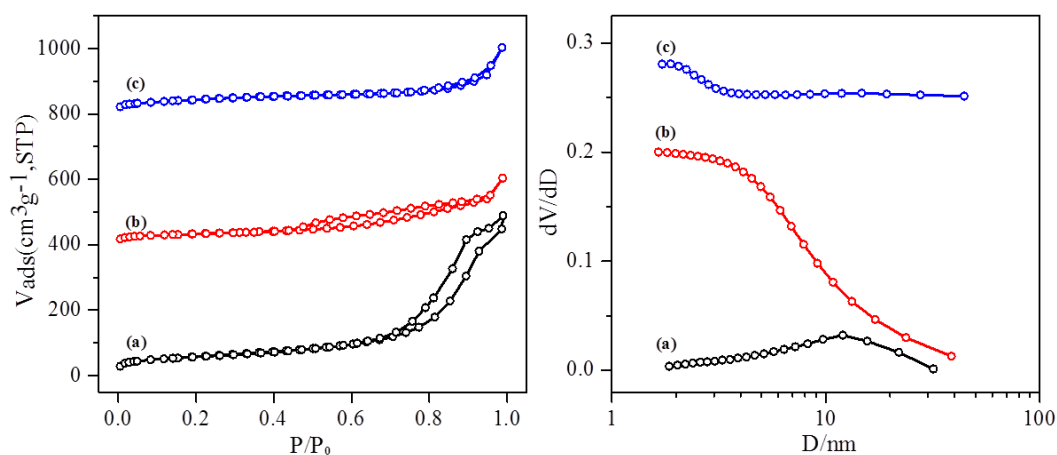


图 3.3 不同制备方法所得样品吸-附脱附曲线 (左) 及孔径分布图 (右) (a: 共沉淀法; b: 并流法; c: 微波法)

Fig. 3.3 (Left) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (Right) BJH pore diameter distributions of the obtained samples synthesized by different methods

分析三种样品的比表面积，如表 3.2 所示，共沉淀法制备的样品的比表面积最高，为 202.1 m²/g，微波法制备的催化剂次之，为 153.5 m²/g，并流法制备的催化剂由于尖晶石相的生成，比表最低，为 114.8 m²/g。

表 3.2 不同方法合成样品的物理吸附数据

Table 3.2 Physical parameters of samples synthesized by different methods

制备方法	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)
共沉淀	202.1	0.7
并流法	114.8	0.3
微波法	153.5	0.3

乙醇催化转化为丁醇的过程中,酸、碱活性位的作用至关重要,采用化学程序升温脱附-质谱联用技术 (NH_3 -TPD-MS) 对催化剂表面酸、碱性进行定性和定量分析。结果表明3种方法制备得到的样品均在 100 -500 $^{\circ}\text{C}$ 的脱附区间内存在 CO_2 脱附峰。在 100-250 $^{\circ}\text{C}$ 、150-350 $^{\circ}\text{C}$ 、200-450 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间内存在明显的 3 个二氧化碳脱附峰,分别表示 CO_2 在表面弱碱性位点(OH^-)、中强碱性位点($\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 和 $\text{Al}^{3+}-\text{O}^{2-}$)、强碱性位点(O^{2-})的吸附^[63]。 NH_3 脱附曲线显示 3 个样品在 100 -300 $^{\circ}\text{C}$ 区间范围内存在 NH_3 脱附峰,表明催化剂表面存在弱和中强酸性位。根据文献可知, Mg_xAlO_y 表面的酸性是 Al^{3+} 在 MgO 体相中的嵌入所致,其中 Lewis 酸位的密度远远高于 B 酸。

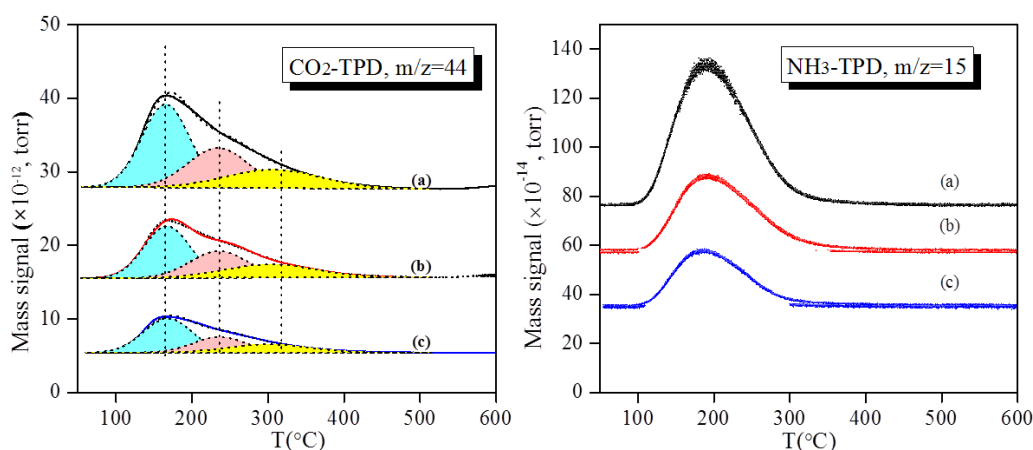


图 3.4 不同制备方法下样品的表面酸、碱分布(a: 共沉淀法; b: 并流法; c: 微波法)

Fig. 3.4 CO_2 -TPD and NH_3 -TPD profiles of samples synthesized by different methods

催化剂表面酸、碱性定量分析结果如表 3.3 所示,共沉淀、并流、微波法制备样品表面碱性含量分别为 5.8、4.4、3.6 mL/g ;酸性含量分别为 0.23、0.07、0.07 mL/g 。对 CO_2 脱附峰进行分峰处理(图 3.4),结果表明不同合成方法合成的催化剂表面弱、中强、强碱性位的相对比例基本一致,说明合成方法不同并未影响表面碱性强度分布,碱量的

差异可能来自于表面原子暴露量(即比表面积)和样品晶相不同所致。XRD 检测结果表明并流和微波法制备样品中存在明显的镁铝尖晶石相,说明尖晶石相与主晶相 Mg_xAlO_y 是物理混合,未对主晶相酸、碱强度分布产生影响,但尖晶石相的生成降低了 MgO 晶相中 AlO_x 的分散程度,可能减少 MgO 晶相中酸、碱对的生成,致使催化剂表面酸和碱含量的降低。

表 3.3 不同方法合成的镁铝氧化物表面酸、碱性数据

Table 3.3 The acid and base data of the samples synthesized by different methods

催化剂	总碱性含量 (mL/g)	碱性含量(mL/g)			酸性含量 (mL/g)	碱酸比
		弱碱	中强碱	强碱		
共沉淀	5.8	2.6 (49%)	1.6 (30%)	1.2(21%)	0.23	25
并流	4.4	2.1(47%)	1.3 (30%)	1.0 (23%)	0.07	63
微波	3.6	1.9(53%)	0.9 (26%)	0.8(21%)	0.07	51

(2) 催化乙醇偶合性能

将不同方法制备的样品应用于乙醇偶合制丁醇的反应,产物分布如图 3.5(左)所示。当反应温度为 325 °C,反应压力为 0.1 kPa,乙醇液相流量为 $0.96 \text{ gC}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{gMg}_x\text{AlO}_y^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,共沉淀法制得的样品具有较高的活性,乙醇转化率为 29.2%,丁醇选择性为 53.7%, $\text{C}_6\text{-C}_{12}\text{OH}$ 选择性为 23.2%。并流法、微波法制备的样品乙醇转化率分别为 13.2%、13.8%,丁醇选择性分别为 62.8%、46.2%。考察相同转化率下,不同催化剂对丁醇的选择性,结果如图 3.5(右)所示。当乙醇转化率大于 10%,相同转化率下,共沉淀法制备催化剂的丁醇选择性更高,其次为并流法,然后是微波法。根据文献报道,催化剂表面需要适宜的酸、碱性位,碱性位催化乙醇脱氢和羟醛偶合,酸性位能够促进乙醇直接脱水以及中间产物的脱水偶合,因此合适的酸性位需要在抑制乙醇直接脱水的同时又要保证羟醛缩合脱水生成巴豆醛,共沉淀法制备所得的样品具有较大的比表和适宜的酸、碱活性位(碱/酸比=23),因此具有更高的乙醇催化活性和丁醇的选择性^[64]。并流法和微波法制备的催化剂由于表面尖晶石的生成,表面酸、碱含量较低所以表现出较差的催化活性。通过进一步对比并流法与微波法合成样品,并流法制备的催化剂由于具有更多的碱性位,能够促进乙醛的进一步偶合,更有利于丁醇的生成,所以在相同的乙醇转化率下具有更高的丁醇选择性。

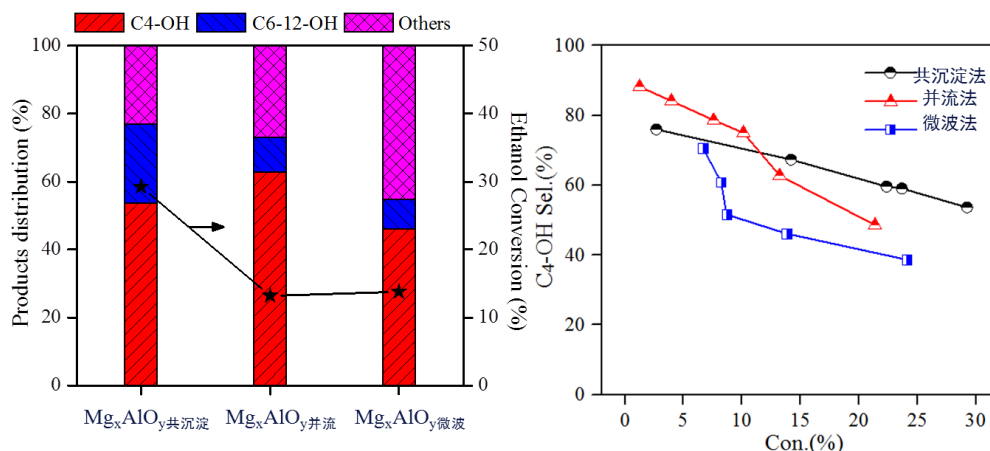


图 3.5 制备方法对 Mg_xAlO_y 催化剂的乙醇偶合性能影响(Others: 乙烯、乙醚、乙醛等)

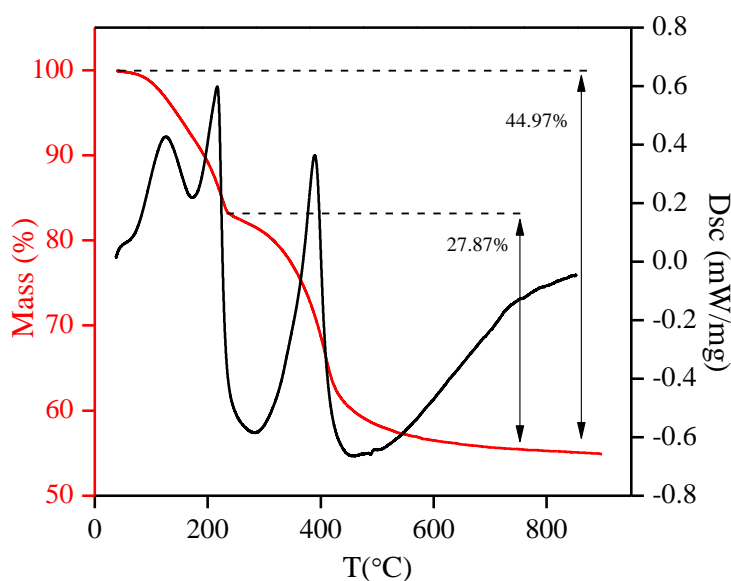
Fig. 3.5 Effect of preparation methods for Mg_xAlO_y catalysts performance in ethanol coupling

