

双功能催化剂 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 用于丁酮烷基化反应

朱子慧 赵怀远 侯昭胤* 陈 平*

(浙江大学化学系, 杭州 310028)

摘要: 以 $\text{Ni}_{x/2}\text{Mg}_{y/2}\text{Al}_{2/z}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/z}$ ($z=x+y+2$, $x=0.2, 1, 5 \leq y \leq 11.8$) 水滑石为前驱体, 经高温焙烧和 H_2 还原后得到了一系列可用于甲醇-丁酮(MEK)烷基化反应的 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ ($x=0.2, 1, 5 \leq y \leq 11.8$) 双功能催化剂, 并采用X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、程序升温还原(TPR)、程序升温脱附(TPD)等技术对催化剂的结构和形貌进行了表征。活性实验结果发现 $\text{Ni}/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂具有较好的活性, 在常压、温度 280 °C、原料液时空速(LHSV) 6.0 h^{-1} 的条件下, 丁酮的转化率为 61.6%, 3-戊酮(DEK)和 3-甲基-2-丁酮(MIPK)的选择性分别为 45.0% 和 17.7%。表征结果表明催化剂中合适的活性金属 Ni 和 MgO 含量对提高 DEK 和 MIPK 的选择性具有重要的影响, Ni 与催化剂表面碱量之间的协同作用可能是影响催化剂的活性和选择性的主要因素。

关键词: 双层化合物; 烷基化; 水滑石; 丁酮; 3-甲基-2-丁酮; 3-戊酮

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2021)04-0675-09

DOI: 10.11862/CJIC.2021.062

Bifunctional Catalysts $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ for Alkylation of Butanone

ZHU Zi-Hui ZHAO Huai-Yuan HOU Zhao-Yin* CHEN Ping*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310028, China)

Abstract: A series of $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ ($x=0.2$ or 1 , $5 \leq y \leq 11.8$) bifunctional catalysts were prepared by calcination and hydrogen reduction of $\text{Ni}_{x/2}\text{Mg}_{y/2}\text{Al}_{2/z}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/z}$ ($z=x+y+2$, $x=0.2$ or 1 , $5 \leq y \leq 11.8$) hydrotalcite precursors. The structure and morphology of these catalysts were characterized via X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), temperature program reduction (TPR), temperature program desorption (TPD) and other technologies. It was found that $\text{Ni}/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{12}$ exhibited excellent activity for the alkylation of butanone (MEK) with methanol. The conversion of butanone reached 61.6%, with the 45.0% and 17.7% selectivity of 3-pentanone (DEK) and 3-methyl-2-butanone (MIPK) under atmospheric pressure, 280 °C, and liquid hourly space velocity (LHSV) of 6.0 h^{-1} . The characterization results show that the appropriate active metal Ni and MgO contents in the catalyst play an important role on the selectivity of DEK and MIPK. The synergistic effect between Ni and the surface alkalinity may be the main factor affecting the activity and selectivity of the catalyst.

Keywords: layered compounds; alkylation; hydrotalcite; butanone; 3-methyl-2-butanone; 3-pentanone

0 引言

酮类化合物是现代化工最重要的有机合成基础原料和中间体。3-戊酮(DEK)作为一种应用广泛的精细化学品,是生产农药除草剂二甲戊乐灵和抗

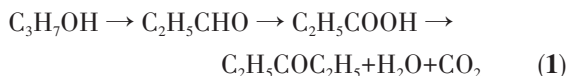
禽流感药物达菲的关键中间体^[1]。3-甲基-2-丁酮(MIPK)作为一种精细化工中间体和高档溶剂,被广泛应用于合成染料、医药、农业以及有机溶剂等^[1]。目前工业上主要通过2种方式生产 DEK 和 MIPK,即丙醇、丙醛或丙酸自缩合脱羧制备法和以醇、酮为

收稿日期: 2020-10-27。收修改稿日期: 2021-01-10。

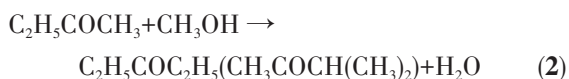
国家重点研发计划(No.2018YFB1501402)和国家自然科学基金(No.21773206)资助。

*通信联系人。E-mail: zyhou@zju.edu.cn, c224@zju.edu.cn

原料的缩合法。其中,丙醇、丙醛或丙酸缩合脱羧制备法是指在 $\text{CeO}_2^{[2-3]}$ 、 $\text{CeO}_2/\text{MgO}^{[4]}$ 、 $\text{Cu-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7^{[5]}$ 、碳化铁^[6]和 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{[7]}$ 等催化剂作用下将醛和醇氧化,制备 DEK。这种方法所需的反应温度较高,反应过程中生成酮的同时会释放出等物质的量的二氧化碳和水(式 1),导致原料利用率不高^[8]。



采用丁酮(MEK)和甲醇为原料,经(甲醇)脱氢、缩合、脱水 and 加氢还原过程制备 DEK 和 MIPK(式 2),该方法具有原料价廉易得、原子利用率高、反应工艺简洁、安全、无三废排放等诸多优点,是原子经济性好、工艺绿色的 C—C 键形成路径,为全新的合成工艺,应用前景十分广阔。



