

氮改性 ZnO-ZrO₂/SBA-15 催化剂的酸碱性与其催化乙醇合成 1,3-丁二烯反应性能的关系

薛冰^a 关伟鑫^a 王鹏^a 侯少文^a 陈欣辉^a 王奕星^a 苟焕其^a
郭锋浩^a 王梦闯^a 王天姿^a 刘金德^a 郑洲^b 柴寿根^b 陈家锐^b
张建林^c 棘云飞^c 倪珺^{*,a}

(^a绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地 浙江工业大学 杭州 310014)

(^b浙江普康化工有限公司 开化 324302)

(^c嘉兴南洋万事兴化工有限公司 嘉兴 314201)

摘要 1,3-丁二烯(以下简称丁二烯)作为化工的重要有机中间体,在石油以及橡胶工业有着广泛的用途.以乙醇为原料生产丁二烯能够解决生产原料不可再生的问题,所以受到越来越多的关注.本工作采用 SBA-15 为载体,硝酸盐为氧化物前驱体,含氮有机物为助剂,通过水热合成法制备了催化剂,并探究了乙醇合成丁二烯反应过程中,乙醇转化率、丁二烯收率与催化剂酸碱性的关系.具体来说,使用三聚氰胺(M)、三聚氰酸(Ma)、1,10-菲罗啉(Pm)、咪唑(Im)和 1,3,5-三嗪(St)为含氮助剂,制备了 Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂.通过对催化剂的活性评价,计算得到乙醇脱氢和脱水、乙醛缩合、Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV)反应的活性.根据反应活性和丁二烯收率与催化剂酸碱性(酸碱强度和含量)的变化关系,发现适当数量的弱酸(0.022 mmol·g⁻¹)、中酸(0.078 mmol·g⁻¹)、中碱(0.055 mmol·g⁻¹)和强碱(0.056 mmol·g⁻¹)有助于乙醇脱氢反应的发生,过量的弱酸和中酸将导致乙醇的脱水反应.中等数量的中酸(0.078 mmol·g⁻¹)和中碱(0.055 mmol·g⁻¹)有利于乙醛缩合和 MPV 反应的发生.丁二烯收率与乙醛缩合活性和 MPV 活性关联较大.三聚氰胺改性的催化剂(Zn-Zr/SBA-15+M)的弱酸、中酸、中碱和强碱含量符合以上的最优数量,因此催化性能最优异:乙醇转化率为 99.5%,丁二烯选择性为 65.5%,丁二烯产能达到了 0.45 g_{BD}·g_{cat}⁻¹·h⁻¹.

关键词 氮改性; ZnO-ZrO₂; 酸碱性; 乙醇; 丁二烯

Relationship between the Acid-base Properties of Nitrogen-modified ZnO-ZrO₂/SBA-15 Catalysts and Their Catalytic Performance in the Synthesis of 1,3-Butadiene from Ethanol

Xue, Bing^a Guan, Weixin^a Wang, Peng^a Hou, Shaowen^a Chen, Xinhui^a Wang, Yixing^a
Gou, Huanqi^a Guo, Fenghao^a Wang, Mengchuang^a Wang, Tianzi^a Liu, Jinde^a
Zheng, Zhou^b Chai, Shougen^b Chen, Jiarui^b Zhang, Jianlin^c Ji, Yunfei^c Ni, Jun^{*,a}

(^a State Key Laboratory of Green Chemistry Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

(^b Zhejiang Bulk Chemical Co., LTD., Kaihua 324302)

(^c Jiaying Nanyang Wanshixing Chemical Co., LTD., Jiaying 314201)

Abstract 1,3-Butadiene (hereinafter referred to as butadiene), as an important organic intermediate in the chemical industry, has a wide range of uses in the petroleum and rubber industries. Using ethanol as raw material to produce butadiene can solve the non-renewable problem of raw materials, so it has received more and more attention. In this paper, catalysts were hydrothermally synthesized by using SBA-15 as the support, nitrate as the oxide precursor, and nitrogen-containing organic compounds as the additive. And then, the relationship between catalytic performance (ethanol conversion and butadiene yield) and the acid-base properties of catalysts was explored in the synthesis of butadiene from ethanol. Specifically, we used melamine (M), cyanuric acid (Ma), 1,10-phenanthroline (Pm), imidazole (Im), and 1,3,5-triazine (St) as nitrogen-containing additives for the preparation of Zn-Zr/SBA-15+X catalysts. Through the activity evaluation of the catalysts, the activities of ethanol dehydrogenation and dehydration, acetaldehyde condensation, and Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) reactions were calculated. Then, by analyzing the dependence of these activities and butadiene yield on the acidity and basicity (the strength and number of acidic/basic sites) of catalysts, we found that appropriate amounts of weak acid (0.022 mmol·g⁻¹), moderate

* E-mail: junni@zjut.edu.cn

Received October 28, 2023; published April 2, 2024.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22078301, 21875220).

项目受国家自然科学基金(Nos. 22078301, 21875220)资助.

acid ($0.078 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), moderate base ($0.055 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), and strong base ($0.056 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) are helpful for the ethanol dehydrogenation, whereas excess amount of weak acid and moderate acid will lead to the ethanol dehydration. Appropriate amounts of moderate acid ($0.078 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) and moderate base ($0.055 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) will favor the acetaldehyde condensation and MPV reactions. The butadiene yield is closely related to the activities of acetaldehyde condensation and MPV. The melamine-modified catalyst (Zn-Zr/SBA-15+M) has the optimum amounts of weak acid, moderate acid, moderate base, and strong base in accordance with the above quantities, resulting in the best catalytic performance: 99.5% conversion of ethanol, 65.5% selectivity of butadiene, and $0.45 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ of butadiene productivity.

Keywords nitrogen modification; ZnO-ZrO₂; acid-base property; ethanol; butadiene

1 引言

1,3-丁二烯(以下简称丁二烯)是一种重要的有机化工原料,在工业上的应用十分广泛,是众多树脂、橡胶的单体,也是生产环丁砜、1,4-丁二醇、正辛醇、己二醇、己二腈、环辛二烯、1,5,9-环十二碳三烯等有机化工产品的原料。丁二烯的工业化生产已有近百年的历史。1928年,前苏联第一套乙醇脱水生产丁二烯的装置投产,随后美国联碳公司在此基础上开发了乙醇两步法生产丁二烯。在20世纪40年代初,美国的90%以上乙醇用于生产丁二烯^[1]。然而,当时对催化剂体系的研究不足,导致乙醇的原料利用率低,丁二烯的收率也较低,并且生产过程消耗了大量能源。因此,乙醇法生产丁二烯的工艺逐渐被淘汰。随后几十年,丁二烯主要来自于石脑油蒸汽裂解装置的副产品^[2],对乙烯(石脑油蒸汽裂解的主要产物)的价格依赖性很大^[3]。自2008年以来,美国大量使用页岩气和凝析油,导致裂解原料从石脑油改为乙烷和丙烷,丁二烯的产量严重受限^[4]。

