酯加氢制乙二醇/乙醇高效铜基催化剂的构筑

王悦, 吕静, 赵玉军, 马新宾*

天津大学化工学院, 天津化学化工协同创新中心, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072

*通讯作者, E-mail: xbma@tju.edu.cn

收稿日期: 2019-11-21; 接受日期: 2020-01-13; 网络版发表日期: 2020-02-12

国家自然科学基金(编号: 21938008, 21706184, 21878227)和天津市自然科学基金(编号: 18JCQNJC06100)资助项目

摘要 酯加氢反应是由合成气制高附加值大宗含氧化学品的关键步骤之一, 也是天然油脂、生物质衍生物等转化利用的关键环节. 铜基催化剂因其良好的C=O/C-O键选择性加氢性能被广泛应用于酯加氢反应中, 受到了越来越多的关注. 本文重点综述了近几年铜基催化剂在酯加氢催化作用机制与构效关系解析方面的最新进展, 探讨了催化剂构筑策略及其反应-吸附-扩散耦合作用规律, 介绍了催化剂的工业实践及发展方向.

关键词 铜基催化剂, 乙二醇, 乙醇, 催化机制, 碳氧键加氢

1 引言

随着经济的迅速发展, 对能源的需求量也与日俱增, 石油对外依存度逐年上升. 2018年, 我国的石油对外依存度已突破70%, 能源安全形势严峻. 因此, 结合我国“贫油、少气、煤资源相对丰富”的资源结构现状和合成气来源丰富(如煤、生物质、工业排放气等)的特点, 开发非石油路线合成乙醇酸酯、乙二醇、乙醇等高值含氧化合物及大宗化学品的绿色工艺, 有利于减少对石油资源的依赖, 符合我国能源安全与战略发展的重大需求.

低碳醇类(如乙醇、乙二醇)可用于油品添加剂、聚酯合成工业等, 应用前景广阔. 乙醇是一种重要的清洁能源, 可直接作为燃料或与汽油混合使用, 大幅降低汽车尾气中CO、碳氢化合物等污染物的排放^[1]. 随着近年来乙醇汽油的逐步推广, 燃料乙醇的需求大幅增

加. 乙二醇(EG)广泛应用于聚酯纤维、塑料、橡胶、防冻剂和润滑剂等产业^[2]. 随着我国聚酯产能的逐年提升, 至2018年, 我国的乙二醇消费量已突破1600万吨, 跃居全球第一, 占比超过50%. 近10年来我国乙二醇产量虽大大提升, 但仍无法满足国内需求. 目前, 我国乙二醇对外依存度仍高达60%左右, 市场潜力巨大.

合成气经乙酸甲酯(MA)加氢制乙醇与合成气经草酸二甲酯(DMO)加氢制乙二醇工艺(图1), 均具有原子利用率高、绿色高效等优点, 备受学术界和工业界的重视, 也逐渐成为我国新型煤化工技术发展的最具代表性工艺之一. 上述工艺均包括羰基合成酯类和酯类加氢生成目标醇类产物两个环节^[3]. 作为其中的关键步骤之一, 高效稳定的酯加氢反应催化剂的开发是研究的热点与难点. 此外, 乙酸甲酯、草酸二甲酯作为典型的羧基酯类分子, 对其加氢过程及催化剂构效关系的研究, 亦可为天然油脂(脂肪酸甲酯)、生物质

引用格式: Wang Y, Lv J, Zhao Y, Ma X. High-performance copper-based catalysts for ethylene glycol and ethanol synthesis via ester hydrogenation reactions. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 183–191, doi: [10.1360/SSC-2019-0153](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0153)

图1 合成气经酯加氢反应制醇类化学品工艺的示意图(网络版彩图)

Figure 1 Scheme of the routes for ethylene glycol and ethanol synthesis from syngas via ester hydrogenation (color online).

衍生物(糠醛、丁二酸酯)等酯类加氢过程提供有效的实验基础和理论指导。

铜基催化剂因具有良好的C=O/C-O键选择性加氢活性,且成本低廉,被广泛应用于气相酯类加氢反应中。长期以来,众多研究学者已在铜基催化剂的制备、表面活性组分的确定及其催化作用机制方面的研究取得了长足的进展^[4-8]。其中,以层状硅酸铜为前驱体的Cu/SiO₂催化剂,表现出优秀的稳定性和效率^[9-11],加之规模化制备技术的发展,被成功应用于煤制乙二醇工业生产中。近些年,研究人员针对酯加氢铜基催化剂表面活性位分布及催化作用机制、催化剂形貌效应等构效关系解析与催化剂构筑等方面进行了进一步探索。

