

# 甲醛与乙醛液相合成3-羟基丙醛： 催化剂性能及机理研究

段玉龙<sup>1</sup>, 郭豹<sup>1</sup>, 李文松<sup>1</sup>, 孙道来<sup>1,2</sup>, 吕建华<sup>1,2</sup>, 薛伟<sup>1,2\*</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 天津市本质安全化学技术重点实验室, 天津 300130)

**摘要:**采用共沉淀法制备了Al、Zr和Ce掺杂的MgO基复合氧化物,用于催化甲醛与乙醛通过羟醛缩合反应合成3-羟基丙醛。结果表明,Mg/Ce摩尔比为1:3的MgO-CeO<sub>2</sub>表现出最佳催化性能。通过N<sub>2</sub>吸附-脱附、XRD、XPS以及NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>-TPD等手段对MgO-CeO<sub>2</sub>进行了表征,发现Mg/Ce摩尔比为1:3的MgO-CeO<sub>2</sub>催化剂表面具有适宜的酸碱中心分布,通过酸碱协同作用表现出优异的催化性能。其中,弱、中强碱性位点促进了羟醛缩合反应,与乙醛转化率正相关;而Lewis酸性位点则增强了交叉羟醛缩合反应,显著提升了3-羟基丙醛的选择性。密度泛函理论计算表明,乙醛比甲醛更易吸附在Lewis酸性位点上,这深入揭示了其酸碱协同作用的影响机制。此外,适宜的比表面积及Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>分布也有效提高了其催化性能。进一步优化了反应条件,在MgO-CeO<sub>2</sub>催化剂用量为5%、甲醛与乙醛的摩尔比为1:1的条件下,于35℃反应2 h,乙醛转化率和3-羟基丙醛选择性分别达到18.6%、30.9%。然而,在MgO-CeO<sub>2</sub>催化剂循环使用3次后,乙醛转化率和3-羟基丙醛选择性分别降至2.2%、13.6%,这归因于其碱性降低、孔道坍塌及比表面积减小等因素。

**关键词:** 甲醛;乙醛;3-羟基丙醛;液相羟醛缩合反应;复合金属氧化物

**中图分类号:** TH3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2026)02-0217-09

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.034

## Liquid-phase synthesis of 3-hydroxypropanal from formaldehyde and acetaldehyde: catalyst performance and mechanistic study

DUAN Yu-long<sup>1</sup>, GUO Bao<sup>1</sup>, LI Wen-song<sup>1</sup>, SUN Dao-lai<sup>1,2</sup>, LV Jian-hua<sup>1,2</sup>, XUE Wei<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. Key Laboratory of Intrinsically Safe Chemical Technology of Tianjin, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Aluminum, zirconium, and cerium-doped MgO-based composite oxides were synthesized via a co-precipitation method and employed as catalysts for the aldol condensation reaction between formaldehyde (HCHO) and acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO) to produce 3-hydroxypropanal (3-HPA). Among the catalysts, MgO-CeO<sub>2</sub> with a Mg/Ce molar ratio of 1:3 demonstrated the highest catalytic performance. Characterization techniques, including N<sub>2</sub> adsorption-desorption, XRD, XPS, and NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>-TPD, were employed to investigate the physicochemical properties of the catalysts. The catalyst with a Mg/Ce molar ratio of 1:3 exhibited an optimal distribution of acid and base sites on the surface, contributing to excellent catalytic activity through acid-base synergistic effects. Specifically, weak and moderate basic sites facilitated the aldol condensation and were positively correlated with CH<sub>3</sub>CHO conversion, while Lewis acid sites promoted the cross-aldol reaction, significantly enhancing the selectivity for 3-HPA. Density functional theory calculations further revealed that CH<sub>3</sub>CHO adsorbs more favorably than HCHO on Lewis acid sites, shedding light on the mechanism of acid-base synergy. Additionally, an appropriate specific surface area and a favorable Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> distribution also contributed to improved catalytic performance. Optimization of the reaction conditions revealed that, with 5% catalyst dosage, a HCHO/CH<sub>3</sub>CHO molar ratio of 1:1, and a reaction temperature of 35 °C for 2 h, the CH<sub>3</sub>CHO conversion and 3-HPA selectivity reached 18.6% and 30.9%, respectively. However, after three consecutive reaction cycles, both CH<sub>3</sub>CHO conversion and 3-HPA selectivity decreased to 2.2% and 13.6%, likely due to a reduction in the basicity, pore collapse, and a decrease in the specific surface area of the catalyst.

**Key words:** formaldehyde; acetaldehyde; 3-hydroxypropanal; liquid-phase aldol condensation reaction; composite metal oxides

3-羟基丙醛(3-HPA)是一种重要的化工产品,在食品工业和医疗保健行业常用作抗菌剂<sup>[1]</sup>。此外,3-HPA可通过加氢反应制备1,3-丙二醇(1,3-PDO)<sup>[2]</sup>,后者作为关键单体可用于制备新型热塑性聚酯——聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)<sup>[3]</sup>。目前,3-HPA的商业化生产主要有3种方法:微生物

发酵法<sup>[4]</sup>、丙烯醛水合法<sup>[5]</sup>和环氧乙烷羰基化法<sup>[6]</sup>。虽然微生物发酵法产能较高,但其面临着诸多挑战,例如对酶和设备的要求苛刻、微生物生长机制复杂以及产量低等问题,导致了较高的经济成本<sup>[7]</sup>。而两种化学法不存在这些问题,但丙烯醛和环氧乙烷等具有高毒性而且反应收率较低。因此,

收稿日期:2025-04-14;修回日期:2025-11-25

作者简介:段玉龙(2000-),男,硕士生,研究方向为工业催化,1751104339@qq.com;薛伟(1975-),男,博士,教授,研究方向为本质安全化工技术,通讯联系人,weixue@hebut.edu.cn。

需要寻找一种反应条件温和、更绿色且易于控制的 3-HPA 合成路线。

羟醛缩合 (Aldol) 反应是有机合成中延长碳链的重要途径<sup>[8]</sup>。3-HPA 可通过甲醛与乙醛之间的液相 Aldol 反应一步得到,该反应原子利用率高,避免了丙烯醛毒性以及经济成本高等问题。此外,甲醛作为新兴的 C1 资源,在合成高附加值化学品方面具有重要意义<sup>[9]</sup>;同时有助于减缓 CO<sub>2</sub> 引发的温室效应,符合绿色可持续发展理念。研究表明,甲醛与乙醛在液相中会经历图 1 所示的反应过程<sup>[10]</sup>,而由于热力学等因素的限制,3-HPA 的合成相对可控<sup>[11]</sup>。

