

沉淀法对CuZnAl催化剂催化1,4-丁二醇脱氢制 γ -丁内酯性能的影响

张思琦, 孟令臣, 吴慧玲, 李浩东, 刘博帆, 王德辰, 袁胜华

(中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116041)

摘要:针对铜基催化剂在1,4-丁二醇(BDO)脱氢制 γ -丁内酯(GBL)反应中,不同制备方法所得催化剂缺乏系统性对比、构效关系不明确及反应网络不完善等关键科学问题,本文采用分步沉淀法制备了一系列CuZnAl催化剂(记作CZ_x-ZA),并与共沉淀法制备的CZA进行对比。系统考察了工艺条件对BDO脱氢制备GBL催化性能的影响,筛选出最优催化剂CZ₁-ZA及其最佳工艺条件:220°C、空速1.0h⁻¹、气体/醇摩尔比5.0, N₂氛围中BDO转化率达99.94%, GBL产率达99.00%,且240h长周期测试中稳定性优异。通过XRD、TEM、N₂物理吸附、N₂O滴定、XPS、H₂-TPR及NH₃-TPD等多维度表征手段,系统研究了催化剂结构、织构性质、电子态、还原行为及表面酸性与催化性能之间的构效关系。实验结果表明,分步沉淀法有效优化了催化剂的织构性质与电子结构,使CZ₁-ZA具有适中的比表面积、最小的孔径和最高的铜分散度,增强了Cu-ZnO相互作用与铜物种可还原性;分步沉淀法实现了对催化剂酸强度分布的精准调控,使酸中心集中于弱酸和中强酸区域,有效避免了强酸位点过多引发的脱水副反应。构建的BDO脱氢反应网络明确了主副反应之间的路径竞争机制。本研究为高性能BDO脱氢制GBL催化剂的设计开发提供了理论依据。

关键词:1,4-丁二醇; γ -丁内酯;分步沉淀法;CuZnAl催化剂;反应网络

中图分类号:TQ42 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(XXXX)XX-001-11

Effect of Precipitation Method on the Performance of CuZnAl Catalyst for Catalytic Dehydrogenation of 1,4-Butanediol to γ -Butyrolactone

ZHANG Siqi, MENG Lingchen, WU Huiling, LI Haodong, LIU Bofan, WANG Dechen, YUAN Shenghua

(SINOPEC (Dalian) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116041, Liaoning, China)

Abstract: Addressing the key scientific issues in the dehydrogenation of 1,4-butanediol (BDO) to γ -butyrolactone (GBL) over copper-based catalysts, including the lack of systematic comparison among catalysts prepared by different methods, unclear structure-activity relationships, and the incomplete reaction network, this study employed a stepwise precipitation method to prepare a series of CuZnAl catalysts (denoted as CZ_x-ZA). Their performance was compared with a CZA catalyst synthesized by the conventional coprecipitation method. The influence of reaction parameters on catalytic performance for BDO dehydrogenation to GBL was systematically investigated. The optimal CZ₁-ZA catalyst exhibited excellent performance under the optimized conditions (220°C, space velocity of 1.0 h⁻¹, gas/alcohol molar ratio of 5.0, N₂ atmosphere), achieving a BDO conversion of 99.94% and a GBL yield of 99.00%, along with outstanding stability during a 240 h long-term test. Multiple characterization techniques, including XRD, TEM, N₂ physisorption, N₂O titration, XPS, H₂-TPR, and NH₃-TPD, were employed to systematically investigate the structure-activity relationship between the structure of catalysts, textural properties, electronic states, reducibility, surface acidity and its catalytic performance. The experimental results demonstrate that the stepwise precipitation method effectively optimizes the textural properties and electronic structure of the catalyst. The resulting CZ₁-ZA catalyst possesses a moderate specific surface area, the smallest average pore diameter, and the highest copper dispersion, which enhances Cu-ZnO interaction and the reducibility of copper species. Furthermore, stepwise precipitation