2 铜基催化剂活性物种催化作用机制

2.1 活性物种的形成

相较于其他氧化物载体,SiO₂负载的铜基催化剂表现出优秀的乙二醇/乙醇选择性^[9],被广泛应用于上述酯加氢反应中。在早期研究中,金属铜被认为是酯类加氢的主要活性位^[12-14],尤其在以浸渍法为主要制备方法的Cu/SiO₂催化剂中,随着金属铜比表面积的增加,其酯加氢性能显著提升。然而,随着学者们逐渐采用沉积沉淀法^[5]、尿素水解法^[7,8]、蒸氨法^[4,9]等制备高效的Cu/SiO₂催化剂,对其中活性物种的辨认及催化作用机制也产生了新的认识。

沉积沉淀法、尿素水解法或蒸氨法所制备的Cu/SiO₂催化剂还原后存在高度分散且稳定的Cu⁰与Cu⁺物种。学者们对其形成条件及过程进行了大量研究。制备过程中,氧化硅表面羟基与部分铜物种结合,使铜离子接枝于硅氧四面体顶端,焙烧后形成层状硅酸铜结构,其余铜物种则在焙烧后以CuO纳米颗粒高度分散于硅

酸铜层间或表面;适度还原后,具有Cu-O-Si强相互作用的层状硅酸铜结构可形成稳定的Cu⁺物种,而CuO纳米颗粒则被还原为高分散的Cu⁰物种,且制备中溶液pH值、焙烧温度、还原温度等均会影响两种铜物种的数量^[4,9]。此外,本课题组还对蒸氨法中层状硅酸铜的形成过程进行了讨论,发现氨离子是硅酸铜物种形成的关键,且硅源表面羟基数量与所形成的硅酸铜数量呈正相关^[15],并系统考察了蒸氨法中铜离子浓度、铜物种前驱体与载体混合时间及载体预处理方式对催化剂中层状硅酸铜含量及其还原后表面铜物种分布的影响规律^[16]。通过改变载体硅源种类,还可在中性环境下通过水解沉淀法制备层状硅酸铜。该方法避免了传统蒸氨法中大量氨水的使用和排放^[17],并可在高负载量下形成大量层状硅酸铜结构。随着铜负载量的增加,可使部分层状硅酸铜卷曲成纳米管,可有效提升Cu⁰与Cu⁺比表面积,使催化剂在较低温度下仍表现出优异的酯加氢性能。

2.2 Cu⁰与Cu⁺物种协同催化中的平衡效应

文献中指出,相比于传统浸渍法,沉积沉淀法、尿素水解法或蒸氨法等所得的催化剂表现出较优的酯加氢性能,同时提出了Cu⁰与Cu⁺物种的协同作用是催化气相酯类加氢反应的关键。但反应中活性铜物种的确定及其具体的催化作用机制,以及酯类加氢反应中Cu⁰与Cu⁺的最佳配比问题,长期以来引起了学者们激烈的讨论,不同学者甚至得到了相反的实验结论。Dai等^[5,6]认为具有最大Cu⁰/Cu⁺比例的催化剂表现出最佳的草酸酯加氢性能。本课题组^[9]早期也观测到乙醇的生成速率与催化剂表面Cu⁰数量呈正相关,而与Cu⁺数量无明显规律,并认为Cu⁺/(Cu⁰+Cu⁺)为0.33时性能最佳。另一方面,Yuan等^[7]发现Cu⁺比表面积的增加是提升催化剂酯加氢性能的关键。

针对Cu/SiO₂催化剂活性物种作用机制的问题,本课题组合成了一系列具有适当孔结构、形貌织构相似且铜物种高分散度的催化剂,并使Cu⁰与Cu⁺物种的比表面积分别在5.0~44.2 m²/g与6.7~20.5 m²/g之间广泛分布。该系列催化剂加氢性能仅受活性中心种类、数量及位置的影响,使对不同铜物种在酯加氢反应中的催化作用机制的研究成为可能。进而发现Cu⁰与Cu⁺物种催化加氢性能竞争性地表现出主导作用。当催化剂表面Cu⁰物种含量不足时(小于20 m²/g),其加氢性能随

表面 Cu^0 物种比表面积的增加而提升;而当催化剂表面 Cu^0 物种相对比较充足时, Cu^+ 物种起到主导作用,加氢性能与表面 Cu^+ 物种比表面积呈线性正相关.可见,二者在协同催化酯类加氢反应中存在平衡效应(图2)^[16].

2.3 活性物种催化作用机制解析

本课题组通过原位红外光谱实验和密度泛函(DFT)理论模拟计算相结合的手段对 Cu^0 与 Cu^+ 物种对酯加氢反应的协同催化作用机制进行了探讨.原位甲醇吸附红外光谱实验结果表明,反应温度下 Cu^+ 物种仍可作为活性位有效吸附酯类分子中的甲氧基或酰基物种,而 Cu^0 物种则表现出较差的吸附活化能力.同时,

图2 Cu/SiO_2 催化剂酯加氢性能随其(a)表面 Cu^0 与(b) Cu^+ 物种比表面积的变化规律^[16] (网络版彩图)

Figure 2 Correlation of the catalytic performance with (a) Cu^0 surface areas and (b) Cu^+ surface areas ^[16] (color online).