Reaction conditions: 200 mg; 325 °C; 0.1 kPa, balance N₂. WHSV = 0.96 gC₂H₅OH g_{Mg_xAlO_y}⁻¹h⁻¹

3.3.2 焙烧温度的影响

由上一节中内容可知,对比三种制备方法,采用共沉淀法制备的催化剂具有更好的催化乙醇偶合性能。共沉淀法制备的 Mg_xAlO_y 催化剂在制备过程中需经过焙烧处理这一过程。焙烧之前,催化剂是以镁铝水滑石 ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, MgAl-HT) 的形式存在,没有催化偶合活性。而经脱水、脱羟基、脱碳后形成具有 Lewis 酸碱对的镁铝氧化物具有催化活性,所以焙烧处理对催化剂至关重要。焙烧过程中焙烧温度的高低会影响前驱体盐的分解程度,催化剂的分散程度、层间距离、表面缺陷位的含量等产生,从而改变催化剂的组成结构和催化剂表面的酸碱性,最终体现为催化剂的反应性能的差异。因此本节首先选用 TG-DSC 表征手段研究了镁铝水滑石(MgAl-HT)前驱体的热分解过程。图 3.6 是由共沉淀法制备的镁铝水滑石前驱体的热重分析曲线图。

从 TG 曲线中,可以看到在 50-600 °C 范围内前驱体重量损失为 45%。50-200 °C 左右,样品失重 17%,是样品中含有少量的物理吸附水挥发引起。随后样品在 200-600 °C 范围内有一个失重峰,样品失重 28%,600 °C 左右的重量损失已趋于稳定,再升温已无物相变化,800 °C 时样品达到恒重。DSC 曲线显示样品在 300 °C 左右存在一吸热峰,表明前驱体中镁铝羟基化合物脱除层间的-OH、CO₃²⁻基团,开始发生氧化重构,生成镁铝氧化物。而 800 °C 左右无吸热峰出现,表明生成的镁铝氧化物晶型已完整,表面趋于稳定。

图 3.6 共沉淀法制备 Mg_xAlO_y 前驱体热重分析Fig. 3.6 TG-DSC result of Mg_xAlO_y precursor synthesized by coprecipitation methods

(1) 催化剂织构性质表征

对不同焙烧温度处理后的 Mg_xAlO_y 样品进行 XRD 表征, 由图 3.7 可以看出不同焙烧温度处理后, 催化剂的主晶相均为 MgO , 没有 AlO_x 和镁铝尖晶石相的生成。随着焙烧温度的增加, MgO 衍射峰的半峰宽逐渐减小, 峰强度逐渐增加。说明随着焙烧温度的升高, MgO 晶相结晶度逐渐增加, 颗粒尺寸逐渐增大。

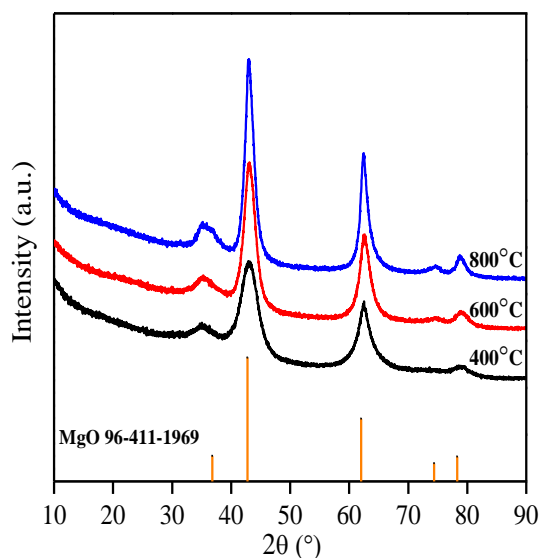
图 3.7 不同焙烧温度处理 Mg_xAlO_y 前驱体的 XRD 图谱

Fig. 3.7 XRD patterns of samples prepared by different calcination temperature

图 3.8 为不同焙烧温度后得到的 Mg_xAlO_y 的 N_2 物理吸-脱附等温线及孔径分布图，表明了不同焙烧温度处理镁铝氧化物样品的比表面积和孔容等孔结构性质的变化。由图可见，400 °C、600 °C 和 800 °C 焙烧处理的样品氮气吸脱附等温线均在 $P/P_0=0.6-1.0$ 分压段出现了滞后回环，为典型的 IV 型等温线，表明样品为介孔结构，孔径分布在 9-10 nm 左右。

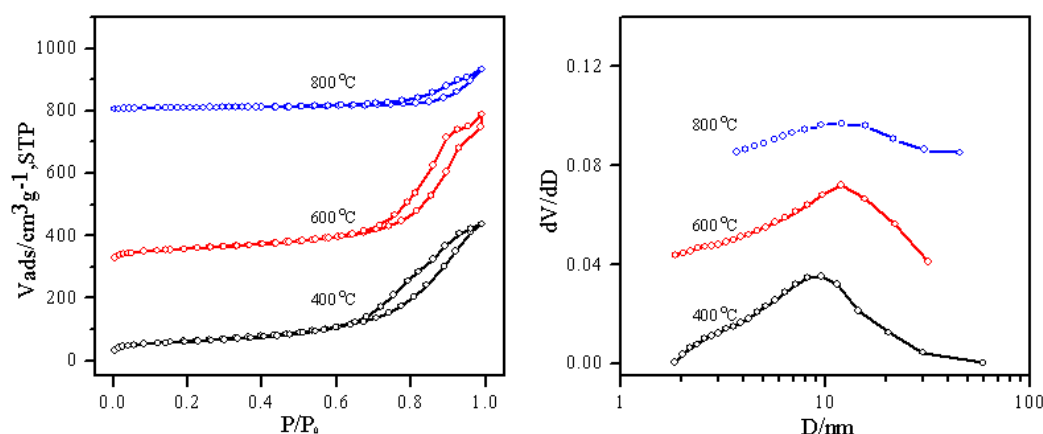


图 3.8 不同焙烧温度处理 Mg_xAlO_y 的吸附脱附曲线及孔径分布图

Fig. 3.8 (Left) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (Right) BJH pore diameter distributions of samples prepared by different calcination temperature

对催化剂比表和孔径进行分析，发现随着焙烧温度由 400 °C 升至 800 °C，催化比表面积逐渐减小，孔容逐渐增大。

表 3.4 不同方法合成样品的物理吸附数据

Table 3.4 Physical parameters of samples synthesized by different calcination temperature

焙烧温度	比表面积(m^2/g)	孔容(cm^3/g)
400 °C	213.8	0.7
600 °C	202.1	0.8
800 °C	33.1	0.2

对不同焙烧温度处理的催化剂表面进行碱性分析，结果如图 3.9。不同温度处理的样品表面均存在 3 个 CO_2 脱附峰，分别代表弱碱、中强碱、强碱性位。表 3.5 是催化剂表面的酸碱性定量结果，可以看到，随着焙烧温度的增加，催化剂表面总的碱性含量逐渐下降。对催化剂表面酸性位进行定量分析知，不同温度处理的样品均在 100 °C-300 °C 区间范围内存在 NH_3 脱附峰，酸性含量基本相似。

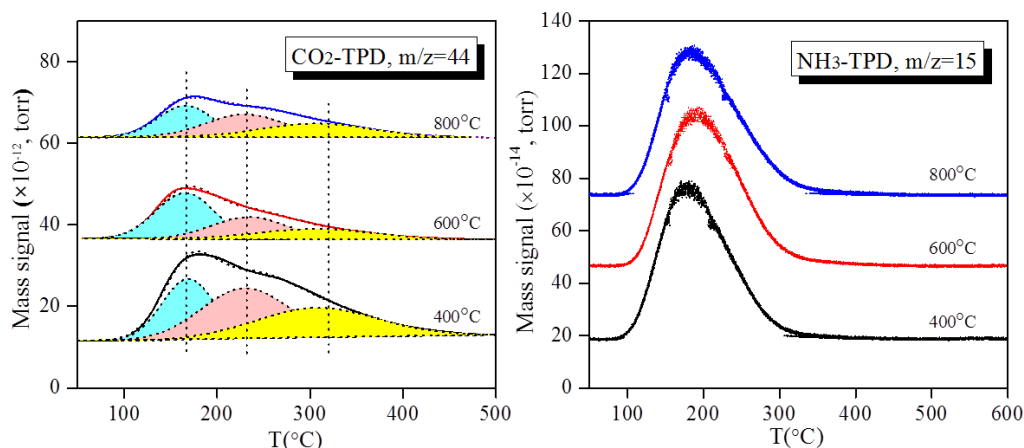


图 3.9 不同焙烧温度下样品的表面酸碱分布

Fig. 3.9 CO₂-TPD and NH₃-TPD profiles of samples synthesized by different calcination temperature

表 3.5 不同方法合成的镁铝氧化物表面酸碱性数据

Table 3.5 The acid and base data of the samples synthesized by different calcination temperature

催化剂	总碱性含量 (mL/g)	碱性含量(mL/g)			酸性含量 (mL/g)	碱酸比
		弱碱	中强碱	强碱		
400°C	10.8	3.1 (29%)	4.2 (39%)	3.5 (32%)	0.22	49
600°C	5.8	2.6 (49%)	1.6 (30%)	1.2 (21%)	0.23	25
800°C	4.2	1.5 (35%)	1.5 (36%)	1.2 (29%)	0.19	22

(2) 催化乙醇偶合性能

考察焙烧温度对乙醇偶合性能的影响。由图 3.10 可知,随着焙烧温度的变化,乙醇转化率呈先增高后降低的趋势,600 °C 焙烧的样品具有最好的催化乙醇转化为丁醇的性能;当反应温度为 325 °C,乙醇的转化率为 29.2%,丁醇的选择性为 53.7%,C₆-C₁₂OH 选择性为 23.3%。当焙烧温度为 400 °C、800 °C 时,乙醇的转化率分别为 4.9%、10.8%。根据 TG 曲线可知,催化剂在 300 °C 左右前驱体中镁铝羟基化合物会进行脱羟基,开始氧化重构生成镁铝氧化物。400 °C 时该过程并未反应完全,所以 400 °C 焙烧样品中可能有微量层状的镁铝水滑石的存在,而层状的水滑石没有催化活性,酸碱性表征中碱性位的生成可能为层间 CO₃²⁻的脱附;当焙烧温度升至 600 °C 时,此时催化剂是以较为稳定的镁铝混合氧化物的形式存在,表面具有合适的酸、碱对;当再次增加焙烧温度至 800 °C 时,催化剂表面晶粒逐渐长大,催化剂比表面积减小,表面酸碱活性位数目下降,造成催化剂活性下降。综合可知, Mg_xAlO_y 氧化物的催化活性不仅与其表面的酸碱位的数目及强度相关,还与其体相结构、Mg²⁺与 Al³⁺所处的环境相关。

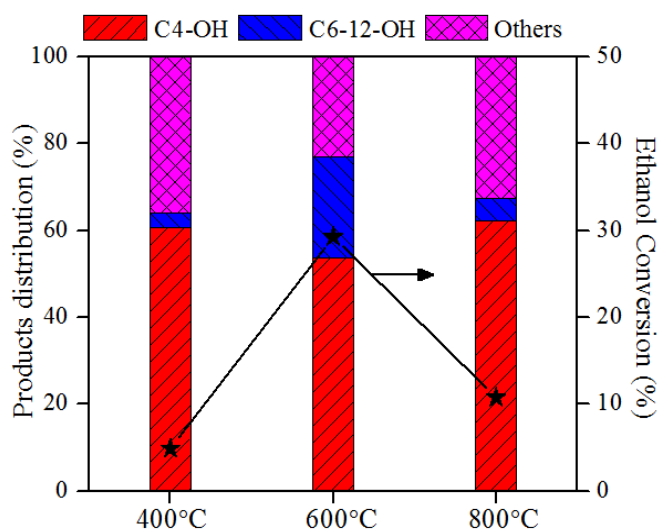


图 3.10 焙烧温度对乙醇耦合性能影响(Others: 乙烯、乙醚、乙醛等)

