

# 负载型金催化剂催化乙醇选择氧化反应

成 艳 , 李 钢 , 马书启 , 王祥生 , 陈永英

(大连理工大学催化化学与工程系精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116012)

**摘要 :** 选择不同氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ )和 H-ZSM-5 分子筛作为载体, 以尿素为沉淀剂, 采用沉积-沉淀法制备了一系列负载型金催化剂. 采用 X 射线衍射、电感耦合等离子体发射光谱、程序升温还原、 $\text{NH}_3$  程序升温脱附和透射电镜等技术对催化剂样品进行了表征, 并测定了催化剂对乙醇选择氧化反应的催化性能. 选择  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 考察了金负载量、反应条件(温度、压力、时间)和添加剂对乙醇选择氧化反应的影响. 结果表明, 所制备的  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的金负载率较高, 金粒子较小(3~4 nm)且分布均匀. 载体对金催化剂催化乙醇氧化反应有显著影响, 主要产物为乙醛、乙酸酯和缩醛. 以  $\text{TiO}_2$  为载体时, 乙醇转化率较高. 以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体时, 乙酸酯选择性较高; 少量碱性添加剂可抑制缩醛的生成, 并可提高乙醇转化率和乙酸酯选择性. 在优化的条件下, 乙醇转化率可达 4.7%, 乙酸酯选择性可达 93.5%.

**关键词 :** 沉积-沉淀法; 金; 氧化铝; H-ZSM-5 分子筛; 氧化硅; 氧化钛; 氧化镁; 负载型催化剂; 乙醇; 选择氧化

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Selective Oxidation of Ethanol over Supported Gold Catalysts

CHENG Yan, LI Gang\*, MA Shuqi, WANG Xiangsheng, CHEN Yongying

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Catalytical Chemistry and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, Liaoning, China)

**Abstract :** Some oxides ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) and H-ZSM-5 zeolite were used as supports to prepare Au catalysts by deposition-precipitation (DP) with urea as a precipitator. The catalysts were characterized using X-ray diffraction, inductively coupled plasma emission spectroscopy, temperature-programmed desorption, temperature-programmed reduction, and transmission electron microscopy and used to catalyze the oxidation of ethanol. The results indicated that  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared using urea-DP could obtain high Au loading, and the Au particles were well distributed with the average size of 3–4 nm. The supports, reaction temperature, oxygen pressure, and the additive had some effects on the selective oxidation. The  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  catalyst presented the highest catalytic activity. However, the highest selectivity for acetic ester was obtained over  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . An appropriate quantity of basic additive in the reaction system could evidently increase the ethanol conversion and the selectivity for acetic ester. The ethanol conversion was about 4.7% with about 93.5% selectivity for acetic ester under the optimal conditions.

**Key words :** deposition-precipitation; gold; alumina; H-ZSM-5 zeolite; silica; titania; magnesia; supported catalyst; ethanol; selective oxidation

乙酸乙酯对许多有机物具有优良的溶解性能, 是一种环境友好的工业溶剂, 是香料、染料、制药和油漆等工业的重要原料, 其需求量近年来持续稳定增长. 传统的乙酸乙酯制备方法是以前述浓硫酸为催化剂的直接酯化法, 还有乙醇铝催化的乙醛缩合法、 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化的乙醇脱氢法和杂多酸催化的

乙酸/乙烯合成酯化法等<sup>[1]</sup>. 由于纳米金催化剂的出现, 将烃类转化成环氧化合物、酮类、醛类和其它含氧有机化合物的氧化过程可以氧气为氧化剂, 在温和条件下进行<sup>[2~9]</sup>.

乙醇可以从农林废弃物和甜高粱等生物质发酵生产, 也可从煤、石油和天然气等不可再生资源获

收稿日期: 2008-05-16.

联系人: 李 钢. Tel/Fax: (0411) 83689065; E-mail: liganghg@dlut.edu.cn.

基金来源: 高等学校全国优秀博士学位论文作者专项资金(200346); 国家自然科学基金(20406005); 新世纪优秀人才支持计划(CNCT-04-0270); 教育部留学回国人员科研启动基金.