从化学反应的动力学过程分析,MEK 分子中最活泼的碳原子是与羰基相连的乙基中的亚甲基碳($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$)。因此,迄今为止,在已报道的专利和文献中,MEK 烷基化催化反应的主要产物都是 MIPK。日本专利^[9]公开了采用液相法催化反应的工艺,以 MEK 和质量分数 35% 的甲醛水溶液为原料,在 10% 的 NaOH 水溶液中,以 Pd/C 为催化剂,温度为 60 °C,在约 0.40~0.45 MPa 的氢压下,催化加氢合成 MIPK,收率为 73%,其他产物为 DEK 和 2-甲基-3-戊酮(EIPK)。近年来,为利于连续化生产,气相法工艺的研究引起了关注,该工艺采用更绿色的甲醇来替代甲醛,且在原料成本上存在一定的优势,可以一步法联产 MIPK、DEK、EIPK。德国 BASF 公司的专利^[10]公开了利用含 Ce、Cr、Fe、Mg、Mn 等复合氧化物制备催化剂的方法,但存在反应温度过高(500 °C)、催化剂表面易结焦等问题。田丽等^[11-12]制备了 Na-Pd/ZrO₂-MnO_x-ZnO 催化剂,并用于一步法催化合成 MIPK 和 DEK。结果表明,当 Pd 和 Na 质量分数分别为 0.25%、0.29%、 $n_{\text{Zr}}:n_{\text{Mn}}:n_{\text{Zn}}=2.0:(0.2\sim0.5):1.0$ 时,在常压、温度 370 °C、原料液时空速(LHSV) 1.0 h⁻¹ 的条件下,MEK 的转化率为 39.6%,MIPK 和 DEK 的选择性分别为 45.5% 和 32.2%。说明在 Na-Pd/ZrO₂-MnO_x-ZnO 催化剂作用下的主要产物为 MIPK,且原料利用率低,催化剂稳定性差,大规模工业应用受到限制。因此,为了使反应能在更温和的较低温度条件下进行,急需研制与气相法工艺条件相适应的高效催化剂。

目前主要采用 3-戊醇氧化法制备 DEK,该方法需要在浓硫酸存在的条件下使用重铬酸钠氧化剂进行氧化。上述工艺所用的原料(3-戊醇)价格昂贵,操作危险,废弃物的生成量高,严重污染环境,不符合绿色化工生产工艺的要求。

水滑石是一种重要的离子型层状化合物,具有高比表面积、中孔结构以及酸/碱性可调等优点^[12-13],各种金属离子在水滑石骨架中均匀分布,因此被广泛认为是一种理想的制备双功能催化剂的前驱体^[14]。许多双功能催化剂,如 Cu 基固体碱催化剂^[15-17]、Ni/Al₂O₃ 催化剂^[18-19]、Co-Mg-Al 催化剂^[20],都可以通过将水滑石焙烧和还原得到。同时,通过调节水滑石前驱体的组成还可以控制催化剂的酸/碱性^[15]。我们合成了一系列 Ni-Mg-Al 水滑石前驱体,再经高温焙烧和氢气还原后,制备了双功能催化剂 Ni_x/Mg_yAl₂O₃,表征了该系列催化剂的结构性质,考察了催化剂在 MEK 烷基化反应中的活性规律,发现可以通过改变 Mg/Al 比例调节催化剂的表面碱量,优化催化剂的活性,从而在提高原料利用率的同时,提高 MEK 的转化率以及 DEK 和 MIPK 的选择性。

1 实验部分

1.1 试剂

无水乙醇、碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钠(NaOH)、六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、MEK、甲醇,均为 AR 级,购于国药集团化学试剂有限公司。高纯 H₂、高纯 N₂(纯度为 99.999%)购于浙江今工物资有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备

在 250 mL 烧杯中加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.2$ 时, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 2 mmol; $x=1$ 时, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 10 mmol)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($y=11.8$ 时, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 118 mmol; $y=11$ 时, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 110 mmol; $y=9$ 时, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 90 mmol; $y=7$ 时, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 70 mmol; $y=5$ 时, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 50 mmol)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (20 mmol) 和 100 mL 去离子水,充分搅拌至完全溶解,将该溶液标记为溶液 A。同时,在另一个 250 mL 烧杯中加入 NaOH (160~280 mmol)、 Na_2CO_3 (50 mmol) 和 100 mL 去离子水,搅拌至完全溶解并将该溶液标记为溶液 B。然后,将 2 种

溶液分别用蠕动泵同时滴加到装有 100 mL 去离子水的 1 000 mL 烧杯中并搅拌混合,并用精密 pH 计实时监测该混合液的 pH 值。溶液 A 的滴加速度为 $1.5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,溶液 B 的滴加速度约为 $1.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在滴加的过程中,保持混合液的 pH 值在 8.5~9.0。滴加结束后,将混合液在室温下持续搅拌反应 3 h。反应结束后,抽滤并用去离子水充分洗涤至洗涤液呈中性,然后将得到的固体放入 100°C 的烘箱中干燥 12 h,最终得到的固体即水滑石前驱体 $\text{Ni}_{x/2}\text{Mg}_{y/2}\text{Al}_{2/2}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/2}(z=x+y+2, x=0.2, 1, 5 \leq y \leq 11.8)$ 。将该水滑石前驱体置于马弗炉内于 400°C 焙烧 3 h。然后用压片机将焙烧后的固体压制成 40~100 目的颗粒,得到的催化剂标记为 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 。