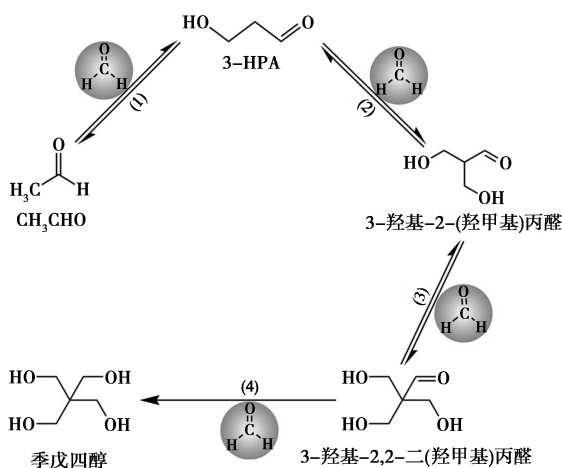


图 1 甲醛与乙醛液相 Aldol 反应过程示意图

关于甲醛与乙醛液相一步合成 3-HPA 的研究甚少,且 3-HPA 在较高温度下易脱水生成丙烯醛,因此,需要开发适用于温和反应条件的催化剂。Jiang 等<sup>[12]</sup>首次在液相反应体系中采用非均相的 MgO/SiO<sub>2</sub> 及其改性催化剂对 Aldol 反应进行了研究,并提出强碱性位点对 Aldol 反应至关重要,而弱酸性位点则有助于交叉 Aldol 反应的进行。然而,关于交叉 Aldol 反应的酸碱协同催化机理存在不同观点。Ai<sup>[13]</sup>认为该反应由弱碱性位点催化。Dumitriu 等<sup>[14]</sup>则提出 Bronsted 和 Lewis 酸位点共同参与催化。综上所述,催化剂的酸碱性对甲醛与乙醛的交叉 Aldol 反应具有协同作用,从而对乙醛转化率和 3-HPA 选择性产生了重要影响。

复合金属氧化物因其酸碱性等性质易于调控,被广泛应用于催化合成领域。Wang 等<sup>[15]</sup>制备了一系列 Ca-Al 复合氧化物,用于催化甲醛与异丁醛通过 Aldol 反应生成羟基新戊醛。Faba 等<sup>[16]</sup>采用不同的复合氧化物 (Mg-Zr、Mg-Al 和 Ca-Zr),对丙酮和糠醛的液相 Aldol 反应进行了研究。Chen 等<sup>[17]</sup>

以不同形貌的 CeO<sub>2</sub> 为催化剂,研究了其对糠醛与丙酮 Aldol 反应的催化性能。而 CeO<sub>2</sub> 因其多变的 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> 分布以及适宜的表面酸碱性,在催化合成领域得到了广泛关注<sup>[18]</sup>。因此,制备具有酸碱协同功能的复合金属氧化物催化剂,为甲醛与乙醛液相合成 3-HPA 的催化剂研究提供了思路。

本工作将以共沉淀法制备的 MgO 基复合氧化物 (分别掺杂 Al、Zr 和 Ce) 用于催化甲醛与乙醛液相合成 3-HPA,探究复合氧化物中金属摩尔比对其催化性能的影响,并通过一系列表征和计算分析 Mg/Ce 摩尔比的具体影响。并对反应条件进行优化,在最优反应条件下对制备的催化剂稳定性进行研究,从而推测其活性降低的原因。此外,探究甲醛与乙醛投料方式等因素对其产物分布的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

硝酸镁,购自天津大茂化学试剂厂;硝酸铈、硝酸铝、硝酸锆、三聚乙醛、NaOH、3-HPA、乙醛 (40% 水溶液),购自上海麦克林生化科技有限公司;丙烯醛,购自安徽泽升科技股份有限公司;巴豆醛,购自安谱云实验用品 (上海) 有限公司;Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、甲醛 (37% 水溶液)、三聚甲醛,购自上海迈瑞尔生化科技有限公司。

### 1.2 催化剂制备

采用共沉淀法制备了 MgO 和 Mg/X 摩尔比为 1:0.5 的 MgO-XO<sub>y</sub> (X 为 Al、Zr 和 Ce, y 为相应值),以及不同 Mg/Ce 摩尔比的 MgO-CeO<sub>2</sub> 催化剂。以制备 MgO-CeO<sub>2</sub> (Mg/Ce 摩尔比为 1:0.5) 为例。首先,准确称量 5.13 g 硝酸镁、4.34 g 硝酸铈于 500 mL 烧杯中,并加入 150 mL 去离子水形成溶液 A;再称量 3.37 g 的 NaOH 和 2.12 g 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 于 200 mL 烧杯中,并加入 100 mL 去离子水形成溶液 B;将溶液 B 通过 125 mL 恒压滴液漏斗,均匀滴加到剧烈搅拌的溶液 A 中。将悬浊液置于室温下温和搅拌 16 h,所得沉淀物经过抽滤,洗涤至 pH=7。洗涤后的沉淀物在 80℃ 下干燥 24 h。最后,在 550℃ 下焙烧 6 h 得到目标催化剂,并将其记作 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:0.5。其他催化剂的制备及命名方法与此相同,只是相应的前驱体及其质量不同。

### 1.3 催化性能评价

在置于水浴锅的 50 mL 厚壁耐压瓶中进行甲醛与乙醛液相反应,具体如下。依次向耐压瓶投入催化剂和反应物,迅速密闭并置于水浴锅中,在设定温

度下搅拌至指定时间,反应结束后冷却至室温并将催化剂离心分离出来。采用岛津 GCMS-QP2010SE 型气相色谱-质谱联用仪进行定性分析,以福立 GC-9790Plus 型气相色谱仪对其定量计算。

#### 1.4 催化剂表征及密度泛函理论(DFT)计算

采用贝士德仪器科技(北京)有限公司的 3H-2000PS2 型物理吸附仪,对催化剂进行  $N_2$  吸附-脱附测试,使用 BET 方程计算比表面积,由 BJH 法分析得到平均孔径和孔体积。采用日本理学公司的 SmartLab SE 型 X 射线衍射仪,对催化剂进行 X 射线衍射(XRD)分析,扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速率  $10^\circ/\text{min}$ 。在英国 Kratos 公司的 Escalab250Xi 型能谱仪上,对催化剂的元素价态进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析。在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem II-2920 型化学吸附仪上,对催化剂的酸碱性质进行  $NH_3$  程序升温吸附-脱附( $NH_3$ -TPD)和  $CO_2$  程序升温吸附-脱附( $CO_2$ -TPD)测试。在美国 FEI 公司的 Talos F200S 型场发射透射电子显微镜(TEM)上观察催化剂的形貌。

在高斯软件中采用 6-311G++(d,p) 基组,利用 B3LYP 理论泛函对甲醛与乙醛分子进行几何优化<sup>[19]</sup>。借助 Multiwfn 程序分析了 MEPS 在 0.001 au 电子密度等面上的映射<sup>[20-21]</sup>。基于 Multiwfn 导出的文件,使用 Visual Molecular Dynamics(VMD) 软件将模拟过程可视化<sup>[22]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物分布及其影响因素

