

# Cu/CeO<sub>2</sub> 催化丙酮和异丁醛一步法合成甲基异戊基酮

何志勇<sup>1</sup>, 金汉强<sup>1</sup>, 郭天佛<sup>1</sup>, 史书瑾<sup>2</sup>, 贾 凤<sup>1</sup>, 周维友<sup>2\*</sup>

(1. 中石化南京化工研究院有限公司, 江苏 南京 210048;

2. 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**制备了系列负载型 Cu 基催化剂, 采用 X 射线衍射仪 (XRD)、全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET)、化学吸附仪等手段进行了表征, 表明 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂的载体与活性组分间的相互作用提升了其还原性能, 表面同时存在中等强度酸性位点和碱性位点, 使其在丙酮和异丁醛一步法合成甲基异戊基酮 (MIAK) 反应中表现出优异的活性和选择性。研究了一步法合成 MIAK 工艺, 考察了催化剂类型及工艺条件对反应影响。以 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 为催化剂, 在优化条件为反应温度 190℃、反应压力 2.5 MPa、液时空速 4.0 h<sup>-1</sup>、*n*(丙酮):*n*(异丁醛)=5.5:1、*n*(H<sub>2</sub>):*n*(异丁醛)=1.8:1 时, 异丁醛的转化率为 92.6%, MIAK 选择性达到 47.2%。

**关键词:** 甲基异戊基酮; 异丁醛; 一步法; 酸碱性; Cu 催化剂

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)03-0198-05

DOI: 10.16606/j.cnki.iissn0253-4320.2026.03.032

## One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone and isobutyraldehyde over Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst

HE Zhi-yong<sup>1</sup>, JIN Han-qiang<sup>1</sup>, GUO Tian-fo<sup>1</sup>, SHI Shu-jin<sup>2</sup>, JIA Feng<sup>1</sup>, ZHOU Wei-you<sup>2\*</sup>

(1. Sinopec Nanjing Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Nanjing 210048, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A series of supported Cu-based catalysts were prepared and characterized by X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), and chemisorption analyzer. The results indicated that the interaction between the support and active component in the 1% Cu/CeO<sub>2</sub> catalyst enhanced its reducibility, while the surface simultaneously contained medium-strength acidic and basic sites, endowing it with excellent activity and selectivity in the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone (MIBK) from acetone and isobutyraldehyde. The one-step synthesis process of MIBK was investigated, and the effects of catalyst type and conditions on the reaction were examined. Using 1% Cu/CeO<sub>2</sub> as the catalyst, under optimized conditions (reaction temperature 190℃, reaction pressure 2.5 MPa, liquid hourly space velocity 4.0 h<sup>-1</sup>, molar ratio of acetone to isobutyraldehyde is 5.5:1, and molar ratio of H<sub>2</sub> to isobutyraldehyde is 1.8:1, the conversion of isobutyraldehyde reached 92.6%, and the selectivity of MIBK reached 47.2%.

**Key words:** methyl isobutyl ketone; isobutyraldehyde; one-step method; acidity and alkalinity; Cu catalyst

甲基异戊基酮 (MIAK) 作为一种重要的精细化工产品, 具有溶解性好、密度低、挥发速率低、易降解等特性, 在油漆涂料、丙烯酸树脂、工艺溶剂等领域有着重要应用, 也是合成防老剂 7PPD 的重要原料<sup>[1-2]</sup>。近年来, 随着全球经济和工业的快速发展, 全球市场的 MIAK 需求量也呈增长趋势。当前工业生产中 MIAK 采用丙酮和异丁醛为原料两步法合成工艺。首先, 丙酮和异丁醛在均相强碱催化剂作用下, 发生缩合反应生成 5-甲基-3-己烯-2-酮中间产物; 然后, 5-甲基-3-己烯-2-酮再催化加氢得到 MIAK 产品。虽然均相强碱催化剂的活性高, 但最

终反应液需要中和, 产生大量废水, 并且催化剂分离困难及投资成本高等问题限制了其进一步推广应用<sup>[3]</sup>。以丙酮与异丁醛为原料一步法合成甲基异戊基酮是一种工艺流程简单、污染小的绿色生产工艺, 现在国内外采用丙酮异丁醛为原料一步法合成甲基异戊基酮工艺的研究还较少<sup>[1-2, 4]</sup>。

