

MgO 改性 Cu-MgO/SiO₂ 催化 乙酸加氢制乙醇的研究

常苏杰,徐晨阳,吴涛,申曙光*

(太原理工大学化学化工学院,山西太原 030024)

摘要:利用蒸氨法添加 MgO 制备 Cu-MgO/SiO₂ 催化剂,并在固定床上评价 Cu/SiO₂ 催化剂对乙酸加氢制乙醇的影响。在 $T=320^{\circ}\text{C}$, $p=2\text{ MPa}$, $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$ 、氢酸比为 5 的工艺条件下,利用 Cu-MgO/SiO₂ 催化剂进行乙酸加氢反应获得较好的催化活性。通过 BET、H₂-TPR、FT-IR 手段对其进行表征,结果表明,助剂 MgO 可以提高催化剂的层状硅酸铜含量、增大比表面积、促进铜物种的分散性及增强铜物种与载体之间的相互作用。

关键词: MgO; 乙酸加氢; 乙醇; 层状硅酸铜

中图分类号: O643.38; TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0186-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.03.037

MgO modified Cu-MgO/SiO₂ catalyst for hydrogenation of acetic acid to ethanol

CHANG Su-jie, XU Chen-yang, WU Tao, SHEN Shu-guang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Cu-MgO/SiO₂ catalyst is prepared by adding MgO in ammonia evaporation method. The effect of Cu-MgO/SiO₂ catalyst on the hydrogenation of acetic acid to ethanol is evaluated in a fixed bed. Cu-MgO/SiO₂ catalyst exhibits better catalytic activity for the hydrogenation of acetic acid when the ratio of hydrogen to acetic acid is 5, $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$, 320°C and 2 MPa . It is found by BET, H₂-TPR and FT-IR that the addition of MgO can increase the content of layered copper silicate, expand specific surface area, promote the dispersion of copper species and enhance the interaction between copper species and support.

Key words: MgO; hydrogenation of acetic acid; ethanol; layered copper silicate

近几年合成气法制乙醇技术引起人们广泛地关注。中国国内乙酸产能严重过剩,因此开发乙酸的下游产物迫在眉睫。乙酸加氢的反应机理是金属表面首先吸附羧酸分子,并使羧酸分子游离成羧酸或乙酰基中间体,然后吸附在催化剂表面的羧酸或乙酰基中间体进一步加氢得到乙醛或乙醇^[1-2]。

催化加氢的常用催化剂有贵金属催化剂和非贵金属催化剂,由于贵金属催化剂存在成本高、反应条件严苛等问题^[3],非贵金属催化剂成为研究的重点。铜基催化剂通常是非金属催化剂的首选,其中 SiO₂ 负载型铜基催化剂具有安全性高和低成本的优点。然而,该催化剂的使用寿命短、稳定性差等问题将严重制约其在工业上的应用。Dong 等^[4]研究了 Cu/SiO₂ 催化剂的制备方法,并发现用蒸氨法合成的 Cu/SiO₂ 催化剂在乙酸甲酯加氢反应中表现出最好的活性。秦宏云等^[5]研究了载体组成对 Cu/MgO-SiO₂ 催化乙酸甲酯加氢制乙醇的影响。研究发现,Cu/9MgO-SiO₂ 催化剂的高催化性能主要是

由于铜分散型好,且该催化剂具有较多的弱碱性位点和 Cu⁺物种。章昱等^[6]以 Mg 作为助剂,Cu 和 Mg 的摩尔比为 3 时,Cu₃/Mg-SiO₂ 由于较大的 Cu⁰/Cu⁺和 MgO 的协同作用而对乙酸乙酯气相加氢反应展现了高效的催化性能。Cressely 等^[7]研究了 Cu/SiO₂、Fe/SiO₂ 和 Co/SiO₂ 3 种催化剂催化乙酸加氢反应,结果表明,Cu/SiO₂ 催化剂对乙醇和乙酸乙酯具有较高的选择性。王科等^[8]以负载量大于 15% 的 Cu/SiO₂ 为催化剂,并以一种或多种过渡金属或碱金属为促进剂,用于乙酸加氢制取乙醇时,具有稳定性好、活性高、活性组分质量分数低等优点。陈磊等^[9]采用等体积浸渍法制备的 Cu-Fe/SiO₂ 催化乙酸加氢制乙醇,结果表明,在温度为 320°C 、压力为 2.0 MPa 、 $LHSV$ 为 0.6 h^{-1} 、氢酸摩尔比为 5 的条件下,Cu-Fe/SiO₂ 催化剂催化乙酸加氢获得乙醇和乙酸乙酯的总选择性为 93.5%,其中乙酸乙酯的选择性较高。