研究表明,体系中产物主要为 3-HPA,3-羟基丁醛(3-HBA)和 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛,其他副产物包括丙烯醛、巴豆醛、三聚乙醛等。推测其涉及的反应路线如图 2 所示,主要包括以下 4 类反应。

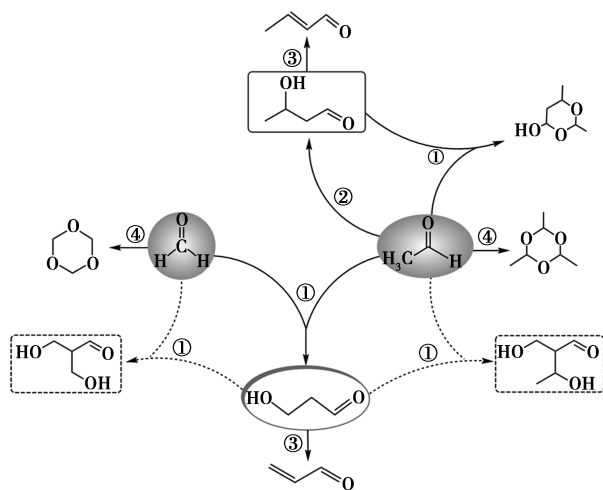


图2 推测的反应路线图

①交叉 Aldol 反应:甲醛与乙醛发生交叉 Aldol 反应生成 3-HPA;3-HPA 再与甲醛反应生成 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛;乙醛可能与 3-HPA 反应生成 3-羟基-2-(羟甲基)丁醛;乙醛还会与 3-HBA 反应并脱水生成 2,4-二甲基-6-羟基-1,3-二氧环己烷<sup>[10]</sup>。②自 Aldol 反应:2 个乙醛发生自 Aldol 反应生成 3-HBA。③脱水反应:3-HPA 和 3-HBA 分别脱水生成丙烯醛、巴豆醛。④自聚合反应<sup>[23]</sup>:甲醛、乙醛分别自聚合生成三聚甲醛和三聚乙醛。

采用 NaOH 为催化剂,研究了投料方式、原料浓度对产物分布的影响,结果见表 1。

表 1 不同因素对产物选择性的影响<sup>①</sup>

实验序号	投料方式	乙醛转化率/%	选择性/%		
			3-HPA	3-HBA	3-羟基-2-(羟甲基)丙醛
1	一次性投料 <sup>②</sup>	28.6	9.6	50.3	24.1
2	一次性投料 <sup>③</sup>	11.5	16.7	52.1	16.3
3	乙醛滴加 <sup>②</sup>	22.4	10.1	43.2	31.8
4	甲醛滴加 <sup>②</sup>	31.2	8.6	57.9	18.1
5	同时滴加 <sup>②</sup>	25.2	8.4	49.5	27.0

注:①催化剂用量为 10%(5 mol/L NaOH), $20^\circ\text{C}$ ,5 min, $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})$ 为 1:1;②甲醛、乙醛未处理;③甲醛、乙醛浓度稀释 5 倍(相比于实验 1)。

将乙醛和甲醛一次性加入反应器中(实验 1),反应终止时,乙醛转化率为 28.6%,但 3-HPA 选择性仅为 9.6%。大部分乙醛转化为 3-HBA,同时 3-HPA 与甲醛反应生成 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛的选择性也达到 24.1%,这表明 3-HPA 具有较高的活性。

通过蠕动泵,在 5 min 内将乙醛滴加至甲醛与 NaOH 组成的混合溶液中(实验 3)。随后,加入醋酸中和 NaOH 至  $\text{pH} < 7$ ,从而终止反应。结果表明,与一次性投料方式相比,乙醛转化率降低至 22.4%;然而,逐滴加入乙醛有效减少了其自身的接触,从而在一定程度上抑制了自 Aldol 反应。因此,3-HBA 选择性显著降低至 43.2%。同时,3-HPA 选择性变化并不明显,但其与甲醛的反应副产物 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛选择性却提高到 31.8%。这是由于乙醛的滴加使得生成的 3-HPA 在反应过程中更多地与甲醛接触,从而更容易发生进一步的副反应。在实验 4 中,将甲醛逐滴加入至乙醛,结果显示乙醛转化率提高至 31.2%。同时,3-羟基-2-(羟甲基)丙醛选择性显著降低至 18.1%,这是由于反应体系中甲醛浓度较低,使得 3-HPA 无法与甲醛继

续发生反应。与此同时,3-HPA 选择性却有所降低,而 3-HBA 选择性则提高至 57.9%,这主要是由于甲醛采用滴加方式,乙醛浓度相对较高所致。如果采用将甲醛和乙醛同时滴加的方式(实验 5),则乙醛转化率和 3-HPA 选择均没有优势,主要原因还是副产物 3-HBA 和 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛的生成。

综上所述,采用滴加的投料方式并不能提高 3-HPA 的选择性,原因是副反应活性较高。为了降低副反应发生的概率,仍采用一次性加入甲醛和乙醛的投料方式,但将二者的浓度稀释至实验 1 的 1/5,其他条件不变,进行了活性评价(实验 2)。与实验 1 相比较,乙醛转化率明显降低,但 3-HPA 选择性升高至 16.7%。这说明在低浓度的原料条件下,副反应受到的负面影响更加显著。

### 2.2 MgO 基复合氧化物的催化性能

将分别以 Al、Zr 和 Ce 掺杂的 MgO 基复合氧化物与 NaOH 进行了对比(表 2)。NaOH 作为一种均相强碱性催化剂,对乙醛的转化率和 3-HBA 的选择性较高,且由于较多 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛的生成导致 3-HPA 选择性偏低。与此同时,3-HPA 和 3-HBA 脱水产物以及乙醛自聚合产物也较多。由表 2 可见,MgO 及掺杂 Al、Zr 和 Ce 的 MgO 基复合氧化物的催化活性相较于 NaOH 略低。然而,MgO-CeO<sub>2</sub> 在 3-HPA 选择性方面表现较优。因此,后续研究将针对该催化剂进行深入探讨,以进一步优化其催化性能。

表 2 不同催化剂的催化性能<sup>①</sup>

催化剂	乙醛 转化率/ %	选择性/%			
		3-HPA	3-HBA	3-羟基-2- (羟甲基)丙醛	其他
NaOH <sup>②</sup>	40.2	2.1	37.5	31.8	28.6
MgO <sup>③</sup>	36.0	5.3	41.3	32.9	20.5
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>③</sup>	32.4	7.7	34.0	38.1	20.2
MgO-ZrO <sub>2</sub> <sup>③</sup>	30.3	8.5	45.6	27.2	18.7
MgO-CeO <sub>2</sub> <sup>③</sup>	29.9	12.1	47.2	24.8	15.9