金属氧化物是一类重要的非均相催化剂, 因其具有环境友好、催化剂容易分离、酸碱可调性高及无腐蚀性等优点, 广泛用于羟醛缩合反应<sup>[5-6]</sup>。另一方面, Cu 物种在碳碳双键的加氢反应中常表现出优异的催化活性, 有望代替负载型贵金属催化剂<sup>[7-12]</sup>,

收稿日期: 2025-05-30; 修回日期: 2025-12-30

作者简介: 何志勇 (1975-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为高端精细化学品的研制和工艺开发, zyh750810@163.com; 周维友 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为高端精细化学品的工艺和催化剂开发, 通讯联系人, zhouwy426@126.com。

有效降低催化剂成本。因此,本文拟设计制备不同氧化物载体负载的Cu基催化剂,系统表征其结构和物化性质;在丙酮和异丁醛一步法合成 MIAK 反应中探究不同载体对催化剂性能的影响,并进一步考察反应条件对 MIAK 合成的影响,优化工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙酮(ACE, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, 分析纯), 异丁醛(IBA, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O, 分析纯), 正丁醇(*n*-BuOH, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, 分析纯), 硝酸铈六水合物(CeH<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>15</sub>, 分析纯), 硝酸锆五水合物(ZrH<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>17</sub>, 分析纯), 氨水(H<sub>3</sub>NO, 质量分数 28% 分析纯); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 选用工业用氧化铝小球; SiO<sub>2</sub> 选用工业用粗孔耐水硅胶; 工业级氢气。

固定床反应器, 北京拓川科研设备股份有限公司, 型号 TERCH6110。

### 1.2 催化剂的制备

利用共沉淀法制备不同的金属氧化物载体。将硝酸盐(Mg、Ce)化合物溶解于 200 mL 去离子水中, 搅拌溶解后滴加 28% 氨水至 pH = 8.5。抽滤洗涤至中性, 120℃ 干燥 12 h, 研磨后 450℃ 焙烧 5 h, 制得 MgO 和 CeO<sub>2</sub> 载体。

负载型 Cu 基催化剂的制备: 向反应器中加入 0.95 g 三水合硝酸铜, 加入去离子水搅拌溶解完全, 然后向体系中加入 25 g 载体, 采用等体积浸渍的方法, 使载体充分接触溶液, 浸渍 12 h 后于 100℃ 烘干, 在 500℃ 条件下焙烧 4 h 得到负载型 Cu 催化剂, 分别记为 1% Cu/CeO<sub>2</sub>、1% Cu/MgO、1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 1% Cu/SiO<sub>2</sub>。

### 1.3 催化剂的表征

采用 X 射线粉末衍射分析催化剂的物相结构, 仪器为日本理学公司生产的 Smartlab9 型号的 X 射线粉末衍射仪; 样品的比表面积和孔分布用全自动比表面及微孔分析仪, 仪器为美国 Micromeritics 公司 ASAP2460 型号的多站扩展式全自动比表面及微孔分析仪; 催化剂的酸性、碱性分析在美国 Micromeritics AutoChem III 仪器上进行 NH<sub>3</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 检测; 在 Micromeritics AutoChem III 仪器上进行 H<sub>2</sub>-TPR 检测。

### 1.4 催化剂性能评价

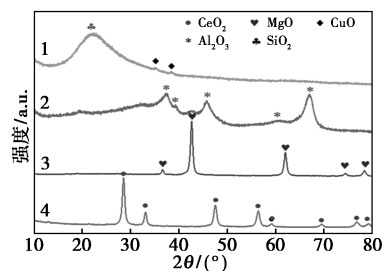
在固定床反应器中, 装填催化剂并完成活化后, 以氢气作为载气, 设置反应温度、氢醛摩尔比、液时空速和反应压力等工艺条件, 并将丙酮和异丁醛混

合物用进料口泵入固定床反应器中, 反应稳定后每隔一段时间对收集罐中的产物进行分析。采用 GC-MS-2010 型气质联用仪(日本 Shimadzu 公司)、A90 气相色谱仪(上海仪盟电子科技有限公司)对产物进行定性定量分析, DB-5 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 进样口温度 250℃, 离子火焰(FID)检测器, 温度 250℃, N<sub>2</sub> 为载气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