1.2.2 催化剂的表征

催化剂的结构分析在 Rigaku D/MAX 2550/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 100 mA,步长为 0.02° ,扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。样品的形貌分析在 Zeiss Sigma 型场发射扫描电镜(SEM)上进行,电压为 5 kV。样品经过喷金后在适当电压下进行观察。样品的热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析在 Netzsch STA409 热天平系统上空气气氛中进行,控制升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,由 20°C 升温至 800°C 。催化剂的结构测定在 ASAP 2020 HD88 型全自动吸附仪上进行,样品均在 200°C 的真空中预处理 4 h,催化剂的比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET)法计算,催化剂的孔径分布用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法计算。催化剂的还原特性由 H_2 程序升温还原法(H_2 -TPR)测定。首先将 50 mg 焙烧后的催化剂在 Ar 气氛中 750°C 下预处理 1 h,然后冷却至 100°C ,将气体切换为体积分数 10% 的 H_2/N_2 混合气,该气体首先经过干燥管脱水和脱氧管脱氧。将还原炉以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率逐步升温至 850°C ,同时通过热导检测器(TCD)测量并记录 H_2 的浓度。还原催化剂的碱量由 CO_2 程序升温脱附法(CO_2 -TPD)测定。首先将 50 mg 焙烧后的催化剂在 H_2 气氛中 750°C 下还原 1 h,然后冷却至 100°C 。将气体切换成 CO_2 体积分数为 20% 的 CO_2/Ar 吹扫 30 min 后再将气体切换成 Ar,吹扫去除催化剂表面物理吸附的 CO_2 。程序升温脱附时,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 600°C ,在检测过程中流出的气体要经过 KOH 粉末干燥,同时用 TCD 检测器测量并记录 CO_2 的浓度。样品的形貌结构分析在 JEOL-2010F 型透射电子显微镜(TEM)上进行,以

200 kV 的加速电压进行观察。

1.3 MEK 的烷基化反应

准确称取 0.200 g 催化剂 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 放入管式反应器内,反应管的两端用石英棉固定,在 $15 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氢气流中,于 750°C 下还原 1 h,得到 $\text{Ni}/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 。待反应器降温至 220°C 后,用高效液相色谱的高压泵将反应液引入反应器中,控制原料中甲醇与 MEK 的物质的量之比为 10:1,汽化温度为 200°C ,进样流量 $0.075 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应液冷却后用乙醇为吸收溶剂,每隔 1 h 分析一次,用正丁醇作为内标物,反应产物通过气相色谱仪(Shimadzu, GC-8A 4m parapak Q 填充柱)测量,依次考察了 250°C 、 280°C 、 310°C 下的反应结果。数据处理公式如下:

$$\text{反应物的转化率: } C = (N_1 - N_2) / N_1 \times 100\% \quad (3)$$

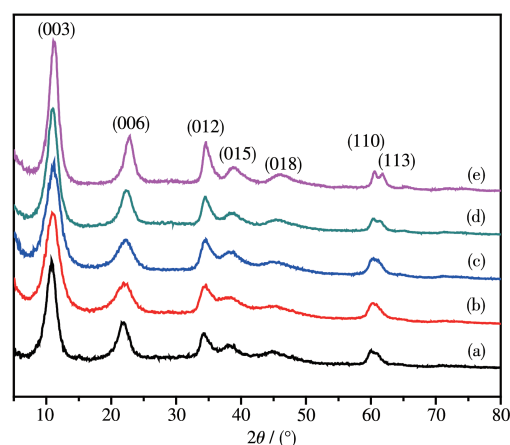
$$\text{产物的选择性: } S = N_3 / (N_1 - N_2) \times 100\% \quad (4)$$

其中, N_1 为 MEK 的进料量(mol); N_2 为反应混合液中 MEK 的剩余量(mol); N_3 为反应混合液中目标产物的量(mol)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

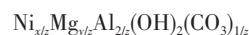
图 1 为所制备的水滑石前驱体 $\text{Ni}_{x/2}\text{Mg}_{y/2}\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/2}$ 的 XRD 图。从图中可以看出,所有样品均具有典型的水滑石特征衍射峰,并没有检测到单独的 Ni 物种的衍射峰,这表明 Ni^{2+} 成功替代了 Mg^{2+} 进入了水滑石的骨架中。在 11.7° 、 23.6° 、 35.0° 、 60.6° 和 61.8° 处的衍射峰分别对应于水滑石的(003)、(006)、



(a) $\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; (b) $\text{NiMg}_{11}\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$;
(c) $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$; (d) $\text{NiMg}_7\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$;
(e) $\text{NiMg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$

图 1 水滑石前驱体 $\text{Ni}_{x/2}\text{Mg}_{y/2}\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/2}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of hydrotalcite precursors



(012)、(110)和(113)晶面(PDF No.56-0954),表明采用共沉淀法可以成功制备水滑石前驱体^[21-22]。图2为 $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$ 水滑石的SEM图,可以看出,所制

备的水滑石具有很好的片层结构,片层的平均厚度约为7.7 nm。

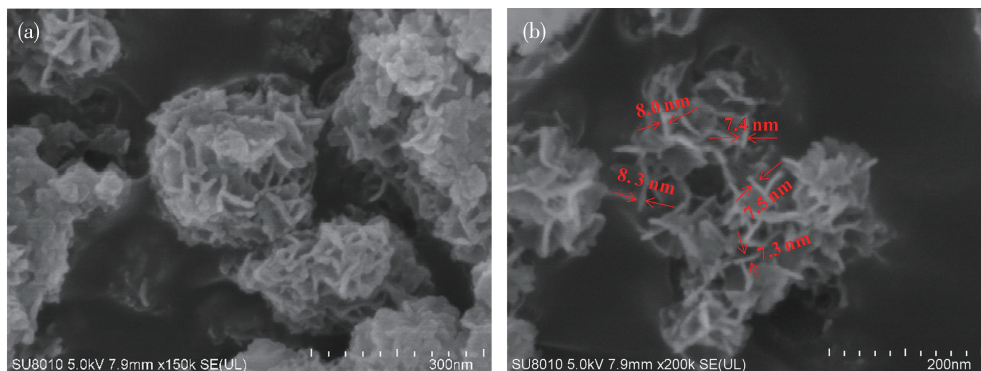


图2 $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$ 的SEM图

Fig.2 SEM images of $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$

图3为水滑石前驱体 $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$ 的TG-DSC曲线。可以发现, $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$ 的质量损失主要分为3个阶段,分别在30~113、113~207和207~396 °C。第一阶段的质量损失可能是水滑石表面的物理吸附水和结晶水的流失,约占5.5%;第二和第三阶段的质量损失分别归因于水滑石层间 OH^- 及 CO_3^{2-} 的脱除^[23]。在396 °C以后未发现明显的重量损失,说明经过高温分解,水滑石前驱体最终能够形成稳定的混合金属氧化物结构。该结果与XRD表征一致。