得,是一种正在研究利用的新能源<sup>[10~12]</sup>. 文献[13, 14]报道了 Au/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Au/TiO<sub>2</sub> 催化乙醇水溶液氧化制备乙酸和乙酸乙酯; 文献[15, 16]报道了 Au/SiO<sub>2</sub> 和 Au/TiO<sub>2</sub> 等催化乙醇选择氧化制备乙醛和乙酸乙酯等, 并研究了碱性助剂对醇类选择氧化反应的影响. 但是, 他们都局限于微型反应或乙醇浓度很低的反应. 本文采用沉积-沉淀法制备了负载型金催化剂, 并将其用于催化乙醇氧化反应, 考察了催化剂载体、反应条件和添加剂等对乙醇转化率和产物分布的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

以尿素为沉淀剂, 采用沉积-沉淀法制备负载型金催化剂. 将 1.0 g 载体悬浮于氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, AR, 国药集团上海化学试剂公司)溶液(50 ml, 2.5 mmol/L)中, 加入 0.9 g 尿素(AR, 天津福晨化学试剂厂), 升温至 80 °C, 搅拌 6 h. 然后降温, 抽滤, 用去离子水洗涤以除去 Cl<sup>-</sup> 离子. 100 °C 下干燥, 400 °C 下焙烧 4 h, 即制得负载型金催化剂. 载体为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SB 粉, 540 °C 下焙烧), H-ZSM-5( $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=29$ ), SiO<sub>2</sub>(硅粉, 江苏姜堰市化工助剂厂), TiO<sub>2</sub>(Degussa P25)和 MgO(AR, 沈阳市试剂五厂).

### 1.2 催化剂的表征

催化剂样品的实际金负载量由美国 Leeman 公司 Plasma-Spec-II 型电感耦合等离子体(ICP)发射光谱仪测定. 采用美国 FEI 公司 Tecnai G<sup>2</sup>20 Stwin 型透射电子显微镜(TEM)观测样品的形貌, 加速电压 180 kV. 样品的 UV-Vis 谱在日本 Jasco UV-550 型紫外分光光度仪上测定. 采用日本 Rigaku D/

max2400 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品的物相, Cu K<sub>α</sub> 辐射, 扫描范围  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ . 样品的程序升温还原(TPR)在自建装置上进行. 将催化剂(100 mg)在 200 °C 下用高纯氮气流(40 ml/min)预处理 1 h, 降至室温, 用 10% H<sub>2</sub>-90% N<sub>2</sub>(流速 40 ml/min)还原, 以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C, 通过 GC 7890T 型气相色谱仪(TCD 检测器)记录 H<sub>2</sub>-TPR 谱. 催化剂的酸性通过氨-程序升温脱附(TPD)测定, 将催化剂(100 mg)在 400 °C 下焙烧 2 h 除去 H<sub>2</sub>O, 降至室温, 吸附 NH<sub>3</sub> 至饱和, 用高纯氮气流(40 ml/min)吹扫至无 NH<sub>3</sub> 脱附, 再以 10 °C/min 升温速率升至 600 °C, 通过 GC 7890T 型气相色谱仪记录 NH<sub>3</sub>-TPD 谱. 在 EQUINOX 55 型傅里叶红外吸收光谱仪上检测催化剂上酸中心类型.

### 1.3 催化乙醇氧化反应

将无水乙醇(30 ml, AR, 天津福晨化学试剂厂)和催化剂(0.2 g)加入到具有聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压反应釜中, 充入 0.4~2.0 MPa 的 O<sub>2</sub>, 于不同温度(80~160 °C)下搅拌进行反应. 反应结束后充分冷却反应釜, 然后离心分离. 采用 Agilent 公司 GC-6890N 型气相色谱仪(HP-5 毛细管柱, FID 检测器)测定产物组成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征结果

对于理论金负载量(质量分数)分别为 2.5% 和 5.0% 的 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 实测的金负载量分别为 2.25% 和 4.33%. 这说明以尿素为沉淀剂通过沉积-沉淀法制备的 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 金负载率较高.