Fig. 3.10 The effect of calcination temperature for Mg_xAlO_y catalysts performance in ethanol coupling

3.3.3 Co 助剂的影响

乙醇耦合制备丁醇的过程需要经历脱氢、耦合链增长、加氢的过程，在低温段乙醇的脱氢活性比较弱，脱氢活性是速控步骤；在高温段，乙醇耦合链增长过程为速控步骤。为了提高催化剂的低温活性和丁醇的选择性，考虑在镁铝水滑石前驱体中添加金属助剂来调节催化剂脱氢性能，提高催化活性。已知文献报道中，Cu, Ni, Pd, Ag, Mn, Fe, Sm, Yb 均被作为金属添加剂应用于 Mg_xAlO_y 体系催化乙醇制备丁醇，其中 Cu、Ni 由于具有较好的脱氢性能，具有较好的催化活性^[62, 65]，但产物中乙醛的选择性也随之增加。所以需要选择合适的金属在促进乙醇脱氢的同时也能进一步促进乙醛的耦合转化。Co 的金属脱氢活性低于 Cu 和 Ni，F-T 反应中 Co 基催化剂具有较好的加氢活性及链增长能力，且在反应过程中保持稳定不易中毒和积碳，被认为是最有发展前景的 F-T 催化剂。之前在钴粉催化乙醇转化过程中的研究表明，Co 作为脱氢和储氢中心，能够催化乙醇转化为丁醇^[66]。因此本节采用共沉淀的方法在 Mg_xAlO_y 前驱体中掺杂 Co 来调节催化剂的活性，考察 Co 负载对催化剂活性的影响。

(1) $nCoMg_xAlO_y$ 催化乙醇耦合性能

反应结果如图 3.11 所示， Mg_xAlO_y 与 $5CoMg_xAlO_y$ 催化乙醇转化趋势相似，随着反应温度的升高，催化剂转化率呈现先增加后减少的趋势。当 Mg_xAlO_y 中负载 Co 后，乙醇在低温段(225 °C-250 °C) 的活性有明显的提高。250 °C 时，乙醇的转化率达 26.7%，

丁醇的选择性为 59.1%，C₄-C₁₂OH 高碳醇总选择性为 98.6%，仅有少量(1.4%)的酸性产物(乙烯、乙醚)生成。说明 Co 的添加一方面促进了乙醇的低温转化脱氢，另一方面可能促进低碳醇偶合生成高碳醇，减少了酸性产物的生成。

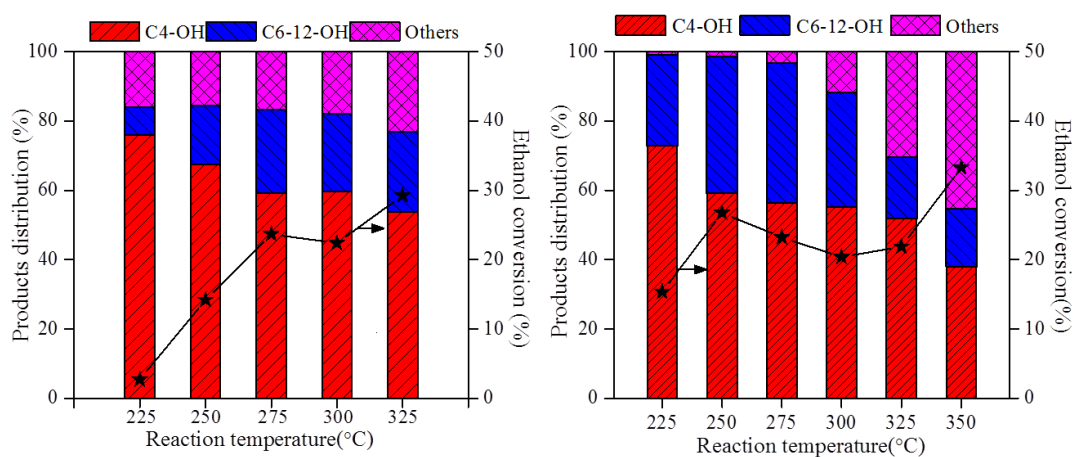


图 3.11 Co 助剂对 nCoMg_xAlO_y 催化乙醇性能影响 Mg_xAlO_y(左) Co₅Mg_xAlO_y (右) (Others: 乙烯、乙醚、乙醛等)

Fig. 3.11 The effect of Co for nCoMg_xAlO_y catalysts performance in ethanol coupling

随后,对 Co 的添加量进行考察。当反应温度为 250 °C,负载量由 0 wt%增至 20 wt%过程中,乙醇转化率呈现降低、增加再降低的趋势,丁醇的选择性呈先增加后降低的趋势。负载量为 5 wt%时,催化剂具有最好的催化性能,此时乙醇的转化率为 26.7%,丁醇的选择性为 59.1%,C₄-C₁₂OH 高碳醇的选择性达 98.6%;负载量低于 5 wt%,催化剂的转化率低于 15%,且产物中有 15%左右的酸性产物生成;当 Co 的负载量>5 wt%,乙醇会选择性偶合的生成 C₄-C₁₂OH 高碳醇,C₄-C₁₂OH 高碳醇的选择性高于 97%。

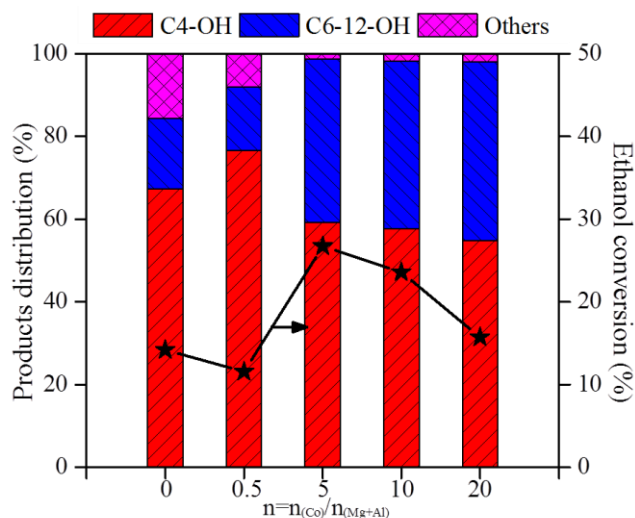


图 3.12 Co 添加量对 $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 催化乙醇性能影响 (Others: 乙烯、乙醚、乙醛等)

Fig. 3.12 The effect of Co contents for $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ catalysts performance in ethanol coupling

(2) 催化剂的表征

通过对负载 Co 后 Mg_xAlO_y 催化剂进行性能测试, 发现 Co 的添加可以提高催化剂的低温活性和 $\text{C}_4\text{-C}_{12}\text{OH}$ 高碳醇的选择性。为了探求 Co 在 Mg_xAlO_y 催化剂体系中的作用机制, 首先对催化剂进行 XRD 表征, 考察催化剂体相中是否有其它晶相的生成。图 3.13 是 $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 反应前后的 XRD 图谱。可以看出, 反应前后, 催化剂的晶相并未发生变化, 主晶相均为 MgO, 在 36.8° 、 42.7° 、 62.1° 、 74.3° 、 78.3° 左右的峰, 分别对应 MgO 相(111)、(002)、(022)、(113)、(222)晶面。同时可以看出随着 Co 负载量的增加, 各峰的峰高呈现出逐渐下降的趋势, MgO 的结晶度随着负载量的增加而降低, 同时在 XRD 图谱中并未发现 Co 物种的峰, 分析原因可能是合成催化剂的过程中, Co^{2+} 取代了 Mg^{2+} , 与 Al 形成 Co-Al-O 复合物, 从而在催化剂中高度分散。

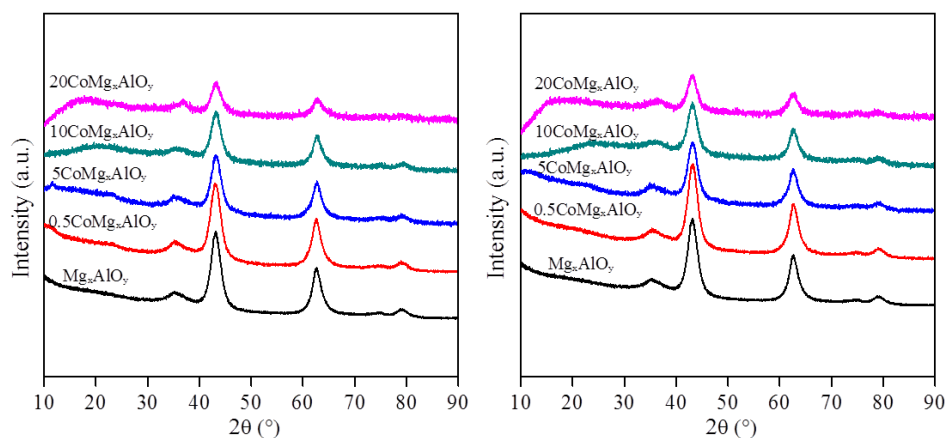


图 3.13 不同 Co 负载量对 $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 晶型的影响(左: 反应前(未还原); 右: 反应后)

Fig. 3.13 XRD patterns of $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ with different Co contents

掺杂金属的催化剂在进行催化反应之前会在 400 °C 进行 H_2 还原活化处理。为了探究 Co 在反应过程中是以何种形式存在, 对 $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 催化剂进行 H_2 -TPR 表征, 表征结果如图 3.14 所示。 Mg_xAlO_y 和 $0.5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 在 50-800 °C 均未出现明显的还原峰, 说明当负载量 0.5 wt% 时, Co 在 Mg_xAlO_y 中高度分散, 不易被还原, Co 可能取代 Mg^{2+} 以 +2 价的形式存在; 当负载量增加至 5 wt%、10 wt% 和 20 wt% 时, 在 >700 °C 区域出现了一个明显的还原峰, 根据文献报道, 该峰为 Co-Al-O 混合氧化物的还原峰。由此可知, 当采用 400 °C 对催化剂进行还原处理时, $5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 中 Co 物种是以 Co^{2+} 的形式存在。

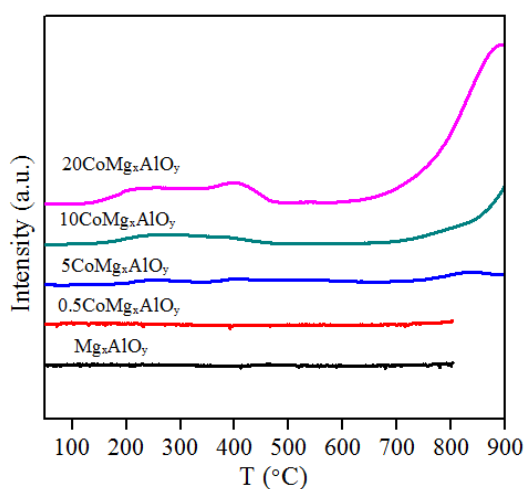


图 3.14 不同 Co 负载量 $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 的 H_2 -TPR 谱图

Fig. 3.14 H_2 -TPR spectra of $n\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ with different Co contents

对催化剂表面酸碱性进行定性和定量分析。 $5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 和未负载 Co 的样品均在 100-250 °C、150-350 °C、250-450 °C 温度区间内处存在明显的 3 个二氧化碳脱附峰, $5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 催化剂峰强明显高于未负载钴的样品。 NH_3 -TPD-MS 显示 3 个样品在 100 °C-300 °C 区间范围内存在明显的 NH_3 脱附峰。