收稿日期: 2026-02-26; 修回日期: 2026-03-20。

基金项目: 中国石化青年博士支持计划课题(224084)。

第一作者: 张思琦(1993—),女,博士,助理研究员,研究方向为铜基脱氢催化剂,E-mail: zhangsiqi.fshy@sinopec.com

通信作者: 袁胜华(1970—),男,博士,正高级工程师,研究方向为渣油加氢催化剂与低碳化工催化剂,E-mail: yuanshenghua.fshy@sinopec.com。

enables precise regulation of the acid strength distribution, concentrating acid sites in the weak and medium-strong acid regions, thereby effectively avoiding dehydration side reactions caused by excessive strong acid sites. A comprehensive reaction network for BDO dehydrogenation was constructed, elucidating the competitive pathways between the main reaction and side reactions. This study provides a theoretical basis for the rational design and development of high-performance catalysts for the dehydrogenation of BDO to GBL.

Keywords: 1,4-Butanediol; γ -Butyrolactone; Stepwise precipitation; CuZnAl catalyst; Reaction network

随着化石能源日渐枯竭及环境问题的持续加剧,开发绿色可持续的新型能源体系已成为当务之急。近年来,以石油基化合物为原料合成高附加值化学品的研究受到广泛关注,主要包括多元醇脱氢^[1]、马来酸酐酯化^[2]及琥珀酸加氢^[3]等。其中,GBL作为重要的精细化工中间体,因其可有效溶解锂离子并提升电导率,在新一代锂离子电池及电化学器件中被视为理想溶剂。工业上,GBL制备主要通过顺酐加氢^[4]和BDO脱氢环化^[5]实现。相较于加氢工艺,BDO直接脱氢制备GBL路线仅副产氢气,有利于产物快速分离,因而更具发展潜力。

铜基催化剂在1,4-丁二醇脱氢反应中表现出了卓越的效能,这是因为零价铜活性位点具备独特的特性,能够断裂 α -碳氢键和氧氢键^[6]。Chong等^[7]采用氨蒸发法制备Cu/MgO-CeO₂催化剂,结果表明MgO的引入可有效增加催化剂表面氧空位浓度,强化Cu⁺与氧空位间的协同作用。其中,15Cu/10MgO-90CeO₂催化剂在优化反应条件下实现了BDO高效转化为GBL,转化率99.76%,选择性99.15%。MgO促进了Cu⁺-O-Ce界面结构的形成,增强了界面电子转移与BDO吸附活化能力。Reddy等^[8]研究了两种制备方法对Co-Cu/MgO催化剂结构及1,4-丁二醇(BDO)转化路径的影响。结果表明,采用分步沉淀法所得催化剂具有更高的Cu分散度和更小的Cu粒径,主要催化BDO脱氢生成 γ -丁内酯(GBL),选择性达98%。而采用共沉淀法将所有硝酸盐同时沉淀所得催化剂则形成强酸中心,导致BDO主要发生脱水反应生成四氢呋喃(THF),选择性为98%。该研究揭示了制备方法通过调控金属分散度与表面酸性,成为BDO转化路径选择的关键。尽管BDO脱氢制备GBL催化剂的研究已取得重要进展,然而,当前研究仍存在若干亟待深入探讨的问题:首先,针对不同制备方法所得催化剂的催化性能,尚缺乏系统性的对比研究;其次,催化剂结构与性能之间的构效关系尚未被充分揭示,难以从本质上阐明制备方法差异导致催化性能变化的内在原因;此外,BDO脱氢主副反应网络的构建

仍不完善,对脱氢与脱水路径的竞争机制认识有限。因此,系统研究制备方法对催化剂结构、表面性质及反应路径的影响,从构效关系角度揭示其催化机理,并建立完整的反应网络,对于高性能BDO脱氢制GBL催化剂的设计与开发具有重要意义。