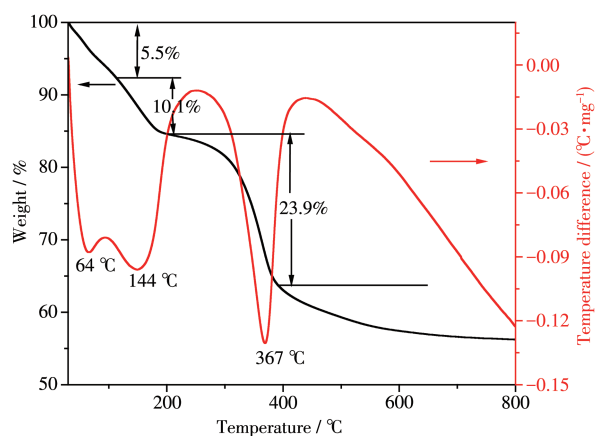
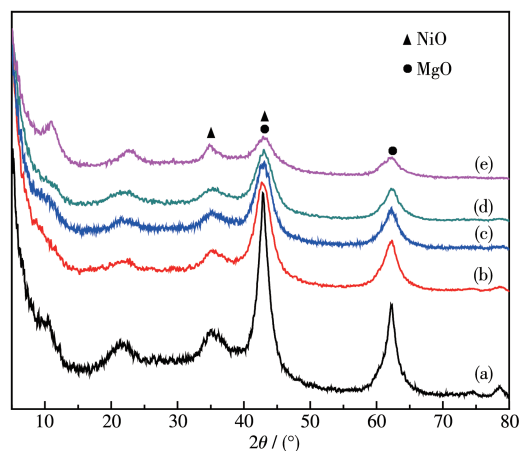


图3 $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$ 的TG-DSC曲线

Fig.3 TG-DSC curves of $\text{NiMg}_9\text{Al}_2(\text{OH})_{24}\text{CO}_3$

图4为400 °C焙烧的 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 样品的XRD图。样品经焙烧后水滑石的特征衍射峰消失,这表明400 °C焙烧后水滑石固体层片中 OH^- 及 CO_3^{2-} 脱除以后的结构发生了改变。在 $2\theta=43.4^\circ$ 和 62.3° 处,可以观察到 MgO 的特征衍射峰^[24],以及在 $2\theta=34.8^\circ$ 和 43.4° 处可以观察到 NiO 的特征峰^[25]。在 $2\theta=$

10.7° 和 21.9° 处对应的是新生成的具有层状结构的 $\text{NiO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化物的衍射峰^[16]。



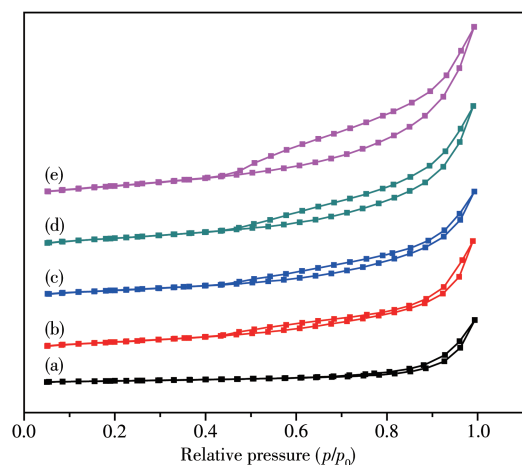
(a) $(\text{NiO})_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$; (b) $\text{NiO}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$;
(c) $\text{NiO}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$; (d) $\text{NiO}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$;
(e) $\text{NiO}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$

图4 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 的XRD图

Fig.4 XRD patterns of $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$

图5为水滑石前驱体经焙烧后的样品的 N_2 吸附-脱附等温线。根据IUPAC的分类标准,所有的吸附曲线均属于类IV型,说明这些焙烧后的样品属于介孔材料。根据吸附数据,采用BET方程计算,焙烧后的样品 $\text{NiO}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$ 、 $\text{NiO}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$ 、 $\text{NiO}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{NiO}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$ 和 $(\text{NiO})_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$ 的比表面积分别为193、156、128、120、41 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)检测了 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 混合金属氧化物中Ni和Mg的含量(表1),结果表明随着Ni含量的增加,催化剂的比表面积逐渐增大。另外,各个样品的滞后环均处在

$p/p_0=0.45\sim 0.99$ 之间, 属于经典的 H3 型滞后环, 这可能是片状材料的堆积生成了狭缝介孔的缘故^[16]。



(a) $(\text{NiO})_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$; (b) $\text{NiO}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$; (c) $\text{NiO}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$; (d) $\text{NiO}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$; (e) $\text{NiO}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$