为了摆脱丁二烯生产对石油化工的依赖,科研工作者对乙醇合成丁二烯反应开展了大量的研究工作^[5]。目前,对该反应较为广泛接受的反应机理为(图1):(1)乙醇脱氢为乙醛,(2)乙醛羟醛缩合为3-羟基丁醛,(3)3-羟基丁醛脱水成为丁烯醛,(4)然后通过乙醇的氢转移还原丁烯醛生成丁烯醇,(5)最后丁烯醇脱水为丁二烯^[6]。反应过程中伴随着较多副反应的发生:乙醇脱水生成乙烯和乙醚,乙醇-乙醛缩合脱氢或乙醛歧化生成乙酸乙酯,以及丁烯醛加氢生成丁醇、丁烯和丁烷等。由于反应涉及的单元步骤较多,催化剂的设计和研发成为了乙醇合成丁二烯反应中的关键。

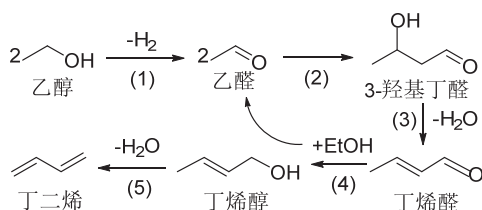


图1 乙醇合成丁二烯的反应机理

Figure 1 The reaction mechanism of synthesizing butadiene from ethanol

本文利用含氮有机助剂对 Zn-Zr/SBA-15 催化剂进行改性,制备了 Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂。通过改变催化剂表面的酸碱性,使酸碱量达到一个平衡。随后对催化剂进行了活性评价,并结合乙醇转化以及各种产物分布情况,计算了乙醇合成丁二烯反应中各个步骤的反应活性。通过 NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)和 CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)两种表征手段,对催化剂的酸碱性进行了分析,将关键反应步骤的反应活性与催化剂的酸碱性进行了关联,并总结出了催化剂酸碱位点的协同作用对乙醇合成丁二烯反应的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性

表1是改性前后催化剂的活性评价结果。改性前,Zn-Zr/SBA-15 催化剂的活性较低,主要表现在乙醇的转化率和丁二烯的选择性较低。加入含氮助剂后,乙醇的转化率明显提高(均在96%以上),丁二烯的选择性达到60%以上。其中,添加三聚氰胺的催化剂(Zn-Zr/SBA-15+M)上,丁二烯的收率达到了65.2%,产能达到了 $0.45 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,是推荐的具有工业应用价值的产能^[7]($0.15 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)的3倍。

表2是乙醇合成丁二烯关键反应步骤的活性。结合表1和表2可以发现,在加入含氮助剂后,乙醇的脱水能力上升,表现在产物上即是乙烯和乙醚的总含量上升。以加入三聚氰胺为例,改性后催化剂(Zn-Zr/SBA-15+M)上产物中乙烯和乙醚的总含量由5.51%上升到8.96%。加入其他含氮助剂的催化剂也有相似的变化趋势。我们也看到含氮助剂改性后,乙醇脱氢的活性下降了,说明含氮助剂的加入对催化剂的脱氢能力有一定的抑制作用;同时,含氮助剂的改性使催化剂对羟醛缩合步骤的活性提高了,这两个因素的共同作用表现在产物分布上即是乙醛的含量降低了(表1)。例如,在加入三聚氰胺后,乙醛的含量由9.73%下降到5.47%。从各组分在产物中的占比变化情况来看,大多数的C₄产物为目标产物丁二烯,其余为少量的丁烯醛、丁醛、丁醇等。由于产物中丁醇的含量下降,而丁二烯的含量上升,说明丁烯醛主要通过MPV反应转化为丁烯醇,进而脱水生成丁二烯,即添加含氮助剂削弱了催化剂对丁烯醛上C=C键的加氢能力。由此推测虽然含氮助剂的改性对

表1 Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂的活性评价

Table 1 Catalytic performance of Zn-Zr/SBA-15+X catalysts

催化剂 ^a	转化率/%	选择性/%						丁二烯收率/%	产能 ^c / (g _{BD} ·g _{cat} ⁻¹ ·h ⁻¹)
		丁二烯	乙烯	乙醛	乙醚	丁醇	其他 ^b		
Zn-Zr/SBA-15	90.9	50.0	4.72	9.73	0.79	2.90	31.9	45.5	0.32
Zn-Zr/SBA-15+M	99.5	65.5	8.42	5.47	0.54	1.07	18.9	65.2	0.45
Zn-Zr/SBA-15+Ma	98.5	63.7	10.4	4.84	0.63	0.96	19.5	62.7	0.44
Zn-Zr/SBA-15+Pm	99.4	61.4	13.2	2.60	0.63	0.96	21.2	61.0	0.42
Zn-Zr/SBA-15+Im	96.8	60.7	13.5	3.81	0.62	0.90	20.5	58.8	0.41
Zn-Zr/SBA-15+St	97.1	59.8	12.5	4.55	0.63	1.00	21.5	58.1	0.40

^a 反应条件: 0.2 g 催化剂, 反应温度 380 °C, 反应压力 0.1 MPa, 空速(WHSV)为 1.18 h⁻¹, N₂ 流速 10 mL·min⁻¹. M=三聚氰胺, Ma=三聚氰酸, Pm=1,10-菲啰啉, Im=咪唑, St=1,3,5-三嗪. ^b 其他包括丁烯、丙酮、丁烯醛、丁烯醇、乙酸乙酯、己三烯、甲苯、二甲苯等; 碳平衡超过 90%. ^c 产能=空速(WHSV)×乙醇转化率×丁二烯分子量(54.09)×丁二烯选择性/[2×乙醇分子量(46.07)].

ZnO 的脱氢和丁烯醛上 C=C 键的加氢能力起到抑制作用, 但能够更好地促进 ZrO₂ 上 Lewis 酸在催化反应中的作用, 有利于乙醛羟醛缩合反应中乙醛 β-C 上的氢或者羰基的活化, 提高 ZrO₂ 的缩合和 MPV 能力, 从而提高丁二烯的收率.

表2 乙醇合成丁二烯关键反应步骤的活性

Table 2 The activity of key steps in the process of ethanol to butadiene

催化剂	关键反应步骤活性/%			
	脱氢 ^a	脱水 ^b	缩合 ^c	MPV ^d
Zn-Zr/SBA-15	94.49	5.51	54.50	50.00
Zn-Zr/SBA-15+M	90.94	8.96	67.53	65.50
Zn-Zr/SBA-15+Ma	88.97	11.03	65.38	63.70
Zn-Zr/SBA-15+Pm	86.17	13.83	62.96	61.40
Zn-Zr/SBA-15+Im	85.88	14.12	62.30	60.70
Zn-Zr/SBA-15+St	86.87	13.13	61.51	59.80

^a 脱氢活性为乙醇衍生物的选择性总和, 除了乙烯和乙醚. ^b 脱水活性为乙烯和乙醚选择性的总和. ^c 缩合活性为丁二烯、丁烯醛、丁烯醇、丁醛、丁醇、丁烷、丁烯、己三烯等选择性的总和, 均来源于乙醛缩合反应. ^d MPV 活性为丁二烯、丁烷和丁烯醇选择性的总和.