图 1 为制备的未活化的不同载体负载 Cu 催化剂的 XRD 谱图。SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 CeO<sub>2</sub> 分别呈现出无定形 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF # 13—0373)、MgO (PDF # 87—0652) 和立方萤石 CeO<sub>2</sub> (PDF # 43—1002) 结构。在所有的焙烧样品中, 只有 1% Cu/SiO<sub>2</sub> 样品中在 2θ = 35.5° 和 38.7° 处出现了 CuO 峰 (PDF # 48—1548), 表明 CuO 在 SiO<sub>2</sub> 上没有分散均匀, 可能以团聚形式存在于载体上。CuO 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 CeO<sub>2</sub> 表面分散性良好。



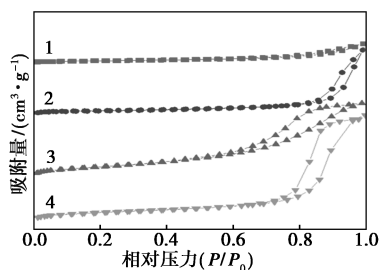
1—1% Cu/SiO<sub>2</sub>; 2—1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—1% Cu/MgO;  
4—1% Cu/CeO<sub>2</sub>

图 1 不同氧化物载体的负载 Cu 催化剂的 XRD 图

图 2 为制备的不同载体催化剂的 N<sub>2</sub> 物理吸附-脱附分析结果。1% Cu/CeO<sub>2</sub> 和 1% Cu/MgO 的吸附-脱附等温线表现出 IV 型吸附类型, 具有 H3 滞后环; 1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 1% Cu/SiO<sub>2</sub> 的吸附-脱附等温线也表现出 IV 类型, 具有 H1 滞后环。根据表 1 中的数据可知, 所有材料均为介孔材料, 比表面积顺序为 1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1% Cu/SiO<sub>2</sub> > 1% Cu/MgO > 1% Cu/CeO<sub>2</sub>; 平均孔径的顺序为 1% Cu/MgO > 1% Cu/SiO<sub>2</sub> ≥ 1% Cu/CeO<sub>2</sub> > 1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。较高的比表面积可以暴露更多的活性位点, 提升催化效率, 但也可能会激活其他副反应的发生; 当孔径较小时, 反应物分子可能因扩散阻力无法到达内部活性位点, 导致有效活性位数量的降低。

表 1 不同载体的催化剂比表面积、孔容及平均孔径

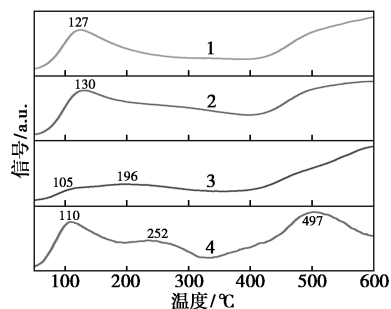
催化剂	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
1% Cu/CeO <sub>2</sub>	36.87	0.12	11.68
1% Cu/MgO	52.31	0.39	22.98
1% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	202.82	0.47	7.36
1% Cu/SiO <sub>2</sub>	157.65	0.65	11.77



1—1% Cu/CeO<sub>2</sub>; 2—1% Cu/MgO; 3—1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
4—1% Cu/SiO<sub>2</sub>

图 2 不同氧化物载体的负载 Cu 催化剂的  
N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线图

通过 NH<sub>3</sub>-TPD 分析了催化剂的表面酸性质, 结果如图 3 所示。载体材料的结构性质不同, 导致催化剂表面酸碱特性存在差异, 并影响活性位点的性质以及催化剂的性能。解吸温度在 200℃ 以下的酸位点为弱酸位点, 在 200~400℃ 之间的为中强酸位点, 在 400℃ 以上的酸位点为强酸位点。对于氧化物来说, 样品的预处理温度较低时, 会有羟基群的存在, 在 400~600℃ 出现水的脱附信号峰。1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1% Cu/SiO<sub>2</sub>、1% Cu/MgO 在 400℃ 后曲线呈现上升趋势, 可能是由于催化剂中未完全除去的水导致的。不同载体催化剂在 105~130℃ 均出现了 NH<sub>3</sub> 的脱附峰, 表明含有弱酸性位点。可以看出, 1% Cu/MgO 的酸性位数量最少, 而 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 样

