

# 1,4-丁二醇脱氢和糠醛加氢耦合 一体化 Cu-Zn-Al 催化剂的研究

杨 骏 郑洪岩 唐 渝 张渊明  
(暨南大学化学系, 广东 广州 510632)

**摘要:**常压气相条件下,在不同铝源制备的 Cu-Zn-Al 沉淀催化剂上考察了 1,4-丁二醇脱氢和糠醛加氢耦合一体化反应的性能,同时还考察了焙烧温度对催化剂性能的影响。以氧化铝溶胶为铝源的催化剂具有最优的催化性能;适中的焙烧温度(350℃)处理的催化剂呈现高的  $\gamma$ -丁内酯和 2-甲基呋喃的选择性,低的温度不利于催化剂前驱体的完全分解,而过高的温度会大大减小催化剂的比表面,导致选择性降低。

**关键词:**Cu-Zn-Al 催化剂;耦合过程; $\gamma$ -丁内酯;2-甲基呋喃;1,4-丁二醇;糠醛

中图分类号:TQ426.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)09-0033-04

## Cu-Zn-Al catalysts for coupling reaction of 1,4-butanediol dehydrogenation and furfural hydrogenation

YANG Jun, ZHENG Hong-yan, TANG Yu, ZHANG Yuan-ming  
(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** A probe of the coupling process of the dehydrogenation of 1,4-butanediol (BDO) and the hydrogenation of furfural on precipitated Cu-Zn-Al catalysts which was prepared with different aluminum sources was carried out at atmospheric pressure in gas phase, and the effect of calcination temperature on the performance of catalysts was also studied. The results show that a catalyst prepared from alumina sol source presents the optimal catalytic performance and the calcination temperature has significant effect on catalytic performance, and a catalyst with medium calcination temperature of 350℃ presents the highest selectivity of both  $\gamma$ -butyrolactone (86.0%) and 2-methylfuran (93.0%). Lower temperature cannot facilitate the precursor to complete decomposition and higher calcination temperature will decline the surface area of the catalyst, which will finally decline the yield of desired products.

**Key words:** Cu-Zn-Al catalysts; coupling process;  $\gamma$ -butyrolactone; 2-methylfuran; 1,4-butanediol; furfural

$\gamma$ -丁内酯和 2-甲基呋喃是重要的有机化工中间体<sup>[1-8]</sup>,1,4-丁二醇脱氢制  $\gamma$ -丁内酯和糠醛加氢制 2-甲基呋喃是这两者重要的产业化合成方法<sup>[8-9]</sup>,但它们存在一些缺点<sup>[3]</sup>,如因单独过程的强吸、放热易导致局部反应温度过热或过冷(降低目的产物选择性)、低的能量和氢的利用率等。针对上述缺点,笔者开发了常压脱氢加氢耦合一体化制  $\gamma$ -丁内酯和 2-甲基呋喃的新工艺,在耦合过程中,糠醛加氢反应释放出来的热可以用于 1,4-丁二醇脱氢反应,而 1,4-丁二醇脱出的氢可以用于糠醛加氢。传统的 Cu-Cr 类氧化物催化剂及负载型催化剂虽然具有很好的加氢性能,但其中铬具有毒性,处置不当,容易造成严重的环境污染,开发和研制新型的无毒、高效的催化剂逐渐成为研究的主要方向<sup>[10-12]</sup>。笔者将合成甲醇和水煤气转化的 Cu-Zn-Al 体系催

化剂用于 1,4-丁二醇脱氢和糠醛加氢耦合反应,采用不同的铝源制备催化剂,并详细考察焙烧温度对催化剂耦合反应性能的影响,通过 X 射线衍射谱(XRD)及 BET 法表征,结合活性测试结果,对催化活性与物理性质的关系进行了探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

首先将 1 mol/L 的硝酸铜和硝酸锌的混合溶液,在搅拌下加入 1.5 mol/L 的碳酸钠溶液中,直到 pH 值为  $7.5 \pm 0.2$ ,制得铜锌活性母体,然后把氨水(质量分数约 10%)溶液搅拌下加入 0.58 mol/L 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液中,直到 pH 值为  $7.0 \pm 0.2$ ,制得氧化铝溶胶,将此溶胶与铜锌活性母体搅拌混合,然后陈化 3 h,所得沉淀经洗涤、过滤,滤饼在 100~110℃烘