2.2 催化剂的表征

为了研究 Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂的结构性质, 我们使用 N₂ 物理吸附脱附方法进行了表征, 如表 3 所示. 添加含氮助剂后, 催化剂的比表面积略有下降, 孔容和平均孔径略有增加. 在误差范围内可以认为比表面积、孔容和平均孔径是相同的. 然而, 含氮助剂在焙烧后形成的碳氮化合物有利于催化活性位点的分布^[8].

为了获取催化剂的晶体结构信息, 我们使用了 X 射线衍射对催化剂进行了分析. 从图 2 可以看出, 六个催化剂样品均在 2θ=23° 的位置出现衍射峰, 可归属于 SBA-15 载体的无定形二氧化硅^[9]. 除了 2θ=23° 的衍射峰外, 没有出现其他衍射峰, 这说明 ZnO 和 ZrO₂ 在 SBA-15 载体上高度分散, 这两者的颗粒尺寸低于 XRD 的检测限. ZnO 和 ZrO₂ 的高度分散是催化剂具有高活性的一个重要原因. 在添加了含氮助剂之后, 没有出现对应的碳氮化合物的衍射峰, 这说明碳氮化合物是以非晶的形式存在.

表3 Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂的结构性质

Table 3 Textural properties of Zn-Zr/SBA-15+X catalysts

催化剂	比表面积 ^a / (m ² ·g ⁻¹)	孔容 ^b / (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 ^c / nm
Zn-Zr/SBA-15	385.1	0.94	0.95
Zn-Zr/SBA-15+M	346.6	1.02	1.17
Zn-Zr/SBA-15+Ma	360.7	1.02	1.04
Zn-Zr/SBA-15+Pm	354.4	0.95	1.05
Zn-Zr/SBA-15+Im	361.4	1.00	1.07
Zn-Zr/SBA-15+St	351.1	0.96	1.07

^a Brunauer-Emmett-Teller surface area. ^b Single point pore volume at $p/p_0=0.98$. ^c The average pore diameter (DFT method).

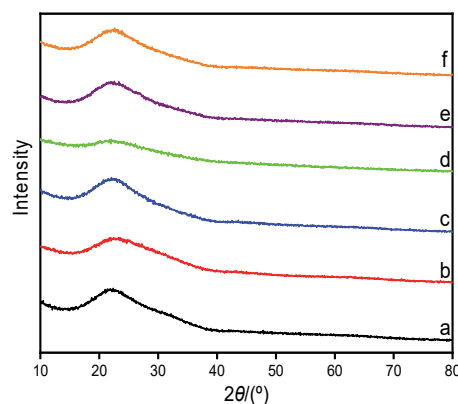


图2 Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂的 XRD 图

Figure 2 XRD patterns of Zn-Zr/SBA-15+X catalysts

(a) Zn-Zr/SBA-15; (b) Zn-Zr/SBA-15+M; (c) Zn-Zr/SBA-15+Ma; (d) Zn-Zr/SBA-15+Pm; (e) Zn-Zr/SBA-15+Im; (f) Zn-Zr/SBA-15+St

鉴于催化剂的比表面积、容积和平均孔径相似, 催化剂中 ZnO-ZrO₂ 的酸碱性将对乙醇合成丁二烯关键反应步骤(表 2)起到决定性作用. 为此, 我们通过 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 两种表征手段, 对催化剂的酸碱性进行了测定. 由表 4 可以看出, Zn-Zr/SBA-15 催化剂上有两个酸性位点, 分别对应 SBA-15 载体的弱酸位点上 NH₃ 的脱附峰(181 °C), 以及 ZnO-ZrO₂ 的中等酸位点上 NH₃ 的脱附峰(368 °C)^[10]. 当经过含氮助剂改性后, 催化剂的酸强度和数量都发生了不同程度的改变, 这两

者的变化对催化剂活性的影响将在后续部分进行详细阐述. 由表 4 还可以看出, Zn-Zr/SBA-15 催化剂上有三个碱性位点, 分别对应 SBA-15 载体的弱碱和强碱 Si-OH 位点(102 °C 和 400 °C 恒温区), 以及 ZnO-ZrO₂ 上中等强度碱性位点(323 °C)^[10]. 经过含氮助剂改性后, 催化剂的碱强度和数量也都发生了不同程度的改变, 对催化剂活性的影响也将在此后部分进行详细阐述.

我们进一步通过原位吡啶红外表征技术明确了催化剂上酸性位点的类型. 如图 3A 所示, 在 Zn-Zr/SBA-15 催化剂上, 1595、1578 和 1445 cm⁻¹ 出现的峰归属于 SBA-15 载体上弱酸性位点和吡啶形成的氢键振动峰^[11]; 1610、1490 和 1451 cm⁻¹ 出现的峰为 ZnO 和 ZrO₂ 的 Lewis 酸位点上的吡啶吸附峰^[12]; 由于 1540 cm⁻¹ 处没有吸附峰(图 3B), Zn-Zr/SBA-15 催化剂上没有 Brønsted 酸, 只有 Lewis 酸位点^[13]. 在添加含氮助剂改性后, 如图 4~图 8 中 B 图所示, 在 1540 cm⁻¹ 处出现一个吡啶在 Brønsted 酸上的吸附峰. 由于 Brønsted 酸主要影响催化剂的脱水活性(表 2), 产物中乙烯和乙醚含量都有所增加(表 1). Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂的 Lewis 酸位点上吡啶吸附峰位置与 Zn-Zr/SBA-15 催化剂的一致,

但峰强度有所变化: 在室温时(图 3~图 8 中 B 图), 1610、1490、1451 cm⁻¹ 的吸附峰强度明显增强; 即使催化剂温度升高至 300 °C(图 3~图 8 中 A 图), 这些吸附峰的强度仍然显著高于 Zn-Zr/SBA-15 催化剂的峰强度. 这说明了含氮助剂可有效提高 ZnO 和 ZrO₂ 的分散度, 从而增加了 Lewis 酸位点的数量.

2.3 催化剂酸碱性与各反应步骤的关联

将催化剂的酸碱位点的强度和数量(表 4)与乙醇合成丁二烯关键反应步骤的活性(表 2)进行作图, 可以得到催化剂的酸碱性与脱氢活性、缩合活性、MPV 活性和丁二烯收率之间的关联.