图 1 为 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的透射电镜照片. 可以看出, 载体上金颗粒平均粒径为 3~4 nm, 并且

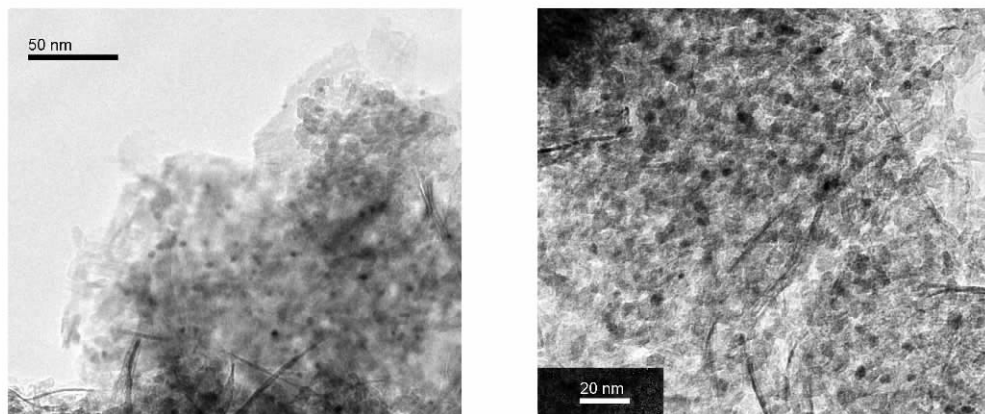


图 1 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的透射电镜照片

Fig 1 TEM images of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst ( $w(\text{Au})=2.5\%$ )

分布均匀。

图 2 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的紫外-可见漫反射光谱。可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体在紫外区没有明显的吸收;  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 550 nm 附近有很强的吸收, 对应于  $\text{Au}^0$  的等离子共振吸收<sup>[17]</sup>。随着金负载量的升高, 此峰有所增强。

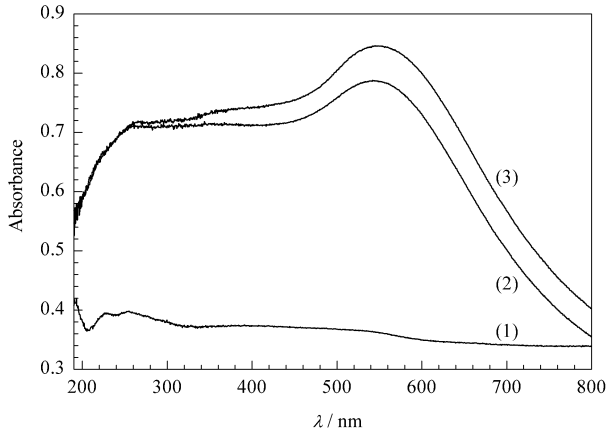


图 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的紫外-可见漫反射光谱

Fig 2 UV-Vis diffuse reflectance spectra of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (2) 2.5%  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3) 5.0%  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$

图 3 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 X 射线衍射谱。可以看出, 各样品在  $2\theta = 37.4^\circ$ ,  $46.4^\circ$  和  $66.9^\circ$  附近出现 3 个较强的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特征峰。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载金前后的 XRD 谱图没有明显变化, 未出现  $\text{Au}^0$  (111), (200), (220) 和 (311) 晶面的典型特征峰<sup>[18, 19]</sup>。这说明金在载体上高度分散, 或者金的弱峰被载体的特征峰所覆盖。

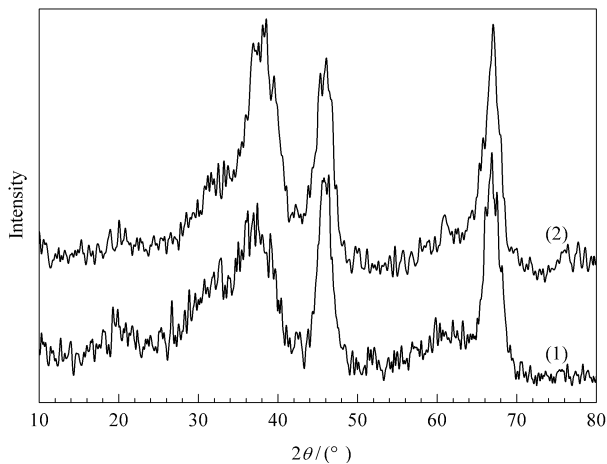


图 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 XRD 谱

Fig 3 XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (2) 2.5%  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$

