

乙醇一步合成乙酸乙酯 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的催化性能及其表征

郑荣辉^a 曾金龙^a 傅锦坤^b
(a. 厦门大学化工系 b. 化学系 厦门 361005)

关键词 一步合成法 乙酸乙酯 混合氧化物催化剂 TPR和 TPD
中图分类号 O623.426.2

作为重要化工产品的乙酸乙酯,工业上多以乙酸和乙醇为原料,在酸催化剂作用下直接酯化合成。尽管近年来开发许多的固体酸催化剂(离子交换树脂、分子筛和固体超强酸)以取代传统的硫酸法^[1-3],但仍存在原料成本较高,不能连续化生产和能耗较大的缺点,因此,在双功能催化剂作用下由单一原料乙醇一步合成乙酸乙酯的方法引起了普遍关注,该法的原料价廉易得,气固相酯化可实现连续化生产节能的目的。

已报道的 Pd/C ^[4], $\text{Pd}-\text{Cu}$ 分子筛^[5]和 $\text{Mo}-\text{Sb}$ 催化剂^[6]是在 O_2 存在下实现乙醇一步合成乙酸乙酯的反应,后者在乙醇: O_2 : $\text{N}_2=1:1:3$ (摩尔比)条件下,乙酸乙酯收率达30%,认为是乙醇脱氢为乙醛,再与氧气和乙醇反应生成乙酸乙酯的“氧化酯化”机理。Elliott等^[7]报道的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,乙醇用 6.5M PaN_2 带入反应器,乙醇转化率为80%,乙酸乙酯选择性只19%。潘伟雄^[8]用共沉淀法研制的 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,在乙醇液空速 1.5h^{-1} 和 300°C 下,乙醇转化率79%,乙酸乙酯选择性达52%,并提出了“脱氢歧化酯化”反应机理,不但实现了无氧气存在下的合成反应,而且乙酸乙酯选择性有较大提高。

作者用浸渍法制备了 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 二种催化剂,在常压气固相反应装置中进行了对比试验,并以程序升温技术表征了催化剂的还原特性和酸碱中心性质。

实验部分

1. 催化剂制备

$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂以浸渍法制备,即将活性组分 Cu Zn Ni 或 Co 的硝酸盐混合液负载于 50-60目的 $\text{V}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上,烘干后经 580°C 灼烧而成,反应前经 H_2/N_2 混合气在 250°C 预还原。

2. 活性测试

在 LW 型微型反应器中填入 1.5g 催化剂, 250°C 下以 H_2/N_2 混合气还原 2h, 95%乙醇以 2.0h^{-1} 空速由 SY-02A型双柱塞微量计量泵送入,温度由温度自动控制器调节,经冰水冷凝

的液相产物用 102G-D 型气相色谱仪分析,结果按归一法计算。

3. TPR和 TPD表征

测定装置和测定方法参照文献 [9], TPR以 H_2 为还原气体, TPD分别以 NH_3 和 CO_2 为吸附气体。

结果与讨论

1. 反应温度对产物分布的影响

在乙醇液空速为 $2.0h^{-1}$ 和 $250-320^\circ C$ 温度范围内进行了 $Cu/ZnO/NiO/Al_2O_3$ 催化剂的活性测试,并与 $Cu/ZnO/CoO/Al_2O_3$ 催化剂作比较,得到图 1和图 2的结果。

对于二种催化剂来说,反应温度对乙醇转化率影响的趋势是相似的,在反应的温度区内,乙醇转化率随反应温度提高而增大。不同之处是含 NiO 的催化剂在较低温度即具有较高活性,转化率随反应温度变化而变化的幅度不大,反之,含 CoO 的催化剂的转化率随反应温度变化而变化的幅度较大,而且 $320^\circ C$ 的转化率还不及前者 $250^\circ C$ 的高,表明含 NiO 催化剂有较低的反应起动温度。