干 24 h, 350℃ 空气气氛下焙烧 4 h, 得催化剂 Al<sub>1</sub>。制备步骤同上, 将氧化铝溶胶分别改为加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉和 Al(OH)<sub>3</sub> 粉, 可分别获得催化剂 Al<sub>2</sub> 和 Al<sub>3</sub>。将 1.58 mol/L 的硝酸铜、硝酸锌和硝酸铝的混合溶液, 在搅拌下加入 1.5 mol/L 的碳酸钠溶液中, 直到 pH 值为 7.0 ± 0.2, 陈化 3 h, 所得沉淀经洗涤、过滤, 滤饼在 100 ~ 110℃ 烘干 24 h, 350℃ 空气气氛下焙烧 4 h, 得催化剂 Al<sub>4</sub>。

采用固定床反应装置, 反应器为长 500 mm、内径 12 mm 的不锈钢管。5.0 g(20 ~ 40 目)的催化剂装填在反应器恒温段内。活性评价前, 催化剂用 V(H<sub>2</sub>):V(N<sub>2</sub>) 约为 5% 的混合气进行还原, 待还原结束后, 切换成 H<sub>2</sub>、1,4-丁二醇和糠醛的反应混合气, 调节至所需的反应条件, 进行反应。产物经冷凝后进入气液分离器, 尾气放空。每次改变操作条件后, 稳定时间不少于 10 h, 待体系达稳态后, 收集液样产物进行分析。

## 1.2 分析方法

用 SP-2000 气相色谱仪, 氢火焰检测器对产物进行分析, 固定液为 10% PEG-20 M, 固定相为 Chromosorb W-HP(80 ~ 100 目); 柱长 2 m, 直径 3 mm; 载气为氮气, 流速 30 mL/min; 助燃气为氢气和空气, 流速分别为 30 mL/min 和 300 mL/min; 液相产物采用柱温 75 ~ 120℃ (一阶程序升温) 分析, 气相

产物在柱温 75℃ 恒温分析, 气化室温度 220℃, 检测器温度 200℃。

## 1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面采用物理吸附仪 (Tristar 3000, Micrometrics) 低温 N<sub>2</sub> 测定。XRD 测试 (D/max RB 型, 日本理学), CuK<sub>α</sub> 射线源 (λ = 154 pm), Ni 滤波, 管电流 150 mA, 管电压 40 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铝源对催化剂性能的影响

Cu-Zn-Al 体系催化剂是常用加氢催化剂, 不同铝源及加入方式对催化剂性能影响很大, 为了考察其对加氢脱氢耦合一体化反应的影响, 笔者详细考察了所制 4 种催化剂的耦合反应性能, 结果见表 1。由表可知, 4 种催化剂上 1,4-丁二醇和糠醛的转化率都很高, 而 Al<sub>2</sub>、Al<sub>3</sub> 催化剂上虽 2 种反应物转化率和 γ-丁内酯选择性与 Al<sub>1</sub>、Al<sub>4</sub> 差别不大, 但 2-甲基呋喃的选择性却很低, 糠醛大都转化为糠醇, 表明它们使糠醇进一步加氢的能力降低。而 Al<sub>4</sub> 虽然在反应初期 2-甲基呋喃选择性较高, 但是随着反应的进行 2-甲基呋喃选择性降低速度很快。综合评价, 4 种不同铝源制备的催化剂中, 采用铝凝胶作铝源制得的催化剂 (Al<sub>1</sub>) 催化性能较好。

表 1 铝源对催化剂性能影响

催化剂	时间/h	转化率/%		选择性/%					
		1,4-丁二醇	糠醛	γ-丁内酯	四氢呋喃	其他 1	2-甲基呋喃	糠醇	其他 2
Al <sub>1</sub>	23	99.9	99.9	86.0	11.8	2.2	93.0	0.7	6.3
	43	99.9	99.7	86.7	10.1	3.2	92.2	1.7	6.1
	65	99.9	99.5	87.0	10.2	2.8	91.2	3.9	4.9
	80	99.8	99.5	87.8	10.2	2.0	88.2	5.4	6.4
	100	99.8	99.5	87.6	10.5	1.9	86.6	8.4	5.0
Al <sub>2</sub>	20	99.9	97.4	87.9	11.9	0.2	34.0	64.6	1.4
Al <sub>3</sub>	20	99.9	96.5	84.7	13.8	1.5	34.6	64.0	1.4
Al <sub>4</sub>	24	99.9	99.9	86.6	11.0	2.4	91.8	2.6	5.6
	43	99.9	99.8	87.0	11.2	1.8	89.5	4.9	5.6
	65	99.9	99.5	87.9	11.0	1.1	81.0	14.5	4.5
	80	99.0	99.3	89.3	8.8	1.9	76.0	21.8	2.2