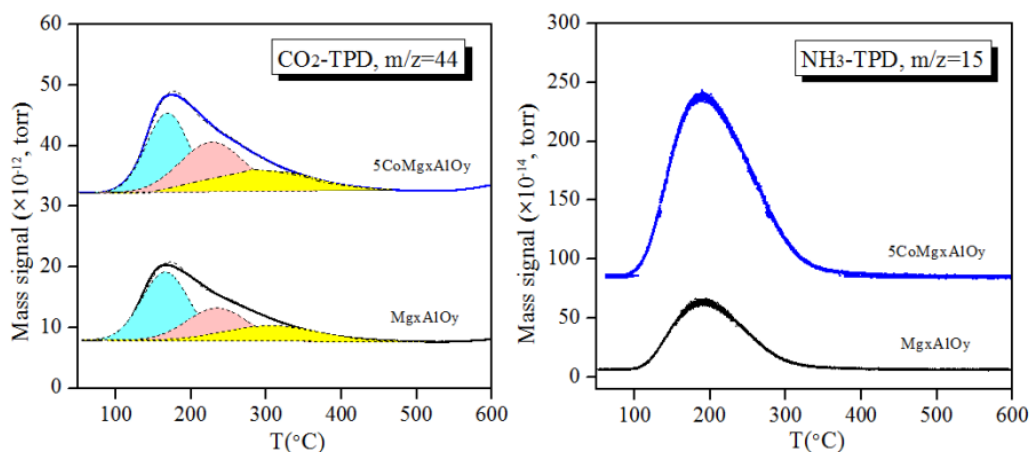


图 3.15 Co 助剂对 Mg_xAlO_y 表面酸、碱分布的影响

Fig. 3.15 The effect of Co for Mg_xAlO_y catalysts's acid and base properties

对催化剂表面酸、碱性进行定量分析, 结果如表 3.6 所示。 Mg_xAlO_y 催化剂表面总碱性含量为 5.7 mL/g, 其中弱碱、中强碱、强碱性位比例分别为 49%、30%和 21%。 $5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 催化剂表面总碱性含量为 7.2 mL/g, 弱碱、中强碱、强碱性位比例分别为 41%、38%和 21%, 中强碱性位较 Mg_xAlO_y 催化剂有少许的增加。对比 Mg_xAlO_y 和 $5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 表面的酸性位, 发现 Co 添加后催化剂表面酸性位含量也增加了, 说明 Co 的添加同时增强了催化剂表面的中强碱性位和酸性位的暴露。

表 3.6 Mg_xAlO_y 和 $5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$ 表面酸、碱性数据

Table 3.6 The acid and base data of Mg_xAlO_y 和 $5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$

催化剂	总碱性含量 (mL/g)	碱性含量(mL/g)			酸性含量 (mL/g)	碱酸比
		弱碱	中强碱	强碱		
Mg_xAlO_y	5.8	2.6 (49%)	1.6 (30%)	1.2 (21%)	0.23	23
$5\text{CoMg}_x\text{AlO}_y$	7.2	3.0 (41%)	2.7 (38%)	1.5 (21%)	0.60	11

根据以上的表征结果可知, Co 的添加未改变 Mg_xAlO_y 催化剂的晶型, 但却降低了催化剂的结晶程度, 改变了催化剂表面酸、碱度。XRD 显示, 随着 Co 负载量的增加,

MgO 结晶度逐渐下降,Co 可能取代 Mg²⁺和铝酸盐形成了 Co-Al-O 混合物。通过 H₂-TPR 表征分析知,Co 在 400 °C 还原处理以后是以 Co²⁺的形式存在,+2 价的钴可以促进醇类的脱氢和加氢,从而增加乙醇的转化率,所以 5CoMg_xAlO_y 具有较高的乙醇转化率。对催化剂表面酸碱性进行分析,Co 的添加增加了催化剂表面的中强碱性位和酸性位的暴露程度。在乙醇转化的过程中,酸碱活性位协同催化羟醛中间体偶合生成丁醇,因此表面酸碱活性位的增加最后表现为 C₄-C₁₂OH 醇的选择性增加。

3.4 本章小结

本章采用共沉淀法、并流法、微波法 3 种不同的合成方法制备镁铝氧化物,将其应用于乙醇制备丁醇反应中,以考察制备工艺对催化剂结构及性能的影响。进一步探究了不同焙烧温度、Co 金属助剂的添加对样品催化性能的影响。并借助 TEM、XRD、TGA-DSC、H₂-TPR 等分析手段对样品进行表征,得出催化剂表面酸碱性、氧化物的存在形式、金属离子价态等因素对催化剂性能的影响,最终得出以下几点结论:

(1) 制备方法的影响:考察了共沉淀法、并流法、微波法合成的 Mg_xAlO_y 催化剂的催化性能。发现共沉淀法制备的催化剂具有较好的催化性能。当反应温度为 325 °C,乙醇液相流量为 0.96 gC₂H₅OH•g_{Cat}•h⁻¹ 时,乙醇转化率为 29.2%,丁醇选择性为 53.7%,C₆-C₁₂OH 选择性为 23.2%。原因归结为共沉淀法制备的催化剂具有单一的 MgO 晶相且具有合适的酸碱活性中心。

(2) 焙烧温度的影响:以共沉淀法制备的镁铝水滑石为前驱体,考察了焙烧温度(400 °C、600 °C、800 °C)对催化剂性能的影响。结果表明,当焙烧温度为 600 °C 时,催化剂的性能最好。关联催化剂表面酸碱性与催化性能可知,Mg_xAlO_y 氧化物催化性能不仅与其表面酸碱性相关,还与其体相结构、Mg²⁺与 Al³⁺所处的化学环境相关。

(3) Co 助剂的影响:采用共沉淀法在 Mg_xAlO_y 的制备过程中添加 Co 助剂,考察金属助剂对催化剂性能的影响。发现 Co 的加入提高了乙醇的低温转化活性,增加了 C₄-C₁₂OH 的选择性。反应温度降低至 250 °C 时,乙醇的转化率为 26.7%,丁醇的选择性为 59.1%,C₄-C₁₂OH 高碳醇总选择性为 98.6%,产物中有少量的酸性产物生成。经表征分析可知,Co 是以 Co²⁺的形式存在,增多了催化剂酸碱活性位,促进乙醇的脱氢和羟醛中间体的偶合。

4 Co/SiO₂-HAP 催化乙醇偶合制备 C₄ 烯烃

4.1 引言

乙醇制备 C₄ 烯烃反应的催化剂主要有沸石/改性沸石和金属氧化物，不同催化剂上反应机理不同。在沸石上，乙醇脱水生成乙烯，乙烯随后进行二聚、异构化和复分解反应生成 C₃-C₄ 烯烃。而在混合金属氧化物上，具有合适酸、碱对的金属氧化物催化乙醇生成乙醛和丙酮中间体，乙醛和丙酮通过进一步偶合脱水生成异丁烯和丁二烯等 C₄ 烯烃产物。尽管不同催化剂上反应机理不同，但从乙醇出发制备 C₄ 烯烃均需要经历脱水、偶合等过程。

本章设计合成了一种同时具有酸、碱活性位的 SiO₂-HAP 催化剂，并在其表面负载具有脱氢活性的 Co 金属，通过调变 Co 的负载量，SiO₂/HAP 比例，调节催化剂表面的酸、碱度。同时对混料方式、反应温度等条件进行优化以期提高 C₄ 的选择性。根据催化反应数据，同时结合多种表征手段，探究影响催化剂性能的本质因素。

4.2 实验部分

4.2.1 催化剂的制备

取 250 mg 商业 SiO₂ 于玻璃瓶中；等体积浸渍法浸渍硝酸钴溶液，制备不同 Co 负载的 Co/SiO₂，浓度根据所需 Co 的负载量进行调节。搅拌 5 min 后，室温静置 2 h，50 °C 过夜干燥~12 h，次日取出，研磨。然后放入马弗炉中空气条件下 350 °C 焙烧 2 h 后，压片成型，40-60 目过筛即得 xCo/SiO₂。

将商业购买的羟基磷灰石(HAP)压片成型，40-60 目过筛成型。与之前制得的 xCo/SiO₂ 以特定的比例机械混合即得催化剂 xCo/SiO₂-HAP。

将 350 °C 焙烧 2 h 后，未压片成型的 1Co/SiO₂ 等比例的与未成型的 HAP 研磨混合均匀后，40-60 目压片成型过筛，得预混合的 1Co/SiO₂-HAP。

将商业购买的 SiO₂ 和 HAP 分别的压片成型，40-60 目过筛成型。然后将两者以 1:1 的比例机械混合即得催化剂 SiO₂-HAP。

4.2.2 催化性能评价

(1) 气路标定

实验开始进行之前，用皂泡流量计标定装置的气路流量。分别将 N₂、H₂ 气路与皂泡流量计相连，通过质量流量控制器调节流量分别为 40 mL/min 和 4 mL/min。

(2) 样品安装和催化剂预处理

取 50/100/200 mg 样品，加入有石英棉作为支撑的反应管，并将反应管安装放置在加热炉恒温区域，连入装置的气路。为使焙烧后的样品有催化活性，催化剂需在反应之前经过原位进行程序升温还原(TPR)预处理。处理气氛为 N₂=40 mL/min，H₂=4 mL/min。处理温度为 600 ℃。

(3) 催化剂性能测试

保持催化剂床层恒温 100 ℃。打开 GC 7900 气相色谱仪及其 N₂、H₂ 和空气气路，检查压力表是否有示数。打开电脑上的工作站，点火，待色谱基线稳定。为了保持测试过程中乙醇进样的稳定，采用 N₂ 鼓泡的方式通入乙醇。稳定后在 250 ℃ 与 350 ℃ 范围内进行样品的催化性能测试，调节控温装置以 2.5 ℃/min 的速率升温，分别在 250、275、300、325、350 ℃ 时，稳定 20 min 左右后进行数据采集并分析产物。

(4) 催化剂的回收

待所需采集温度点数据测量结束后，停止乙醇进料，关闭程序升温装置和气相色谱仪，继续使用 N₂ 吹扫反应后的样品。待催化剂自然降温，回收管中反应后的催化剂样品并称量。

(5) 产物分析

实验反应物及产物由天美 GC 7900 型气相色谱仪 FID 检测器进行检测分析，毛细管色谱柱为 FFAP 型(30 m, 0.32 mm, 0.50 μm)。柱温程序如表 3.1；电流：80 mA。分析条件为：汽化室温度 为 100 ℃；进样器温度为 200 ℃；FID 检测器温度为 200 ℃，使用高纯氮作载气；

表 4.1 柱温程序设置参数表

Table 4.1 Column temperature program setting parameters

起始温度 (℃)	保留时间(min)	升温速率 (℃/min)	温度(℃)	保留时间 (min)	总时长(min)
50	3	10	200	7	25

4.3 结果与讨论

图 4.1 给出了 1Co/SiO₂、SiO₂-HAP、1Co/SiO₂-HAP 催化剂催化乙醇转化产物分布。从图中可以看出，当温度为 400 ℃，乙醇液相流量为 1.92 g_{C₂H₅OH}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ 时，1Co/SiO₂ 选择性催化乙醇转化为乙醛，乙醇转化率为 32.6% 时，乙醛的选择性为 75%，伴有少量乙烯和 C₄ 烯烃的生成。当 SiO₂-HAP 催化剂催化乙醇转化时，产物中主要是 C₄-C₁₂OH，还有少量的烯烃、乙醛及醚类产物的生成。该活性与单独的 HAP 催化活性相似，说明单独的 SiO₂ 没有催化乙醇的活性。但将负载钴的 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 机械混合后的

样品 1Co/SiO₂-HAP 应用于乙醇催化转化时,乙醇活性增加的同时,产物的分布也发生了变化。C₄ 烯烃是主要产物,伴有部分 C₄-C₁₂OH 高碳链醇及乙醛的生成。对比 1Co/SiO₂ 和 1Co/SiO₂-HAP 催化剂的产物,发现 HAP 的引入降低了乙醛的选择性,增加了 C₄ 烯烃及 C₄-C₁₂OH 高碳链醇的选择性,说明 HAP 的引入促进乙醛偶合生成更高碳链的产物。对比 SiO₂-HAP 和 1Co/SiO₂-HAP 催化剂的产物分布,发现当 SiO₂ 表面负载钴后,乙醇催化活性和 C₄ 烯烃的选择性的选择性增加, C₄-C₁₂OH 高碳链的选择性降低,该实验结果表明 1Co/SiO₂ 的加入增加了催化剂的酸性位,促进乙醇转化为烯烃等酸性产物,1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 协同催化乙醇转化为 C₄ 烯烃。