Cu/SiO₂ 用于乙酸加氢制乙醇反应存在乙酸转

收稿日期:2020-05-02;修回日期:2021-01-08

作者简介:常苏杰(1992-),男,硕士研究生,研究方向为能源催化, changsujie1993@163.com;申曙光(1969-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为能源催化,通讯联系人, shenshuguang@tyut.edu.cn。

化率低、乙醇选择性差和乙酸乙酯选择性高等问题。因此,笔者对 Cu/SiO₂ 和 Cu-MgO/SiO₂ 催化乙酸加氢制乙醇进行了比较,并对 MgO 对催化剂结构和性能的影响进行了研究。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

高纯氢气,安旭鸿云科技发展有限公司生产;冰醋酸,分析纯,三维集团股份有限公司生产;硝酸镁、硝酸镍,分析纯,科密欧化学试剂厂生产;碱性硅溶胶(JN-25),麦克硅胶干燥剂公司生产。

1.2 仪器

实验所用仪器如表 1 所示。

表 1 实验所用仪器

仪器名称	型号	生产制造商
固定床反应器	—	自制
气相色谱仪	GC-7900	天美科学仪器有限公司
气相色谱仪	GC-9160	欧化分析仪器厂
分析天平	FA-2004	舜宇恒平科学仪器有限公司
电子皂膜流量计	BL2000	劳动保护科学研究所
恒温干燥箱	DH64	跃进医疗器械一厂
马弗炉	SX-4-10	永光明医疗仪器厂
气体在线分析仪	Gasbodar-3100	武汉四方光电科技公司

2 实验部分

2.1 催化剂的制备

通过蒸氨法制备 Cu-MgO/SiO₂ 催化剂,铜质量分数为 25%,MgO 质量分数为 3.56%。将 14.25 g 硝酸铜和适量的硝酸镁溶解在 10 mL 以上适量的去离子水中,加入 30 mL 质量分数为 28% 的氨水并搅拌 0.5 h。在室温条件下,将硅溶胶逐滴加入到均匀搅拌的铜氨络合物溶液中,再以 4 h 的时间进行老化搅拌,悬浮液的初始 pH 为 11~12。然后放置到 90℃ 的恒温水浴锅中进行蒸氨,当悬浮液的 pH 降到 6~7 时,终止蒸氨过程,蒸氨时间为 3 h。取出催化剂胶体,去离子水冲洗至滤液电导率低于 1 000 μs/cm,120℃ 过夜烘干。将催化剂前体在空气环境下 500℃ 煅烧 4 h,压碎成粒并筛选 20~40 目的颗粒,记为 Cu-MgO/SiO₂。

2.2 性能测试

在自制固定床上进行乙酸加氢制乙醇实验。采用 8 mm 的不锈钢反应管,装填 3 mL 催化剂。在反应之前,催化剂在 300℃ 的氢气气流中活化还原 8 h。待还原完成后将乙酸与氢气汇合,经过预热炉预热后进入反应器。待整个反应系统稳定后开始收

集产物,气相产物通过气体在线分析仪和气相色谱测定主要气体组分,液相产品在气相色谱上进行分析。

2.3 产物计算方法

结合气相色谱的内标法,通过碳平衡求得各产物物质的量、乙醇物质的量 $n_{EA,out,liq}$ 和乙酸乙酯物质的量 $n_{EAC,out,liq}$ 以及产物液料中剩余醋酸物质的量 $n_{HAC,out,liq}$ 。进一步计算各物质转化率和选择性:

醋酸转化率:

$$C_{HAC} = [(n_{HAC,in} - n_{HAC,out})/n_{HAC,in}] \times 100\%$$

乙醇选择性:

$$S_{EA} = [n_{EA,out}/(n_{HAC,in} - n_{HAC,out})] \times 100\%$$

乙酸乙酯选择性:

$$S_{EAC} = [2n_{EAC,out}/(n_{HAC,in} - n_{HAC,out})] \times 100\%$$

乙烷和乙烯总选择性:

$$S_{C_2H_6+C_2H_4} = [(n_{C_2H_6,out} + n_{C_2H_4,out})/(n_{HAC,in} - n_{HAC,out})] \times 100\%$$

2.4 催化剂表征

利用北京精微高博科学技术公司生产的 JW-BK132F 型吸附仪进行 N₂ 吸脱附测试。用 BET 方程计算比表面积,用 BJH 等效圆柱模型计算孔径分布。利用天津先权 TP-5080 化学吸附仪进行还原性能测试,催化剂质量为 50 mg,30 mL/min 的 5% H₂/Ar 混合气,由室温开始以 10℃/min 的速度还原至 600℃。利用 Nicolet Magna-IR55 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 分析,采用 KBr 压片法,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。利用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪进行物相研究,采用粉末压片法,Cu 靶 Kα 辐射源。