基于上述研究背景与空白,本文以BDO脱氢制GBL为模型反应,采用共沉淀法和分步沉淀法调控锌物种加入比例制备了一系列CuZnAl催化剂(记作CZ_x-ZA),并与共沉淀法所得催化剂进行对比。通过系统考察反应工艺条件对催化性能的影响,结合催化剂织构性质、晶相结构、表面化学状态、还原性能及表面酸性等分析,揭示催化剂结构与性能的构效关系,并构建反应网络分析主副反应竞争机制,以期为高性能催化剂的设计开发及工艺优化提供理论基础和实验依据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硝酸铜三水合物(Cu(NO₃)₂·3H₂O),硝酸锌六水合物(Zn(NO₃)₂·6H₂O),硝酸铝九水合物(Al(NO₃)₃·9H₂O)和碳酸氢钠(NaHCO₃)均为分析纯,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,4-丁二醇(BDO),分析纯,购买自百灵威科技有限公司;实验所用去离子水为实验室自制。

1.2 催化剂制备

1.2.1 分步沉淀法

采用分步共沉淀法制备系列CuZnAl催化剂,通过调节锌源占据总锌含量的分配比例 $x(x=0.25, 0.5, 1)$ 控制催化剂组成。具体步骤如下:按总锌量的某一比例 x 称取Zn(NO₃)₂·6H₂O,并按Cu/Zn总摩尔比1:1称取Cu(NO₃)₂·3H₂O,配制成混合溶液(总体积1L);将该混合溶液与1 mol/L NaHCO₃溶液在60°C、pH=7.0条件下并流共沉淀反应0.5 h,反应结束后老化1 h,得到铜锌前驱体悬浊液。按总锌量的剩余比例 $(1-x)$ 倍称取Zn(NO₃)₂·6H₂O,并根据目标催化剂中Al₂O₃含量计算所需Al(NO₃)₃·9H₂O的量,配制成混合溶液;在相同条件下与1 mol/L NaHCO₃进行共沉淀反应,得到锌铝浆液。将所得

铜锌前驱体悬浊液加入锌铝浆液中,混合搅拌1 h,然后抽滤、洗涤,滤饼于80°C干燥12 h,再于350°C焙烧4 h,得到催化剂粉体;最后加入质量分数3%的石墨,压片成型,即得催化剂。通过调节 x 值,可制得一系列不同组成的催化剂,按 x 值分别命名为CZ_{0.25}-ZA、CZ_{0.5}-ZA和CZ₁-ZA。

1.2.2 共沉淀法

为与分步沉淀法进行对比,按相同的Cu、Zn、Al摩尔比配制含硝酸铜、硝酸锌及硝酸铝的混合溶液1 L。将该混合溶液与1 mol/L NaHCO₃在60°C、pH = 7.0条件下进行共沉淀反应,反应后老化1 h。后续洗涤、干燥、焙烧及压片步骤均与分步沉淀法相同,所得催化剂命名为CZA。

1.3 催化剂表征

采用粉末X射线衍射(XRD, Smart Lab 9KW)对催化剂的晶体结构进行表征。

通过透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2100Plus)观察其微观形貌与晶格条纹。

催化剂的织构性质通过N₂物理吸附仪(Quanta Autosorb-IQ2)分析。催化剂先在200°C下真空处理2 h,随后在-196°C下测试催化剂的N₂吸附-脱附曲线,采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算比表面积,采用Barrett-Joyner-Halenda(BJH)法计算孔容和平均孔径。

采用H₂-N₂O化学吸附法(美国Micromeritics AutoChem 2950 HP型)测定铜分散度:首先将样品在350°C下用10% H₂/He还原2 h,使Cu²⁺还原为Cu⁰,此过程H₂消耗量记为X(代表总铜原子数);随后在80°C下通入10% N₂O/He(30 mL/min)氧化1 h,使表面Cu⁰转化为Cu₂O;最后在50 - 300°C范围内进行H₂程序升温还原(H₂-TPR),将Cu⁺还原为Cu⁰,获得H₂消耗量Y,铜分散度按公式D% = 2Y/X × 100%计算。

采用X射线光电子能谱(XPS, Thermo Kalpha)分析催化剂表面元素的化学状态。

H₂-TPR实验在天津先权TP-5080-B型化学吸附仪上进行:样品在He气流中于300°C预处理60 min以去除杂质,冷却至100°C后切换为10% H₂/He(30 mL/min),以10°C/min升温至600°C,H₂消耗量由热导检测器(TCD)在线监测。