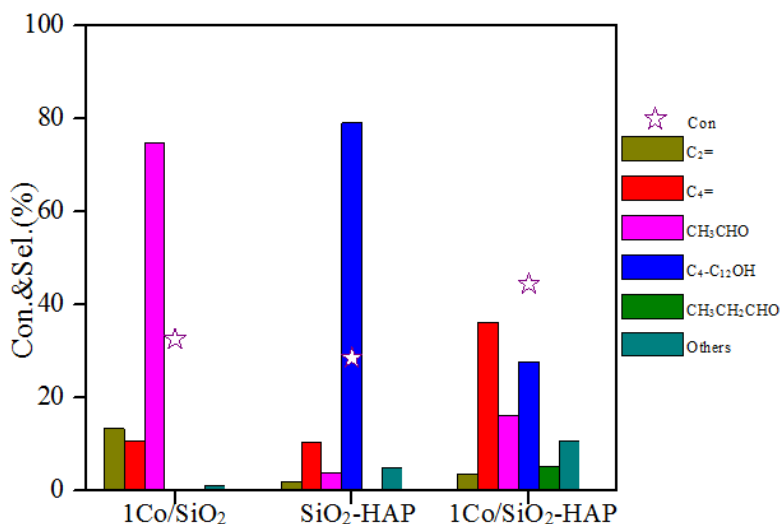


图 4.1 不同催化剂催化乙醇产物分布(Others: 乙醚、丙酮、乙酸乙酯等)

Fig. 4.1 Products distribution on catalysts in ethanol catalytic reaction

Reaction conditions: 50 mg xCo/SiO₂+50 mgHAP/90mg 40-60 目石英砂; 400 °C; 0.1 kPa,balance

N₂.WHSV= 1.92(gC₂H₅OH·g_{cat}⁻¹h⁻¹)

4.3.1 反应条件优化

乙醇催化转化受反应条件的影响,通过筛选合适的反应条件可以增加乙醇的转化率和产物的选择性。为获得合适的催化性能,本节首先对反应条件进行了优化,考察催化剂混料方式、反应温度、停留时间对催化性能的影响。

(1) 混料比

从前面的数据可知, Co/SiO₂ 和 HAP 的协同作用促进了乙醇转化为 C₄ 烯烃, 本节首先对 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 的比例进行考察, 对比当 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 的比例分别为 2:1、1:1、1:2 时, 乙醇催化性能的差异。

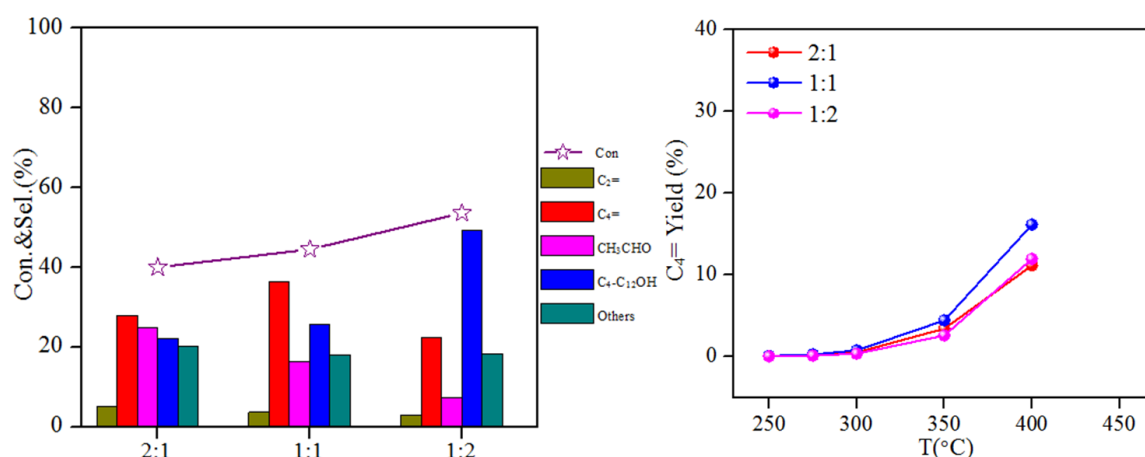


图 4.2 Co/SiO₂ 与 HAP 比例对催化乙醇性能的影响(Others: 乙醚、丙酮、乙酸乙酯等)

Fig. 4.2 Effects of Co/SiO₂ and HAP proportion on ethanol conversion

Reaction conditions: $m_{(1\text{Co/SiO}_2+\text{HAP})}=100\text{mg}$; 400 °C; 0.1 kPa, balance N₂. WHSV= $1.92(\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$

根据图 4.2 的结果可以看出, 当温度为 400 °C, 乙醇液相流量为 $1.92\text{g}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 比例为 2:1 时, 催化剂选择性催化乙醇转化为 C₄ 烯烃(27.9%)、乙醛(24.7%)和 C₄-C₁₂OH 高碳醇(22.1%)等。随着 HAP 比例的增加, 催化剂的转化率逐渐增加, 乙醛的选择性逐渐降低而 C₄-C₁₂OH 等高碳醇的选择性逐渐增加, C₄ 烯烃的选择性出现先增加后减少的趋势。当 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 比例为 1:1, C₄ 烯烃的选择性最大为 36.3%。当 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 比例为 1:2 时, 乙醇被选择性转化为 C₄-C₁₂OH 高碳醇(49.3%)。以上数据说明随着 HAP 含量的增加, 催化剂中碱性位含量逐渐增加, 促进乙醛偶合转化为烯醛, 而当催化剂比例为 1:1 时, 催化剂表面具有能够促进烯醛转化为 C₄ 烯烃的合适的酸, 所以 C₄ 烯烃的选择性最高。当进一步增加 HAP 的含量时, 催化剂表面酸性位降低, 烯醛选择性加氢生成 C₄-OH, C₄-OH 进一步偶合生成高碳醇。与此同时, 考察不同比例催化剂的 C₄ 烯烃的收率与温度的关系, 可以看到, 当反应温度由 250 °C 升至 400 °C 时, C₄ 烯烃收率逐渐增加, 且当 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 的比例为 1:1 时, C₄ 烯烃的收率最大。因此, 综合考量, 当 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 比例为 1:1 时, 催化剂具有较好的催化乙醇转化为 C₄ 烯烃的性能。

(2) 混料方式

反应前采用两种方式处理催化剂，一种是 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 各自压片成型后机械混合装管测试，另一种是将 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 按相同的比例研磨混合后成型装管测试。对比两种催化剂性能的差异，考察混料方式对催化剂的影响。测试结果如图 4.3 所示，可以看出，在相同的反应条件下，两种催化剂具有相似的乙醇转化率和 C₄ 烯烃选择性，说明装料方式对催化剂的性能并没有影响。

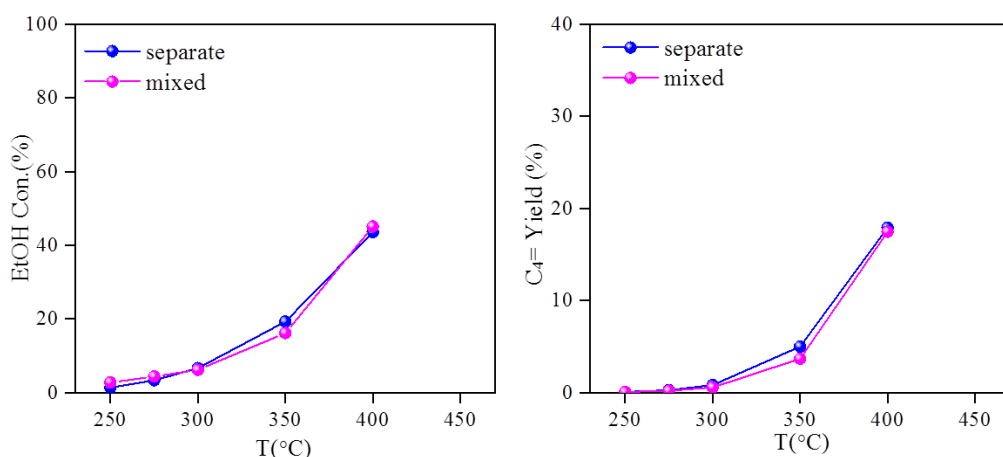


图 4.3 装料方式对 1Co/SiO₂-HAP 催化乙醇性能的影响 (Others: 乙醚、丙酮、乙酸乙酯等)

Fig. 4.3 Effects of loading way on ethanol conversion over the 1Co/SiO₂-HAP catalyst.

(3) 反应温度

将 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 催化剂以 1:1 的比例机械混合应用于乙醇催化转化反应，乙醇浓度为 WHSV = 0.48 g_{C₂H₅OH}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹，图 4.4 为催化剂在不同反应温度下催化性能。可以看到，当反应温度小于等于 350 °C，主要产物为 C₄-C₁₂OH 高碳醇。当反应温度大于 350 °C 时，主要产物为 C₄ 烯烃，且反应温度为 400 °C 时，C₄ 烯烃的收率最大为 44.7%。当反应温度为 250 °C 时，催化剂选择性催化乙醇转化为 C₄-C₁₂OH，此时乙醇的转化率为 9.7%，C₄-C₁₂OH 的选择性为 85.1%。随着反应温度的增加，乙醇的转化率逐渐增加，C₄-C₁₂OH 的选择性逐渐降低，C₄ 烯烃的选择性质逐渐增加。反应温度为 400 °C 时，乙醇的转化率为 83.7%，C₄ 烯烃的选择性达 53.4%。当反应温度大于 400 °C 时，乙烯的选择性增加。因此，400 °C 为催化剂反应的适宜温度。

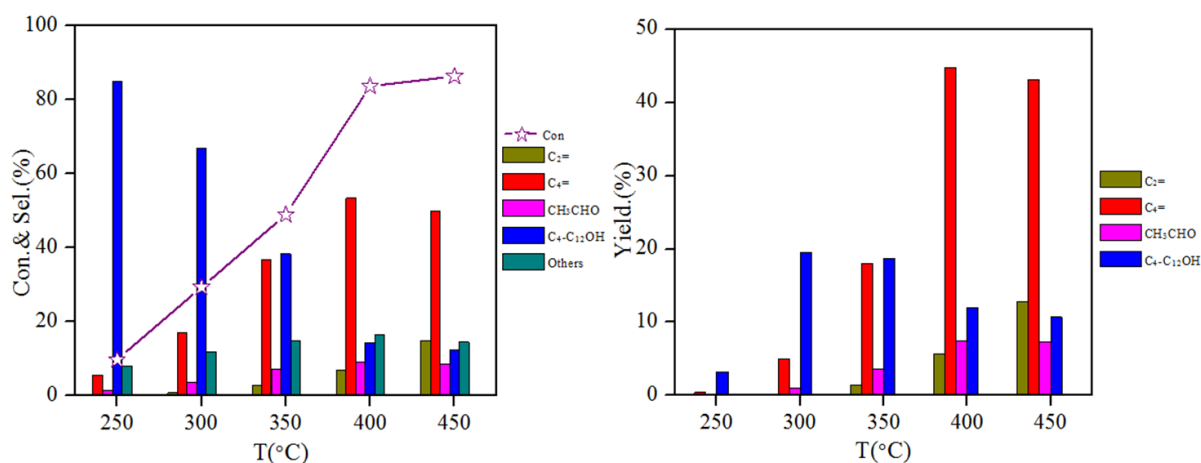


图 4.4 反应温度对 1Co/SiO₂-HAP 催化乙醇性能的影响 (Others: 乙醚、丙酮、乙酸乙酯等)