图5 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线

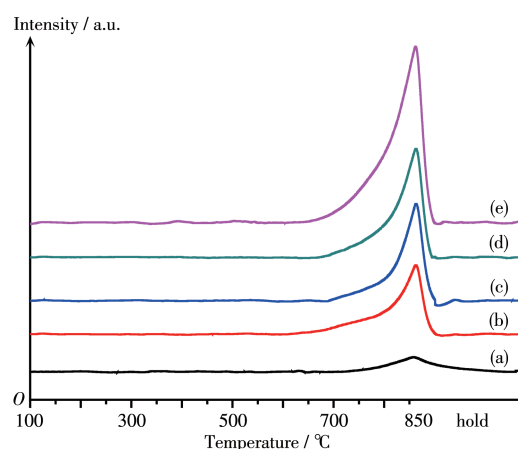
Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms of $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$

图6是焙烧后样品的 H_2 -TPR 图。从图中可以看出, 这些焙烧后的样品 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 在 $650\sim 850\text{ }^\circ\text{C}$ 处均有一个较宽的耗氢峰, 该耗氢峰可归属为混合金属氧化物结构中 NiO 的还原峰^[26]。随着 NiO 含量的增加, 耗氢量明显增大。

图7为 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 还原后 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 催化剂的 XRD 图。在 $2\theta=44.5^\circ$ 和 51.8° 处为还原 Ni 的特征衍射峰^[25]; 在 $2\theta=43.4^\circ$ 和 62.3° 处仍能检测到 MgO 的衍射峰。采用谢乐公式, 根据 $\text{Ni}(220)$ 晶面衍射峰的半峰宽计算得出 Ni 颗粒的粒径大小(表2), 可以看出 Ni 颗粒的粒径随着 Ni 含量的增多而增大。

还原后样品 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 的 CO_2 -TPD 结果汇总于图8和表3。从图中可以看出, 这些催化剂在 $220\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 处均具有一个 CO_2 的脱附峰, 可以归属于

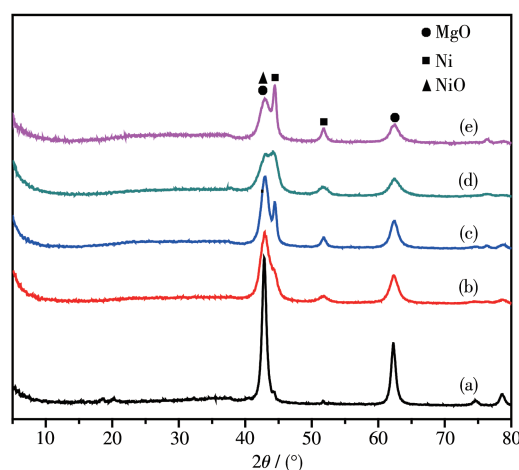
MgO 位点上吸附的 CO_2 的物理脱附。随着样品中 MgO 含量的增加, CO_2 脱附峰面积随之增大且峰的



(a) $(\text{NiO})_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$; (b) $\text{NiO}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$; (c) $\text{NiO}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$; (d) $\text{NiO}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$; (e) $\text{NiO}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$

图6 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 的 H_2 -TPR 曲线

Fig.6 H_2 -TPR profiles of $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$



(a) $\text{Ni}_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$; (b) $\text{Ni}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$; (c) $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$; (d) $\text{Ni}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$; (e) $\text{Ni}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$

图7 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 催化剂的 XRD 图

Fig.7 XRD patterns of $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ catalysts

表1 催化剂 $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 的结构^a

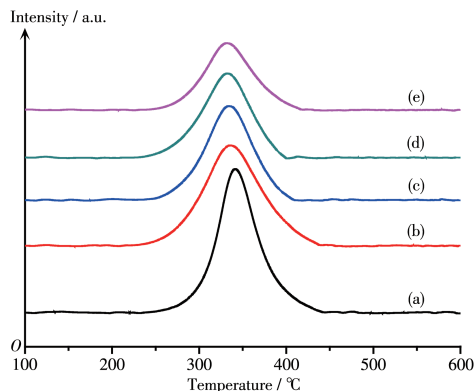
Table 1 Structure of $(\text{NiO})_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ catalysts^a

Catalyst	Mass fraction / % ^b		Structure		
	Ni	Mg	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size / nm
$\text{NiO}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$	16.3	33.2	193	0.640	8.9
$\text{NiO}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$	13.4	38.1	156	0.530	10.4
$\text{NiO}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$	11.3	41.5	128	0.410	11.2
$\text{NiO}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$	9.8	43.9	120	0.398	10.9
$(\text{NiO})_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$	2	48.3	41	0.228	23.3

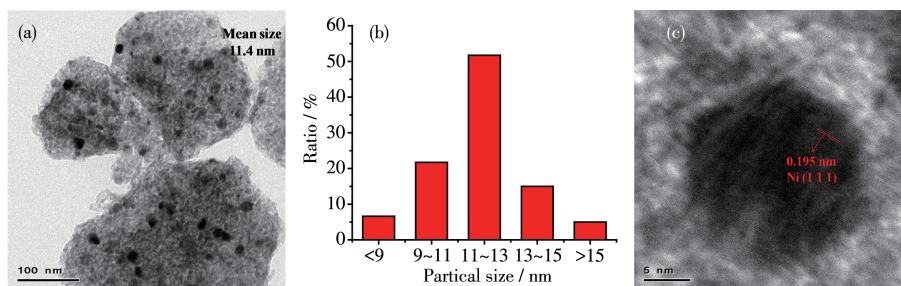
^a All samples were processed at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h under vacuum; ^b Detected via ICP analysis.