注:①催化剂用量为 10%,40℃、2 h,n(甲醛)/n(乙醛)为 1:1;  
②1 mol/L NaOH;③以共沉淀法制备,n(Mg)/n(X)为 1:0.5 的 MgO-XO<sub>y</sub>(X 为 Al、Zr、Ce;y 为相应值)。

通过调节 MgO-CeO<sub>2</sub> 催化剂中 Mg/Ce 的摩尔比(图 3),发现随 Ce 含量增加,乙醛转化率逐渐降低,3-HPA 选择性则不断提升并趋于稳定。当 Mg/Ce 摩尔比为 1:3 时,催化剂表现出良好的催化性能。因此,对不同 Mg/Ce 摩尔比的 MgO-CeO<sub>2</sub> 进行了表

征分析和系统研究。

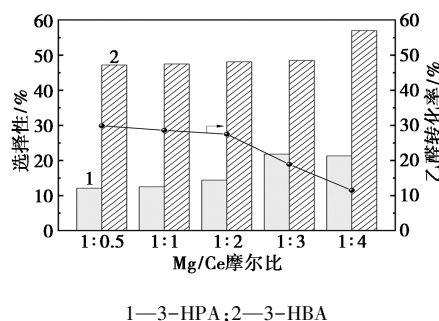
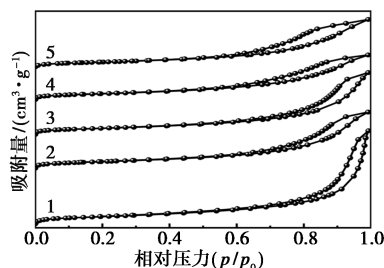


图 3 不同 Mg/Ce 摩尔比的 MgO-CeO<sub>2</sub> 的催化性能

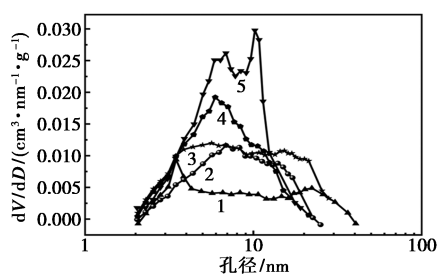
利用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附对催化剂的织构性质进行了分析,如表 3 所示。当 Mg/Ce 摩尔比为 1:0.5 时,催化剂的比表面积(77.72 m<sup>2</sup>/g)、平均孔径(14.38 nm)和孔体积(0.39 cm<sup>3</sup>/g)均达到最大值。随 Ce 含量增加,比表面积逐渐减小,从 77.72 m<sup>2</sup>/g 降至 59.58 m<sup>2</sup>/g;而平均孔径、孔体积分别在 7.79~14.38 nm 和 0.20~0.39 cm<sup>3</sup>/g 之间变化。研究表明,较高的比表面积能够为乙醛及其他反应物分子提供更多活性位点,从而提高乙醛的转化率。然而,过高的比表面积在一定程度上也促进了其他副反应,导致 3-HPA 选择性降低。因此,合理调控比表面积至适中范围,对提高催化活性并保持较高的 3-HPA 选择性至关重要。从图 4(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线中可以看出,所有催化剂均呈现 IV 型等温线,这属于介孔材料的典型特征<sup>[24]</sup>,并在 P/P<sub>0</sub>>0.6 时出现由毛细凝聚现象导致的 H2 型滞后环<sup>[25]</sup>。图 4(b)孔径分布结果显示,所有催化剂的平均孔径都

表 3 不同 Mg/Ce 摩尔比的 MgO-CeO<sub>2</sub> 的织构性质

Mg/Ce 摩尔比	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	孔体积/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1:0.5	77.72	14.38	0.39
1:1	70.83	9.41	0.24
1:2	65.60	10.47	0.26
1:3	64.03	7.79	0.20
1:4	59.58	8.21	0.22



(a) N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线



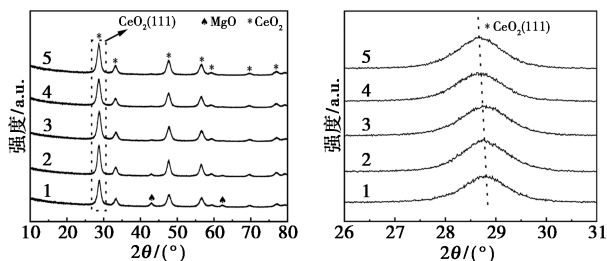
(b) 孔径分布

1— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 0.5$ ; 2— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 1$ ;  
3— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 2$ ; 4— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 3$ ;  
5— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 4$

图4 不同Mg/Ce摩尔比的MgO-CeO<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线及孔径分布

位于介孔范围内(2~50 nm)。综上所述,本研究制备的MgO-CeO<sub>2</sub>属于介孔材料,且孔径分布较为均匀。

图5(a)展示了不同Mg/Ce摩尔比的MgO-CeO<sub>2</sub>的XRD谱图。其中,CeO<sub>2</sub>的特征衍射峰出现在28.5°、33.1°、47.5°、56.3°、59.1°、69.4°和76.7°,分别与萤石型结构的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)和(331)晶面相吻合[JCPDS 43-1002];在42.9°和62.3°处的2个特征峰归属于立方相MgO的(200)和(220)晶面[JCPDS 45-0946]。当Mg/Ce摩尔比高于1:2时,可观察到CeO<sub>2</sub>萤石型结构的典型特征峰和立方相MgO的衍射峰;当Mg/Ce摩尔比低于1:2时,几乎观察不到MgO的特征峰,表明在制备过程中可能形成了Ce-O-Mg固溶体<sup>[26]</sup>。如图5(b)所示,CeO<sub>2</sub>(111)的晶面放大图中可以观察到,随Mg含量增加,萤石型结构的特征峰向高角度偏移。这归因于Ce<sup>4+</sup>(0.92 Å)和Ce<sup>3+</sup>(1.03 Å)的离子半径大于Mg<sup>2+</sup>(0.72 Å),当