Fig. 4.4 Effects of reaction temperature on ethanol conversion over the 1Co/SiO₂-HAP catalyst

4.3.2 Co 负载量的影响

为了提高 C₄ 烯烃的收率，本章接下来考察了 Co 负载量对催化剂性能的影响。根据图 4.5 所示，反应温度为 400 °C，乙醇液相流量为 $1.92 \text{ g}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ，当 Co 负载量由 0.5 wt% 增加至 5 wt%，乙醇的转化率呈现出先减小后增加的趋势，C₂=、C₄= 变化趋势一致，而 C₄-C₁₂OH 的变化趋势则与他们相反。Co 负载量为 0.5 wt% 时，乙醇转化率为 88.4%，C₄ 烯烃的选择性为 41%，其他产物主要是乙醛、C₄-C₁₂OH 等；当钴负载量增加至 1 wt%，乙醇的转化率降为 83.7%，此时 C₄ 烯烃的选择性升至 53.4%。副产物中乙烯的选择性由 3.7 升至 6.8%。当再次增加钴的负载量至 2 wt%，乙醇的转化率持续下降，此时 C₄ 烯烃的选择性降为 38.2%，C₄-C₁₂OH 的选择性显著的升高。而当增加钴的负载量至 5 wt%，乙醇的转化率升到 83.3%，C₄ 烯烃的选择性降至 37.3%，此时乙醛的选择性升至 16.1%。以钴负载量为横坐标，C₄ 烯烃收率为纵坐标作图，可以发现，当钴负载量为 1 wt% 时，C₄ 烯烃收率最大可达 41.8%。

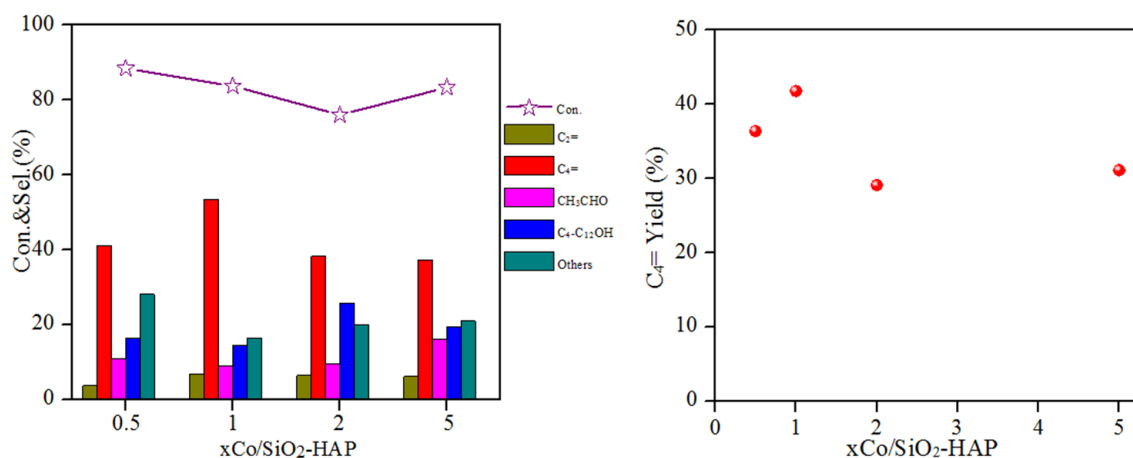


图 4.5 Co 添加量对 xCo/SiO₂-HAP 催化乙醇性能影响(Others: 乙醚、丙酮、乙酸乙酯等)

Fig. 4.5 The effect of Co content for xCo/SiO₂-HAP catalysts performance in ethanol coupling
Reaction conditions: 200 mgxCo/SiO₂+200 mgHAP; 400 °C; 0.1 kPa, balance N₂. WHSV= 0.48(gC₂H₅OH·g_{cat}⁻¹h⁻¹)

为探明 Co 负载量对催化剂结构及表面性质的影响, 对不同 Co 负载量的催化剂进行 XRD 表征, 如图 4.6 所示。所有的催化剂都在 26.5° 处出现了明显的 SiO₂(011)晶面的特征衍射峰, 说明催化剂载体是 SiO₂。Co₃O₄ 的主要特征衍射峰的峰值出现在 31.4°、36.9°、44.8°、59.4°、65.2° 左右, 分别对应 Co₃O₄(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面的特征衍射峰。对比反应前未经还原处理负载 Co 催化剂, 发现所有催化剂都出现了 Co₃O₄ 晶相的衍射峰, 且随负载量的增加, 衍射峰峰高逐渐增强。表明还原前催化剂中的 Co 是以氧化态的 Co₃O₄ 的形式存在, 且随着负载量的增多, Co₃O₄ 颗粒逐渐增大。

将反应后的 xCo/SiO₂-HAP 催化剂进行分离, 对分离后的 xCo/SiO₂ 催化剂进行 XRD 表征, 结果如图 4.6 右所示。2Co/SiO₂ 和 5Co/SiO₂ 催化剂在 43.8°、51.1°、75.1° 左右出现了明显的衍射峰, 分别对应单质钴的(111)、(002)、(022)晶面的特征衍射。而在 0.5Co/SiO₂ 和 1Co/SiO₂-HAP 催化剂则没有出现衍射峰。据此可以说明当 Co 负载量较低时, 反应后催化剂表面的 Co 均匀分散, 没有明显的衍射峰。而随着负载量的增加, 催化剂表面富含的 Co 相互团聚, 最终生成了单质钴颗粒。

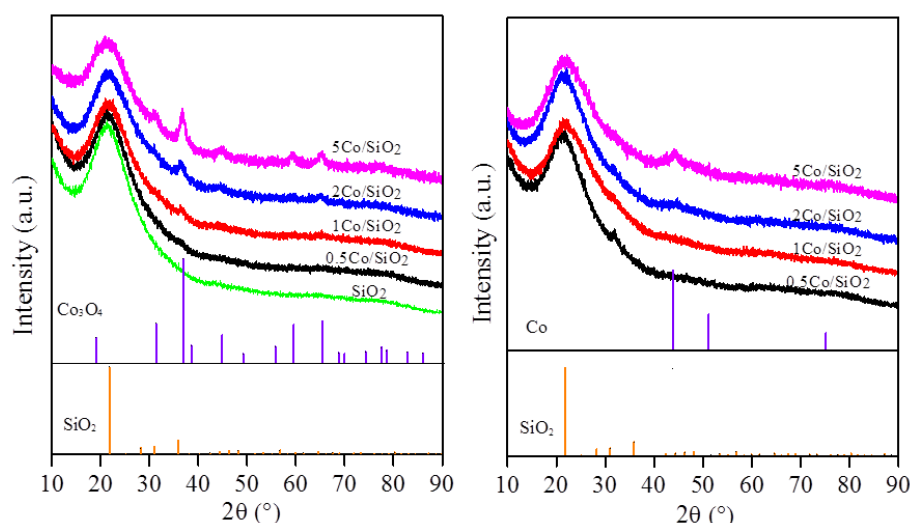
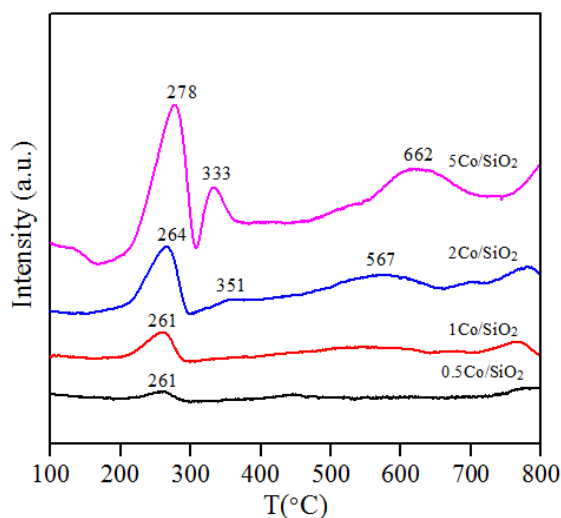


图 4.6 不同 Co 负载量对 xCo/SiO₂ 晶型的影响(左: 反应前(未还原); 右: 反应后)

Fig. 4.6 XRD patterns of xCo/SiO₂ with different Co content

负载金属的催化剂制备完成后, 要经 H₂ 还原进行活化。经 XRD 表征分析可知, 反应前 xCo/SiO₂-HAP 催化剂中 Co 是以氧化态的 Co₃O₄ 的形式存在, 而 H₂ 处理后的 xCo-SiO₂ 的存在形式却未知, 因此为了探明 600 °C 还原后样品的存在形式, 对不同 Co 负载量的催化剂进行了 H₂-TPR 测试, 结果如图 4.7 所示。0.5Co/SiO₂ 和 1Co/SiO₂-HAP 催化剂在 261 °C 出现一个还原峰, 该峰为典型的 Co₃O₄→CoO 的还原^[67]。当催化剂的负载量增加, 2Co/SiO₂ 催化剂表面的 Co₃O₄→CoO 的还原峰向高温段位移, 同时在 351 °C 和 567 °C 处出现了两个新的还原峰, 根据文献报道, 351 °C 处的峰为 CoO→Co 的还原峰。Co₃O₄ 的还原经历 Co₃O₄→CoO→Co 的过程, 当 Co₃O₄ 完全被还原为单质 Co 的过程, CoO→Co 的耗氢量是 Co₃O₄→CoO 的 3 倍, 图 4.4 中高温峰与低温峰的面积比为 0.08, 远远低于 3, 说明还原温度为 600 °C 时, Co 多以 Co^{δ+} 的形式存在^[68]。567 °C 处还原峰为硅酸钴(Co₂SiO₄)的还原峰, XRD 表征分析中没有 Co₂SiO₄ 峰的出现, 说明 Co₂SiO₄ 是以无定型的形式存在^[69]。当 Co 的负载量增加至 5 wt%, Co₃O₄→CoO 还原峰和 Co₂SiO₄ 还原峰的位置向高温峰位移, 说明随着负载量的增加, 催化剂表面 Co₃O₄ 逐渐团聚, 难以被还原。CoO→Co 还原峰的位置向低温位移, 同时高温峰与低温峰的峰面积为 0.4, 说明较负载量为 2 wt% 的催化剂, 随着负载量的增多, 在 5Co/SiO₂ 催化剂上更多的 CoO 被还原为了 Co 单质。

图 4.7 不同 Co 负载量 $x\text{Co}/\text{SiO}_2$ 催化剂 H_2 -TPR 表征Fig. 4.7 H_2 -TPR spectra of $x\text{Co}/\text{SiO}_2$ with different Co content

结合 XRD 表征和催化性能结果分析知, 当 Co 负载量为 0.5、1 时, Co 在催化剂表面均匀分散, 难以被还原, 600 °C 还原处理后 Co 以氧化态的形式存在于 SiO_2 表面, 使催化剂表面含有较多的酸性位。当负载量为 2、5 时, Co 在催化剂表面以聚集的状态存在, 经 600 °C 处理后 Co 以氧化态和单质钴的混合状态存在, 金属态的 Co 可以促进乙醇的脱氢, 选择性催化乙醇转化为乙醛。

4.3.3 反应机理分析

$1\text{Co}/\text{SiO}_2$ -HAP 催化乙醇转化具有良好的性能, 生成的产物中除了 C_4 烯烃和 C_4 - C_{12}OH 高碳醇, 还有 $\text{C}_2=$ 、乙醛、丙醛等产物的生成, 为了分析产物的形成机理, 考察停留时间对催化性能的影响, 产物的定量分析如图 4.8 所示。可以看到, 当停留时间从 0.1 h 增加至 1.04 h 时, 乙醇转化率由 21.1% 升为 69.4%, 各个产物的选择性变化不尽相同。当 W/F 在 0.1 h-0.26 h 范围内时, C_4 - C_{12}OH 选择性降低的同时乙醛选择性的增加, 说明乙醛参与了 C_4 - C_{12}OH 的形成过程。当在更高的停留时间, 随着 $\text{C}_4=$ 选择性的增加, 乙醛和 C_4 - C_{12}OH 的选择性却逐渐降低, 说明乙醛也参与了 $\text{C}_4=$ 的生成过程。

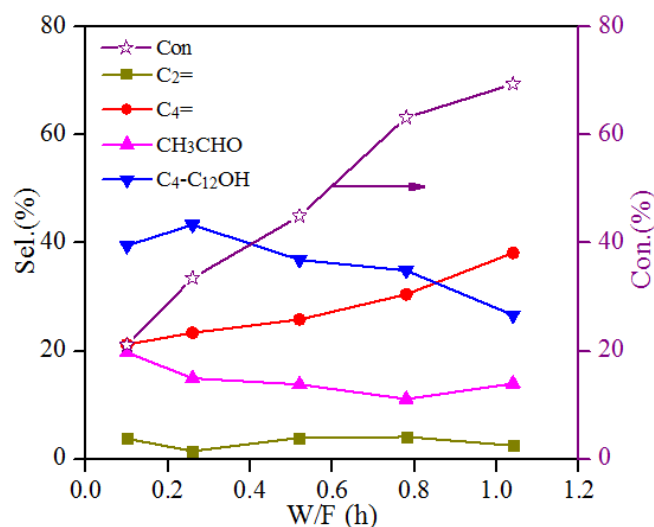


图 4.8 停留时间对 1Co/SiO₂-HAP 催化乙醇性能的影响 (Others: 乙醚、丙酮、乙酸乙酯等)

Fig. 4.8 Effects of reaction time on ethanol conversion over the 1Co/SiO₂-HAP catalyst.