DFT理论计算也得到了相同的结论.在 $\text{Cu}(111)$ 晶面上,草酸二甲酯分子均未有化学键被明显削弱,表明 Cu^0 物种对草酸二甲酯几乎没有活化作用;而在 $(\text{Cu})_x^{\delta+}/\text{SiO}_2$ 结构上时,酰基中C-O键被明显削弱,且易形成甲氧基物种,说明 Cu^+ 可显著促进酰基或甲氧基的吸附活化.且氢气在 $\text{Cu}(111)$ 晶面上的解离反应能垒远小于 $(\text{Cu})_x^{\delta+}/\text{SiO}_2$ 结构,表明在 Cu^0 物种上更易发生氢气解离反应.因此,从实验和理论计算上均阐明了 Cu^0 与 Cu^+ 物种在酯加氢反应中的协同催化作用机制,即 Cu^0 物种催化解离氢气, Cu^+ 促进酯类分子中甲氧基或酰基的活化吸附^[16].

基于动力学进一步验证上述催化作用机制,选取上述 $^{20}\text{Cu}/\text{SiO}_2$ 催化剂,在固定床反应器中对草酸二甲酯加氢反应进行了动力学数据测定,并使用模型判别和参数估计的方法,筛选出最优的动力学模型方程和相应的动力学参数.该模型基于Hougen-Watson机理,表明氢气和草酸二甲酯在不同的活性位上进行解离吸附,且草酸酯的解离吸附为反应的速率控制步骤^[18].该催化剂正是处于上述平衡效应中 Cu^0 充足、 Cu^+ 对反应影响显著的阶段,与前面研究结果相吻合^[16],是 Cu^0 物种催化解离氢、 Cu^+ 促进酯类分子中甲氧基或酰基的活化吸附的协同作用机制的有力证明(图3).

近期,Yuan等^[8]指出,催化剂中 $\text{Cu}-\text{O}-\text{SiO}_x$ 界面对酯加氢反应具有重要的促进作用.在硅酸铜纳米管外包覆多孔 SiO_2 后,可显著提升其草酸酯加氢活性.结合理论计算,指出氢气在金属-载体界面处解离为 $\text{Cu}-\text{H}^{\delta-}$ 和 $\text{SiO}-\text{H}^{\delta+}$ 物种,大大提升了其催化效率.

3 铜基催化剂载体、助剂的界面构建

负载型催化剂中,载体表面电子状态及基团分

图3 Cu^0 与 Cu^+ 物种的协同催化作用机制及其平衡效应^[16] (网络版彩图)

Figure 3 Balancing effect of active Cu^0 and Cu^+ species and their roles in the synergetic catalysis ^[16] (color online).

布、助剂添加种类与数量等是影响其表面活性物种形式、分布及价态的重要因素。研究者也针对铜基催化剂载体、助剂界面的构建、不同位点的催化行为及其对酯加氢性能的影响规律进行了深入探讨。

3.1 可还原性氧化物载体或助剂

众多研究者报道, CeO_2 、 TiO_2 、 LaO_x 等可还原性氧化物载体或助剂的加入, 不仅可促进金属铜物种的分散度, 阻止铜颗粒团聚长大, 而且其电子效应或与铜物种的强相互作用可有效提升催化剂表面的 Cu^+ 物种数量, 从而显著提高催化剂酯加氢性能^[7,19,20]。可见, Cu 物种所处的局部化学环境是影响其状态及分布的重要因素, 然而对于可还原性氧化物载体的影响机制与催化行为, 存在一定的争议。Li等^[21]提出可还原性氧化物载体表面的氧空穴不仅有利于增加 Cu^0 与 Cu^+ 物种数量, 也可作为直接参与 $\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O}$ 加氢的主要活性位之一, 对酯类分子的吸附及活化能力产生重要的影响, 从而大幅提升催化性能。

本课题组采用富含氧空穴的 CeO_2 载体, 通过调控其纳米颗粒形貌及暴露的主要晶面结构, 有效调变其氧储量及氧移动能力, 制备了一系列 Cu^0 物种分散度相似的 Cu/CeO_2 催化剂。应用于乙酸甲酯加氢反应中

发现, 催化剂性能随载体形貌变化明显, 由高到低依次为纳米棒、纳米立方体、纺锤体及纳米八面体, 且该变化趋势与各载体主要暴露晶面的氧空穴生成能力呈正相关。但针对氧空穴与 Cu^+ 物种对酯类分子的吸附能力的研究发现, 尽管氧空穴确有一定的酯类吸附与活化作用, 但其能力远低于 Cu^+ 物种, 因此将可还原性载体影响催化剂酯加氢性能的主要原因归属于氧空穴对催化剂 Cu^+ 物种的形成与锚定作用^[22]。