NH₃程序升温脱附(NH₃-TPD)实验在贝士德仪器科技(北京)有限公司BSD-C200型化学吸附-质谱(MS)联用仪上进行:催化剂在150°C的He气流中预处理60 min,冷却至50°C后吸附10% NH₃/He

混合气60 min,随后用He吹扫60 min以去除物理吸附NH₃,再以10°C/min升温至600°C进行脱附,脱附的气体由质谱检测器在线监测。

1.4 催化剂催化性能评价

采用固定床反应器(管径15 mm)评估催化剂的反应性能。称取约14 g(10 mL, 20 - 40目)催化剂置于反应器中部,并用石英砂(20-40目)填充两端空隙。在进行反应之前,先在270°C下通入10%的H₂/N₂混合气(H₂流量:200 mL/min)对催化剂进行原位还原,活化时间为6 h。还原结束后,将反应器调整至目标温度,1,4-丁二醇通过微量进样泵以设定空速连续泵入反应体系。反应产物经冷凝器冷却后收集,每24 h人工取样一次,采用配备火焰离子化检测器(FID)的气相色谱仪(GC-8860,安捷伦,美国)对收集的液相产物进行离线分析,每个样品平行测定3次取平均值。色谱分析条件为:DB-WAX毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度250°C,检测器温度250°C。液相产物数据采用相对校正因子法进行处理。结合公式(1)(2)(3)即可求得1,4-丁二醇(BDO)转化率、γ-丁内酯(GBL)选择性和产率,计算公式如下:

$$1,4\text{-丁二醇转化率}: X_{BDO} = \frac{M_{BDO\text{反应前}} - M_{BDO\text{反应后}}}{M_{BDO\text{反应前}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\gamma\text{-丁内酯选择性}: S_{GBL} = \frac{M_{GBL\text{反应后}}}{M_{BDO\text{反应前}} - M_{BDO\text{反应后}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\gamma\text{-丁内酯产率}: Y_{GBL} = X_{BDO} \times S_{GBL} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $M_{BDO\text{反应前}}$ 为组分BDO的初始质量,g; $M_{BDO\text{反应后}}$ 为反应结束后BDO的质量,g; $M_{GBL\text{反应后}}$ 反应结束后GBL的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 催化性能分析

2.1.1 反应温度对催化性能的影响

图1(a)对比了四种催化剂在200-240°C范围内BDO转化率随温度的变化。结果表明,除CZA外,其余三种催化剂的BDO转化率均随温度升高而持续提高,符合多相催化反应中温度对反应速率的正向促进作用。通过共沉淀法制备所得CZA转化率显著低于其他三者,在220°C达到峰值(99.38%)后,继续升温反而导致转化率下降(230°C为96.11%,240°C为96.73%),这一现象可能源于高温下副反应加剧、催化剂表面烧结或活性位点失活。分步沉淀法制备所得高活性催化剂对温度变化的响应平缓,尤其在>220°C后转化率趋近平台,说明

其具备较宽的温度操作窗口与良好的热稳定性。

图1(b)展示了GBL产率随温度的变化规律。CZ₁-ZA的产率从200 °C的98.84%稳步上升,在220 °C达到所有样品中的最高值99.00%,同时该温度下BDO转化率也高达99.87%,体现了在关键温度点附近卓越的催化效率。与此同时,CZA的产率

波动剧烈,从200 °C的88.83%升至220 °C的峰值97.62%,随后在230 °C显著下降至93.59%,其变化幅度远超其他样品,说明其催化结构在高温下可能不稳定,易发生失活或副反应,导致选择性与活性同步下降。