2.3.1 催化剂酸碱性与脱氢活性的关联

由图 9a 所示, 乙醇脱氢活性随着 SBA-15 载体弱酸含量的增加先上升后下降. 随着 ZnO-ZrO₂ 的中等 Lewis 酸含量的提高而下降(图 9b), 而与中等 Lewis 酸强度呈倒火山型曲线(图 9c). 这说明弱酸和中酸含量和强度过高, 在反应过程中将导致乙醇脱水反应的发生. 而乙醇脱水反应和脱氢反应是互为竞争反应, 脱水反应会抑制脱氢反应, 产生副产物如乙烯和乙醚. 催化剂的脱氢能

表 4 Zn-Zr/SBA-15+X 催化剂的酸碱性

Table 4 The acidity and basicity of Zn-Zr/SBA-15+X catalysts

Catalyst	Acid sites concentration ^{a/} (mmol·g ⁻¹), [T ^c /°C]			Basic sites concentration ^{b/} (mmol·g ⁻¹), [T ^c /°C]			
	Weak	Moderate	Total	Weak	Moderate	Strong	Total
Zn-Zr/SBA-15	0.026 [181]	0.070 [368]	0.096	0.001 [102]	0.052 [323]	0.052 [400]	0.105
Zn-Zr/SBA-15+M	0.022 [181]	0.078 [320]	0.100	0.0008 [98]	0.055 [347]	0.056 [400]	0.112
Zn-Zr/SBA-15+Ma	0.030 [184]	0.091 [348]	0.121	0.0006 [105]	0.054 [331]	0.058 [400]	0.113
Zn-Zr/SBA-15+Pm	0.028 [187]	0.089 [360]	0.117	0.0009 [103]	0.058 [375]	0.063 [400]	0.122
Zn-Zr/SBA-15+Im	0.027 [179]	0.115 [345]	0.142	0.0009 [95]	0.056 [367]	0.060 [400]	0.117
Zn-Zr/SBA-15+St	0.029 [191]	0.086 [368]	0.115	0.0012 [116]	0.061 [362]	0.052 [400]	0.114

^a Determined by NH₃-TPD. ^b Determined by CO₂-TPD. ^c The desorption temperature of TPD peaks.

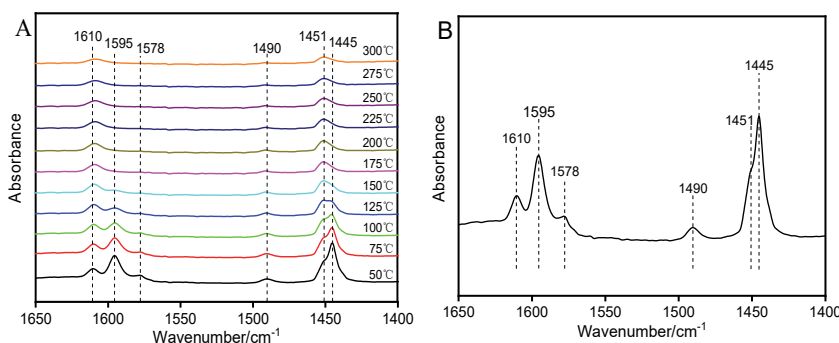


图 3 Zn-Zr/SBA-15 催化剂的吡啶红外图: (A) 不同温度; (B) 室温

Figure 3 FTIR spectra of pyridine adsorption over Zn-Zr/SBA-15 catalyst: (A) at different temperatures; (B) at room temperature

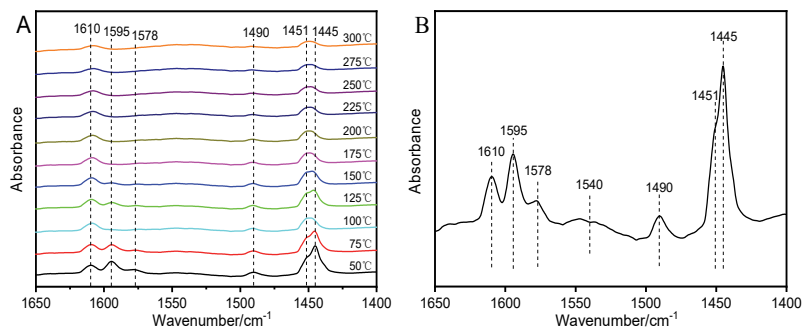


图4 Zn-Zr/SBA-15+M 催化剂的吡啶红外图: (A) 不同温度; (B) 室温

Figure 4 FTIR spectra of pyridine adsorption over Zn-Zr/SBA-15+M catalyst: (A) at different temperatures; (B) at room temperature

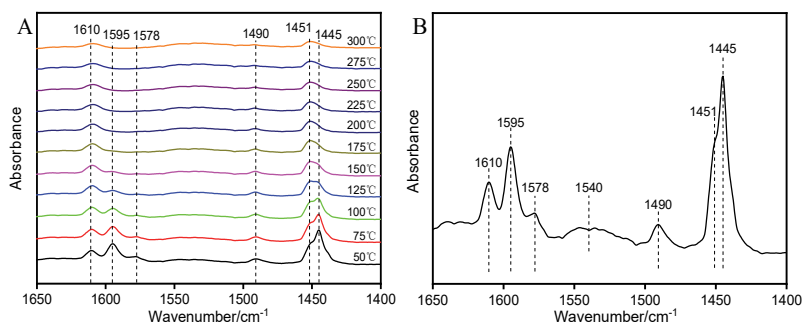


图5 Zn-Zr/SBA-15+Ma 催化剂的吡啶红外图: (A) 不同温度; (B) 室温

Figure 5 FTIR spectra of pyridine adsorption over Zn-Zr/SBA-15+Ma catalyst: (A) at different temperatures; (B) at room temperature

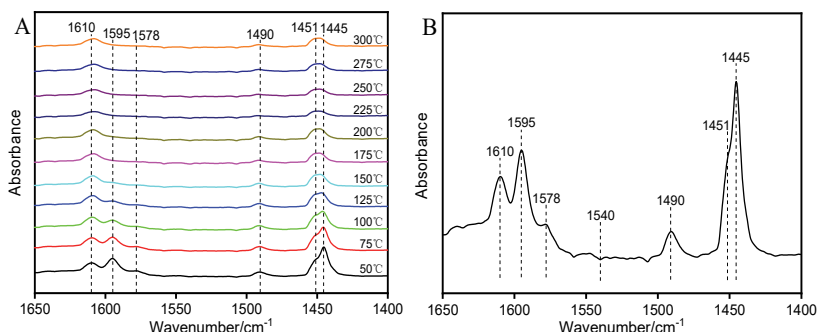


图6 Zn-Zr/SBA-15+Pm 催化剂的吡啶红外图: (A) 不同温度; (B) 室温

Figure 6 FTIR spectra of pyridine adsorption over Zn-Zr/SBA-15+Pm catalyst: (A) at different temperatures; (B) at room temperature

力与弱碱含量无关(图 9d), 但与其它碱性位点的关系可以总结为乙醇的脱氢活性随着碱含量和强度的增加而降低(图 9e~9g). 因此, 适当数量的弱酸、中酸、中碱和强碱有助于乙醇脱氢反应的发生, 过量的弱酸和中酸将导致乙醇的脱水反应。

由于催化剂的中酸含量高于弱酸含量(表 4), 脱氢活性与总酸含量的关系(图 9h)更接近与中酸含量的变化情况(图 9b). 这在缩合活性、MPV 活性、丁二烯收率与催化剂总酸含量的关联中也有所体现. 至于脱氢活性与催化剂总碱含量的关系(图 9i), 由于催化剂的中碱和强碱含量基本相同, 且远大于弱碱含量(表 4), 我们可以利用图 9i 中关联曲线的变化趋势, 来判断中碱还是强碱起着关键催化作用. 将图 9i 与图 9e(中碱)和图 9g(强碱)进行对比, 可以看到脱氢活性与总碱含量的关系更接近与