研究者还通过提升氧空穴数量或增加金属-可还原性氧化物的有效接触面积等方式, 进一步发挥可还原性氧化物的作用, 制备了多种可还原性氧化物- SiO_2 复合载体, 并优化了载体掺杂比例^[19], 或利用杂原子掺杂等手段, 提升载体氧空穴数量^[23]。Li等^[21]利用层状类水滑石衍生的 MnO_x 基载体, 实现了铜物种的高度分散与金属-载体强相互作用。本课题组^[24]设计并制备了核壳型 $\text{Cu}@\text{CeO}_2$ 催化剂, 与传统负载型催化剂相比, 发现核壳结构在有效阻止铜颗粒在高温富氢环境中的迁移烧结的同时, 其核壳型结构使得铜物种与 CeO_2 接触面积增大, 在还原后产生更多的 Cu^+ 物种。另外, 发现核壳型催化剂 Cu^0 与 Cu^+ 物种比表面积之和与铜核比表面积呈线性正相关, 表明其 Cu^0 与 Cu^+ 物种都均匀地分布在核与壳层之间的表界面处, 使得两种活性位空间

图4 表界面构建获得高度分散与稳定的 Cu^0 与 Cu^+ 活性物种^[9,22,24,27] (网络版彩图)

Figure 4 Construction of interface to obtain highly dispersed and stable Cu^0 and Cu^+ species ^[9,22,24,27] (color online).

距离更为接近, 协同效应明显(图4). 与传统浸渍法和蒸氨法等方法所制备的催化剂进行对比, Cu^0 与 Cu^+ 两种活性位的TOF值均被大幅提升. 可见, 由于活性位这种空间分布特点, 核壳型结构在提升催化剂加氢活性和稳定性的同时, 可有效提升活性组分的利用效率, 为催化剂的理性设计提供了新思路.

Cu-ZnO 催化剂也在酯类加氢中表现出良好的催化性能^[25,26], 然而传统共沉淀法难以解决活性物种分散度差、比表面积低等问题. 本课题组采用固体球磨法制备了高度分散与SBA-15介孔孔道内的 Cu-ZnO 催化剂. 对比分别以脱模前后SBA-15制备的样品, 发现氧化硅壁与孔内有机模板剂之间所形成的独特空间结构和化学环境, 有助于活性组分在SBA-15孔道内部的高度分散, 且可大大促进 Cu-ZnO 物种间的强相互作用, 使得还原后催化剂表面 Cu^+ 物种含量增加, 提升催化剂酯加氢性能^[27]. 此外, 发现少量 Zn 物种的引入大大抑制了铜物种与载体SBA-15表面 Cu-O-Si 物种的生成, 而生成较多的 Cu-ZnO_x 物种, 成为还原后催化剂表面 Cu^+ 物种的主要来源. 且研究发现 Cu-ZnO_x 物种相比于 Cu-O-Si 物种更有利于酯类分子的吸附和活化, 采用水解沉淀法进行 ZnO_x 物种掺杂的催化剂也表现出相似的特性^[28].

3.2 其他非金属载体或助剂

除可还原性氧化物载体外, 碳载体、含有丰富羟基结构的载体及酸性、碱性氧化物载体或助剂也受到了研究学者的广泛关注.

碳纳米管^[29]、石墨烯^[30]等碳载体负载的或由金属有机框架结构^[31]经碳化衍生的铜基催化剂被应用于酯加氢反应中. 载体空间限域结构及铜物种与碳载体表面含氧官能团的相互作用有效促进了铜物种的分散与稳定, 且多种碳载体或碳化过程均被报道存在铜物种的自还原现象. 此外, 羟基磷灰石^[32]、糊精^[33]及葡萄糖^[34]等含有丰富羟基结构的物种被用作载体或助剂, 可有效促进铜物种分散并提升 Cu^+ 数量, 适宜的添加量可显著促进催化剂的酯加氢性能.

Al_2O_3 、 MgO 等酸性或碱性氧化物也常作为载体或助剂被用于酯加氢反应. Li等采用介孔氧化铝^[35]、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[36]复合氧化物作为载体, 认为其酸性位点有助于 C-O 键的活化, 从而有利于草酸酯经乙二醇进一步加氢制乙醇的生成. 近期, Wei等^[37]采用类水滑石

衍生的 $\text{Cu/MgO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表现出优秀的低温(160°C)催化草酸酯加氢性能, 并通过原位红外实验等手段, 证明了 Al^{3+} 与 $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$ 对分别作为Lewis酸位和中强碱位有效促进了 C=O/C-O 键的吸附与活化过程, 从而使得反应温度大幅降低.