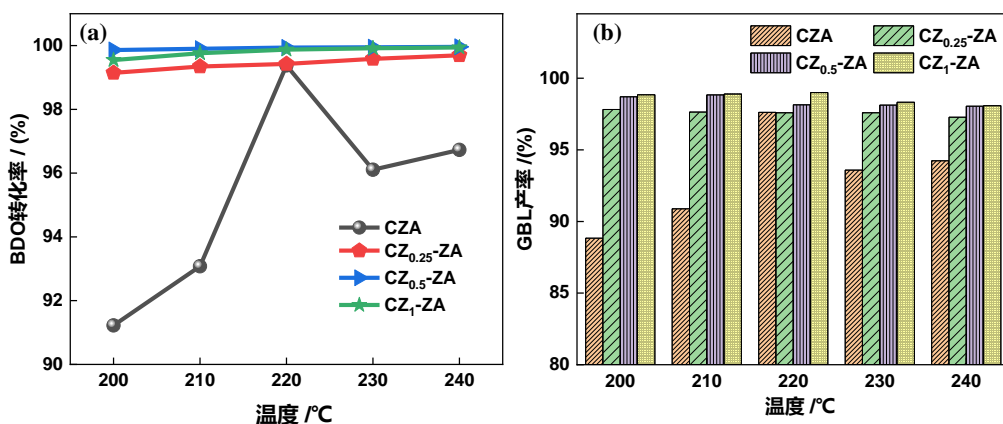


图1 催化剂(a) BDO转化率和(b) GBL产率随反应温度变化 (液时空速: 1.0 h⁻¹, 氢醇比=5:1)

Fig. 1 (a) BDO conversion and (b) GBL yield of catalysts as a function of reaction temperature (LHSV: 1.0 h⁻¹, H₂/BDO molar ratio =5:1)

2.1.2 空速对催化性能的影响

图2(a)考察了空速对四种催化剂BDO转化率和GBL产率的影响。如图所示,随着空速的增加,多数催化剂均呈现先升后降的趋势。其中,CZ₁-ZA表现出最优异的综合性能,在空速为1.0 h⁻¹时,其BDO转化率达99.49%,同时GBL产率达到所有样品中最高的98.91%,显著优于其他空速条件与另外三种催化剂。相比之下,CZA展现出最不稳定的性

能:其转化率与产率随空速波动显著,在空速升至2.0 h⁻¹时急剧下降至94.70%与93.58%,表明其结构或活性位在高空速条件下易受传质限制或副反应影响,导致性能严重衰退。综上,空速对催化性能具有关键调控作用,过高或过低的空速均可能导致效率下降;CZ₁-ZA在1.0 h⁻¹时空速下实现了转化率与产率的最佳协同,可作为优选催化剂与最佳工艺条件进行后续性能评价。

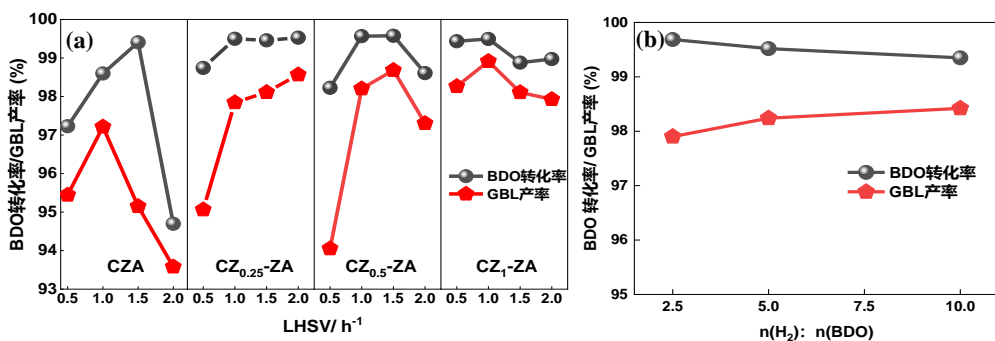


图2 催化剂BDO转化率/GBL产率随(a)空速和(b)氢醇比变化 (反应温度: 220 °C)

Fig. 2 Effect of (a) space velocity and (b) H₂/BDO molar ratio on BDO conversion and GBL yield over different catalysts (Reaction temperature : 220 °C)