表2 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 催化剂中Ni颗粒的粒径大小Table 2 Ni particle size of $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ catalyst

Catalyst	Ni particle size / nm
$\text{Ni}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$	12.2
$\text{Ni}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$	11.9
$\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$	11.2
$\text{Ni}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$	10.7
$\text{Ni}_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$	—



(a) $\text{Ni}_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$; (b) $\text{Ni}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$; (c) $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$; (d) $\text{Ni}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$; (e) $\text{Ni}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$

图8 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 的 CO_2 -TPD 曲线Fig.8 CO_2 -TPD profiles of $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ catalysts图9 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 的TEM图(a、c)及粒径分布图(b)Fig.9 TEM images (a, c) and partical size distribution (b) of $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ catalysts

2.2 催化剂的活性

2.2.1 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 在MEK烷基化反应中的催化性能

表4为在常压、温度280℃条件下,不同催化剂作用下MEK和甲醇烷基化反应的结果。实验结果表明,在较低的Ni含量(质量分数2%)的 $\text{Ni}_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$ 催化剂作用下,反应的活性较低,MEK的转化率只有5.6%,且生成的主要产物为仲丁醇(*s*-BuOH)。随着Ni的质量分数增加至9.8%($\text{Ni}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$ 催化剂)和11.3%($\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂),MEK的转化率有显著的提高,且主要产物为DEK和MIPK。其中,在 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂作用下,

表3 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 的 CO_2 -TPD结果Table 3 Result of CO_2 -TPD of $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ catalyst

Catalyst	Peak temperature / °C	Amount of desorbed CO_2 / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Ni}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$	331	230.5
$\text{Ni}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$	332	291.3
$\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$	333	311.6
$\text{Ni}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$	335	426.5
$\text{Ni}_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$	341	435.0

中心位置逐渐向温度较高的方向移动。这可能是由于样品表面碱量的增加,使得 CO_2 在MgO位点的吸附能逐渐增大^[27-28]。因此可以在制备过程中通过改变MgO的含量来改变催化剂表面的碱性。

图9是还原后 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂的TEM图。从图中可以看出,在氢气中高温焙烧还原后,片层状团簇颗粒表面生成了许多直径在9~15 nm的Ni颗粒(图9a),且平均粒径为11.4 nm(图9b),与XRD结果基本一致。其中,0.195 nm的晶格间距对应于Ni的(111)晶面(图9c)。

MEK的转化率达到最高(57.9%),且DEK和MIPK的选择性分别为38.5%和21.6%。这主要是由于Ni可以促进不饱和醛、酮的加氢,同时Ni的增加还提高了催化剂的比表面积(表1),因此改善了催化剂的活性。然而,随着Ni含量的进一步增加,MEK的转化率却出现了下降,当Ni的质量分数增加至16.3%($\text{Ni}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$),MEK的转化率下降至50%。反应活性的降低主要是由于过量的Ni会覆盖 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 表面的碱性位点,而碱性位点在该反应中可以促进缩合。因此,适量的Ni与MgO的比例对于该反应至关重要。

2.2.2 不同温度对 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂活性的影响

表4 $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ 催化甲醇-MEK 烷基化反应的活性^aTable 4 Activity of methanol-MEK alkylation reaction over $\text{Ni}_x/\text{Mg}_y\text{Al}_2\text{O}_{y+3}$ ^a

Catalyst	Conversion / % ^b	Selectivity / %			
		<i>s</i> -BuOH	MIPK	DEK	EIPK
$\text{Ni}_{0.2}/\text{Mg}_{11.8}\text{Al}_2\text{O}_{14.8}$	5.6	91.1	7.1	1.8	0
$\text{Ni}/\text{Mg}_{11}\text{Al}_2\text{O}_{14}$	43.7	7.8	29.1	38.7	24.5
$\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$	57.9	7.8	21.6	38.5	32.1
$\text{Ni}/\text{Mg}_7\text{Al}_2\text{O}_{10}$	55.2	8.9	24.6	39.7	26.8
$\text{Ni}/\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{O}_8$	50	9.6	19.6	44.2	26.6

^a Reaction condition: 0.200 g of catalyst, $n_{\text{methanol}}:n_{\text{MEK}}=10:1$, 280 °C, 1 h, LHSV=9.0 h⁻¹; ^b Conversion of MEK.

为了探索不同反应温度下甲醇-MEK 烷基化的效果,在其他反应条件相同的情况下,考察了不同温度对催化性能的影响。表5是在 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂作用下,不同反应温度对 MEK 和甲醇反应的影响。当反应温度为 220 °C 时,MEK 的转化率只有 34.5%,当温度升高至 280 °C 时,MEK 的转化率达到 57.9%。以上结果表明,反应温度的提高可以提高

MEK 的转化率并增加 DEK 的选择性。这主要是由于反应温度的提高可促进碳负离子的生成速率以及缩合反应,从而加速 MEK 和甲醇的烷基化反应。然而随着反应温度的进一步提高,MEK 的转化率下降,这可能是由于催化剂中金属 Ni 的烧结,以及焦炭的沉积会覆盖催化剂的活性位点^[26,29]。

表5 反应温度对 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂活性的影响^aTable 5 Effect of different temperatures on the activity of methanol-MEK alkylation over $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ ^a

Temperature / °C	Conversion / % ^b	Selectivity / %			
		<i>s</i> -BuOH	MIPK	DEK	EIPK
220	34.5	26.4	37.1	26.7	9.9
250	47.4	15.8	30.6	31.0	22.6
280	57.9	7.8	21.6	38.5	32.1
310	36.6	6.6	20.2	50.0	23.2

^a Reaction condition: 0.200 g of catalyst, $n_{\text{methanol}}:n_{\text{MEK}}=10:1$, 1 h, LHSV=9.0 h⁻¹; ^b Conversion of MEK.