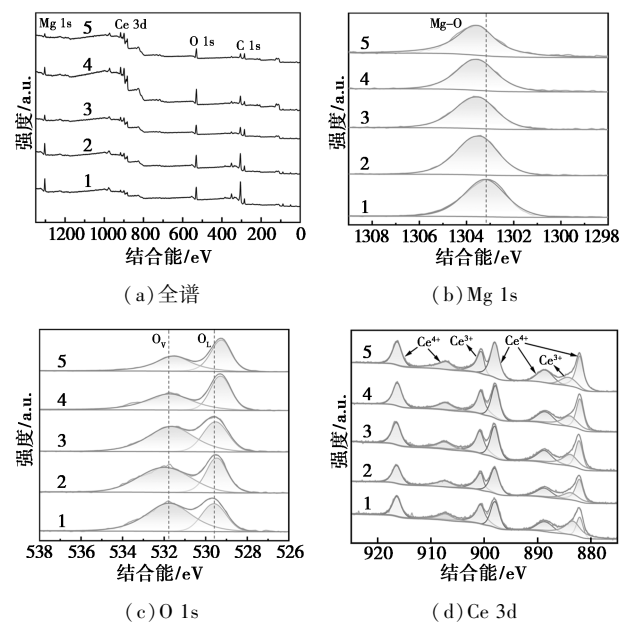
(a) MgO-CeO<sub>2</sub>的XRD谱图(b) CeO<sub>2</sub>(111)放大图

1— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 0.5$ ; 2— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 1$ ;  
3— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 2$ ; 4— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 3$ ;  
5— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 4$

图5 不同Mg/Ce摩尔比的MgO-CeO<sub>2</sub>的XRD谱图及CeO<sub>2</sub>(111)放大图

Ce<sup>4+</sup>或Ce<sup>3+</sup>被半径较小的Mg<sup>2+</sup>取代并形成Ce-O-Mg键时,导致了晶胞收缩<sup>[27]</sup>。

为了探究催化剂表面的元素组成及价态,对不同Mg/Ce摩尔比的MgO-CeO<sub>2</sub>进行了XPS测试,如图6所示。从图6(a)全谱中可以观察到,所有催化剂只存在C、Ce、O和Mg元素,未检测到其他杂质。观察图6(b)发现,Mg 1s的特征峰出现在1303.6 eV,这归属于其Mg-O键<sup>[28]</sup>。随着Mg/Ce摩尔比降低,Mg含量从28.3%降低至10.92%,且该特征峰向结合能较高的区域偏移,表明Mg与Ce的相互作用改变了表面MgO的配位环境。图6(c)O 1s图谱中,529.5 eV、531.7 eV附近的2个峰,分别对应于晶格氧(O<sub>L</sub>)和氧空位(O<sub>V</sub>)<sup>[29]</sup>,随Mg/Ce摩尔比降低,其特征峰向结合能较低的区域偏移。其中,O<sub>V</sub>作为MgO-CeO<sub>2</sub>晶体的结构缺陷,可以有效调控催化剂的电子特性,并赋予良好的催化性能<sup>[30]</sup>。结果表明,O<sub>V</sub>与乙醛的转化率呈现相似的变化趋势。此外,从图6(d)Ce 3d图谱中发现,在882.1、888.6、898.1、907.1 eV和916.4 eV的峰归属于Ce<sup>4+</sup>,而884.2 eV和900.6 eV的峰则与Ce<sup>3+</sup>相关<sup>[31-32]</sup>,这表明Ce<sup>4+</sup>和Ce<sup>3+</sup>共存于MgO-CeO<sub>2</sub>。此外,Ce<sup>3+</sup>有助于O<sub>V</sub>的形成,并通过增强电子转移能力提高催化活性<sup>[33]</sup>。由此推测,Ce<sup>3+</sup>可能有助于反应过程中乙醛形成相应的碳负离子中间体。



(a) 全谱

(b) Mg 1s

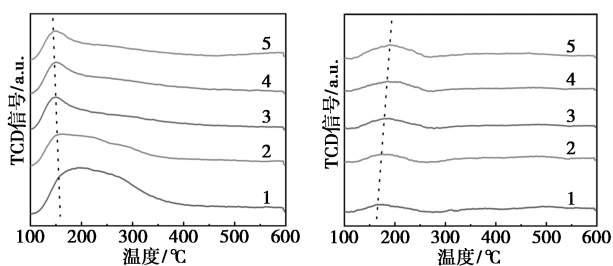
(c) O 1s

(d) Ce 3d

1— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 0.5$ ; 2— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 1$ ;  
3— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 2$ ; 4— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 3$ ;  
5— $n(\text{Mg}) : n(\text{Ce}) = 1 : 4$

图6 不同Mg/Ce摩尔比的MgO-CeO<sub>2</sub>的XPS全谱及元素精细谱

为了深入分析酸碱性位点的性质及数量对其催化性能的影响,利用 CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 对催化剂样品进行了表征分析,结果如图 7、表 4 所示。其中,脱附温度和峰面积分别反映催化剂酸碱性位点的强度和数量:脱附温度越高,强度越强;峰面积越大,数量越多。从图 7(a)中可见,所有催化剂在 200℃ 左右均出现脱附峰,这表明其只存在弱碱性或中碱性位点。随 Ce 含量增加,脱附峰减小并向低温区移动,这是由于 Mg<sup>2+</sup>与 O<sup>2-</sup>的相互作用变弱,进而降低了催化剂的碱性<sup>[34]</sup>。而催化剂的碱性(弱、中等碱性位点)与乙醛的转化率呈正相关,这可归因于碱性位点对乙醛中 α-H 的活化作用<sup>[35]</sup>。因此,适当提高 Ce 含量有助于催化剂获得适中的碱性,从而抑制乙醛的过度反应,合理控制反应进程。在图 7(b)中,随 Ce 含量增加,200℃ 处的脱附峰不断增强并向高温区移动,这表明催化剂主要具有弱酸性位点,且其酸性逐步增强。这是由于 Ce<sup>4+</sup>作为 Lewis 酸性位点<sup>[36]</sup>,在一定程度上增强了催化剂整体的酸性。相关研究表明,酸性位点能够增强甲醛中羰基碳的电负性,从而促使甲醛参与反应<sup>[35]</sup>。此外,甲醛和乙醛上羰基氧原子在 Ce<sup>4+</sup>(Lewis 酸性位点)上的吸附,可能与其静电势密切相关。



(a) CO<sub>2</sub>-TPD (b) NH<sub>3</sub>-TPD  
 1—*n*(Mg) : *n*(Ce) = 1 : 0.5; 2—*n*(Mg) : *n*(Ce) = 1 : 1;  
 3—*n*(Mg) : *n*(Ce) = 1 : 2; 4—*n*(Mg) : *n*(Ce) = 1 : 3;  
 5—*n*(Mg) : *n*(Ce) = 1 : 4

图 7 不同 Mg/Ce 摩尔比的 MgO-CeO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub>-TPD 和 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线

表 4 不同 Mg/Ce 摩尔比的 MgO-CeO<sub>2</sub> 的酸碱性位点数量

Mg/Ce 摩尔比	碱性位点/(μmol·g <sup>-1</sup> )	酸性位点/(μmol·g <sup>-1</sup> )
1:0.5	58.9	4.7
1:1	44.3	5.4
1:2	34.6	6.9
1:3	32.3	8.8
1:4	28.6	10.7