然而, 在上述可还原性氧化物或其他氧化物的应用中, 尽管研究者发现表面酸碱位可在一定程度上吸附与活化 C=O/C-O 键, 但酸性位易促使醚类物质的生成或导致醇羟基进一步加氢^[35], 而碱性位易使得醇类物质发生Guerbet反应缩合生成正丙醇、1,2-丁二醇等副产品^[9,37], 从而影响产品选择性. 尤其是草酸酯加氢制乙二醇反应, 考虑到1,2-丁二醇与乙二醇沸点接近难以分离^[38], 催化剂碱性位的增加将直接影响乙二醇的产品质量, 这也是工业催化剂设计时需要考虑的要素之一.

铜物种在高温下容易迁移团聚, 从而导致催化剂失活, 当草酸酯加氢反应温度提升至 280°C 、氢酯比提升至200时, 铜硅催化剂可进一步催化乙二醇转化为乙醇^[9], 但其反应环境对催化剂的稳定性提出了更高的要求. 文献指出, 适量的硼酸掺杂可显著提升催化剂中活性物种的分散度以及增强金属与载体的相互作用, 从而显著提升催化剂的性能和热稳定性. 同时, 硼酸的引入还会降低表面碱性位, 有助于提高催化剂对乙醇的选择性^[11]. 此外, 本课题组^[39]采用适量的Al助剂对催化剂表面进行酸性改性, 可减少碱性位点, 使副产物C3~C4醇的选择性明显降低, 大大提高了乙醇的选择性.

3.3 金属类助剂

金属类助剂或形成 Cu-M 双金属合金相也是针对负载型催化剂活性物种电荷状态与分布的重要调控手段之一. 微量 Ag ^[40]、 Au ^[41]、 Pd ^[42]、 Pt ^[43]等贵金属助剂掺杂的铜基催化剂, 可与铜形成双金属物种, 一方面有助于催化剂形成适宜的 Cu^+/Cu^0 比例, 促进其对酯类分子中 C=O/C-O 键的吸附活化, 另一方面可有效阻止金属铜颗粒的聚集, 形成高分散的双金属颗粒, 显著提升催化剂的酯加氢性能. 值得指出的是, Ag 基催化剂可单独作为活性组分, 高效催化草酸酯加氢制乙醇酸甲酯^[44]. 而简单共浸渍法制备的双金属 Ag-Ni/SBA-15 催化剂经还原可原位形成 Ni@Ag 结构, 在200与 250°C 的条件下, 可分别催化草酸酯加氢生成乙醇

酸甲酯和乙二醇, 均可达到90%以上的收率^[45].

除了针对 Cu^+ 物种的生成与稳定及酯类分子吸附活化过程的促进外, 进一步提升催化剂加氢性能, 促进氢气的解离, 也是催化剂构建的关键. 与铜相比, 金属Ni具有更强的 H_2 解离吸附能力, 掺杂后Ni物种与催化剂表面CuO纳米颗粒形成固溶体, 还原后形成Cu-Ni双金属相. Ni改性后催化剂表现出较好的 H_2 吸附能力, 但随着掺杂量的增加, 不但促进了铜物种的烧结, 使其粒径明显长大, 而且发现Cu-Ni合金的偏析现象使得较多Ni包裹于内部, 有效活性表面积下降, 催化剂活性下降^[46]. 此外, In^[47]、Fe^[48]等非贵金属助剂也有所报道, 但由于其氧化物形式难以被完全还原, 从而使催化剂表面呈现一定的酸碱位点, 使目标产物选择性略受影响.

4 催化剂的形貌效应

催化剂形貌对于负载铜物种的分布情况及其催化性能也有显著影响. 在反应温度较高(280℃)生成产物乙二醇时, 表面Cu物种易于烧结导致催化剂失活. 利用硅酸铜纳米管结构将铜颗粒限域于纳米管内部, 可以有效抑制还原反应过程中铜颗粒的长大、烧结, 相较于层状结构催化剂, 在450℃热处理12 h后, 仍可保持良好的稳定性^[10]. 同时, 利用规整孔道载体, 可以有效地促进反应物和产物的扩散, 进一步提高反应活性^[49,50].

酯类加氢反应中, 反应进料所需氢酯比或氢气分压较高, 往往远远大于其化学计量数之比, 以获得较高的转化率和产品选择性. 以草酸酯加氢为例, 其反应所需氢酯比通常在80~200左右. 从工程角度而言,

这大大增加了过程中所需氢气的循环量, 使得动力成本和设备成本均随之提升. 因此, 降低反应所需氢酯比, 是进一步推进该工艺工业化进程的重要方向.