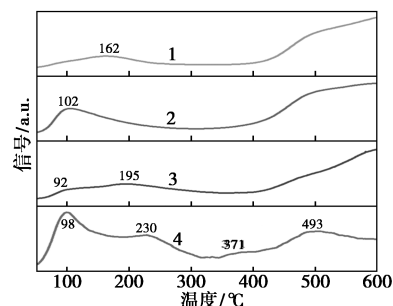


1—1% Cu/SiO<sub>2</sub>; 2—1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—1% Cu/MgO;  
4—1% Cu/CeO<sub>2</sub>

图 3 不同氧化物载体的负载 Cu 催化剂的  
NH<sub>3</sub> 吸附-脱附等温线图

品在 252℃ 还有一个脱附峰, 表明其含有中强酸性位点。

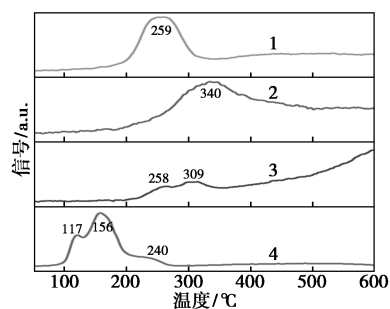
通过 CO<sub>2</sub>-TPD 分析了催化剂的表面碱性质, 结果见图 4。CO<sub>2</sub>-TPD 检测结果显示, 对于不同氧化物载体的负载型 Cu 催化剂, 催化剂的表面碱度随载体的不同而发生变化。这些催化剂上的 CO<sub>2</sub> 脱附位点一般可分为 3 类: 强物理吸附的 CO<sub>2</sub>, 解吸温度在 50~200℃ 之间, 归于弱碱性位点; 弱化学 CO<sub>2</sub> 吸附位点 (在 220~400℃ 左右解吸) 可归因于中强碱性位点; 强化学 CO<sub>2</sub> 吸附位点 (400℃ 以上 CO<sub>2</sub> 解吸) 与催化剂上的强碱性位点有关, 但同样由于羟基的存在出现了水的脱附信号峰。1% Cu/MgO 和 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 都有不同量的中强碱性位点, 这两种催化剂在一步法合成 MIAK 反应中针对羟醛缩合步骤都有较好的选择性。结合图 3 的结果, 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 与其他催化剂相比具有更丰富的中强酸、中强碱性位点。



1—1% Cu/SiO<sub>2</sub>; 2—1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—1% Cu/MgO;  
4—1% Cu/CeO<sub>2</sub>

图 4 不同氧化物载体的负载 Cu 催化剂的  
CO<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线图

不同载体负载的 Cu 催化剂前驱体在氢气流中的程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR), 其结果如图 5 所示。1% Cu/SiO<sub>2</sub>、1% Cu/MgO 和 1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 Cu 物



1—1% Cu/SiO<sub>2</sub>; 2—1% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—1% Cu/MgO;  
4—1% Cu/CeO<sub>2</sub>

图 5 不同氧化物载体的负载 Cu 催化剂的  
H<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线图

种的还原温度都较高,而 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂更容易被还原。CeO<sub>2</sub> 可能通过促进氢气的吸附活化,降低主活性组分的还原温度<sup>[13-14]</sup>。对于 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂,除了 156℃ 附近的主还原峰外,可以看到还有一个 117℃ 的还原峰,对应于分散度较好的小颗粒 CuO 的还原。小尺寸 CuO 的存在说明 Cu 物种在 CeO<sub>2</sub> 表面具有较好的分散性,有利于提高催化活性。而在 240℃ 的还原峰则对应于催化剂表面 Ce<sup>4+</sup> 离子还原为 Ce<sup>3+</sup> 过程。

## 2.2 Cu 基催化剂在丙酮和异丁醛一步法合成 MIAK 反应中的性能

丙酮和异丁醛一步法合成 MIAK 的主反应(图 6)为:丙酮和异丁醛在酸/碱以及金属活性中心上依次进行缩合、脱水和加氢反应,生成 MIAK。反应中的主要副反应包括:(I)异丁醛在金属活性中心上加氢生成异丁醇;(II)丙酮和异丁醛在碱性作用下缩合生成 4-羟基-5-甲基-2-己酮;(III)在酸性位作用下脱水生成 5-甲基-3-己烯-2-酮中间产物;(IV)MIAK 与异丁醛再次缩合为 2,8-二甲基-5-壬酮副产物。理论上丙酮可能发生自缩合生成甲基异丁基酮 MIBK 副反应,但是在 Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂的作用下,反应中 MIBK 的选择性 ≤ 1%,说明其具有优异的选择性。