3 结果与讨论

3.1 催化剂表征结果

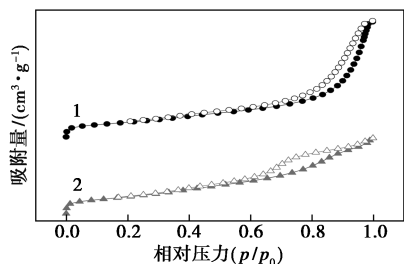
催化剂的结构参数如表 2 所示。由表 2 中可以看出,Cu/SiO₂ 催化剂的比表面积为 332.525 m²/g,而 Cu-MgO/SiO₂ 催化剂的比表面积为 412.118 m²/g,远大于 Cu/SiO₂ 催化剂的比表面积。此外,随着 MgO 的添加,Cu-MgO/SiO₂ 催化剂的孔容和平均孔径分别为 1.071 m³/g 和 10.394 nm,相较于 Cu/SiO₂ 催化剂明显减小。

表 2 催化剂的结构参数

催化剂	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_p/(m^3 \cdot g^{-1})$	D_p/nm
Cu/SiO ₂	332.525	1.095	13.177
Cu-MgO/SiO ₂	412.118	1.071	10.394

催化剂的氮气吸脱附等温线如图 1 所示。由

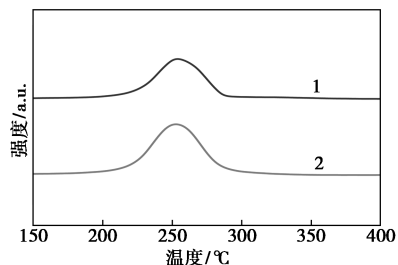
图 1 可知,2 种催化剂都是 IV 型吸附等温线的介孔结构。其低压区仅有微小的急速上升趋势,说明催化剂几乎没有微孔。而在 $p/p_0=0.7\sim 1.0$ 的高压区范围内都是 H3 型滞后环,说明其结构中存在硅酸铜的片层结构。然而 Cu-MgO/SiO₂ 却有明显较大的吸附量,这也印证了 MgO 的添加,该催化剂比表面积增大,孔容和平均孔径都变小。



1—Cu/SiO₂; 2—Cu-MgO/SiO₂

图 1 不同 MgO 质量分数催化剂的氮气吸脱附等温线

催化剂的 H₂-TPR 图谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出,2 种催化剂都只有 200~300℃ 的低温区还原峰,说明催化剂上仅有高分散度的 CuO 粒子以及微小的氧化铜簇被还原成金属铜单质。Cu-MgO/SiO₂ 催化剂具有明显较大的还原峰面积,说明 MgO 的添加有助于提高铜物种负载量。Cu-MgO/SiO₂ 催化剂上较高的还原温度也说明 MgO 能够增强氧化铜与载体之间的相互作用。Qin 等指出^[10], MgO 为助剂,因其与 CuO 的相互作用力大于 SiO₂ 与 CuO 之间的相互作用力,使催化剂在还原温度下不被完全还原,因而 MgO 扮演着协同 Cu⁺ 和 Cu⁰ 变化的角色。

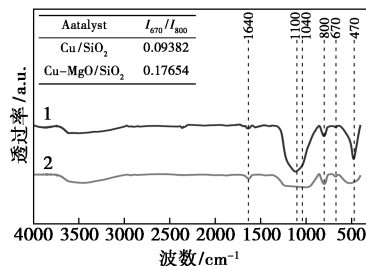


1—Cu/SiO₂; 2—Cu-MgO/SiO₂

图 2 催化剂 H₂-TPR 图

催化剂的 FT-IR 分析结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,1 100 cm⁻¹ 和 1 040 cm⁻¹ 处的 Si—O 反对称伸缩振动峰越来越明显,表明催化剂样品中 Mg 以分子水平分散于 SiO₂ 的网络结构并形成 Si—O—Mg 键^[11]。MgO 质量分数的增加红移到 473 cm⁻¹,