图 4 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和不同温度下处理后  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱。此图反映出载体上的金由  $\text{Au}^{3+}$  向  $\text{Au}^0$  转变的过程。100 °C 预处理后的  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 180 和 570 °C 出现还原峰。前者应归属于金氧化物的还原, 而后者应归属于进入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体表面内的金离子的还原。200 °C 下处理后的  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 180 °C 处仍有较弱的还原峰, 在 570 °C 处有较强的还原峰。400 °C 下处理后的  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 180 °C 处的还原峰消失, 在 570 °C 处的还原峰变得很弱。由于金氧化物经高温处理后会自动还原为  $\text{Au}^0$ , 因此 180 °C 处的还原峰逐渐变小; 处于载体表面内的金离子与载体之间的相互作用较强, 不易还原, 经高温处理后 570 °C 处仍有较弱的还原峰。这说明经 400 °C 焙烧后, 大部分  $\text{Au}^{3+}$  已被还原为  $\text{Au}^0$ ,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中金粒子主要以金属态的  $\text{Au}^0$  存在。

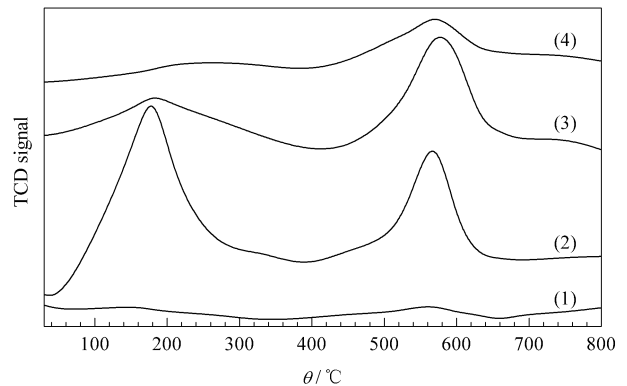


图 4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和不同温度下处理后  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱

Fig 4  $\text{H}_2$ -TPR profiles of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 2.5%  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst calcined at different temperatures

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (2)  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 100 °C; (3)  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 200 °C; (4)  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 400 °C

图 5 为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和不同负载型金催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱。可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 260 和 360 °C 处出现  $\text{NH}_3$  脱附峰, 说明其具有弱酸中心和强酸中心; 载金后 360 °C 的脱附峰减弱, 说明强酸中心数目减少。  $\text{Au}/\text{H-ZSM-5}$  在 250 和 400 °C 处出现  $\text{NH}_3$  脱附峰, 说明它具有丰富的弱酸中心和强酸中心。  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  和  $\text{Au}/\text{MgO}$  没有出现  $\text{NH}_3$  脱附峰, 说明这两种催化剂不具有酸中心。  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  在 280 和 380 °C 附近出现  $\text{NH}_3$  脱附峰, 这与文献<sup>[20]</sup>结果相符。

通过吡啶吸附的红外光谱可以表征催化剂的酸中心类型(1450 和 1540  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰分别对应

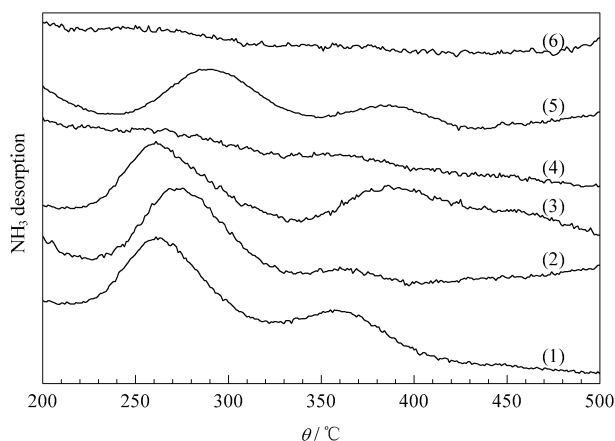


图 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和不同负载型金催化剂的  $\text{NH}_3$ -TPD 谱

Fig 5  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and different supported 2.5% Au catalysts

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (2)  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (3)  $\text{Au}/\text{H-ZSM-5}$ ,  
(4)  $\text{Au}/\text{SiO}_2$ , (5)  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ , (6)  $\text{Au}/\text{MgO}$