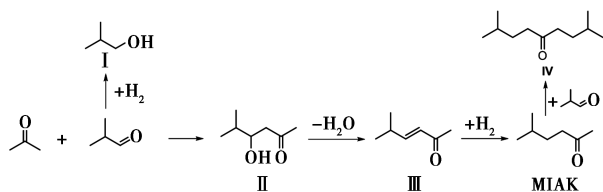


图 6 丙酮和异丁醛一步法合成 MIAK

### 2.2.1 载体对催化性能的影响

研究了载体对负载型 Cu 基催化剂在丙酮和异丁醛合成 MIAK 反应中的性能,结果如表 2 所示。1% Cu/SiO<sub>2</sub> 的活性最低,异丁醛的转化率仅有 26.68%,收集液中含有大量未完成加氢反应的 5-甲基-3-己烯-2-酮。1% Cu/SiO<sub>2</sub> 对 C=O 和 C=C 的加氢活性都较低。1% Cu/MgO 的活性略高于 1% Cu/SiO<sub>2</sub>,这是由于 MgO 表面具有较强的碱性位点,促进了丙酮和异丁醛的缩合,但是对 C=O 和 C=C 的加氢活性也很低,MIAK 的选择性只有 12.60%。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为载体时,对 C=O 加氢表现出较强的活性,反应中异丁醇的选择性达到 79.65%,从而降低了 MIAK 的选择性。CeO<sub>2</sub> 作为酸碱催化剂时也常用作羟醛缩合反应,1% Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂的反应活

性最高,异丁醛的转化率可以达到 93.40%,而且 MIAK 的选择性达到 40.08%,显著优于其他 3 种催化剂,因此选择 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂进行条件优化。

表 2 不同载体的催化剂在丙酮和异丁醛合成 MIAK 反应中的性能测试

催化剂	异丁醛 转化率/ %	选择性/%				
		异丁醇	MIAK	5-甲基- 3-己烯- 2-酮	2,8- 二甲基- 5-壬酮	其他
1% Cu/CeO <sub>2</sub>	93.40	40.84	40.08	6.33	5.72	7.03
1% Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.26	79.65	14.69	—	—	5.66
1% Cu/MgO	34.58	1.78	12.60	82.61	—	3.01
1% Cu/SiO <sub>2</sub>	26.68	25.41	17.13	57.20	—	0.26

注:反应条件:190℃,2.0 MPa,3.0 h<sup>-1</sup>,n(H<sub>2</sub>):n(异丁醛)=2.2:1,n(丙酮):n(异丁醛)=5.5:1。

### 2.2.2 反应温度对催化性能的影响

以 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 为催化剂,在 2.0 MPa、3.0 h<sup>-1</sup>、n(H<sub>2</sub>):n(异丁醛)=2.2:1、n(丙酮):n(异丁醛)=5.5:1 的条件下研究了反应温度对催化性能的影响(表 3)。当反应温度从 160℃ 增加到 170℃ 时异丁醛转化率显著增加至 90% 以上,继续升高温度,转化率继续缓慢升高。在 Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂作用下,金属氧化物催化剂所提供的碱性主要依靠在高温下活化 M<sup>n+</sup>-O<sup>2-</sup> 电子对,所以反应温度不宜过低<sup>[15]</sup>。另外,随着温度的升高,异丁醇的选择性呈现逐步降低趋势,而 MIAK 选择性则先增加后降低,在 190℃ 时达到最高值。当温度高于 190℃ 时,会出现 MIAK 与异丁醛再次缩合的高沸点产物(C<sub>9</sub>),降低了 MIAK 选择性。因此反应温度在 190℃ 最为合适。

表 3 反应温度的对催化剂活性的影响

温度/ ℃	异丁醛 转化率/ %	选择性/%				
		异丁醇	MIAK	5-甲基- 3-己烯- 2-酮	2,8- 二甲基- 5-壬酮	其他
160	50.65	57.71	16.33	19.49	2.14	4.33
170	90.07	42.51	34.95	14.58	3.64	4.32
180	90.11	41.37	39.29	10.14	5.80	3.40
190	93.40	40.84	40.08	6.33	6.52	6.23
200	95.64	37.25	38.90	6.29	10.96	6.60