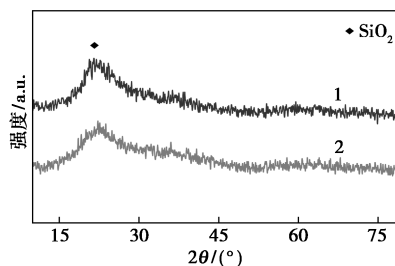
进一步说明当助剂 MgO 加入后, SiO₂ 的 Si—O—Si 结构被破坏了,有 Si—O—Mg 键的生成^[12-13]。Cu-MgO/SiO₂ 催化剂上 1 640 cm⁻¹ 处的小峰峰强度增大,说明催化剂表面吸附的水增多。800 cm⁻¹ 和 670 cm⁻¹ 处的 Si—O 对称伸缩振动吸收峰在 Cu-MgO/SiO₂ 催化剂明显变大,并且该复合催化剂 670 cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O—Mg—OH 键的振动吸收峰^[14]。在波数 670 cm⁻¹ 处 δ_{OH} 振动吸收峰和波数 1 040 cm⁻¹ 处肩峰 ν_{SiO} 的出现说明了催化剂上有层状硅酸铜的形成^[15]。用 670 cm⁻¹ 波数处的峰面积与 800 cm⁻¹ 波数处的峰面积的比值 I₆₇₀/I₈₀₀ 来表示催化剂中层状硅酸铜的相对量^[16]。Cu-MgO/SiO₂ 催化剂上层状硅酸铜的相对质量分数远大于 Cu/SiO₂ 催化剂。



1—Cu/SiO₂; 2—Cu-MgO/SiO₂

图 3 催化剂 FT-IR 图谱

煅烧后的催化剂 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,2 种催化剂都只在 2θ 为 22.1° 处观察到无定型二氧化硅的特征衍射峰,并没有其他峰出现,说明 MgO 的添加并没有破坏 Cu/SiO₂ 催化剂原有的结构,而且铜物种分散良好。



1—Cu/SiO₂; 2—Cu-MgO/SiO₂

图 4 焙烧后催化剂的 XRD 图谱

3.2 催化剂性能分析

乙酸加氢制乙醇的反应机理是羧酸分子首先吸附在催化剂表面解离成乙酰基中间物种,乙酰基进一步加氢生成乙醇,然后乙醇脱附为产物^[1-2,17-18]。基于铜基催化剂对催化加氢的研究,催化剂上 Cu⁺ 和 Cu⁰ 的协同作用起到重要的影响^[19-21]。Cu⁺ 能够

为乙酰基提供吸附位点, Cu⁰ 可以吸附氢气分子, 并活化氢气分子裂解为 2 个活性氢 H*, 生成的 H* 经氢溢流作用至 Cu⁺ 活性位, 为 Cu⁺ 活性位上的乙酰基提供氢源。

在 $T=320^{\circ}\text{C}$ 、 $p=2\text{ MPa}$ 、 $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$ 、氢酸摩尔比为 5 的恒定条件下, 通过 Cu/SiO₂ 和 Cu-MgO/SiO₂ 催化剂测试其对乙酸加氢的影响。催化剂对乙酸加氢的催化效果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, Cu/SiO₂ 催化剂对乙酸转化率为 85%, 乙醇选择性和乙酸乙酯选择性分别为 31% 和 32%, 然而却有较多的 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的产生, C₂H₆ 和 C₂H₄ 的总选择性为 30%。这是因为作为乙酸加氢制乙醇的中间物种乙酰基没有进一步地完成加氢反应, 反而自身转化为 C₂H₆ 和 C₂H₄。考察 Cu-MgO/SiO₂ 催化剂可以发现, 该催化剂在保持不低的乙酸转化率的同时, 对 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的生成有抑制作用, 并对乙醇选择性和乙酸乙酯选择性分别为 33% 和 54%。该催化剂对乙醇和乙酸乙酯的总得率为 73%, 远大于 Cu/SiO₂ 催化剂。Cu-MgO/SiO₂ 催化剂具有较好的催化性能, 这归因于其层状硅酸铜质量分数高、比表面积大、铜物种的分散性好及铜物种与载体之间的强相互作用。因此该催化剂在活化后将产生更多的 Cu⁺, 而更多的 Cu⁺ 可使该催化剂吸附更多的乙酰基, 进而完成后续的加氢过程生成乙醇或乙酸乙酯。

表 3 催化剂用于乙酸加氢制乙醇的性能

催化剂	S _{EA} /	S _{EAC} /	S _{C₂H₆+C₂H₄} /	S _{Other} /	C _{HAC} /	Y _{EA} /	Y _{EA+EAC} /
	%	%	%	%	%	%	%
Cu/SiO ₂	31	32	30	7	85	26	54
Cu-MgO/SiO ₂	33	54	7	6	84	28	73