中碱含量的变化情况. 中碱的关键催化作用在缩合活性、MPV 活性、丁二烯收率与催化剂总碱含量的关联中也可以得到证实。

2.3.2 催化剂酸碱性与缩合活性的关联

在乙醛缩合过程中, 酸、碱以及酸碱对都可以进行催化^[14]. 由图 10a 所示, 缩合活性与弱酸含量呈倒火山曲线, 随着弱酸量的提高, 缩合活性先下降后上升. 与中酸含量则呈现正火山曲线关系(图 10b), 但随着中酸强度的提高, 缩合活性逐渐降低(图 10c). 对于催化剂的碱性位点, 缩合活性与弱碱含量无关(图 10d), 但与中碱含量(图 10e)、中碱强度(图 10f)、强碱含量(图 10g)都呈现正火山曲线关系. 可以看出催化剂的酸碱性质与其缩合活性密不可分. 若酸碱的强度过低或者过高, 中间

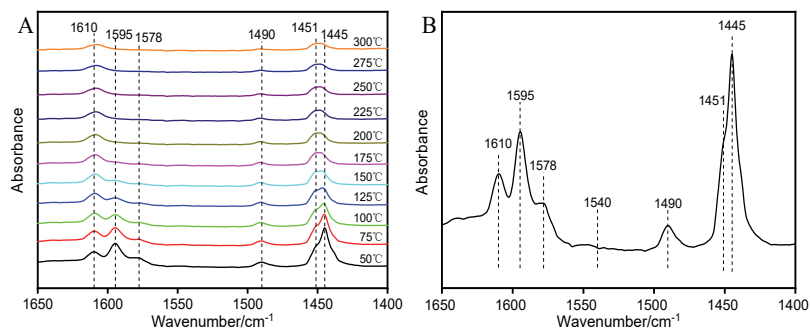


图 7 Zn-Zr/SBA-15+Im 催化剂的吡啶红外图: (A) 不同温度; (B) 室温

Figure 7 FTIR spectra of pyridine adsorption over Zn-Zr/SBA-15+Im catalyst: (A) at different temperatures; (B) at room temperature

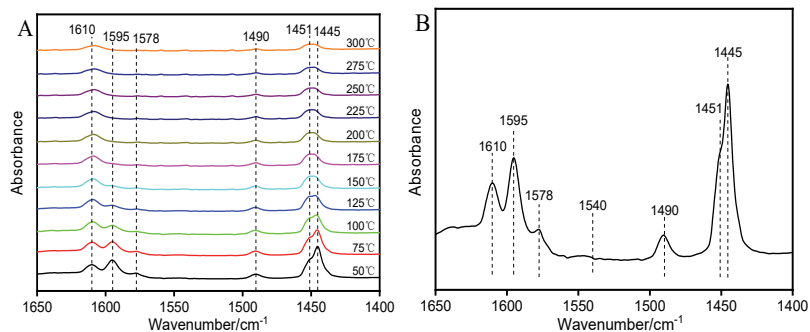


图 8 Zn-Zr/SBA-15+St 催化剂的吡啶红外图: (A) 不同温度; (B) 室温

Figure 8 FTIR spectra of pyridine adsorption over Zn-Zr/SBA-15+St catalyst: (A) at different temperatures; (B) at room temperature

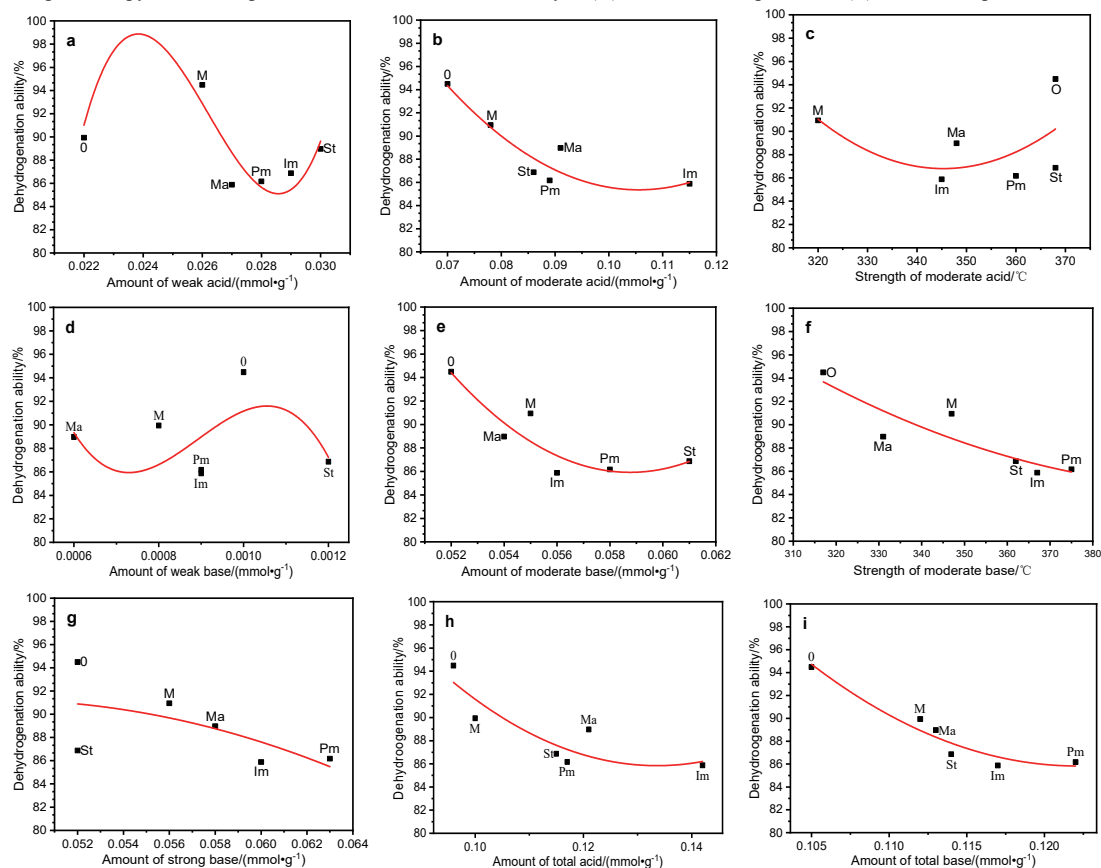


图 9 脱氢活性与催化剂酸碱性的关联: (a) 弱酸含量; (b) 中酸含量; (c) 中酸强度; (d) 弱碱含量; (e) 中碱含量; (f) 中碱强度; (g) 强碱含量; (h) 总酸含量; (i) 总碱含量

Figure 9 The dehydrogenation ability against (a) the amount of weak acid; (b) the amount of moderate acid; (c) the strength of moderate acid; (d) the amount of weak base; (e) the amount of moderate base; (f) the strength of moderate base; (g) the amount of strong base; (h) the amount of total acid; (i) the amount of total base