### 2.2.3 反应压力对催化剂性能的影响

以 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 为催化剂,在 190℃、3.0 h<sup>-1</sup>、n(H<sub>2</sub>):n(异丁醛)=2.2:1、n(丙酮):n(异丁醛)=5.5:1 条件下,探究了在 1.5~3.5 MPa 范围内压力对催化性能的影响,结果如表 4 所示。异丁醛的转化率随着氢气压力的升高而增加,MIAK 选择性则

呈先升高后降低趋势,当压力达到 2.5 MPa 时,选择性达到最高,为 44.68%。异丁醛加氢生成异丁醇与丙酮和异丁醛合成 MIAK 两个反应都是体积减小的反应,因此氢气压力较低时,反应活性较低;异丁醛加氢的反应速率大于异丁醛与丙酮的缩合速率,所以压力较低时也易生成异丁醇。但是氢气压力进一步升高至 2.5 MPa 以上时,进一步增加了异丁醛和 MIAK 的加氢转化,从而降低了 MIAK 选择性。

表 4 反应压力对催化活性的影响

压力/ MPa	异丁醛 转化率/ %	选择性/%				
		异丁醇	MIAK	5-甲基- 3-己烯- 2-酮	2,8- 二甲基- 5-壬酮	其他
1.5	91.49	57.26	26.58	7.52	3.98	4.66
2.0	93.40	40.84	40.08	6.33	6.52	6.23
2.5	95.52	37.37	44.68	8.18	7.89	1.88
3.0	95.57	40.43	31.11	7.23	6.52	7.46
3.5	95.71	56.82	20.50	3.21	14.38	5.09

#### 2.2.4 液时空速对催化性能的影响

表 5 是在 190℃、2.5 MPa、 $n(\text{H}_2):n(\text{异丁醛})=2.2:1$ 、 $n(\text{丙酮}):n(\text{异丁醛})=5.5:1$ 、不同液时空速下 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 催化丙酮和异丁醛合成 MIAK 的反应结果。可以看出,随着液时空速增加,异丁醛的转化率有所降低,这是由于液时空速增加,原料与催化剂接触时间缩短,因此转化率降低。随着液时空速增加,异丁醛与 MIAK 再缩合生成的高沸点物质的含量呈现出降低趋势。空速由 3.5 h<sup>-1</sup> 提高至 4.0 h<sup>-1</sup>,MIAK 选择性没有较大提升,且副产物总含量接近。考虑到空速 4.0 h<sup>-1</sup> 时产能较大,MIAK 选择性达到 47.08%,所以选择空速 4.0 h<sup>-1</sup> 作为最佳反应空速。

表 5 液时空速对催化活性的影响

空速/ h <sup>-1</sup>	异丁醛 转化率/ %	选择性/%				
		异丁醇	MIAK	5-甲基- 3-己烯- 2-酮	2,8- 二甲基- 5-壬酮	其他
2.0	98.96	39.13	42.40	3.11	12.31	3.05
2.5	98.01	38.25	43.36	3.23	11.25	3.91
3.0	95.52	37.37	44.68	8.18	7.89	1.88
3.5	94.67	35.81	46.32	9.39	5.01	3.47
4.0	94.30	35.84	47.08	6.43	4.89	5.76

#### 2.2.5 氢醛比对催化性能的影响

为了探究 H<sub>2</sub> 用量对一步法合成 MIAK 的影响,

在 190℃、2.5 MPa、 $n(\text{丙酮}):n(\text{异丁醛})=5.5:1$ 、空速 4.0 h<sup>-1</sup> 的条件下研究了氢醛比对合成 MIAK 反应催化性能的影响,结果如表 6 所示。可以看出,当氢醛比较高时,丙酮、异丁醛直接加氢生成异丙醇和异丁醇,以及 MIAK 加氢生成甲基异戊基醇的反应得到加强。随着氢醛比减小,异丁醛的转化率也随之降低,而 MIAK 选择性随之增加,说明异丁醛加氢生成异丁醇反应得到一定程度的抑制。但是,当氢醛比低于 1.8:1 时,中间产物 5-甲基-3-己烯-2-酮结构中的 C=C 双键加氢不充分,从而导致 MIAK 选择性的降低。因此,适宜的氢醛比为  $n(\text{H}_2):n(\text{异丁醛})=1.8:1$ 。