基于 DFT 计算,甲醛和乙醛中氧原子的静电势

分别为 -30.91 kcal/mol 和 -35.44 kcal/mol (图 8),表明乙醛相较于甲醛更易吸附在 Lewis 酸性位点上。随着酸性的增强,3-HPA 选择性逐渐提升并趋于平稳,这表明该催化剂中 Lewis 酸性位点的增加促进了甲醛吸附并发生交叉 Aldol 反应。然而,过强的酸性可能会加剧乙醛自 Aldol 及其他副反应,并不会显著提升 3-HPA 选择性。实验结果表明,催化剂酸性的增强伴随着其碱性降低,从而削弱了 Aldol 反应,也不利于 3-HPA 的生成。综上所述,催化剂的碱性(弱、中等碱性位点)与乙醛的转化率呈正相关,弱酸性(Lewis 酸性位点)则有助于提高 3-HPA 的选择性。然而,过强的酸性不仅会在一定程度上促进其他副反应,不会显著提高 3-HPA 选择性,反而会导致催化剂碱性降低,从而抑制 Aldol 反应。因此,为了促进甲醛与乙醛通过交叉 Aldol 反应合成 3-HPA, MgO-CeO<sub>2</sub> 应保持适宜的酸碱分布。

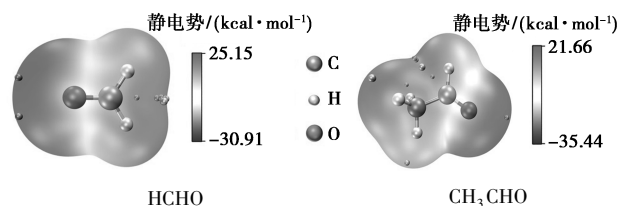
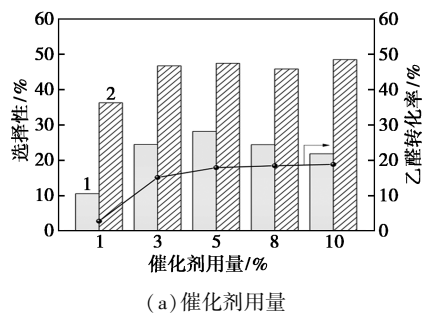


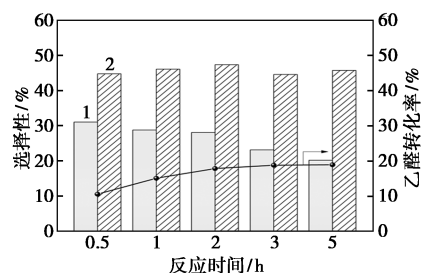
图 8 甲醛和乙醛的表面静电势图

### 2.3 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:3 的反应条件优化

采用单因素变量法,系统研究了催化剂用量、反应时间、反应温度及 *n*(甲醛)/*n*(乙醛)对 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:3 催化甲醛与乙醛液相合成 3-HPA 的影响,结果如图 9 所示。



(a) 催化剂用量



(b) 反应时间

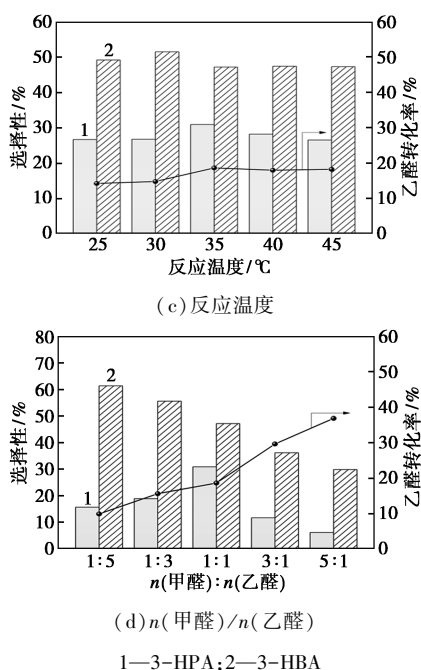


图9 反应条件优化

注:(a) 2 h、40°C、 $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})=1:1$ ;(b) 催化剂用量 5%、40°C、 $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})=1:1$ ;(c) 催化剂用量 5%、2 h、 $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})=1:1$ ;(d) 催化剂用量 5%、2 h、35°C。

考察了催化剂用量对催化性能的影响,如图 9(a)所示。结果表明,当催化剂用量较低时,乙醛转化率和 3-HPA 选择性均偏低,说明此用量不足以有效催化 Aldol 反应进行。随催化剂用量增加,碱性位点增多,使得乙醛转化率逐渐上升后趋于平稳,3-HPA 选择性则表现为先增加后降低的趋势。当催化剂用量为 5%时,反应可充分进行并实现较高的 3-HPA 选择性;然而,进一步增加催化剂用量并没有显著提升乙醛转化率,反而促进了 3-HPA 与甲醛生成 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛等副反应发生,明显降低了 3-HPA 选择性。

考察了反应时间对催化性能的影响,如图 9(b)所示。随着反应时间延长,乙醛转化率逐渐升高后趋于平稳,而 3-HPA 选择性则逐渐下降。反应时间为 2 h 时,乙醛转化率和 3-HPA 选择性均达到相对较高水平,表明此时反应可能已接近平衡状态。继续延长反应时间并未显著提高乙醛转化率,反而由于 3-HPA 与甲醛生成 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛等副反应的加剧,导致 3-HPA 选择性进一步降低。

考察了反应温度对催化性能的影响,如图 9(c)所示。在 25~45°C 范围内,催化活性变化不大。反应温度为 35°C 时,乙醛转化率和 3-HPA 选择性都达到相对较高值。理论而言,升高温度有助于加速反应物之间的碰撞与结合,从而在一定程度上会提

高乙醛转化率;然而,由于该反应为可逆放热反应,温度的进一步升高会导致反应平衡的逆向移动,从而导致 3-HPA 选择性降低。

考察了不同  $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})$  对催化性能的影响,如图 9(d)所示。随着甲醛摩尔比增加,过量甲醛会促进其与乙醛的反应,进而使得乙醛转化率逐渐升高;同时,这也会促使甲醛与 3-HPA 生成 3-羟基-2-(羟甲基)丙醛等副反应的发生,从而降低 3-HPA 选择性。随着乙醛摩尔比增加,乙醛转化率略有降低。同时,较高浓度的乙醛会加剧其自身的 Aldol 反应生成 3-HBA,或通过自聚合反应生成三聚乙醛,从而阻碍 3-HPA 的合成,导致 3-HPA 选择性降低。

综上所述,最佳条件为催化剂用量 5%、反应时间 2 h、反应温度 35°C、 $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})$  为 1:1,此时乙醛转化率和 3-HPA 选择性分别达 18.6%、30.9%。