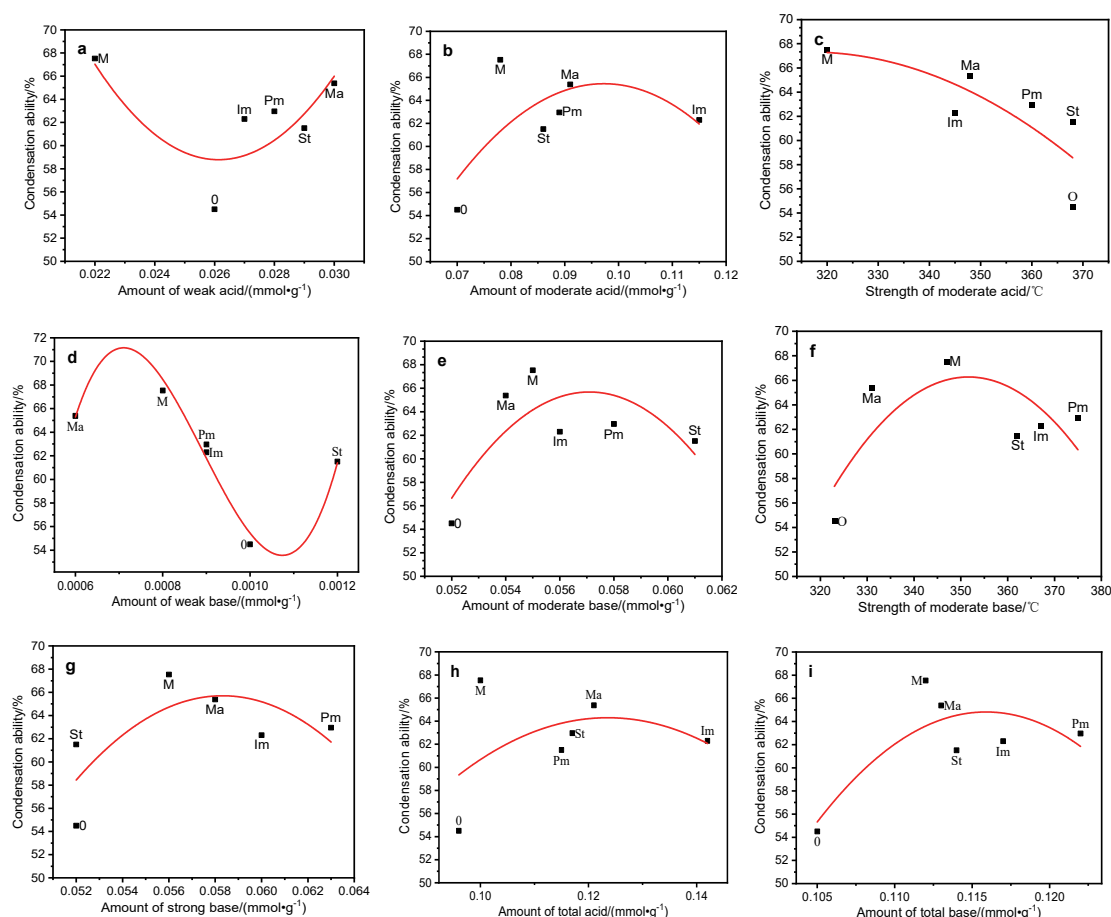


图 10 缩合活性与催化剂酸碱性的关联: (a)弱酸含量; (b)中酸含量; (c)中酸强度; (d)弱碱含量; (e)中碱含量; (f)中碱强度; (g)强碱含量; (h)总酸含量; (i)总碱含量

Figure 10 The condensation ability against (a) the amount of weak acid; (b) the amount of moderate acid; (c) the strength of moderate acid; (d) the amount of weak base; (e) the amount of moderate base; (f) the strength of moderate base; (g) the amount of strong base; (h) the amount of total acid; (i) the amount of total base

产物乙醛很可能不被活化, 或可能发生过度缩合形成碳覆盖活性位点. 所以, 中等数量的中酸和中碱将有利于缩合活性.

2.3.3 催化剂酸碱性与 MPV 活性的关联

从图 11 可以看出, MPV 活性与催化剂酸碱性的关系类似于缩合活性与催化剂酸碱性的关系, 也就是说 MPV 反应和乙醛缩合反应的关键都是对羰基的催化活化^[15].

2.3.4 催化剂酸碱性与丁二烯收率的关联

最后, 将催化剂的酸碱性与丁二烯的收率相关联, 如图 12 所示. 丁二烯的收率与催化剂酸碱性的变化趋势与缩合活性和 MPV 活性基本保持一致, 可见提高丁二烯收率的关键在于提高催化剂的缩合能力和 MPV 能力.

3 结论

本文采用水热合成法制备出了一系列含氮助剂改性的催化剂 Zn-Zr/SBA-15+X (X=M、Ma、Pm、Im、St), 并测定了催化剂在乙醇合成丁二烯反应中的活性,

其中 Zn-Zr/SBA-15+M 催化剂的活性最高(乙醇的转化率为 99.5%, 丁二烯的选择性为 65.5%, 丁二烯的产能达到了 $0.45 \text{ g}_{\text{BD}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). 随后, 通过一系列的表征手段如 N_2 物理吸附脱附、XRD、程序升温脱附、原位红外表征技术等, 对催化剂的物理性质(包括比表面积、孔径、平均孔径、晶体结构)和酸碱性质(包括催化剂的酸碱类型、酸碱强度、酸碱含量)进行分析, 揭示了乙醇合成丁二烯反应中的关键反应步骤(乙醇脱氢、乙醛缩合、MPV)和丁二烯收率与催化剂的酸碱性质之间的关联. 发现适当数量的弱酸、中酸、中碱和强碱有助于乙醇脱氢反应的发生, 过量的弱酸和中酸将导致乙醇的脱水反应. 此外, 乙醛缩合反应和 MPV 反应与催化剂酸碱性的变化趋势大体相同, 即中等数量的中酸和中碱将有利于缩合和 MPV 反应的发生, 说明这两个反应都发生在催化剂的同一活性位点, 或者说功能相似的活性位点, 反应的关键都是对羰基的催化活化. 催化剂的弱碱位点不对乙醇合成丁二烯反应产生影响, 但中酸和中碱位点起着关键催化作用. 对于丁二烯的收率而言, 乙醇脱氢生成乙醛的步骤虽然很重要, 但更加取决于后续乙醛缩合和 MPV 反应的催化活性.