表 6 氢醛比对催化活性的影响

氢醛 摩尔比	异丁醛 转化率/ %	选择性/%				
		异丁醇	MIAK	5-甲基- 3-己烯- 2-酮	2,8- 二甲基- 5-壬酮	其他
2.6	96.61	77.89	16.43	3.18	1.04	1.46
2.2	94.30	35.84	47.08	6.43	4.89	5.76
1.8	92.63	34.83	47.23	6.72	4.71	6.51
1.4	90.24	34.32	41.59	8.01	5.98	10.10

### 3 结论

(1) 制备了系列负载型 Cu 基催化剂,研究结果表明 CuO 在载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 CeO<sub>2</sub> 表面分散均匀,1% Cu/CeO<sub>2</sub> 催化剂的载体与活性组分间的相互作用显著提升了催化剂的还原性能,催化剂表面同时存在中等强度的酸性位点和碱性位点,这些特性使 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 在 MIAK 合成中表现出优异的活性和选择性。

(2) 研究了丙酮和异丁醛一步法合成甲基异戊基酮的工艺,以 1% Cu/CeO<sub>2</sub> 为催化剂,在优化条件为反应温度 190℃、反应压力 2.5 MPa、液时空速 4.0 h<sup>-1</sup>、 $n(\text{丙酮}):n(\text{异丁醛})=5.5:1$ 、 $n(\text{H}_2):n(\text{异丁醛})=1.8:1$  时,异丁醛的转化率为 92.6%,MIAK 选择性达到 47.2%。

(3) 与目前已报道的反应工艺相比,以 Cu/CeO<sub>2</sub> 为催化剂一步法合成 MIAK 的工艺简化了工艺流程,与现有催化体系相比 MIAK 的选择性得到明显提高。此外,反应中主要副产物为异丁醇,高沸点 C<sub>9</sub> 副产物仅为 5.66%,若将异丁醇脱氢后作为原料重复利用,再进一步优化反应条件后,具备工业化潜力。

(下转第 210 页)

区,从而降低冰晶生成量,实现抗冻特性。

本文所制备的高导电抗冻纳米纤维素/钼酸铁双交联复合水凝胶,其导电性(2.3 S/cm)优于纯钼酸铁无机水凝胶,且能在不引入其他抗冻保水剂的情况下产生抗冻效应。该水凝胶在-20℃的低温环境下仍能保持柔韧性和高导电性,具有稳定的电化性能学和宽电位窗口(-0.2~0.8 V),显著拓展了导电水凝胶的工作温度范围。该制备方法简便、所用材料绿色环保且成本低廉,符合可生物降解特性与双碳理念,在低温柔性导电材料应用领域展现出广阔的应用前景。