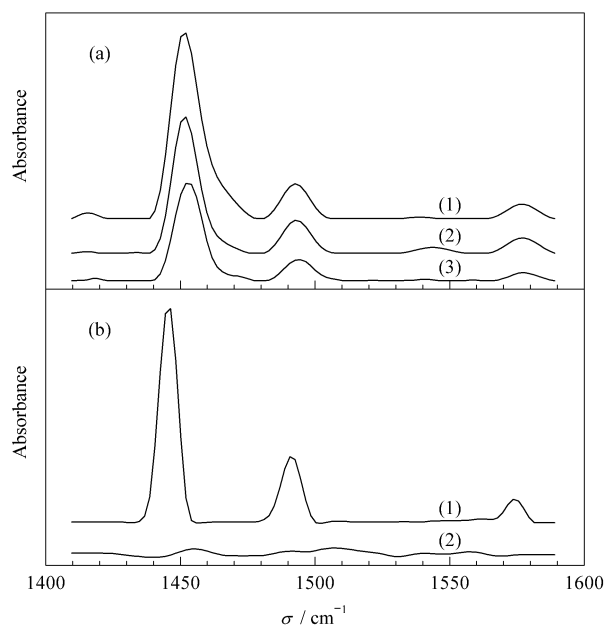


图 6 不同负载型金催化剂吸附吡啶经不同温度处理后的红外光谱

Fig 6 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on different supported Au catalysts calcined at different temperatures

(a)  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{Au}/\text{TiO}_2$   
(1)  $150^\circ\text{C}$ , (2)  $300^\circ\text{C}$ , (3)  $400^\circ\text{C}$

于催化剂的 L 酸中心和 B 酸中心)。图 6 为负载型金催化剂吸附吡啶经不同温度处理后的红外光谱。可以看出,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  催化剂基本不具有 B 酸中心。图 6(a) 表明,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  中含有较强的 L 酸中心。图 6(b) 表明, 经  $150^\circ\text{C}$  处理后,  $1450\text{ cm}^{-1}$  处出现吡啶吸收峰; 经  $300^\circ\text{C}$  处理后该吸收峰消失。这说明在  $\text{TiO}_2$  载金过程中获得的 L 酸中心强度较弱。

## 2.2 载体对乙醇氧化反应的影响

表 1 为不同载体和负载型金催化剂对乙醇氧化反应的催化性能。可以看出, 反应产物中含有较多的缩醛。这是由于乙醇和乙醛会发生缩合生成半缩醛和缩醛, 乙醇比例较大时生成更多缩醛; 加入少量的弱碱则可抑制缩醛的生成。还可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可催化乙醇氧化生成乙醛, 并可催化乙醛继续氧化

生成乙酸, 而进一步的酯化反应则比较弱。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载金后乙醇转化率和乙酸乙酯选择性有所提高, 而无乙酸生成。这可能是由于金粒子覆盖了载体原有的部分活性中心:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载金前有较强的强酸中心, 而载金后催化剂的部分强酸中心被覆盖(参见图 5(1)和(2))。  $\text{Au}/\text{H-ZSM-5}$  催化剂可催化乙醇分子间脱水生成乙醚。这与  $\text{H-ZSM-5}$  分子筛具有很强的 B 酸中心有关。  $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  载体没有催化乙醇氧化的活性, 而  $\text{Au}/\text{SiO}_2$  和  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  可催化乙醇氧化反应生成乙醛。这可能是由于金可催化乙醇氧化反应

表 1 不同载体和负载型金催化剂对乙醇氧化反应的催化性能

Table 1 Catalytic performance of different supports and supported Au catalysts for ethanol oxidation

Sample	X(EtOH)/%	S/%				
		MeCHO	$\text{Et}_2\text{O}$	$\text{MeCO}_2\text{Et}$	$\text{MeCO}_2\text{H}$	$\text{MeCH(OEt)}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11.2	29.6	0	3.5	13.6	53.3
H-ZSM-5	6.1	0	45.2	0	0	54.8
$\text{SiO}_2$	0	0	0	0	0	0
$\text{TiO}_2$	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	0
$\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16.0	38.3	0	39.4	0	22.2
$\text{Au}/\text{H-ZSM-5}$	9.4	20.8	45.7	2.7	5.2	25.7
$\text{Au}/\text{SiO}_2$	9.1	20.0	0	29.3	0	50.7
$\text{Au}/\text{TiO}_2$	19.8	32.0	0	20.9	2.4	44.8
$\text{Au}/\text{MgO}$	7.2	28.1	0	13.9	20.0	38.0

Reaction conditions:  $V(\text{EtOH}) = 30\text{ ml}$ ,  $m(\text{sam}) = 0.5\text{ g}$ ,  $f = 600\text{ r/min}$ ,  $\theta = 150^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1.0\text{ MPa}$ ,  $t = 5\text{ h}$ .

sam — sample, i. e. support or supported Au catalyst.