注: 反应条件为常压, 225℃, 糠醛和 1,4-丁二醇的总液时空速 0.7 h<sup>-1</sup>, n(H<sub>2</sub>):n(糠醛):n(1,4-丁二醇) = 26:1:1。

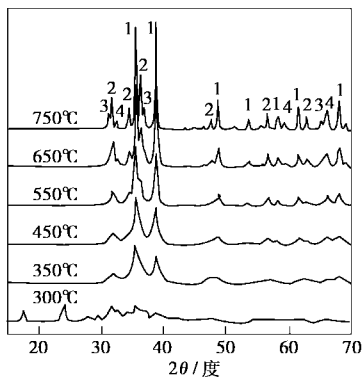
### 2.2 焙烧温度对催化剂催化性能的影响

在催化剂的研制和开发过程中, 焙烧温度是至关重要的因素<sup>[13-14]</sup>, 比较容易改变催化剂不同组分之间的相互作用, 因此以下为采用催化性能较好的 Al<sub>1</sub> 进行焙烧温度考察的结果。

#### 2.2.1 催化剂的 X 射线衍射表征结果

图 1 为不同焙烧温度下的 XRD 图。从图可见, 焙烧温度较为明显地影响着催化剂的结构, 当催化剂在 300℃ 焙烧时, 由于催化剂焙烧不完全, 所以在 17.4° 和 24.1° 处仍然可以观察到 (Cu, Zn)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> 的特征

峰,以及在 31.8°处  $(\text{Cu}_{0.3}, \text{Zn}_{0.7})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  的特征峰。从 350 ~ 550 °C, 谱图显示 CuO、ZnO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 种晶相的特征峰,随着反应温度的提高,由于颗粒逐渐变大,3 种晶相的特征峰越来越尖锐明显。进一步提高焙烧温度,当  $\geq 650$  °C 时, CuO、ZnO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3 种晶相更加尖锐,同时在 31.3°、36.9°和 65.2°观察到  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  的晶相特征峰。



1—CuO; 2—ZnO; 3— $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ; 4— $\text{Al}_2\text{O}_3$

图1 不同焙烧温度下的 Cu-Zn-Al 的 XRD 图

### 2.2.2 焙烧温度对催化剂反应性能的影响

不同焙烧温度下的催化剂的耦合反应结果见表 2, 可知除了 750 °C 温度下焙烧的催化剂外, 其余催化剂对于 1,4-丁二醇脱氢和糠醛加氢反应都具有很高的活性(转化率大于 99%)。但焙烧温度对目的产物如  $\gamma$ -丁内酯和 2-甲基呋喃的选择性却有很大的影响。从 300 ~ 650 °C 焙烧的催化剂对  $\gamma$ -丁内酯的选择性影响不大, 一直保持在 85% 左右, 但在 750 °C 焙烧的催化剂上反应时,  $\gamma$ -丁内酯的选择性则达到了 99.9%。另一方面, 2-甲基呋喃的选择性在 350 °C 焙烧的催化剂上的选择性最高, 为 93.0%, 当在焙烧温度为 300 °C 的催化剂上反应时, 因为催化剂分解不完全(从图 1 可见), 催化剂的性能要差一些, 而随着焙烧温度的升高(300 ~ 750 °C), 催化剂颗粒越来越大, 比表面积越来越小, 2-甲基呋喃的选择性逐渐降低, 当焙烧温度为 750 °C 时, 2-甲基呋喃的选择性仅有 1.5%。整个实验结果显示, 350 °C 焙烧的催化剂具有较好的性能。

1,4-丁二醇脱氢生成  $\gamma$ -丁内酯, 通过环化脱水反应生成四氢呋喃, 而糠醛加氢第一步先生成糠醇, 然后再氢解生成 2-甲基呋喃。为了进一步考察焙烧温度对催化剂耦合反应性能的影响, 表 2 还列出了 1,4-丁二醇、糠醛、2-甲基呋喃及四氢呋喃的比活性。可见 1,4-丁二醇脱氢, 糠醛加氢的比活性逐渐增大(在 300 ~ 750 °C 焙烧的催化剂上), 但是生成