2.1.3 氢醇比对催化性能的影响

图2(b) (编辑阶段拆成单个图,并设图题,置于本小节)探究了氢醇比对 CZ_1 -ZA反应体系BDO转化率和GBL产率的影响。结果表明,随着氢醇比的增加,BDO转化率呈现出轻微但持续的下降,从99.69%逐渐降至99.35%。这一现象符合化学平衡移动原理,由于主反应为脱氢生成氢气,产物氢气分压的增大会对正向脱氢过程产生热力学抑制,从而导致平衡转化率略有降低。而GBL产率随氢醇比的升高而持续且稳定地提升,从97.90%增至98.42%。这一相反的变化趋势说明提高氢醇比虽然轻微牺牲了反应的绝对转化效率,但却能有效优化反应路径,显著提升目标产物的选择性。在该反应体系中,氢醇比是调控转化率与选择性权衡的关键参数:若以最大化GBL产率为首要目标,采用较高的氢醇比是更优策略;而采用中等氢醇比5.0能够兼顾原料转化经济性与分离能耗,是最佳的工艺

参数。

2.1.4 反应气氛对催化性能的影响

图3(a)对比了 N_2 和 H_2 气氛下 CZ_1 -ZA的催化性能。在 N_2 氛围中,BDO转化率(99.94%)与GBL选择性(99.06%)均略高于 H_2 氛围(转化率99.54%,选择性98.80%),这主要归因于 N_2 能及时移出反应生成的 H_2 ,减轻了热力学平衡对脱氢反应的抑制,从而提升了转化效率与目标产物选择性;同时,副产物分布也发生明显变化, H_2 氛围中THF选择性(0.135%)约为 N_2 氛围(0.066%)的两倍,且出现了 N_2 氛围中未检测到的正丁醇(选择性0.066%),表明 H_2 的存在虽为主反应产物,但其氛围会通过促进GBL的进一步加氢脱水生成四氢呋喃路径和BDO加氢脱水生成正丁醇副反应路径,轻微改变反应路径,降低过程的选择性调控精度。因此,采用惰性气体氛围或及时移氢的策略,更有利于在维持高转化率的同时最大化GBL产率并抑制副反应。

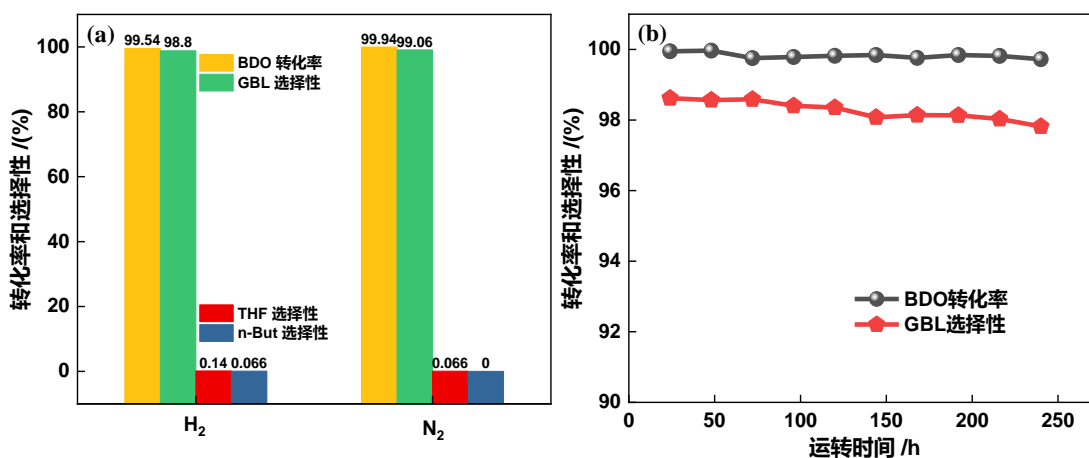


图3 CZ_1 -ZA在(a)不同反应气氛和(b)长周期评价中BDO转化率和GBL选择性变化(反应温度:220°C,气体/BDO摩尔比=5:1)