根据已知的文献报道并结合实验数据,推测乙醇转化为 C₄ 烯烃的过程中可能存在的反应路径:乙醇首先在碱性位及 Co 活性位脱氢生成乙醛,乙醛在酸碱活性位的共同作用下进行羟醛缩合生成醇醛,醇醛随后脱水生成巴豆醛,巴豆醛经 MPV 反应加氢生成巴豆醇,生成的巴豆醇存在两种反应途径:一种是直接脱水生成 1,3-丁二烯,另一种是经加氢后生成丁醇,丁醇脱一分子水生成 1-丁烯。在这整个反应过程中,合适的金属、酸、碱活性位的数目可以减少副产物的生成,增加目的产物的选择性。

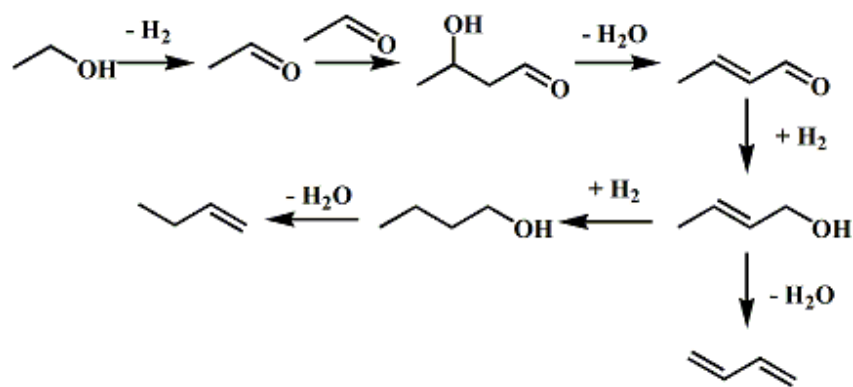


图 4.9 C₄ 烯烃可能生成路径

Fig. 4.9 Proposed reaction network for C₄ olefins generation

4.4 本章小结

本章根据 Co/SiO₂ 表面的酸性、脱氢活性以及羟基磷灰石(HAP)表面的偶合性能,设计合成了一种表面具有合适酸碱活性的 Co/SiO₂-HAP 催化剂应用于乙醇偶合脱水制备 C₄ 烯烃。通过对 Co/SiO₂ 与 HAP 的混料比、混料方式、反应温度的考察确定了最适宜的反应条件,并进一步通过对催化剂表面 Co 负载量的、乙醇停留时间等反应条件的考察确定了 Co 的作用和可能的反应路径,最终得出以下几点结论。

(1) 反应条件的优化: 考察混料比、混料方式、反应温度等反应条件对催化剂性能的影响。当 1Co/SiO₂-HAP 与 HAP 以 1:1 的方式混合时具有最好的 C₄ 烯烃收率,根据产物分析推测,随着 HAP 含量的增加,催化剂中碱性位含量逐渐增加,促进乙醛耦合转化为烯醛,而当催化剂比例为 1:1 时,催化剂表面具有能够促进烯醛转化为 C₄ 烯烃的合适的酸,所以 C₄ 烯烃的选择性最高。混料方式对催化剂的性能影响不大。最适宜的反应温度是 400 ℃,反应温度过低,主要产物为 C₄-C₁₂OH 高碳醇,当反应温度过高时,C₂ 烯烃的选择性增加。

(2) Co 作用: 当 Co 负载量较低 (0.5、1) 时,催化剂表面的 Co 均匀分散,难以被还原,600℃ 还原处理后的 Co 以活性氧化态的形式存在,使催化剂表面含有较多的酸性位。当负载量增加后 (2、5),Co 逐渐在催化剂表面富集,还原后 Co 以氧化态和单质钴的混合状态存在,金属态的 Co 可以促进乙醇的脱氢,选择性催化乙醇转化为乙醛。

(3) 反应机理分析: 根据已知的文献报道并结合停留时间的分析可知,在 Co/SiO₂-HAP 催化剂上,乙醇转化为 C₄ 烯烃的过程,乙醛作为中间产物生成了 C₄ 烯烃和 C₄-C₁₂OH。

结 论

本文基于乙醇分子来源广泛、清洁低耗的优点，选用生物质乙醇作为平台分子，设计合成适宜的催化剂，将其转化为丁醇及 C₄ 烯烃等高附加值的化学品。在催化剂的选择上，选用了同时具有酸、碱活性位的 Mg_xAlO_y 作为催化剂催化乙醇转化为丁醇。考察不同方法合成的 Mg_xAlO_y 催化剂性能的差异，通过对焙烧温度及金属负载物的调变，优化反应性能。对于乙醇偶合制备 C₄ 烯烃的反应，设计合成 Co/SiO₂-HAP 这种具有合适酸、碱活性位的催化剂应用于反应。考察反应条件、Co 的负载量等因素对催化剂结构及反应性能的影响，最终得出以下结论：

(1) 采用共沉淀法、并流法、微波法 3 种方法合成了 Mg_xAlO_y 催化剂应用于乙醇偶合制备丁醇的反应，通过对催化剂表征及性能测试，沉淀法制备的催化剂晶相单一且表面具有适宜的酸、碱活性位，催化性能最优。在此基础上，进一步对共沉淀法制备的前驱体的焙烧温度进行探究，选用 400 °C、600 °C、800 °C 不同焙烧温度对前驱体进行处理，结果显示 600 °C 处理的催化剂性能最优，原因为此状态下的催化剂是以稳定的 Mg_xAlO_y 氧化物的形式存在，Mg²⁺和 Al³⁺所处的化学环境适宜。最后，在 Mg_xAlO_y 催化剂中添加 Co 助剂，考察金属助剂对催化剂性能的影响。5 wt%Co 的加入在提高了乙醇的低温转化活性同时还增加了 C₄-C₁₂OH 的选择性。原因归结于 Co 的引入增加了催化剂酸、碱活性位，促进了乙醇的脱氢和羟醛中间体的偶合，进而提高了催化活性及 C₄-C₁₂OH 的选择性。

(2) 设计合成了一种 Co/SiO₂-HAP 催化剂，应用于乙醇偶合制备 C₄ 烯烃。考察反应条件、Co 负载量等因素对催化剂性能的影响。结果显示，当 Co/SiO₂ 与 HAP 比例为 1:1 时，催化剂表面具有能够促进烯醛转化为 C₄ 烯烃的合适的酸，所以 C₄ 烯烃的选择性最高。催化剂的 C₄ 烯烃最适宜的反应温度为 400 °C 时，反应温度过低，主要产物为 C₄-C₁₂OH 高碳醇，当反应温度过高时，C₂ 烯烃等酸性产物的选择性增加。1Co/SiO₂-HAP 催化剂表面的 Co 均匀分散，还原后的 Co 以活性氧化态的形式存在，可以促进催化剂脱氢和脱水，催化剂具有较高的催化性能。对催化剂进行停留时间分析知，乙醛作为中间产物生成了 C₄ 烯烃和 C₄-C₁₂OH。

参考文献

- [1] 章龙江. 丁二烯安全生产理论与实践[M]. 化学工业出版社, 2010.
- [2] 张龙. 碳四碳五馏分综合利用原理与技术[M]. 化学工业出版社, 2011.
- [3] Jin C, Yao M, Liu H, et al. Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(8): 4080-4106.
- [4] Carlo Angelici, Bert M. Weckhuysen, Pieter C. A. Bruijninx. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals[J]. Chem Sus Chem, 2013, 6: 1-21
- [5] Galadima A, Muraza O. Catalytic Upgrading of bioethanol to fuel grade biobutanol: A Review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(29): 7181-7194.
- [6] 陈宁德. 丁烯醛的生产工艺及应用[J]. 广西化工, 1997, (02): 8-16.
- [7] 张云贤, 余维新, 李杰灵, 等. 一步法催化乙醇合成正丁醇[J]. 当代化工研究, 2016, (8): 70-71.
- [8] Uytendaele M, Van Hecke W, Vanbroekhoven K. Sustainability metrics of 1-butanol[J]. Catalysis Today, 2015, 239: 7-10.
- [9] Lee S Y, Park J H, Jang S H, et al. Fermentative butanol production by clostridia[J]. Biotechnol Bioeng, 2008, 101(2): 209-228.
- [10] Patakova P, Linhova M, Rychtera M, et al. Novel and neglected issues of acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation by clostridia: Clostridium metabolic diversity, tools for process mapping and continuous fermentation systems[J]. Biotechnology Advances, 2013, 31(1): 58-67.
- [11] Qureshi N, Blaschek H P. ABE production from corn: a recent economic evaluation[J]. J Ind Microbiol Biotechnol, 2001, 27(5): 292-297
- [12] 苏会波, 李凡, 彭超, 等. 新型生物能源丁醇的研究进展和市场现状[J]. 生物质化学工程, 2014, (01): 37-43.
- [13] Gao K, Rehmann L. ABE fermentation from enzymatic hydrolysate of NaOH-pretreated corncobs[J]. Biomass and Bioenergy, 2014, 66: 110-115.
- [14] Li J, Chen X, Qi B, et al. Efficient production of acetone-butanol-ethanol (ABE) from cassava by a fermentation-pervaporation coupled process[J]. Bioresource Technology, 2014, 169: 251-257.
- [15] Harvey B G, Meylemans H A. The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2011, 86(1): 2-9.
- [16] 童灿灿, 杨立荣, 吴坚平, 等. 丙酮-丁醇发酵分离耦合技术的研究进展[J]. 化工进展, 2008, (11): 1782-1788.
- [17] 苏会波, 李凡, 彭超, 等. 新型生物能源丁醇的研究进展和市场现状[J]. 生物质化学工程, 2014, (01): 37-43.
- [18] Chun Yang, Zhongyue Meng. Bimolecular condensation of ethanol to 1-butanol catalyzed by alkaline cation zeolite[J]. Journal of Catalysis 1993, 142: 37-44.
- [19] Di Cosimo J I, Apestegui A C R, Ginés M J L, et al. Structural requirements and reaction pathways in condensation reactions of alcohols on Mg_xAlO_y Catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2000, 190(2): 261-275.
- [20] Sun J, Wang Y. Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals[J]. ACS Catalysis, 2014,