前期研究发现, 在Cu物种活性位分布相同的情况下, 内部组装铜纳米颗粒的硅酸铜纳米管催化剂的活性高于无定形二氧化硅催化剂^[10], 但其形貌促进反应活性的原因尚未深入探究. 结合碳纳米管^[51]、空心球^[52,53]等纳米材料作为气体、染料等吸附材料的相关文献启发, 本课题组设计并合成了纳米管组装的空心球硅酸铜催化剂(NAHS)^[54]. 以草酸酯加氢为探针反应, 发现在反应氢酯比由80降至20的条件下, 该催化剂仍能保持95%的乙二醇收率. 通过对比具有相同长度和直径的硅酸铜纳米管催化剂(NTs)及层状结构硅酸铜催化剂(LSs)样品发现, 当氢酯比从80降至70时, NTs、LSs与NAHS催化剂相同, 均可保持95%的乙二醇收率; 但进一步降低氢酯比时, LSs催化剂活性明显下降; 当氢酯比低于50时, NTs催化剂催化的乙二醇收率也明显降低, 仅NAHS催化剂仍可保持乙二醇收率不变. 并且三种催化剂表面 Cu^0 与 Cu^+ 物种的比表面积几乎相同, 其活性差异是由于催化剂形貌结构所致.

同一反应温度下三种催化剂氢气吸附能力从大到小依次为NAHS>NTs>LSs, 且三者反应压力下氢气吸附量与催化草酸酯加氢反应速率呈正相关, 这说明空心球和纳米管结构均表现出氢气富集能力. 结合模拟发现, 凹面结构中氢气与氧化硅表面分子相互作用力更强, 近表面明显出现氢气富集现象. 由此, 可推断该曲面效应是其在保持高活性的前提下能够有效降低反应原料中氢酯比的主要原因(图5)^[54].

此外, 还探究了NAHS中纳米管长度与空心球直

图5 NAHS、NTs与LSs催化剂在不同氢酯比下的形貌和酯加氢催化性能^[54] (网络版彩图)

Figure 5 Morphology of NAHS, NTs and LSs catalysts and their catalytic performance in the feed with different H_2 /ester ratios ^[54] (color online).

径的单因素结构效应. 当表面活性组分分布相似、纳米管管长相同但空心球大小不同时, NAHS催化剂在空心球直径为210 nm左右时催化效果最佳^[55]. 这是由于空心球直径减小, 即催化剂表面曲率增加, 其氢气富集浓度明显增加; 但受限于体积变化的影响, 空腔内反应物及中间产物浓度增大, 球内外浓度差减小, 限制了反应物和中间产物的扩散, 不利于反应的进行. 这使得催化剂的纳米空腔对反应物的吸附-扩散表现出平衡效应, 中等大小的纳米空腔催化剂表现出最优的酯加氢性能, 为纳米空腔催化剂的进一步理性设计提供了实验基础与理论指导(图6)^[55].

另外, 加氢反应多为连串反应, 其加氢程度难以控制, 导致产物分布和产品选择性难以有效调节. 利用NAHS纳米反应器的形貌特点, 通过调整其空心球上纳米管长度可控制反应物、反应中间体的扩散路径. 由于催化剂铜物种活性位在催化剂表面均匀分布, 因

此其扩散路径的增长会使反应物及中间体与管内表面活性位的相互作用时间和机会大大增加, 进而获得加氢程度更高的产品. 实验表明, 仅通过调控NAHS上纳米管长度, 当其从73 nm增加至119 nm时, 乙醇酸甲酯选择性从52%下降至3%, 同时深度加氢产物乙二醇选择性从45%升高至97%^[54]. 由此可以证明, 扩散过程也是影响加氢反应选择性和产品分布的重要因素, 控制其扩散路径可有效实现对产物分布的选控合成. 结合上述解析, 可以更好地理解催化剂形貌结构对反应-扩散耦合作用的影响规律, 为催化剂的进一步设计提供了实验基础和理论指导.

5 总结与展望

酯加氢反应是由合成气制高附加值大宗含氧化学品的关键步骤之一, 也是天然油脂、生物质衍生物等转化利用的关键环节. 铜基催化剂因其良好的C=O/C-O键选择性加氢性能被广泛应用于酯加氢反应中, 受到了越来越多的关注. 本文明确了铜基催化剂活性物种的组成及其催化作用机制, 提出了有效活性物种构筑的策略与方法, 并阐明了催化剂形貌在反应-吸附-扩散耦合过程中的影响规律与重要作用, 综述了近几年在酯加氢铜基催化剂制备与构效关系解析方向的最新进展, 为催化剂的进一步设计提供了新的思路.

尽管酯加氢铜基催化剂方向的研究已取得了显著进展, 典型的催化剂也已在煤制乙二醇、燃料乙醇等工艺中实现了产业化应用, 但该领域研究工作中仍存在一些亟待解决的问题与挑战: (1) 尽管已采用表面具有较少酸碱位点的SiO₂等载体, 但反应温度较高时仍易发生Guerbet反应生成1,2-丁二醇等副产物, 产物体系复杂, 难以分离, 目标产品醇类纯度有待进一步提高; (2) 长周期的工业应用中, 现有催化剂表面仍存在结焦等现象, 使得床层压降逐渐增大, 最终迫使装置停止; (3) 特殊曲面形貌催化剂实现了反应所需氢酯比的降低, 但其制备周期较长, 成本较高, 距离实现工业化应用仍存在一定差距. 因此基于本文提出的铜基催化剂催化作用机制与构效关系原理, 仍需继续探索新方法, 基于吸附-反应-扩散耦合规律, 从活性位-载体-孔道形貌多级结构角度进行催化剂构筑, 以获得高活性、高选择性、高稳定性且满足工业需求的酯加氢铜基催化剂.