#### 2.4 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:3 的稳定性

将使用后的催化剂干燥处理并考察了其稳定性,如图 10 所示。结果表明,随使用次数增加,在最优反应条件下 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:3 的催化性能逐渐降低,乙醛转化率和 3-HPA 选择性呈现单调下降的趋势,分别降至 2.2%、13.6%;而 3-HBA 选择性则逐渐升高。这可能是由于催化剂结构及性质发生了改变,且在乙醛低转化率时其自 Aldol 反应易于进行。为探究催化活性降低的原因,对新鲜和循环使用 3 次的 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:3 进行了 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、TEM 和 NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>-TPD 表征,结果如图 11。

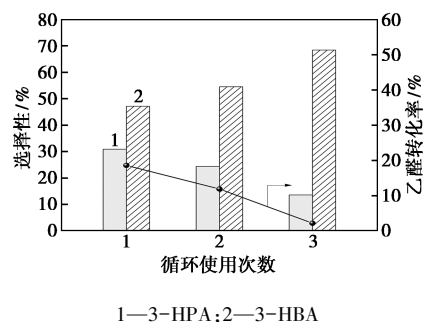
图10 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:3 的循环使用性能

图 11 为新鲜的和使用 3 次的 MgO-CeO<sub>2</sub>-1:3 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔径分布图。使用 3 次的催化剂呈现出 H3 型滞后环,相较于新鲜催化剂,并不存在明显的饱和吸附平台,表明内部孔道结构很不规整,这可能归因于其孔道结构坍塌。此外,催化剂的比表面积略有降低,这也是导致其催化活性下降的原因。

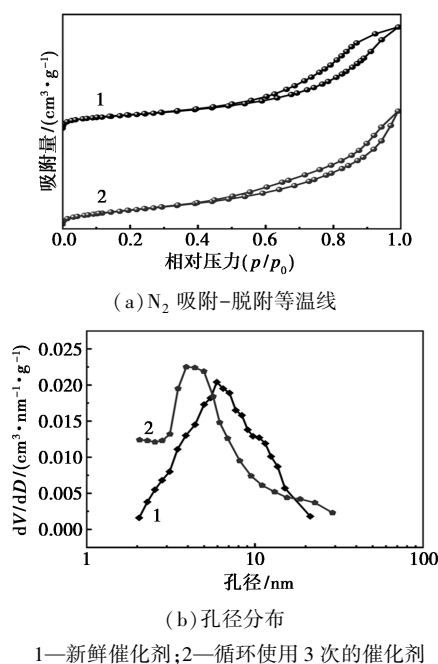


图 11 新鲜和循环使用 3 次的  $MgO-CeO_2-1:3$  的  $N_2$  吸附-脱附曲线和孔径分布

通过 TEM 分别对新鲜的和使用 3 次的  $MgO-CeO_2-1:3$  的形貌进行了研究, 结果如图 12 所示。由此可知, 新鲜催化剂的颗粒分散度相对较好; 但在使用 3 次后出现了明显的团聚现象, 同时这也导致了其比表面积降低, 从而影响了催化活性。

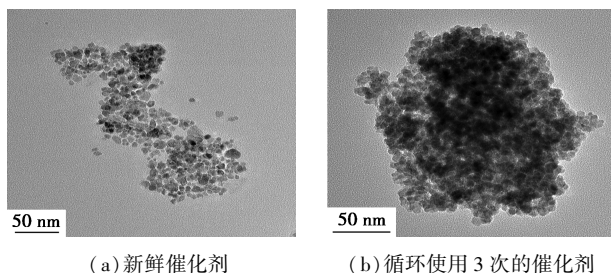


图 12 新鲜的和循环使用 3 次的  $MgO-CeO_2-1:3$  的 TEM 照片

图 13 为新鲜的和循环使用 3 次的  $MgO-CeO_2-$

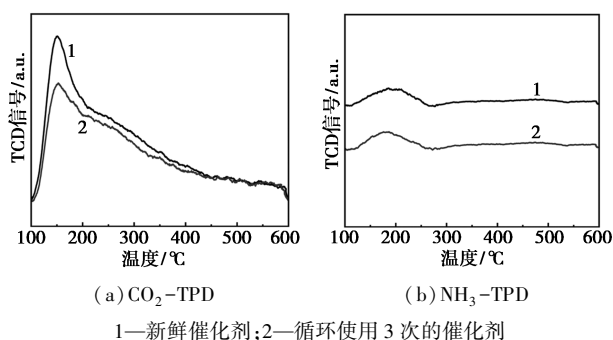


图 13 新鲜的和循环使用 3 次的  $MgO-CeO_2-1:3$  的  $CO_2$ -TPD 和  $NH_3$ -TPD 曲线

$1:3$  的  $CO_2$ -TPD 和  $NH_3$ -TPD 谱图。循环使用 3 次后催化剂的酸性几乎保持不变, 而其碱性有所降低, 这可能是由于碱性降低不利于 Aldol 反应, 进而导致其催化活性下降。

### 3 结论

(1) 本研究以共沉淀法成功制备了  $MgO$  及其分别掺杂 Al、Zr 和 Ce 的复合氧化物催化剂。其中,  $MgO-CeO_2$  在甲醛与乙醛通过液相 Aldol 反应一步合成 3-HPA 中表现出了较高的催化性能。采用  $MgO-CeO_2-1:3$  催化剂, 在其用量为 5%、 $n$ (甲醛)/ $n$ (乙醛) 为 1:1 时, 于  $35^\circ C$  下反应 2 h, 乙醛转化率和 3-HPA 选择性分别为 18.6%、30.9%。研究结果表明, 弱、中等碱性位点有助于提升乙醛转化率, 而 Lewis 酸性位点则有利于甲醛参与交叉 Aldol 反应。DFT 计算进一步表明, 乙醛在 Lewis 酸性位点上的吸附更具优势。因此, 通过调控催化剂的酸碱性质, 在  $MgO-CeO_2-1:3$  上实现了适宜的酸碱分布, 酸碱性质发生过度偏离都不利于 3-HPA 的合成。此外, 适中的比表面积也有助于调控 Aldol 反应进程, 抑制 3-HPA 与甲醛的进一步反应。而  $Ce^{3+}$  可能会促使乙醛形成相应的碳负离子中间体, 从而提高了乙醛转化率。

(2)  $MgO-CeO_2-1:3$  在循环使用 3 次后, 其碱性降低、孔道坍塌及比表面积减小等, 这些都会使其催化性能降低, 从而导致了乙醛转化率和 3-HPA 选择性分别下降至 2.2%、13.6%。此外, 投料方式等对乙醛转化率和产物选择性具有调控作用, 但是宏观手段并不能改变乙醛自 Aldol 反应的竞争性和 3-HPA 的不稳定性。上述结论为甲醛与乙醛液相合成 3-HPA 的催化机制及其催化剂优化提供了一定理论指导。

### 参考文献

- [1] Ju J H, Jeon S G, Lee K M, *et al.* The biocatalytic production of 3-hydroxypropionaldehyde and evaluation of its stability [J]. *Catalysts*, 2021, 11(10): 11101139.
- [2] Li L J, Yi W J, Liu T W, *et al.* Hydrogenation of 3-hydroxypropanal to 1,3-propanediol over a Cu-V/Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(17): 8965-8976.
- [3] Zhang J, Li J Q, Zhai G F, *et al.* Cold crystallization of poly(trimethylene terephthalate) and copolymers [J]. *Polymer*, 2024, 300: 126967.
- [4] Ju S B, Seo M J, Yeom S J. In vitro one-pot 3-hydroxypropanal production from cheap C1 and C2 compounds [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(7): 23073990.