2.2.3 不同原料组成对 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂活性的影响

表6是在 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂作用下,不同原料组成对反应活性的影响。由表可知,当 LHSV 为 9.0 h⁻¹ 时,随着甲醇和 MEK 的物质的量之比的增大,MEK 的转化率呈现出先增加后减小的趋势。在 $n_{\text{methanol}}:n_{\text{MEK}}=10:1$ 的条件下,MEK 的转化率达到

57.9%,此时 DEK 和 MIPK 的选择性分别为 38.5% 和 21.6%。

2.2.4 不同 LHSV 对 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂活性的影响

表7是在 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂作用下,不同 LHSV 对反应活性的影响。从表中可以看出,随着 LHSV 的增加,MEK 转化率先增大后减小。当原料

表6 不同原料组成对 $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 催化剂活性的影响^aTable 6 Effect of different MeOH/MEK molar ratios on the activity of methanol-MEK alkylation over $\text{Ni}/\text{Mg}_9\text{Al}_2\text{O}_{12}$ ^a

$n_{\text{methanol}}:n_{\text{MEK}}$	Conversion / % ^b	Selectivity / %			
		<i>s</i> -BuOH	MIPK	DEK	EIPK
6:1	31.2	10.6	26.3	50	13.1
8:1	29.7	9.1	26.9	48.5	15.5
10:1	57.9	7.8	21.6	38.5	32.1
12:1	46.1	5.9	22.6	45.1	26.5
14:1	42.2	5.2	18.0	37.9	38.9

^a Reaction condition: 0.200 g of catalyst, 280 °C, 1 h, LHSV=9.0 h⁻¹; ^b Conversion of MEK.

表7 不同LHSV对Ni/Mg₉Al₂O₁₂催化活性的影响Table 7 Effect of different LHSVs on the activity of methanol-MEK alkylation over Ni/Mg₉Al₂O₁₂^a

LHSV / h ⁻¹	Conversion / % ^b	Selectivity / %			
		s-BuOH	MIPK	DEK	EIPK
3	51.6	5.2	17.4	45.2	32.2
6	61.6	5.2	17.7	45	32.1
9	57.9	7.8	21.6	38.5	32.1
12	44.5	10.3	22.2	39.3	28.1

^a Reaction condition: 0.200 g of catalyst, $n_{\text{methanol}}:n_{\text{MEK}}=10:1$, 280 °C, 1 h; ^b Conversion of MEK.

的LHSV为6.0 h⁻¹时, MEK的转化率达到最高(61.6%), 此时DEK和MIPK的选择性分别为45%和17.7%。

根据上述结果, 可以认为在Ni_x/Mg_yAl₂O_{3+y}催化剂作用下, MEK与甲醇烷基化反应是由活性金属Ni与碱性位点MgO共同作用的结果, 可能的机理如图10所示。首先, MEK在Ni_x/Mg_yAl₂O_{3+y}催化剂的碱性中心作用下生成碳负离子。同时, 甲醇在活性金属

Ni的作用下脱氢生成甲醛。然后, 碳负离子作为亲核试剂对甲醛上的羰基进行亲核加成, 生成β-羟基醛。β-羟基醛受热脱水生成不饱和酮。最后不饱和酮在活性金属Ni的作用下加氢得到DEK和MIPK。在该反应中, 低温(200~250 °C)时以亚甲基上生成碳负离子为主, 得到的主要产物为MIPK。温度较高(250~330 °C)时, 由于无位阻效应, 甲基上生成碳负离子的速度加快, 得到的产物以DEK为主。

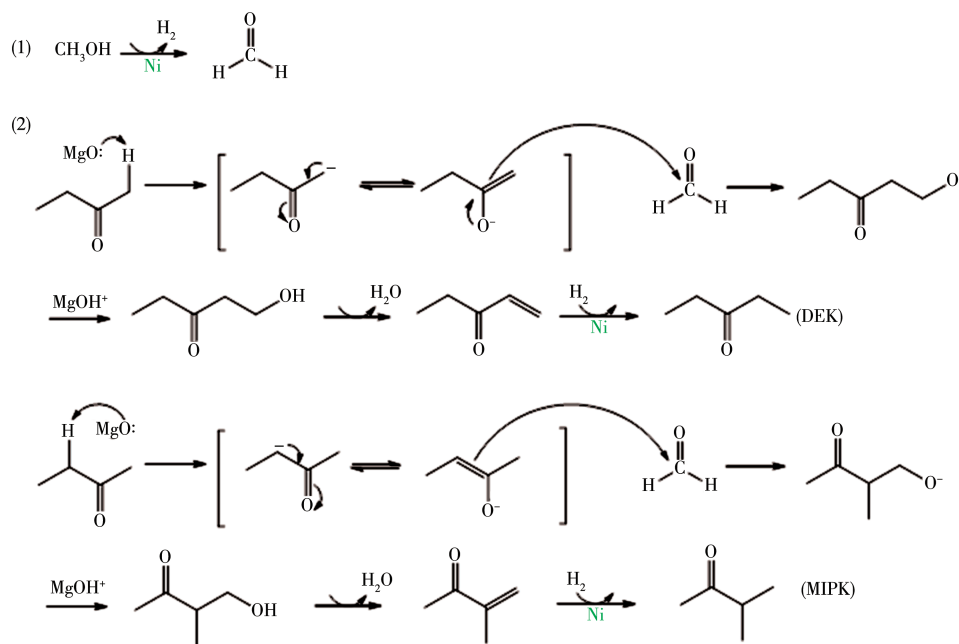


图10 甲醇-MEK烷基化生成DEK和MIPK的反应机理

Fig.10 Reaction mechanism of methanol-MEK alkylation to DEK and MIPK

3 结论

采用共沉淀法合成了组成可控的Ni_xMg_yAl₂O_{3+y}(OH)₂(CO₃)_{1/2}水滑石前驱体, 再通过400 °C焙烧及750 °C还原制备得到Ni_x/Mg_yAl₂O_{3+y}催化剂。考评实验发现, 催化剂Ni/Mg₉Al₂O₁₂在常压、280 °C、原料中甲醇和MEK物质的量之比为10:1、原料液时空速6.0 h⁻¹条件下, 在MEK烷基化反应中具有最高的活