2-甲基呋喃和四氢呋喃的比活性随着焙烧温度的增加是先增大, 然后在 750 °C 焙烧的催化剂上反应时, 二者突然急剧降低。前面已提到 2-甲基呋喃的选择性随着焙烧温度的提高而逐渐降低, 四氢呋喃除了在焙烧温度 750 °C 的催化剂上选择性很低外, 在其他催化剂上选择性基本上保持不变的结果, 可知焙烧温度的提高并不能导致催化剂比活性的降低, 而催化剂总反应活性的降低是由于焙烧温度提高导致催化剂比表面积急剧变小造成的。文献[14]报道 800 °C 焙烧的 Cu-Zn-Al 催化剂对顺丁烯二酸二乙酯的转化具有很高的比活性, 指出虽然催化剂的单元加氢能力在高温时提高了, 但是同时比表面积的降低又抵消了催化剂的比活性的增加, 最终导致了催化剂总的活性的降低。这与笔者实验结果中的 1,4-丁二醇脱氢和糠醛加氢的比活性的变化规律一致, 但 2-甲基呋喃和四氢呋喃的规律却不尽相同(见表 2)。以上结果表明高的焙烧温度 (> 750 °C) 破坏了催化剂生成 2-甲基呋喃和四氢呋喃的活性位, 形成了一些有助于  $\gamma$ -丁内酯和糠醇生成的活性位。

表 2 不同焙烧温度下的 Cu-Zn-Al 催化剂的反应性能

温度/°C	300	350	450	550	650	750
1,4-丁二醇转化率/%	99.7	99.9	99.5	99.6	99.4	73.7
糠醛转化率/%	99.5	99.9	99.6	99.2	99.2	96.0
选择性/%						
$\gamma$ -丁内酯	84.5	86.0	86.7	85.2	86.5	99.9
四氢呋喃	13.0	11.8	11.3	12.6	11.6	0.1
其他 1	2.5	2.2	2.0	2.2	1.9	0
2-甲基呋喃	91.8	93.0	91.7	80.2	73.2	1.5
糠醇	1.9	0.7	2.9	14.1	21.6	96.0
2-戊醇	2.5	2.3	1.7	1.2	0.8	0
其他 2	3.8	4.0	3.7	4.5	4.4	2.5
比表面积(BET)/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	81.81	77.34	58.77	48.42	25.94	8.13
比活性(BET)/ $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$						
1,4-丁二醇转化	4.74	5.02	6.58	8.00	14.90	35.25
四氢呋喃生成	0.62	0.59	0.75	1.01	1.74	0.05
糠醛转化	4.43	4.71	6.18	7.47	13.94	43.05
2-甲基呋喃生成	4.09	4.38	5.69	6.04	10.29	0.67

注: 反应条件为常压, 225 °C, 糠醛和 1,4-丁二醇的总液时空速  $0.7 \text{ h}^{-1}$ ,  $n(\text{H}_2): n(\text{糠醛}): n(1,4\text{-丁二醇}) = 26:1:1$ 。

### 2.2.3 反应温度的影响

不同焙烧温度下制成的催化剂的催化行为随着反应温度变化的趋势基本一致, 因此表 3 只列出了焙烧温度 350 °C 的催化剂的催化性能, 由表 3 可知, 在实验所考察的温度的范围内 1,4-丁二醇和糠醛的转化率都很高 ( $\geq 99.0\%$ ),  $\gamma$ -丁内酯选择性随着

反应温度提高变化不大,但是 2-甲基咪喃选择性随温度提高而先增加后降低,特别是在 245℃ 时,产物

中糠醇较多,2-甲基咪喃选择性降低,这是因为高温对催化剂的钝化作用。

表 3 350℃ 下焙烧的 Cu-Zn-Al 催化剂对耦合反应的催化性能

温度/℃	转化率/%				选择性/%				
	1,4-丁二醇	糠醛	γ-丁内酯	四氢咪喃	其他 1	2-甲基咪喃	糠醇	2-戊醇	其他 2
202	99.8	99.7	82.7	15.2	2.1	92.3	1.2	2.2	4.3
215	99.9	99.7	84.8	13.2	2.0	92.1	1.6	2.4	3.9
225	99.9	99.9	86.0	11.8	2.2	93.0	0.7	2.3	4.0
235	99.9	99.9	86.6	10.1	3.3	90.5	2.0	1.4	6.1
245	99.9	99.0	85.8	10.4	3.8	82.1	12.5	0.5	4.9