Fig. 3 BDO conversion and GBL selectivity over CZ_1 -ZA as a function of (a) different reaction atmospheres and (b) long-term test (Reaction temperature: 220°C, Gas/BDO molar ratio=5:1)

2.1.5 催化剂稳定性评价

催化剂 CZ_1 -ZA在氮气氛围下连续运行240小时的长周期性能测试表明(图3(b))(编辑阶段拆成单个图,并设图题,置于本小节),其BDO转化率在整个测试期间始终维持在极高水平(>99.72%),展现出良好的催化活性稳定性,其间虽在72小时与168小时附近出现小幅波动,但整体无显著衰减趋势;相比之下,GBL选择性则呈现出缓慢而持续的渐进式下降,从初始24小时的98.62%逐渐降至240小时后的97.82%,累计降幅约0.8个百分点。选择

性缓慢衰减的原因可能在于:随着反应时间延长,微量副产物逐渐积累干扰反应路径,导致目标产物GBL生成效率略有降低。

上述催化性能评价结果表明,分步沉淀法制备的 CZ_1 -ZA催化剂在BDO脱氢制GBL反应中展现出最优的活性、选择性与稳定性。确定最佳工艺条件为:反应温度220°C、空速 1.0 h^{-1} 、氢醇比5.0、 N_2 气氛。为深入探究其优异催化性能的结构根源,揭示制备方法、催化剂结构与反应性能之间的内在构效关系,本文进一步对催化剂进行了系统的结构表征

与分析。

2.2 催化剂表征结果分析

2.2.1 催化剂体相结构和形貌分析

采用TEM对催化剂的微观形貌、晶格结构及粒径分布进行观察。如图4所示,共沉淀法制备所得催化剂CZA晶粒呈现聚集状态,而分步沉淀法所得催化剂中CuO与ZnO晶粒展现出更为均匀的分布状态。CZ₁-ZA样品TEM图像可以清晰分辨出两组晶格条纹,测量其间距分别为0.252 nm和0.26 nm,对应于CuO[111]晶面^[9]和ZnO[002]晶面^[10],CuO和ZnO之间的界面较为清晰,说明CuO与ZnO之间距离适宜,有利于增强Cu-Zn相互作用,促进催化脱氢

性能提升。根据TEM图像对催化剂进行粒径分布统计,结果表明CZA平均粒径为7.7 nm,CZ_{0.25}-ZA为7.2 nm,CZ_{0.5}-ZA为6.8 nm,CZ₁-ZA为6.7 nm。结合N₂O滴定结果,分步沉淀法所得催化剂粒径整体呈减小趋势,其中CZ_{0.5}-ZA与CZ₁-ZA粒径接近,对应金属铜分散度分别为46.31%和54.40%,表明分步沉淀法通过减小晶粒尺寸有效提高了金属Cu的分散度,为反应提供了更多可及活性位点。同时,CZ₁-ZA与CZ_{0.5}-ZA粒径相差不大但CZ₁-ZA其分散度更高,说明除粒径因素外,Cu-ZnO界面结构优化也对分散度提升有所贡献。