- 4(4): 1078-1090.
- [21] Carvalho D L, de Avillez R R, Rodrigues M T, et al. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 415-416: 96-100.
- [22] León M, D áz E, Ord óñez S. Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites[J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 436-442.
- [23] Marcu I, Tichit D, Fajula F, et al. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(3-4): 231-238.
- [24] Ndou A. Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 251(2): 337-345.
- [25] Ogo S, Onda A, Yanagisawa K. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 402(1-2): 188-195.
- [26] Madeira F F, Gnep N S, Magnoux P, et al. Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 367(1-2): 39-46.
- [27] Jones M D, Keir C G, Iulio C D, et al. Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(2): 267.
- [28] Madeira F F, Gnep N S, Magnoux P, et al. Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 367(1-2): 39-46.
- [29] Ramasamy K K, Zhang H, Sun J, et al. Conversion of ethanol to hydrocarbons on hierarchical HZSM-5 zeolites[J]. *Catalysis Today*, 2014, 238: 103-110.
- [30] Takahara I, Saito M, Inaba M, et al. Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 105(3-4): 249-252.
- [31] Phung T K, Busca G. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 272: 92-101.
- [32] Chiang H, Bhan A. Catalytic consequences of hydroxyl group location on the rate and mechanism of parallel dehydration reactions of ethanol over acidic zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(2): 251-261.
- [33] Ramasamy K K, Wang Y. Catalyst activity comparison of alcohols over zeolites[R]. 2095-4956, United States: USDOE, 2013.
- [34] Kubo K, Iida H, Namba S, et al. Comparison of steaming stability of Cu-ZSM-5 with those of Ag-ZSM-5, P/H-ZSM-5, and H-ZSM-5 zeolites as naphtha cracking catalysts to produce light olefin at high temperatures[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 489: 272~279.
- [35] Xingcui Guo, Xicheng Wang, Jing Guan et al. Selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol over Ru/ZSM-5 catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis* 35 (2014) 733–740
- [36] Jang W, Jeong D, Shim J, et al. Metal oxide (MgO, CaO, and La₂O₃) promoted Ni-Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ catalysts for H₂ and CO production from two major greenhouse gases[J]. *Renewable Energy*, 2015, 79: 91-95.
- [37] Zhu H, Dong H, Laveille P, et al. Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene[J]. *Catalysis Today*, 2014, 228: 58-64.
- [38] Xiaojiang Yao, Fei Gao, Lin Dong. The application of incorporation model in γ -Al₂O₃-supported single and dual metal oxide catalysts: A review[J]. *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 1975–1985.
- [39] Wataru Ueda, Toshio Yokoyama, Yoshihiko Moro-Oka. Enhancement of surface base property of magnesium oxide by the combination of metal ion[J]. *Chem. Lett.* 1985, 14, 1059–1062

- [40] Gines M J L, Iglesia E. Bifunctional condensation reactions of alcohols on basic oxides modified by copper and potassium[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 176(1): 155-172.
- [41] Riittonen T, Eränen K, Mäki-Arvela P, et al. Continuous liquid-phase valorization of bio-ethanol towards bio-butanol over metal modified alumina[J]. *Renewable Energy*, 2015, 74: 369-378.
- [42] Marcu I, Tichit D, Fajula F, et al. Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, 147(3-4): 231-238.
- [43] Tsuchida T, Sakuma S, Takeguchi T, et al. Direct synthesis of n-Butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(25): 8634-8642.
- [44] Tsuchida T, Kubo J, Yoshioka T, et al. Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259(2): 183-189.
- [45] Gayubo A G, Alonso A, Valle B, et al. Kinetic model for the transformation of bioethanol into olefins over a HZSM-5 zeolite treated with alkali[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(21): 10836-10844.
- [46] Gayubo A G, Alonso A, Valle B, et al. Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons[J]. *Fuel*, 2010, 89(11): 3365-3372.
- [47] Aguayo A T, Gayubo A G, Atutxa A, et al. Catalyst deactivation by coke in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons. kinetic modeling and acidity deterioration of the catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(17): 4216-4224.
- [48] Iwamoto M, Kasai K, Haishi T. Conversion of ethanol into polyolefin building blocks: reaction pathways on nickel ion-loaded mesoporous silica[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(8): 1055-1058.
- [49] Hayashi F, Iwamoto M. Yttrium-modified ceria as a highly durable catalyst for the selective conversion of ethanol to propene and ethene[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 3(1): 14-17.
- [50] Mizuno S, Kurosawa M, Tanaka M, et al. One-path and selective conversion of ethanol to propene on scandium-modified indium oxide catalysts[J]. *Chemistry Letters*, 2012, 41(9): 892-894.
- [51] Iwamoto M. One step formation of propene from ethene or ethanol through metathesis on nickel ion-loaded silica[J]. *Molecules*, 2011, 16(9): 7844-7863.
- [52] Jones M D, Keir C G, Iulio C D, et al. Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(2): 267.
- [53] Song Z, Takahashi A, Mimura N, et al. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 131(3-4): 364-369.
- [54] Meng T, Mao D, Guo Q, et al. The effect of crystal sizes of HZSM-5 zeolites in ethanol conversion to propylene[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 21: 52-57.
- [55] Hiroo Niiyama, Saburo Morii, Etsuro Echigoya. Butadiene formation from ethanol over silica-magnesia catalysts[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45: 655-659.
- [56] B. B. Corson, H. E. Jones, C. E. Welling, et al. Butadiene from ethyl alcohol: Catalysis in the one-and two-stop processes.[J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1950, 42: 359-373.
- [57] E. V. Makshina, W. Janssens, B. F. Sels, et al. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene[J]. *Catalysis Today*, 2012, 198(1): 338-344.
- [58] Abdelrahman O A, Park D S, Vinter K P, et al. Biomass-derived butadiene by dehydro-decyclization of tetrahydrofuran[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(5): 3732-3736.

- [59] Zhu Q, Shen C, Wang J, et al. Upgrade of solvent-free acetone-butanol-ethanol mixture to high-value biofuels over Ni-containing MgO–SiO₂ catalysts with greatly improved water-resistance[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 8181-8191.
- [60] Ohnishi R A T T. Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO–SiO₂Na₂₀ for synthesis of 1,3-butadiene from ethanol[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1985: 1613-1614.
- [61] Bravo-Suárez J J, Subramaniam B, Chaudhari R V. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, 455: 234-246.
- [62] Marcu I, Tanchoux N, Fajula F, et al. Catalytic conversion of ethanol into butanol over M-Mg-Al mixed oxide catalysts (M=Pd, Ag, Mn, Fe, Cu, Sm, Yb) obtained from LDH precursors[J]. Catalysis Letters, 2013, 143(1): 23-30.
- [63] Di Cosimo J. I, Diez V. K, Xu M, et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides[J]. Journal of Catalysis, 1998, 178(2): 499-510.
- [64] Stošić D, Hosoglu F, Bennici S, et al. Methanol and ethanol reactivity in the presence of hydrotalcites with Mg/Al ratios varying from 2 to 7[J]. Catalysis Communications, 2017, 89: 14-18.
- [65] Pang J, Zheng M, He L, et al. Upgrading ethanol to n -butanol over highly dispersed Ni-Mg_xAlO_y catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2016, 344: 184-193.
- [66] Zhang X, Liu Z, Xu X, et al. Hydrothermal synthesis of 1-butanol from ethanol catalyzed with commercial cobalt powder[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(12): 1493~1497.
- [67] 江云辉, 付廷俊, 吕静, 等. 载体SiO₂孔径及助剂对Co/SiO₂催化剂微观结构及费托合成反应性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2014, (03): 553-560.
- [68] 代小平, 余长春, 李然家, 等. Co/SiO₂催化剂催化费托合成中CeO₂助剂的作用[J]. 催化学报, 2006, (10): 904~910.
- [69] 杨文书, 房鼎业, 相宏伟, 等. Co/HMS 和 Co/SiO₂ 催化剂的表征及在费-托合成反应中的催化性能[J].催化学报, 2005, 26(4): 329-334.

攻读硕士学位期间发表学术论文情况

1. 吕绍沛, 陆安慧. 制备方法对 Mg_xAlO_y 催化乙醇制备丁醇性能影响, 大连理工大学网络学刊, 已接收.

会议论文:

1. 王庆楠, 吕绍沛, 石磊, 李文翠, 陆安慧*, 炭包覆 SiO_2 负载 Cu 催化乙醇脱氢制乙醛, 第十八届全国催化学术会议, 天津, 2017.10.16-20.
2. 王庆楠, 周百川, 吕绍沛, 陆安慧*, 乙醇高效催化制乙醛, 第二届全国能源与环境科学学术会议, 北京, 2018.04.20-22.
3. 王庆楠, 周百川, 吕绍沛, 李文翠, 陆安慧*, 多界面 Cu/C/SiO_2 催化剂构筑及其乙醇脱氢性能研究, 中国化学会第 31 届学术年会, 杭州, 2018.05.05-08

致 谢

本论文是在我的导师陆安慧教授的悉心指导下完成的，十分荣幸研究生期间能够进入陆老师的课题组进行学习深造，组内丰富齐全的先进实验设备以及浓厚和谐的学术氛围使我在三年的学习生涯中收获颇丰。陆老师提供了大量的机会，使得我的动手能力还有思维能力得到了很大的提高。实验上，老师深厚的理论素养，丰富的实践知识，开拓了我的视野，使我的科研能力有了很大的提高；生活方面，老师的谆谆教诲让我谨记自己要成为一个对社会，对国家有用的人，让我受益终生。借此机会，谨向陆老师表达最衷心的感谢和最诚挚的敬意。

此外，在学习和生活上，李文翠老师给予了我细心的指导和照顾。温婉可亲的她会告诉我作为女子要如何“顶起半边天”，也会告诉我要“不忘初心，方得始终”。无论是为人还是治学，李老师都是我学习的榜样。在此，感谢李老师三年来对我的教导与栽培，无论身在何方，您的教诲将会是我一生的财富。同时，还要感谢课题组贺雷老师、石磊老师、翁雪霏老师对我的帮助与照顾。贺雷老师在实验上给予了我很多的帮助与指导，为我答疑解惑，帮我开拓思路。石磊老师虽然话语不多，但总会及时的给予我鼓励和帮助。和翁雪霏老师相处的时间虽短，但是翁老师专业的实践技能以及认真负责的态度让我敬佩和折服。

同时还要感谢课题组这个温馨团结的大家庭，感谢各位成员对我的帮助和鼓励。特别要感谢王庆楠师兄在我实验初期的提携和照顾，是你兄长一般无私的帮助使我在实验开展的过程中少走了很多的弯路。感谢毕业的张向倩、张鲁华、徐薇、宋威、邵丹、王静、杨超师兄师姐对我的引导和照顾。感谢郭丽萍、赵丽源、陆文多、何斌、王阳、等师兄师姐们的鼓励和支持以及周百川、张昌武、李梦月、邱彬、高新芊、盛健等师弟师妹们的无私帮助。更要感谢陈俊越、户守昭、胡清涛、唐磊、王泉高、李树花、郁晓菲等同届小伙伴的携手同行，三年来你们的关照与鼓励让我每每回想起都倍感幸福。

最后，感谢默默支持我的家人。因你们，我看到了更为宽广的世界；也因你们，让我明白亲情的无言力量；更因你们，让我在前方的道路无所畏惧，奋勇向前。感谢大工对我的培养与栽培，团结、进取、求实、创新的精神将永远鼓舞着我不断前行。

愿课题组蒸蒸日上，再创佳绩，愿成员们能够不忘初心，继续追梦！

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解学校有关学位论文知识产权的规定，在校攻读学位期间论文工作的知识产权属于大连理工大学，允许论文被查阅和借阅。学校有权保留论文并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印、或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

学位论文题目： 乙醇偶合制备丁醇及C₄烯烃
作者签名： 吕绍沛 日期： 2018 年 6 月 20 日
导师签名： 陈强 日期： 2018 年 6 月 20 日