图6 不同空腔尺寸的NAHS催化剂酯加氢性能及其对反应物的吸附-扩散平衡效应^[55] (网络版彩图)

Figure 6 Catalytic performance of NAHS with different hollow sphere sizes and the balancing effect of between adsorption and diffusion inside hollow sphere ^[55] (color online).

致谢 感谢天津大学一碳化工课题组研究生、博士后和合作者付出的辛勤工作。

参考文献

- 1 Goldemberg J. *Science*, 2007, 315: 808–810
- 2 Yue H, Zhao Y, Ma X, Gong J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4218–4244
- 3 Yue H, Ma X, Gong J. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1483–1492
- 4 Chen L, Guo P, Qiao M, Yan S, Li H, Shen W, Xu H, Fan K. *J Catal*, 2008, 257: 172–180
- 5 Yin A, Guo X, Dai WL, Fan K. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 11003–11013
- 6 Wen C, Cui Y, Dai WL, Xie S, Fan K. *Chem Commun*, 2013, 49: 5195–5197
- 7 Zheng X, Lin H, Zheng J, Duan X, Yuan Y. *ACS Catal*, 2013, 3: 2738–2749
- 8 Xu C, Chen G, Zhao Y, Liu P, Duan X, Gu L, Fu G, Yuan Y, Zheng N. *Nat Commun*, 2018, 9: 3367
- 9 Gong J, Yue H, Zhao Y, Zhao S, Zhao L, Lv J, Wang S, Ma X. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 13922–13925
- 10 Yue H, Zhao Y, Zhao S, Wang B, Ma X, Gong J. *Nat Commun*, 2013, 4: 2339
- 11 Zhao S, Yue H, Zhao Y, Wang B, Geng Y, Lv J, Wang S, Gong J, Ma X. *J Catal*, 2013, 297: 142–150
- 12 Brands D, Poels EK, Blik A. *Appl Catal A-Gen*, 1999, 184: 279–289
- 13 Santiago MAN, Sánchez-Castillo MA, Cortright RD, Dumesic JA. *J Catal*, 2000, 193: 16–28
- 14 Wang D, Yang G, Ma Q, Wu M, Tan Y, Yoneyama Y, Tsubaki N. *ACS Catal*, 2012, 2: 1958–1966
- 15 Wang Y, Yang W, Yao D, Wang S, Xu Y, Zhao Y, Ma X. *Catal Today*, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.06.031
- 16 Wang Y, Shen Y, Zhao Y, Lv J, Wang S, Ma X. *ACS Catal*, 2015, 5: 6200–6208
- 17 Zhao Y, Li S, Wang Y, Shan B, Zhang J, Wang S, Ma X. *Chem Eng J*, 2017, 313: 759–768
- 18 Li S, Wang Y, Zhang J, Wang S, Xu Y, Zhao Y, Ma X. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 1243–1250
- 19 Tamura M, Kitanaka T, Nakagawa Y, Tomishige K. *ACS Catal*, 2016, 6: 376–380
- 20 Wen C, Yin A, Cui Y, Yang X, Dai WL, Fan K. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 458: 82–89
- 21 Hu Q, Yang L, Fan G, Li F. *J Catal*, 2016, 340: 184–195
- 22 Xi Y, Wang Y, Yao D, Li A, Zhang J, Zhao Y, Lv J, Ma X. *ChemCatChem*, 2019, 11: 2607–2614
- 23 Perret N, Wang X, Delgado JJ, Blanco G, Chen X, Olmos CM, Bernal S, Keane MA. *J Catal*, 2014, 317: 114–125
- 24 Wang Y, Zhao Y, Lv J, Ma X. *ChemCatChem*, 2017, 9: 2085–2090
- 25 Yuan P, Liu Z, Zhang W, Sun H, Liu S. *Chin J Catal*, 2010, 31: 769–775
- 26 Poels EK, Brands DS. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 191: 83–96
- 27 Wang Y, Liao J, Zhang J, Wang S, Zhao Y, Ma X. *AIChE J*, 2017, 63: 2839–2849
- 28 Zhao Y, Shan B, Wang Y, Zhou J, Wang S, Ma X. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 4526–4534
- 29 Ai P, Tan M, Yamane N, Liu G, Fan R, Yang G, Yoneyama Y, Yang R and Tsubaki N. *Chem-Eur J*, 2017, 23: 8252–8261
- 30 Abbas M, Chen Z, Chen J. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 19133–19142
- 31 Ye RP, Lin L, Chen CC, Yang JX, Li F, Zhang X, Li DJ, Qin YY, Zhou Z, Yao YG. *ACS Catal*, 2018, 8: 3382–3394
- 32 Wen C, Cui Y, Chen X, Zong B, Dai WL. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 162: 483–493
- 33 Ye RP, Lin L, Yang JX, Sun ML, Li F, Li B, Yao YG. *J Catal*, 2017, 350: 122–132
- 34 Chen W, Song T, Tian J, Wu P, Li X. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 6749–6759
- 35 Zhu Y, Kong X, Li X, Ding G, Zhu Y, Li YW. *ACS Catal*, 2014, 4: 3612–3620
- 36 Zhu Y, Kong X, Zhu S, Dong F, Zheng H, Zhu Y, Li Y-W. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 166–167: 551–559
- 37 Cui G, Meng X, Zhang X, Wang W, Xu S, Ye Y, Tang K, Wang W, Zhu J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 248: 394–404
- 38 Fan C, Zhang Y, Wang C, Peng Z, Gao Z. *Chin J Chromatogr*, 2019, 37: 116–120
- 39 Song Y, Zhang J, Lv J, Zhao Y, Ma X. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 9699–9707