生成乙醛以及催化剂制备过程中产生了新的活性中心. 碱性载体  $MgO$  在载金前没有催化活性, 载金后可催化乙醇氧化反应生成少量乙醛、乙酸乙酯、乙酸和缩醛.  $Au/Al_2O_3$  和  $Au/SiO_2$  催化乙醇氧化生成大量乙酸乙酯, 而无乙酸生成. 这可能是由于金可催化乙醛直接酯化生成乙酸乙酯, 而不必经过乙酸. 综上所述, 负载型金催化剂催化乙醇氧化反应的可能机理是: 金和载体的 L 酸中心都可催化乙醇氧化生成乙醛, 且载体的 L 酸中心可催化乙醛氧化生成乙酸, 而金可催化乙醛直接酯化生成乙酸乙酯.

### 2.3 反应条件对乙醇氧化反应的影响

图 7 为反应条件对乙醇氧化反应的影响. 由图 7(a) 可以看出, 随着反应温度的升高, 乙醇转化率和乙醛选择性均逐渐上升, 而乙酸乙酯选择性逐渐下降. 由图 7(b) 可以看出, 压力增加可提高乙醇转化率, 促进乙醛的酯化. 由图 7(c) 可以看出, 随着反应时间的延长, 乙醇转化率和乙酸乙酯的选择性均逐渐升高, 而乙醛选择性逐渐降低. 这说明乙醛的生成反应速率较快, 而乙醛进一步缩合生成乙酸乙酯则是慢反应.

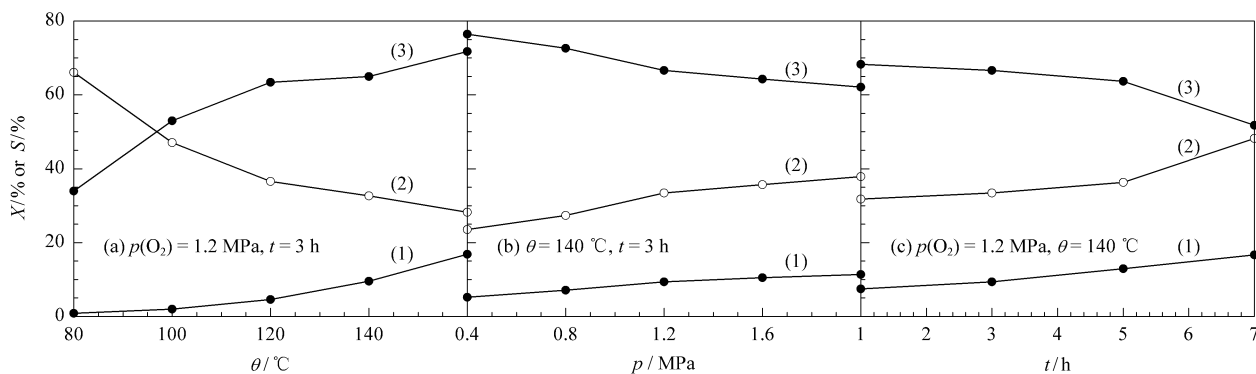


图 7 反应条件对乙醇氧化反应的影响

Fig 7 Effects of reaction conditions on ethanol oxidation

(a) Reaction temperature, (b) Reaction pressure, (c) Reaction time  
(1)  $X(EtOH)$ , (2)  $S(MeCO_2Et)$ , (3)  $S(MeCHO)$

(Other conditions:  $V(EtOH) = 30\text{ ml}$ ,  $m(2.5\% Au/Al_2O_3) = 0.2\text{ g}$ ,  $f = 600\text{ r/min}$ .)

### 2.4 金负载量对乙醇氧化反应的影响

表 2 为金负载量对  $Au/Al_2O_3$  催化乙醇氧化反应的影响. 可以看出, 随着金负载量的增加, 参与催化的活性中心逐渐增多, 乙醇转化率和乙酸乙酯选择性均逐渐升高. 但乙醇转化率和乙酸乙酯选择性的提高并非与金负载量呈线性关系. 因为随着金负载量增加, 分布在载体上的金粒子会变大甚至发生团聚, 从而降低金活性中心的利用率.