注:反应条件为常压,糠醛和 1,4-丁二醇的总液时空速  $0.7 \text{ h}^{-1}$ ,  $n(\text{H}_2):n(\text{糠醛}):n(1,4\text{-丁二醇})=26:1:1$ 。

### 3 结论

采用不同的铝源制备了 4 种不同的 Cu-Zn-Al 催化剂,在 1,4-丁二醇脱氢和糠醛加氢耦合反应中采用氧化铝凝胶作为 Al 源制得的催化剂 ( $\text{Al}_1$ ) 性能较佳。Cu-Zn-Al 催化剂在 350℃ 时焙烧性能最佳。高温焙烧 (> 750℃) 将破坏催化剂上生成 2-甲基咪喃和四氢咪喃的活性位,而形成一些有助于 γ-丁内酯和糠醇生成的活性位。

#### 参考文献

- [1] Massimo M, Angelo V. [J]. J Catal, 1994, 150(1): 177 - 184.
- [2] Chagnes A, Allouchi H, Carre B. [J]. J Appl Electrochem, 2003, 33(7): 589 - 595.
- [3] Zhu Y L, Xiang H W, Li Y W, et al. [J]. New J Chem, 2003, 27: 208 - 210.
- [4] 杨骏, 郑洪岩, 张涵明, 等. [J]. 现代化工, 2004, 24(3): 24 - 27.
- [5] Liaw B J, Chen Y Z. [J]. Appl Catal A: General, 2000, 196: 199 - 207.
- [6] Pillai U R, Sahle-Demessie E. [J]. Chem Commun, 2002, (5): 422 - 423.
- [7] Yoshinori H, Haruhiko K, Hiroko I, et al. [J]. J Catal, 2000, 194(1): 188 - 197.
- [8] BASF AG. Dehydrogenation of 1,4-butanediol to γ-butyrolactone [P]. US 5955620, 1999 - 09 - 21.
- [9] Rao R S, Baker R T K, Vannice M A. [J]. Catal Lett, 1999, 60(1 - 2): 51 - 57.
- [10] Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation. Hydrogenation with Cu-Al catalysts [P]. US 5191091, 1993 - 03 - 02.
- [11] Castiglioni G L, Ferrari M, Guercio A, et al. [J]. Catal Today, 1996, 27(1 - 2): 181 - 186.
- [12] 李君, 蒋毅, 程极源, 等. [J]. 燃料化学学报, 2000, 28(2): 189 - 191.
- [13] Apeestegua C R, Gines M J L, Amadeo N, et al. [J]. Appl Catal, A: General, 1995, 131(2): 283 - 296.
- [14] Zhang Q, Wu Z, Xu L. [J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(9): 3525 - 3532. ■

## 《国家科技成果项目精选》(2003 版) 光盘征订启事

《国家科技成果项目精选》(2003 版) 光盘是独家从科技部建设的“国家科技成果库”中精选出的近 2 年来研制完成的 1 万项实用技术项目制作而成。“国家科技成果库”中所有项目均通过了全国省、直辖市和国务院部门科技成果管理机构组织的专家验收、鉴定, 并进行正式登记, 具有一定的权威性, 项目研制单位囊括了全国主要的科研院所、大专院校和强势科研企业。

该光盘的技术项目分为三大类型: ①近 2 年国家科技成果重点推广计划项目精选 1 600 项; ②近 2 年国家科技成果公报项目精选 3600 多项; ③“国家科技成果库”中最新成果精选 5800 项。光盘收录的项目均具有详细的联系方式, 并具有完备的查询系统, 能满足灵活的模糊查询、组合查询, 同时具有打印模块, 能将查询结果打印。

该光盘定价 280 元(含邮寄费), 读者可来函来电索要订单, 电话: 010 - 64444090/4095 转 839, 837 ~ 842, 电子信箱: husm@cheminfo.gov.cn, 传真: 010 - 64437104, 联系人: 胡世明。