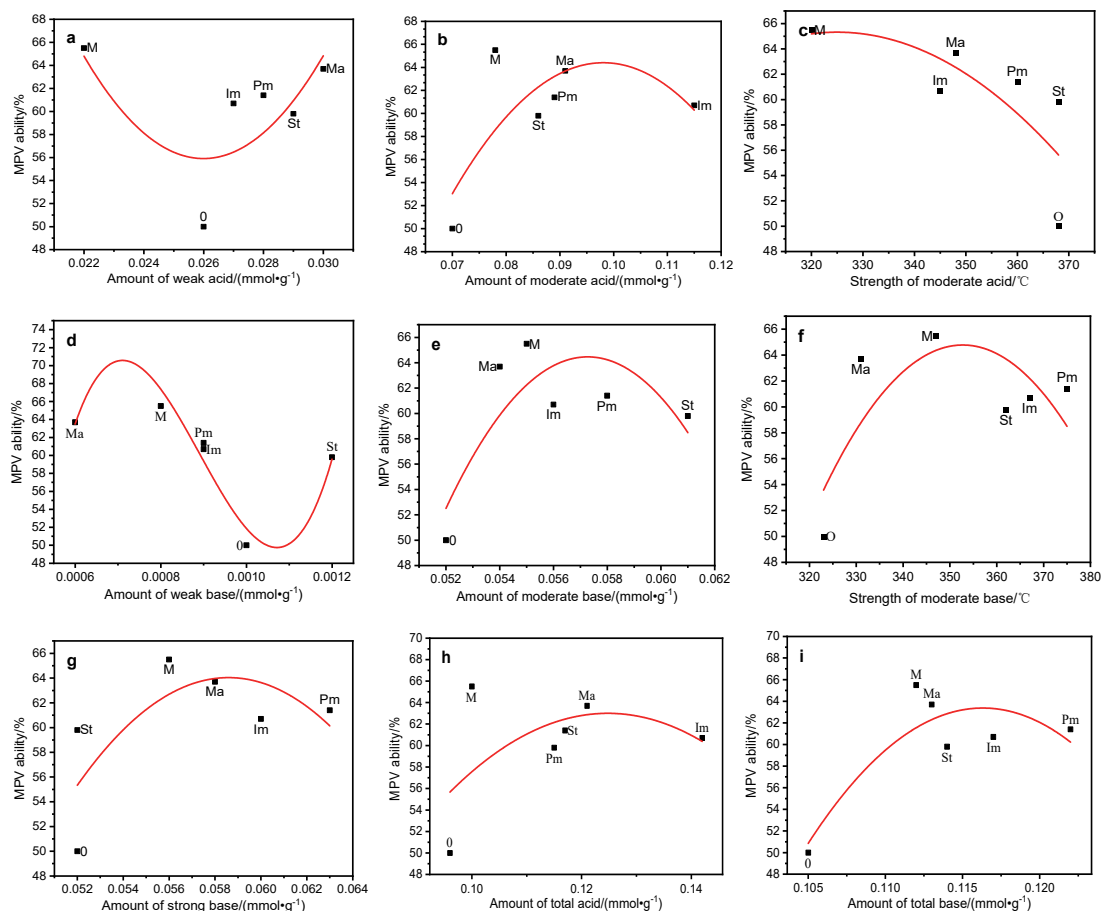


图 11 MPV 活性与催化剂酸碱性的关联: (a)弱酸含量; (b)中酸含量; (c)中酸强度; (d)弱碱含量; (e)中碱含量; (f)中碱强度; (g)强碱含量; (h)总酸含量; (i)总碱含量

Figure 11 The MPV ability against (a) the amount of weak acid; (b) the amount of moderate acid; (c) the strength of moderate acid; (d) the amount of weak base; (e) the amount of moderate base; (f) the strength of moderate base; (g) the amount of strong base; (h) the amount of total acid; (i) the amount of total base

4 实验部分

4.1 原料和试剂

五水合硝酸锆(99%)、六水合硝酸锌(99.9%)、三聚氰胺(99%, 简称为 M)、三聚氰酸(99%, 简称为 Ma)、1,10-菲啰啉(99%, 简称为 Pm)、咪唑(99%, 简称为 Im)、1,3,5-三嗪(99%, 简称为 St)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, SBA-15(99.9%, 购自南京先丰纳米科技有限公司), 无水乙醇(99.7%, 购自安徽安特食品股份有限公司), 去离子水由实验室超纯水机提供。

4.2 催化剂的制备

使用水热法制备不同含氮有机物改性的氧化物催化剂。以 Zn-Zr/SBA-15+M 为例, 将 0.2277 g 六水合硝酸锌和 0.2824 g 五水合硝酸锆溶解在 40 mL 去离子水中。然后加热至 90 °C 并搅拌溶解 0.1838 g 三聚氰胺。待三聚氰胺完全溶解后, 加入 1 g SBA-15 载体, 搅拌 30 min 后将溶液转移到高压水热釜中, 静置反应 24 h。反应后, 待溶液冷却后取出, 在油浴锅中 110 °C 搅拌蒸干

溶剂, 然后放入鼓风干燥箱中 110 °C 充分去除水分。最后, 转移到马弗炉中 450 °C 保持 4 h, 得到 Zn-Zr/SBA-15+M。其他催化剂使用相同物质的量的含氮助剂, 并以相同方法制备, Zn 和 Zr 的比例保持不变。

4.3 催化剂的评价

采用固定床反应器评价催化剂。首先称取 0.2 g 催化剂放于固定床反应管中, 两端用衬管和石英棉压紧。以氮气作为固定床载气, 流量为 10 mL·min⁻¹; 同时, 乙醇原料通过高压恒流泵以 0.005 mL·min⁻¹ 的流速进入反应管进行反应。产物经 200 °C 保温段后, 通过六通阀自动取样器进入色谱进行在线分析(PoraPLOT Q-HT 毛细管柱, FID 检测器)。乙醇转化率、丁二烯选择性、丁二烯收率、丁二烯产能、以及脱氢、脱水、缩合、MPV 反应活性, 根据以下公式计算:

$$\text{乙醇转化率}(\%) = \frac{[\text{进料乙醇的碳物质的量} - \text{未反应乙醇的碳物质的量}]}{\text{进料乙醇的碳物质的量}} \times 100\% \quad (1)$$