表 2 金负载量对  $Au/Al_2O_3$  催化乙醇氧化反应的影响

Table 2 Effect of Au loading on ethanol oxidation catalyzed by  $Au/Al_2O_3$

$\alpha(Au)\%$	$X(EtOH)\%$	$S(MeCHO)\%$	$S(MeCO_2Et)\%$
1.0	6.9	70.2	29.8
2.5	9.4	66.6	33.4
5.0	12.0	64.2	35.8

Reaction conditions:  $V(EtOH) = 30\text{ ml}$ ,  $m(Au/Al_2O_3) = 0.2\text{ g}$ ,  $f = 600\text{ r/min}$ ,  $p(O_2) = 1.2\text{ MPa}$ ,  $\theta = 140^\circ C$ ,  $t = 3\text{ h}$ .

### 2.5 添加剂对乙醇氧化反应的影响

表 3 为添加剂及其用量对乙醇氧化反应结果的影响. 可以看出, 加入少量碱性添加剂(如  $Na_2CO_3$ ,

表 3 添加剂及其用量对乙醇氧化反应的影响

Table 3 Effects of additives and their amounts on ethanol oxidation

Additive	$\alpha(\text{add})\%$	$X(EtOH)\%$	$S/\%$		
			MeCHO	MeCO <sub>2</sub> Et	MeCH(OEt) <sub>2</sub>
—	—	1.99	27.3	33.2	39.5
$Na_2CO_3$	0.10	4.81	30.8	69.2	0
$Na_2CO_3$	0.20	4.36	25.8	74.2	0
$Na_2CO_3$	0.40	5.53	17.4	82.6	0
$NaHCO_3$	0.10	3.58	16.7	83.3	0
$NaHCO_3$	0.25	3.83	14.8	85.2	0
$NaHCO_3$	0.50	4.70	6.5	93.5	0
$NaHCO_3$	0.75	4.97	8.6	91.3	0
$NaOH$	0.10	2.05	22.1	77.9	0
HCl	0.10	0	0	0	0
$HO_2CCO_2H$	0.10	0	0	0	0

Reaction conditions:  $V(EtOH) = 30\text{ ml}$ ,  $m(2.5\% Au/Al_2O_3) = 0.2\text{ g}$ ,  $f = 600\text{ r/min}$ ,  $p(O_2) = 1.2\text{ MPa}$ ,  $\theta = 100^\circ C$ ,  $t = 3\text{ h}$ . add — additive.

$NaHCO_3$  和  $NaOH$  时, 产物中缩醛消失. 这表明缩醛的生成反应在弱碱性下被抑制. 加入微量的强碱(如  $NaOH$ )时, 乙酸乙酯选择性明显升高, 但乙醇转化率没有明显升高. 加入少量弱碱  $Na_2CO_3$  或  $NaH-$

CO<sub>3</sub> 则可大幅度提高乙醇转化率和乙酸乙酯的选择性。而加入酸性添加剂(如 HCl 和草酸)时,乙醇氧化反应被完全抑制,最终反应液呈现黄色。这可能是由于金粒子被酸从载体上洗脱,并且载体本来具有的催化活性也消失。由此推断,催化剂的 L 酸中心和金可催化乙醇脱氢生成乙醛,而 B 酸中心则不能催化此反应;碱性添加物的加入能促进乙醇脱氢,促进反应的进行,并可抑制缩醛的生成,提高乙酸乙酯选择性。

## 2.6 催化剂的重复使用性能

表 4 为 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的重复使用性能,每次反应结束后将催化剂离心分离,并用乙醇清洗,干燥后重复使用。表 4 结果表明,催化剂经 4 次重复使用后,乙醇的转化率略有降低。然而,考虑到在催化剂的回收过程中不可避免有所损失,经 4 次后,催化剂质量为 0.185 g。因此,在乙醇的氧化过程中,Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂可保持较稳定的转化率;但乙酸乙酯选择性逐渐降低。这是由于随着反应进行,金活性中心的数目逐渐减少。

表 4 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂重复使用性能

Table 4 Reusability of Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

Reused No	X(EtOH) %	S(MeCHO) %	S(MeCO <sub>2</sub> Et) %
1	7.49	54.4	45.6
2	7.01	60.8	39.2
3	6.89	63.8	36.2
4*	6.37	69.2	30.8

Reaction conditions: V(EtOH) = 30 ml, m(2.5% Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 0.2 g (\*0.185 g), f = 600 r/min, p(O<sub>2</sub>) = 1.2 MPa, θ = 120 °C, t = 3 h.