性, MEK的转化率为61.6%, DEK和MIPK的选择性分别为45.0%和17.7%。实验发现, 催化剂中的金属活性中心Ni可促进甲醇脱氢得到甲醛, 而适宜的碱量促进甲醛与MEK的缩合反应。因此, 双功能的脱氢(金属)-缩合(固体碱)催化剂Ni_x/Mg_yAl₂O_{3+y}上产物DEK选择性高, 可减少原料在高温下的热解和积炭, 从而提高原料的利用率和延长催化剂的使用寿命。

参考文献:

- [1] 刘栋, 曹卫华, 慎炼. 浙江工业大学学报, **2007**, **35**(2):194-197
LIU D, CAO W H, SHEN L. *Journal of Zhejiang University of Technology*, **2007**, **35**(2):194-197
- [2] Idriss H, Diagne C, Hindermann J P, Kiennemann A, Barteau M A. *J. Catal.*, **1995**, **155**(2):219-237
- [3] Yee A, Morrison S J, Idriss H. *J. Catal.*, **1999**, **186**:279-295
- [4] Plint N, Ghavalas D, Vally T, Sokolovski V D, Coville N J. *Catal. Today*, **1999**, **49**(1):71-77
- [5] Bussi J, Parodi S, Irigaray B, Kieffer R. *Appl. Catal. A*, **1998**, **172**:117-129
- [6] 王永岗, 张汝刚, 张大为, 汪良骏, 张德超, 程贵余. 中华肿瘤杂志, **1999**, **21**(3):227-229
WANG Y, ZHANG R G, ZHANG D W, WANG L J, ZHANG D C, CHENG G Y. *Chin. J. Oncol.*, **1999**, **21**(3):227-229
- [7] Idriss H, Seebauer E G. *Mol. Catal.*, **2000**, **152**(1):201-212
- [8] Kamimura Y, Sato S, Takahashi R, Sodesawa T, Akashi T. *Appl. Catal. A*, **2003**, **252**(2):399-410
- [9] Yoichi K, Takashi O, Kenichi H. *JP2000026360*. 2000-01-25.
- [10] Michael L, Hans-Heinrich L. *EP0224218*. 1987-06-03.
- [11] 田丽, 姜文凤, 罗洪原, 丁云杰. 精细化工, **2005**, **22**(5):365-391
TIAN L, JIANG W F, LUO H Y, DING Y J. *Fine Chemicals*, **2005**, **22**(5):365-391
- [12] Khan A I, Ohare D. *J. Mater. Chem. A*, **2002**, **12**:3191-3198
- [13] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. *Catal. Today*, **1991**, **11**(2):173-301
- [14] Cosimo J I D, Diez V K, Xu M, Iglesia E, Apesteguia C R. *J. Catal.*, **1998**, **178**:499-510
- [15] Xia S X, Nie R F, Lu X Y, Wang L, Chen P, Hou Z Y. *J. Catal.*, **2012**, **296**:1-11
- [16] Yuan Z L, Wang L, Wang J H, Xia S X, Chen P, Hou Z Y, Zheng X M. *Appl. Catal. B*, **2011**, **101**(3/4):431-440
- [17] Corma A, Garcia H, Primo A. *J. Catal.*, **2006**, **241**(1):123-131
- [18] Tsyganok A I, Tsunoda T, Hamakawa S, Suzuki K, Takehira K, Hayakawa T. *J. Catal.*, **2003**, **213**:191-203
- [19] Takehira K, Shishido T, Wang P, Kosaka T, Takaki K. *J. Catal.*, **2004**, **221**(1):43-54
- [20] Wang L, Li D L, Watanabe H, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. *Appl. Catal. B*, **2014**, **150-151**:82-92
- [21] Du W C, Zheng L P, Shi J J, Xia S X, Hou Z Y. *Process. Technol.*, **2015**, **139**:86-90
- [22] Du W C, Zheng L P, Li X W, Fu J, Lu X Y, Hou Z Y. *Appl. Clay Sci.*, **2016**, **123**:166-172
- [23] Zheng L P, Zhao H Y, Fu J, Lu X Y, Hou Z Y. *Appl. Clay Sci.*, **2018**, **153**:54-60
- [24] Nawfal M, Gennequin C, Labaki M, Nsouli B, Aboukais A, Aad E A. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, **40**(2):1269-1277
- [25] Wu C, Williams P T. *Appl. Catal. B*, **2010**, **96**(1/2):198-207
- [26] González A R, Asencios Y J O, Assaf E M, Assaf J M. *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, **280**:876-887
- [27] Prinetto F, Ghiotti G. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**(47):11117-11126
- [28] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, **46**(38):7164-7183
- [29] Jiang B, Dou B L, Wang K Q, Song Y C, Chen H S, Zhang C, Xu Y J, Li M J. *Fuel*, **2016**, **183**:170-176