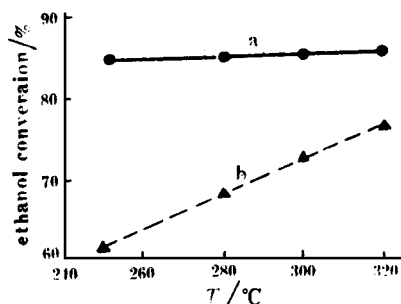


图 1 不同温度下的乙醇转化率

Fig. 1 Ethanol Conversions in different temperature

a $Cu/ZnO/NiO/Al_2O_3$; b $Cu/ZnO/CoO/Al_2O_3$

图 2为反应温度对反应产物和主要副产物分布的影响。

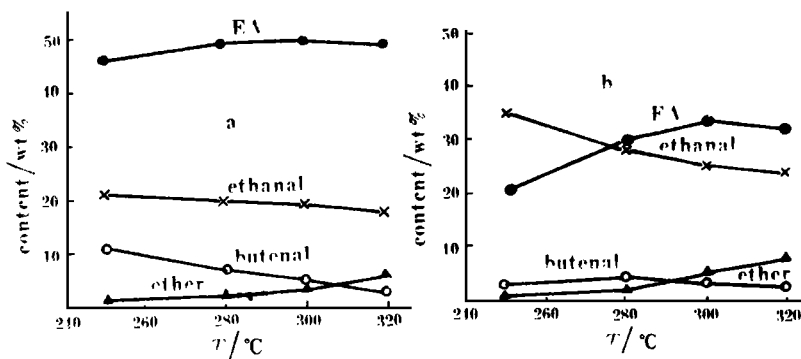


图 2 反应温度对产物分布的影响

Fig. 2 Temperature influence on distribution of products a-b同图 1

目的产物乙酸乙酯的含量随温度而变化的趋势也是相似的,开始随温度提高而增大,且在 $300^\circ C$ 出现最大值, $320^\circ C$ 则有所降低,这可能是由于副产物丁醇及其氧化产物丁酸除了彼此间酯化为丁酸丁酯外,丁醇也可能与乙醇竞争,与乙酸酯化为乙酸丁酯,或丁酸与乙醇酯化为丁酸乙酯,色谱分析结果也表明乙酸丁酯和丁酸乙酯含量随反应温度提高而增大。中间产物乙醛及其缩合物丁烯醛的含量随温度提高而降低,表明温度的提高不但有利于乙醛的歧化和乙

酸与乙醇的酯化,也加速了丁烯醛的加氢。乙醚含量随温度升高而增大显然是由于提高温度加剧了乙醇分子间的脱水反应。对比二种催化剂体系可以发现,含 NiO 催化剂的乙酸乙酯含量比含 CoO 催化剂高得多,而且随温度变化而变化不大,说明含 NiO 催化剂在试验温度范围内保持较高的选择性。

2 二种催化剂性能的比较

表 1 为二种催化剂在常压气固相反应中液体空速 2.0h^{-1} 和 $250\text{--}320^\circ\text{C}$ 温度下催化性能的比较

表 1 二种催化剂性能的比较

Table 1 Comparison of Catalytic reactivity for two Catalysts

催化剂温度 ($^\circ\text{C}$)	Cu/ZnO/NiO/Al ₂ O ₃				Cu/ZnO/CoO/Al ₂ O ₃			
	250	280	300	320	250	280	300	320
乙醇转化率 (%)	84.82	85.02	85.54	85.74	61.03	68.05	72.55	76.38
乙酸乙酯选择性 (%)	57.50	60.73	61.29	60.81	35.49	46.52	50.52	47.06
乙酸乙酯收率 (%)	48.77	51.63	52.43	52.14	21.66	31.66	36.65	35.94

* 选择性以生成的乙酸乙酯摩尔数在转化了乙醇全部生成乙酸乙酯摩尔数的百分数

由表可见二种体系催化剂的乙酸乙酯选择性及其收率都在 300°C 出现最大值,但也看出含 NiO 催化剂的反应性能明显优于含 CoO 催化剂,乙醇的转化率在 300°C 高出 13%,而乙酸乙酯的选择性高出 12%。

所研究的混合氧化物催化剂是具有酸碱双功能催化作用,催化剂表面既存在酸位也存在碱位,初步探明^[8],乙醇脱氢为乙醛在碱中心上进行,乙醛歧化为乙酸与乙醇是在酸碱中心上进行的,而乙酸与乙醇的酯化则是在酸中心上完成的。改变催化剂活性组分及其比例,必然导致二种中心的酸碱强度和中心数目的变化,二者之间达到适宜的匹配,才能协同完成整个反应历程。表 1 数据意味着 NiO 作为活性组分之一比 CoO 更有利于催化剂双中心之间的匹配关系和协同作用的发挥,而催化剂还原能力和酸碱中心的 TPD 测定也是这一推论的佐证之一。

3. 催化剂的 TRD 和 TPD 表征

乙醇脱氢为乙醛反应的活性物种为 Cu 和 Cu/Co 或 Cu/Ni, Cu 是经预还原后以 Cu⁰ 状态起作用的,因此,作为催化剂前驱的 Cu²⁺ 被还原的难易就关系到脱氢反应中心数目及其反应特性。图 3 TPR 谱表明,含 CoO 催化剂 (b) 只出现峰尖温度为 294.3°C 还原峰,而含 NiO 催化剂 a 则出现二个峰尖温度低得多的还原峰 (236.8°C 和 161.5°C) 被还原温度的降低可能由于 Ni 的还原电势较 Co 低,使得 CuO/NiO 比 CuO/CoO 较易被还原,而被还原温度的降低有利于体相和表面的 Cu 物种在较大程度上被还原作为脱氢的活性中心,因此可推断,作为活性组分之一, NiO 比 CoO 更有利于乙醇脱氢为乙醛的反应。