## 3 结论

以尿素为沉淀剂,采用沉积-沉淀法制备的 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂金负载率较高,粒子较小,分布较均匀。经 400 °C 焙烧后大部分 Au<sup>3+</sup> 被还原为 Au<sup>0</sup>。载体和金在乙醇氧化反应中同时起催化作用,载体的 L 酸中心和金活性中心能催化乙醇氧化生成乙醛,而金可进一步催化乙醛直接酯化生成乙酸乙酯。反应温度、氧分压和金负载量均影响乙醇转化率,但低温和高压有利于乙酸乙酯的生成。少量碱性添加剂的加入可提高乙醇转化率,有效抑制缩醛的生成,并可显著提高乙酸乙酯的选择性。

## 参 考 文 献

1 刘明. 化学工业与工程技术(Liu M. *J Chem Ind Eng*),

- 2004, **25**(5):54
- 2 Kalvachev Y A, Hayashi T, Tsubota S, Haruta M. *J Catal*, 1999, **186**(1):228
- 3 Hayashi T, Tanaka K, Haruta M. *J Catal*, 1998, **178**(2):566
- 4 Uphade B S, Okumura M, Tsubota S, Haruta M. *Appl Catal A*, 2000, **190**(1/2):43
- 5 Waters R D, Weimer J J, Smith J E. *Catal Lett*, 1994, **30**(1-4):181
- 6 Hughes M D, Xu Y J, Jenkins P, McMorn P, Landon P, Enache D I, Carley A F, Attard G A, Hutchings G J, King F, Stitt E H, Johnston P, Griffin K, Kiely C J. *Nature*, 2005, **437**(7062):1132
- 7 彭志光, 吕功煊. 催化学报(Peng Zh G, Lü G X. *Chin J Catal*), 2007, **28**(3):239
- 8 王东辉, 董同欣, 史喜成, 郝郑平. 催化学报(Wang D H, Dong T X, Shi X Ch, Hao Zh P. *Chin J Catal*), 2007, **28**(2):148
- 9 吕倩, 孟明, 查宇清. 催化学报(Lü Q, Meng M, Zha Y Q. *Chin J Catal*), 2006, **27**(12):1111
- 10 张保才, 李勇, 蔡伟杰, 唐晓兰, 徐奕德, 申文杰. 催化学报(Zhang B C, Li Y, Cai W J, Tang X L, Xu Y D, Shen W J. *Chin J Catal*), 2006, **27**(7):567
- 11 胡风平, 沈培康. 催化学报(Hu F P, Shen P K. *Chin J Catal*), 2007, **28**(1):80
- 12 陈俊利, 李娟, 刘琪英, 黄秀敏, 申文杰. 催化学报(Chen J L, Li J, Liu Q Y, Huang X M, Shen W J. *Chin J Catal*), 2007, **28**(12):1034
- 13 Christensen C H, Jörgensen B, Rass-Hansen J, Egeblad K, Madsen R, Klitgaard S K, Hansen S M, Hansen M R, Andersen H C, Riisager A. *Angew Chem, Int Ed*, 2006, **45**(28):4648
- 14 Jörgensen B, Christiansen S E, Thomsen M L D, Christensen C H. *J Catal*, 2007, **251**(2):332
- 15 Zheng N F, Stucky G D. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(44):14278
- 16 Zheng N F, Stucky G D. *Chem Commun*, 2007, (37):3862
- 17 Zanella R, Giorgio S, Shin C H, Henry C R, Louis C. *J Catal*, 2004, **222**(2):357
- 18 李翠平, 赵瑞红, 郭奋, 陈建峰. 北京化工大学学报(自然科学版)(Li C P, Zhao R H, Guo F, Chen J F. *J Beijing Univ Chem Technol (Natur Sci Ed)*), 2007, **34**(4):358
- 19 Casaletto M P, Longo A, Venezia A M, Martorana A, Prestianni A. *Appl Catal A*, 2006, **302**(2):309
- 20 Enache D I, Knight D W, Hutchings G J. *Catal Lett*, 2005, **103**(1/2):43