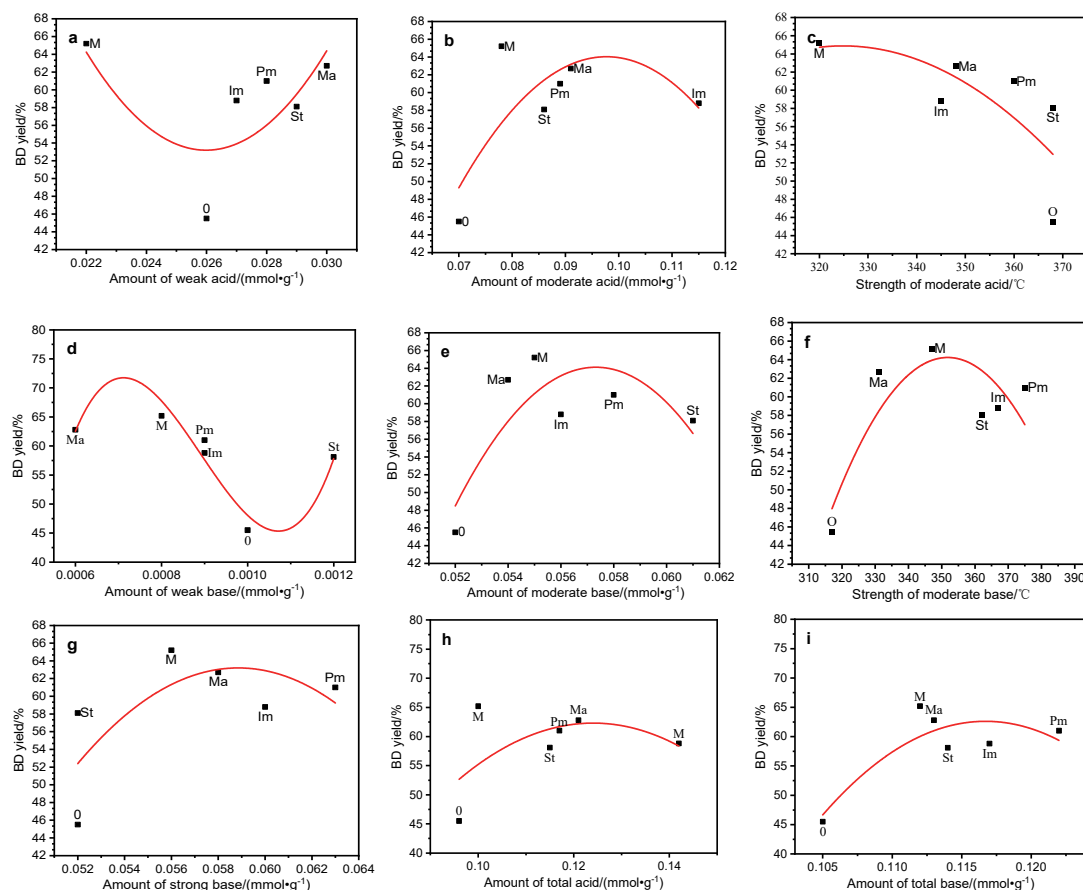


图 12 丁二烯收率与催化剂酸碱性的关联: (a)弱酸含量; (b)中酸含量; (c)中酸强度; (d)弱碱含量; (e)中碱含量; (f)中碱强度; (g)强碱含量; (h)总酸含量; (i)总碱含量

Figure 12 The BD yield against (a) the amount of weak acid; (b) the amount of moderate acid; (c) the strength of moderate acid; (d) the amount of weak base; (e) the amount of moderate base; (f) the strength of moderate base; (g) the amount of strong base; (h) the amount of total acid; (i) the amount of total base

丁二烯选择性(%) = 产品中丁二烯的碳物质的量 / 产品总的碳物质的量 $\times 100\%$ (2)

丁二烯收率(%) = 乙醇转化率 $\times$ 丁二烯选择性 (3)

丁二烯产能($\text{g}_{\text{BD}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) = 空速(WHSV) $\times$ 乙醇转化率 $\times$ 丁二烯分子量(54.09) $\times$ 丁二烯选择性 / [2 $\times$ 乙醇分子量(46.07)] (4)

脱氢活性(%) = 1 - 烯选择性 - 乙醚选择性 (5)

脱水活性(%) = 乙烯选择性 + 乙醚选择性 (6)

缩合活性(%) = 乙醛缩合反应产物(丁二烯、丁烯醛、丁烯醇、丁醛、丁醇、丁烷、丁烯、己三烯等)选择性之和 (7)

MPV 活性(%) = 丁二烯选择性 + 丁烷选择性 + 丁烯醇选择性 (8)

4.4 催化剂的表征

(1) 采用 N_2 物理吸附仪(ASIQC0 FV100-2)测量催化剂的比表面积和孔结构; (2) X 射线衍射仪(PANalytical

X'Pert PRO)表征催化剂的晶体结构, 其中 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.015418 \text{ nm}$)作为辐射源, 2θ 的扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$; (3)透射电子显微镜(Tecnai G2 F30 S-Twin, 300 kV)来表征催化剂形貌和微观结构; (4) NH_3 和 CO_2 程序升温脱附测定催化剂的酸碱性质; (5)原位傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50 FTIR)检测催化剂中酸的类型和强度: 在测量之前, 将催化剂使用氩气 150°C 干燥 1 h 后, 降至室温采集谱图. 随后在氩气流中, 利用鼓泡法将吡啶引入原位池中, 并在室温下吸附和吹扫 30 min. 然后, 开始程序升温, 每 25°C 采集一次谱图, 直至升温到 300°C 结束. 通过将吸附吡啶的红外谱图与预处理干燥后的红外谱图相减, 得到催化剂样品对吡啶的吸附信息.

References

- [1] Corson, B. B.; Stahly, E. E.; Jones, H. E.; Bishop, H. D. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 1012.
- [2] Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 11980.
- [3] (a) Cespi, D.; Passarini, F.; Vassura, I.; Cavani, F. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1625. (b) Shylesh, S.; Gokhale, A. A.; Scown, C. D.; Kim,

- D.; Ho, C. R.; Bell, A. T. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1462.
- [4] Pomalaza, G.; Arango Ponton, P.; Capron, M.; Dumeignil, F. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 4860.
- [5] (a) Li, H.; Riisager, A.; Saravanamurugan, S.; Pandey, A.; Sangwan, R. S.; Yang, S.; Luque, R. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 148. (b) Bin Samsudin, I.; Zhang, H.; Jaenicke, S.; Chuah, G.-K. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 4199.
- [6] Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I.; Ordonsky, V. V.; Taarning, E. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2527.
- [7] Makshina, E. V.; Janssens, W.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Catal. Today* **2012**, *198*, 338.
- [8] Zhou, B.-X.; Ding, S.-S.; Zhang, B.-J.; Xu, L.; Chen, R.-S.; Luo, L.; Huang, W.-Q.; Xie, Z.; Pan, A.; Huang, G.-F. *Appl. Catal., B* **2019**, *254*, 321.
- [9] Osuga, R.; Fang, P.; Nishiyama, H.; Takizawa, K.; Yagihashi, N.; Yokoi, T.; Kondo, J. N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2022**, *346*, 112278.
- [10] Tu, P.-X.; Xue, B.; Tong, Y.-Q.; Zhou, J.; He, Y.-H.; Cheng, Y.-H.; Ni, J.; Li, X.-N. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 7258.
- [11] Damyanova, S.; Grange, P.; Delmon, B. *J. Catal.* **1997**, *168*, 421.
- [12] (a) Larina, O. V.; Kyriienko, P. I.; Balakin, D. Y.; Vorokhta, M.; Khalakhan, I.; Nychiporuk, Y. M.; Matolin, V.; Soloviev, S. O.; Orlyk, S. M. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 3964. (b) Connell, G.; Dumesic, J. A. *J. Catal.* **1987**, *105*, 285. (c) Larina, O. V.; Kyriienko, P. I.; Soloviev, S. O. *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 1162.
- [13] Ordonsky, V. V.; Sushkevich, V. L.; Ivanova, I. I. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *333*, 85.
- [14] (a) Jiang, D.-H.; Fang, G.-Q.; Tong, Y.-Q.; Wu, X.-Y.; Wang, Y.-F.; Hong, D.-S.; Leng, W.-H.; Liang, Z.; Tu, P.-X.; Liu, L.; Xu, K.-Y.; Ni, J.; Li, X.-N. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 11973. (b) Wu, X.-Y.; Fang, G.-Q.; Liang, Z.; Leng, W.-H.; Xu, K.-Y.; Jiang, D.-H.; Ni, J.; Li, X.-N. *Catal. Commun.* **2017**, *100*, 15.
- [15] (a) Urbano, F. J.; Aramendía, M. A.; Marinas, A.; Marinas, J. M. *J. Catal.* **2009**, *268*, 79. (b) Liang, Z.; Jiang, D.-H.; Fang, G.-Q.; Leng, W.-H.; Tu, P.-X.; Tong, Y.-Q.; Liu, L.; Ni, J.; Li, X.-N. *ChemistrySelect* **2019**, *4*, 4364.

(Cheng, B.)