- 40 Huang Y, Ariga H, Zheng X, Duan X, Takakusagi S, Asakura K, Yuan Y. *J Catal*, 2013, 307: 74–83
- 41 Wang Y, Duan X, Zheng J, Lin H, Yuan Y, Ariga H, Takakusagi S, Asakura K. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 1637–1639
- 42 Zhang L, Han L, Zhao G, Chai R, Zhang Q, Liu Y, Lu Y. *Chem Commun*, 2015, 51: 10547–10550
- 43 Zheng X, Lin H, Zheng J, Ariga H, Asakura K, Yuan Y. *Top Catal*, 2014, 57: 1015–1025
- 44 Yin A, Guo X, Dai W, Fan K. *Chem Commun*, 2010, 46: 4348–4350
- 45 Li MMJ, Ye L, Zheng J, Fang H, Kroner A, Yuan Y, Tsang SCE. *Chem Commun*, 2016, 52: 2569–2572
- 46 Zhao Y, Zhao S, Geng Y, Shen Y, Yue H, Lv J, Wang S, Ma X. *Catal Today*, 2016, 276: 28–35
- 47 Yu X, Vest TA, Gleason-Boure N, Karakalos SG, Tate GL, Burkholder M, Monnier JR, Williams CT. *J Catal*, 2019, 380: 289–296
- 48 He L, Gong X, Ye L, Duan X, Yuan Y. *J Energy Chem*, 2016, 25: 1038–1044
- 49 Yue H, Zhao Y, Zhao L, Lv J, Wang S, Gong J, Ma X. *AIChE J*, 2012, 58: 2798–2809
- 50 Ma X, Chi H, Yue H, Zhao Y, Xu Y, Lv J, Wang S, Gong J. *AIChE J*, 2013, 59: 2530–2539
- 51 Guan J, Pan X, Liu X, Bao X. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 21687–21692
- 52 Zhuang Y, Yang Y, Xiang G, Wang X. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10441–10445
- 53 Fang W, Chaofa Xu CX, Zheng J, Chen G, Jiang K. *RSC Adv*, 2015, 5: 39612–39619
- 54 Yao D, Wang Y, Li Y, Zhao Y, Lv J, Ma X. *ACS Catal*, 2018, 8: 1218–1226
- 55 Yao D, Wang Y, Hassan-Legault K, Li A, Zhao Y, Lv J, Huang S, Ma X. *ACS Catal*, 2019, 9: 2969–2976

High-performance copper-based catalysts for ethylene glycol and ethanol synthesis via ester hydrogenation reactions

Yue Wang, Jing Lv, Yujun Zhao, Xinbin Ma*

Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

*Corresponding author (email: xbma@tju.edu.cn)

Abstract: Ester hydrogenation is one of the key steps in the synthesis of high value-added bulk oxygenated chemicals from syngas, as well as the crucial part in conversion of natural oil or biomass-derived compounds. Cu-based catalyst has been widely used in gas-phase ester hydrogenation, owing to its excellent activity and selectivity for C–O/C=O bonds hydrogenation. In this review, we focused on the advances in recent years concerning the structure-performance relationship of Cu-based catalysts and their catalytic behaviors in ester hydrogenation reactions, and summarized the strategy for constructing the catalysts and corresponding coupling effects of adsorption, reaction and diffusion on the catalytic performance. Furthermore, the industrial practice and promising possibilities in catalyst development were introduced.

Keywords: copper-based catalyst, ethylene glycol, ethanol, catalytic mechanism, carbon-oxygen bonds hydrogenation

doi: [10.1360/SSC-2019-0153](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0153)