- [5] Xie Q L, Zhou Y Q, Wang Y L, *et al.* Microwave enhanced catalytic hydration of acrolein to 3-hydroxypropionaldehyde using simultaneous cooling; Experimental and theoretical studies [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 269: 118493.
- [6] Luo J J, Liu P C, Yang W H, *et al.* Chemical kinetics and promoted Co-immobilization for efficient catalytic carbonylation of ethylene oxide into methyl 3-hydroxypropionate [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 945028.
- [7] Nimbalkar P R, Dharm M S. A review on microbial 1,3-propanediol production; Emerging strategies, key hurdles and attainable solutions to re-establish its commercial interest [J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 209: 117961.
- [8] Biesemans B, De Clercq J, Stevens C V, *et al.* Recent advances in amine catalyzed aldol condensations [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 2024, 66(2): 401–483.
- [9] Cao C, Wu Q. Formaldehyde as a C1 source for chemo-enzymatic synthesis of high-value-added chemicals [J]. *Chem Catalysis*, 2023, 3(1): 100494.
- [10] Belkin D I, Demchenko O A. A mathematical model of the synthesis of pentaerythritol [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2020, 61(3): 374–383.
- [11] 何高银. 甲醛与乙醛液相缩合反应的研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [12] Jiang S F, Li Z, Zhao L L, *et al.* Synthesis of 1,3-propanediol by cross aldol reaction and hydrogenation of formaldehyde with acetaldehyde [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(7): 2355–2367.
- [13] Ai M. Formation of acrylaldehyde by vapor-phase aldol condensation II. Phosphate catalysts [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1991, 64(4): 1346–1350.
- [14] Dumitriu E, Hulea V, Fechet I, *et al.* The aldol condensation of lower aldehydes over MFI zeolites with different acidic properties [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001, 43(3): 341–359.
- [15] Wang H M, Bing W H, Chen C Y, *et al.* Geometric effect promoted hydrothermal catalysts towards aldol condensation reaction [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(8): 1279–1287.
- [16] Faba L, Díaz E, Ordóñez S. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113/114: 201–211.
- [17] Chen Y K, Feng X Y, Yu X H, *et al.* Unravelling the role of crystal face on aldol condensation of furfural and acetone over CeO<sub>2</sub> [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 695: 162896.
- [18] Pinheiro A L G, Oliveira A P S, De Sousa F F, *et al.* CeFe-based bead nanocomposites as catalysts for oxidation of ethylbenzene reaction [J]. *Catalysts*, 2018, 8(11): 8110495.
- [19] Devlin F, Finley J, Stephens P, *et al.* Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields: A comparison of local, nonlocal, and hybrid density functionals [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(46): 16883–16902.
- [20] Lu T, Chen F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [21] Lal S, Gao H X, Shreeve J M. New approach for predicting crystal densities of energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(41): 17947–17952.
- [22] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: visual molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33–38.
- [23] Li Z J, Zhang Z R, Kay B D, *et al.* Polymerization of formaldehyde and acetaldehyde on ordered (WO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> films on Pt(111) [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(19): 9692–9700.
- [24] Palli S, Kamma Y, Silligandla N, *et al.* Aerobic oxidation of ethylbenzene to acetophenone over mesoporous ceria-cobalt mixed oxide catalyst [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2022, 48(2): 471–490.
- [25] Zaki A A, Abdel-Baset T A, Khalafalla M, *et al.* Nickel oxidenanoparticles with and without metallic doping; Synthesis structure, conductivity, dielectric, and optical properties [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2023, 291: 116346.
- [26] Nguyen V K, Park J H, Shin C H. Synthesis, characterization and catalytic performance of binary CeO<sub>2</sub>-MgO oxides in the dehydrogenation of ethylbenzene [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2012, 107(1): 157–165.
- [27] Wang A L, Wang H, Ji M Y, *et al.* Characterization of alkaline earth metal-doped CeO<sub>2</sub> nanocatalysts and their catalytic activities in the synthesis of dimethyl carbonate through a reaction between methanol and CO<sub>2</sub> [J]. *New Journal of Chemistry*, 2024, 48(11): 4995–5007.
- [28] Wuttke S, Coman S M, Scholz G, *et al.* Novel sol-gel synthesis of acidic MgF<sub>2-x</sub>(OH)<sub>x</sub> materials [J]. *Chemistry*, 2008, 14(36): 11488–11499.
- [29] Sun J, Guo N K, Shao Z Y, *et al.* A facile strategy to construct amorphous spinel-based electrocatalysts with massive oxygen vacancies using ionic liquid dopant [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(27): 1800980.
- [30] Qiu X Y, Liu J X, Qiu S J, *et al.* Hydrogen generation from ammonia borane hydrolysis catalyzed by ruthenium nanoparticles supported on Co-Ni layered double oxides [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(8): 2301–2312.
- [31] Sun H M, Wang J Q, Zhao J H, *et al.* Dual functional catalytic materials of Ni over Ce-modified CaO sorbents for integrated CO<sub>2</sub> capture and conversion [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 63–75.
- [32] Pawar A A, Lee D, Chung W J, *et al.* Understanding the synergy between MgO-CeO<sub>2</sub> as an effective promoter and ionic liquids for high dimethyl carbonate production from CO<sub>2</sub> and methanol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 124970.
- [33] Hu Z, Cai Q, Zhu L, *et al.* Enhanced furfural-affecting ketonization of acetic acid by cerium composite metal oxides [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(12): 1834–1847.
- [34] Parameswaram G, Rao P S N, Srivani A, *et al.* Magnesia-ceria mixed oxide catalysts for the selective transesterification of glycerol to glycerol carbonate [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 451: 135–142.
- [35] Azzouz A, Messad D, Nistor D, *et al.* Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 241(1/2): 1–13.
- [36] Liu Y, Wu S L, Zhang H Y, *et al.* Preparation of carbonyl precursors for long-chain oxygenated fuels from cellulose ethanolysis catalyzed by metal oxides [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 206: 106468. ■