以 NH₃ 和 CO₂ 为吸附气体定性表征了催化剂的酸中心和碱中心,图 4 和图 5 的 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 谱表明,催化剂表面均存在二类酸中心和二类碱中心,峰尖温度较高的脱附峰相应于强酸中心和强碱中心,而峰尖温度较低的脱附峰则相应于弱酸中心和弱碱中心。酯化反应主要是在强酸上进行,因此图 4(a) 表征含 NiO 催化剂强酸中心脱附峰的峰尖温度 (410.0°C) 比含 CoO 催化剂提高了 21°C ,酸强度提高有利于酯化反应的进行。而图 5 CO₂-TPD 谱所表征的含 NiO 催化剂 (a) 强碱中心脱附峰峰尖温度比含 CoO 催化剂下降了 17.4°C ,而弱碱中

心脱附峰尖温度则提高 16.3°C , 即碱中心向中强度方向变化, 可能有利于歧化反应对酸碱双中心的匹配要求

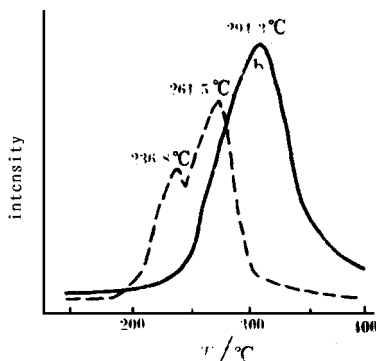


图3 二种催化剂的 TPR谱

Fig.3 The TPR spectra for two catalysts a b同图1

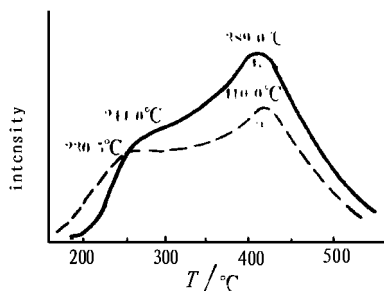


图4 催化剂的 NH_3 -TPD谱

Fig.4 Catalyst NH_3 -TPD spectra a b同图1

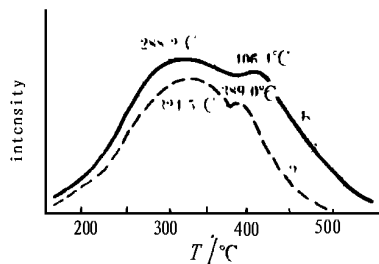


图5 催化剂的 CO_2 -TPD谱

Fig.5 Catalyst CO_2 -TPD spectra a b同图1

一步法合成反应是由三个子反应串连而成, 依赖于二种活性中心的协同作用, 而协同作用则决定于二种中心的匹配关系。作者曾进行某些变价金属氧化物对 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的添加试验, 发现 CeO_3 、 Pr_2O_3 等导致乙酸乙酯选择性下降 10% 以上, 而 TiO_2 和 ZrO_2 的添加则不论在活性或选择性都得到提高, 有关添加剂的调变作用将另文报道。

参 考 文 献

- [1] 冉瑞成等, 应用化学, 1985, 2(1), 29.
- [2] 张怀彬等, 石油化工, 1986, 15(8), 476.
- [3] 王新平等, 精细石油化工, 1994, (2), 15.
- [4] 王连驰, 天然气化工, 1988, 13(4), 63.
- [5] 功刀泰硕等, (日)工业化学杂志, 1968, 71(9), 1517.
- [6] 伏再辉等, 催化学报, 1994, 15(4), 262.
- [7] Elliott, D. J., et al., *J. Catal.*, 1989, 119(2), 359.
- [8] 潘伟雄, 石油化工, 1991, 20(5), 330.
- [9] 车长针等, 厦门大学学报(自然科学版), 1995, 34(4), 566.

CATALYTIC REACTIVITY AND CHARACTERIZATION OF Cu/ZnO/NiO/Al₂O₃ CATALYST FOR ONE-STEP SYNTHESIS OF ETHYL ACETATE FROM ETHANOL

Zheng Ronghui² Zeng Jinglong² Fu Jinkun¹

(Department of Chemistry¹ & Chemical Engineering², Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

The mixed oxide catalyst Cu/ZnO/NiO/Al₂O₃ being prepared by impregnation method is used to one-step synthesis of ethyl acetate from ethanol. Under the condition of atmospheric pressure, at WHSV = 2.0 h⁻¹ and 300°C, the ethanol conversion is 85.5% and the selectivity to ethyl acetate is 61.3%. The results of temperature experiment and characterization of TPR and TPD show that active component NiO is of more advantage for collaborative catalytic action than CoO.

Keywords One-step synthesis, Ethyl acetate, Mixed oxide catalyst, TPR and TPD

(责任编辑 李瑛)