### 参考文献

- [1] Kwon H J, Osada Y, Gong J P. Polyelectrolyte gels-fundamentals and applications[J]. Polymer Journal, 2006, 38(12): 1211-1219.
- [2] Thakur V K, Thakur M K. Eco-friendly polymer nanocomposites: Processing and properties[M]. New Delhi: Springer, 2015.
- [3] Lei W, Suzuki N, Terashima C, et al. Hydrogel photocatalysts for efficient energy conversion and environmental treatment[J]. Polymer Journal, 2021, 53(3): 439-447.
- [4] Wu M, Chen J, Ma Y, et al. Ultra elastic, stretchable, self-healing conductive hydrogels with tunable optical properties for highly sensitive soft electronic sensors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(46): 24718-24733.
- [5] Alizadehgiashi M, Nemr C R, Chekini M, et al. Multifunctional 3D-printed wound dressings[J]. ACS Nano, 2021, 15(7): 12375-12387.
- [6] Cheng G, Mi L, Cao Z, et al. Functionalizable and ultrastable zwitterionic nanogels[J]. Langmuir, 2010, 26(10): 6883-6886.
- [7] Babkair S S, Alzubaydi R A, Ansari A A, et al. Dye sensitized solar cells based on double-layered titanium dioxide and their evaluation in tropical hot desert climate of Saudi Arabia[J]. Superlattices and Microstructures, 2019, 133: 106206.
- [8] Huang H, Han L, Fu X, et al. A powder self-healable hydrogel electrolyte for flexible hybrid supercapacitors with high energy density and sustainability[J]. Small, 2021, 17(10): 2006807.
- [9] Mondal C, Ganguly M, Pal J, et al. Pure inorganic gel: A new host with tremendous sorption capability[J]. Chemical Communications, 2013, 49(82): 9428-9430.
- [10] Zhang Q, Liu X, Zhang J, et al. A highly conductive hydrogel driven by phytic acid towards a wearable sensor with freezing and dehydration resistance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(39): 22615-22625.
- [11] Nonoyama T, Wada S, Kiyama R, et al. Double-network hydrogels strongly bondable to bones by spontaneous osteogenesis penetration[J]. Advanced Materials, 2016, 28(31): 6740-6745.
- [12] 崔清亮, 郭玉明, 程正伟. 冷冻干燥物料共晶点和共熔点的电阻法测量[J]. 农业机械学报, 2008, 39(5): 65-69.
- [13] Azad M. Synthesis of iron molybdate and evaluation of the methods (review)[J]. International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology, 2021, 6(1): 548-593.
- [14] Fayter A E R, Hasan M, Congdon T R, et al. Ice recrystallisation inhibiting polymers prevent irreversible protein aggregation during solvent-free cryopreservation as additives and as covalent polymer-protein conjugates[J]. European Polymer Journal, 2020, 140: 110036.
- [15] Biggs C I, Bailey T L, Graham B, et al. Polymer mimics of biomacromolecular antifreezes[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1546.
- [16] Agua I D, Porcarelli L, Curto V F, et al. A Na<sup>+</sup> conducting hydrogel for protection of organic electrochemical transistors[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2018, 6(18): 2901-2906. ■

(上接第 202 页)

### 参考文献

- [1] 祁文博, 李澜鹏, 乔凯, 等. 一种合成甲基异戊基酮的方法: CN 114685257B[P]. 2024-04-09.
- [2] 祁文博, 艾抚宾, 赵响宇, 等. 一种合成甲基异戊基酮的方法: CN 114436794B[P]. 2024-08-13.
- [3] Mccusker O J, Tennant B, Ciula J. Processes for the preparation of higher molecular weight ketones: US 20040122261[P]. 2004-06-24.
- [4] 缪振敢, 唐志民, 李世伍, 等. 制备甲基异戊基酮的装置和方法: CN 116462580A[P]. 2023-07-21.
- [5] 邱威瀚. 水滑石固体碱催化剂的活性位结构调控及其对甲醛与异丁醛羟醛缩合反应的催化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [6] Appaturi J N, Ratti R, Phoon B L, et al. A review of the recent progress on heterogeneous catalysts for Knoevenagel condensation[J]. Dalton Transactions, 2021, 50: 4445-4469.
- [7] 高枫, 王帮贺, 裴世红. 丙酮气相一步法合成甲基异丁基酮催化剂[J]. 化学工业与工程, 2005, 22(5): 358-361.
- [8] 温泉. 不同方法制备丙酮一步法合成甲基异丁基酮催化剂 Cu-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比较[J]. 辽宁化工, 2006, 35(6): 317-318, 321.
- [9] Schimming S M, Foo G S M, LaMont O D, et al. Kinetics of hydrogen activation on ceria zirconia[J]. Journal of Catalysis, 2015, 329: 335-347.
- [10] Cui J, Yang T, Xu T, et al. Hydrogen spillover enhances the selective hydrogenation of  $\alpha, \beta$  unsaturated aldehydes on the Cu-O-Ce interface[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2025, 44(1): 100438.
- [11] 张琳琳, 张梅, 刘淑芝. 非贵金属催化剂催化制备对氨基苯酚研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(2): 72-75.
- [12] 高腾飞, 邓博文, 孟瑞红, 等. 金属氧化物改性对铜锌铝催化剂催化 CO<sub>2</sub> 加氢的影响研究[J]. 现代化工, 2024, 44(12): 204-209.
- [13] Si R, Raitano J, Yi N, et al. Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu-CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. Catalysis Today, 2012, 180(1): 68-80.
- [14] 孙伟, 崔丽凤. Ce-Cu 协同作用对 Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化甲基乙炔化性能的影响[J]. 现代化工, 2024, 44(8): 152-157.
- [15] 于剑锋. 丙酮一步法合成甲基异丁基酮[J]. 工业催化, 1999, 7(1): 8-14. ■