4 结论

助剂 MgO 的添加可以提高催化剂的层状硅酸铜质量分数, 增大比表面积, 促进铜物种的分散性及增强铜物种与载体之间的相互作用。助剂 MgO 的存在能够抑制 C₂H₆ 和 C₂H₄ 的生成。在 $T=320^{\circ}\text{C}$ 、 $p=2\text{ MPa}$ 、 $LHSV=0.6\text{ h}^{-1}$ 、氢酸摩尔比为 5 的恒定条件下, 使用 Cu-MgO/SiO₂ 催化乙酸加氢制乙醇, 可获得良好的催化活性, 乙醇选择性和乙酸乙酯选择性分别为 33% 和 54%, 对乙醇和乙酸乙酯的总得率为 73%。

参考文献

[1] Pallassana V, Neurock M. Reaction paths in the hydrogenolysis of acetic acid to ethanol over Pd(111), Re(0001), and PdRe alloys

[J]. *J Catal*, 2002, 209(2): 289-305.

- [2] Hakan O, Li-jun X, Ye X, *et al.* Aqueous-phase hydrogenation of acetic acid over transition metal catalysts [J]. *Chem Cat Chem*, 2007, 2(11): 1420-1424.
- [3] Lynd L R, Liang X, Bidy M J, *et al.* Cellulosic ethanol: Status and innovation [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2017, 45: 202-211.
- [4] Dong X, Ma X, Xu H, *et al.* Comparative study of silica-supported copper catalysts prepared by different methods: Formation and transition of copper phyllosilicate [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(12): 4151-4158.
- [5] 秦宏云. 醋酸甲酯加氢制备乙醇铜基催化剂的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2014.
- [6] 章昱. Cu-Mg 催化剂催化乙酸乙酯气相加氢制乙醇的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [7] Cressely J, Farkhani D, Deluzarche A, *et al.* Evolution des especes carboxylates dans le cadre des synthèses CO₂. Reduction de l'acide acetique sur systeme Co, Cu, Fe [J]. *Mater Chem Phys*, 1984, 11(5): 413-431.
- [8] 王科, 陈鹏, 胡玉容, 等. 一种用醋酸酯加氢制备乙醇的催化剂及其制备方法 [P]. CN102423710A, 2012-04-25.
- [9] 陈磊, 窦梅, 窦立军, 等. Cu/SiO₂、Fe/SiO₂ 和 Cu-Fe/SiO₂ 催化乙酸气相加氢反应的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2016, 30(1): 96-102.
- [10] Qin H, Guo C, Sun C, *et al.* Influence of the support composition on the hydrogenation of methyl acetate over Cu/MgO-SiO₂ catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2015, 409: 79-84.
- [11] 王跃平. Cu/MgO-SiO₂ 催化对羟基苯乙酸乙酯加氢制对羟基苯 [J]. *山西化工*, 36(6): 14-16.
- [12] 王韶安. CuO-Bi₂O₃/MgO-SiO₂ 催化甲醛、乙炔合成 1,4-丁炔二醇 [D]. 太原: 山西大学, 2011.
- [13] Zhan Z, Zeng H C. A catalyst-free approach for sol-gel synthesis of highly mixed ZrO₂-SiO₂ oxides [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, 243(1): 26-38.
- [14] 姚铭, 刘子阳, 王凯雄, 等. 傅里叶红外光谱在微波水热合成镁皂石中的应用研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2005(6): 870-873.
- [15] Wang Z Q, Xu Z N, Zhang M J, *et al.* Insight into composition evolution in the synthesis of high-performance Cu/SiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 25185-25190.
- [16] Da Fonseca M G, Airoldi C. New layered inorganic-organic nanocomposites containing *n*-propylmercapto copper phyllosilicates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(6): 1457-1463.
- [17] Davis J L, Barteau M A. Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111) [J]. *Surf Sci*, 1990, 235(2/3): 235-248.
- [18] Alcalá R, Shabaker J W, Huber G W, *et al.* Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(6): 2074-2085.
- [19] Wang S, Guo W, Wang H, *et al.* Effect of the Cu/SBA-15 catalyst preparation method on methyl acetate hydrogenation for ethanol production [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(7): 2792-2800.
- [20] Kun-Zan Q, Wen-Wen G, Hai-Xia W, *et al.* Influence of catalyst structure on performance of Cu/SiO₂ in hydrogenation of methyl acetate [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(6): 1129-1136.
- [21] Xi Y, Wang Y, Yao D, *et al.* Impact of the oxygen vacancies on copper electronic state and activity of Cu-based catalysts in the hydrogenation of methyl acetate to ethanol [J]. *Chemcatchem*, 2019, 11(11): 2607-2614. ■