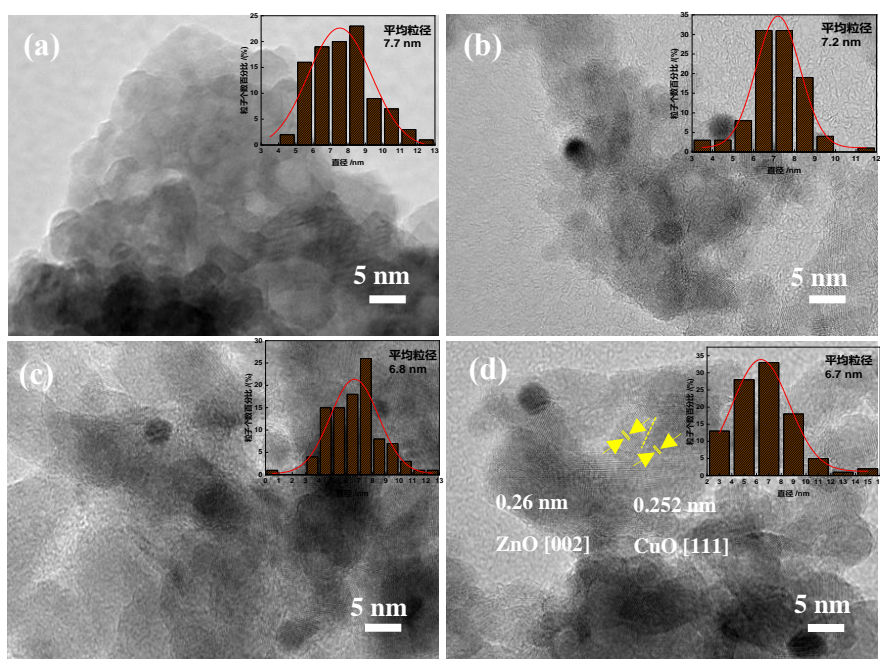


图4 (a) CZA、(b) CZ_{0.25}-ZA、(c) CZ_{0.5}-ZA和(d) CZ₁-ZA的TEM图片(内嵌图为粒径分布图)

Fig. 4 TEM images of (a) CZA, (b) CZ_{0.25}-ZA, (c) CZ_{0.5}-ZA and (d) CZ₁-ZA (The inset shows the particle size distribution)

进一步采用XRD对CZ_x-ZA系列催化剂的体相结构及物相组成进行表征。如图5所示,所有样品均呈现出清晰且结晶度良好的衍射峰,其物相组成可明确归属为ZnO与CuO。具体而言,位于 $2\theta=31.7^\circ$ 、 56.5° 及 67.9° 的衍射峰,分别对应于ZnO(PDF#80-0075)的(100)、(110)及(112)晶面;而 $2\theta=38.7^\circ$ 处的衍射峰则归属于CuO(PDF#45-0937)的(111)晶面。值得注意的是,CuO与ZnO的部分衍射峰位置相近,例如在CZ₁-ZA样品中, $2\theta=35.9^\circ$ 附近的衍射峰呈现宽化趋势,这表明催化剂中CuO与ZnO的晶粒尺寸较小,导致衍射峰重叠形成包峰。类似的特征峰宽化现象在 $2\theta=48^\circ$ 附近的衍射区域同样可以观察到。此外,还可以观察到有一些特定

晶面的特征峰为CZ₁-ZA独有,如位于 $2\theta=35.5^\circ$ 的ZnO[002]晶面和位于 47.5° 的ZnO[102]晶面,说明采用分步沉淀法制备CZ₁-ZA有利于提高ZnO[002]和[102]晶面的裸露程度,晶面裸露程度的提升有助于增强Cu与载体之间的相互作用,从而提高催化性能。所有催化剂的XRD谱图中均未检测到归属于Al₂O₃的特征衍射信号,可能是由于Al₂O₃含量较低、分散度较高或以弥散形式存在。

2.2.2 催化剂的织构性质和分散度分析

催化剂的织构性质通过N₂物理吸附进行表征(图6和表1)。图6展示了采用不同沉淀方法所得催化剂的N₂吸附-脱附等温曲线及孔径分布特征。从图中可以观察到,所有样品均表现出典型的IV型

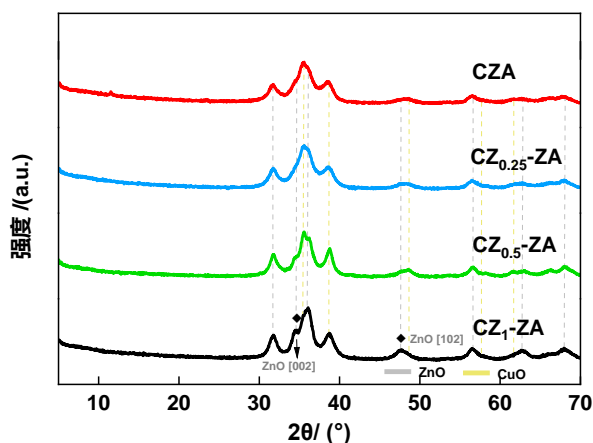
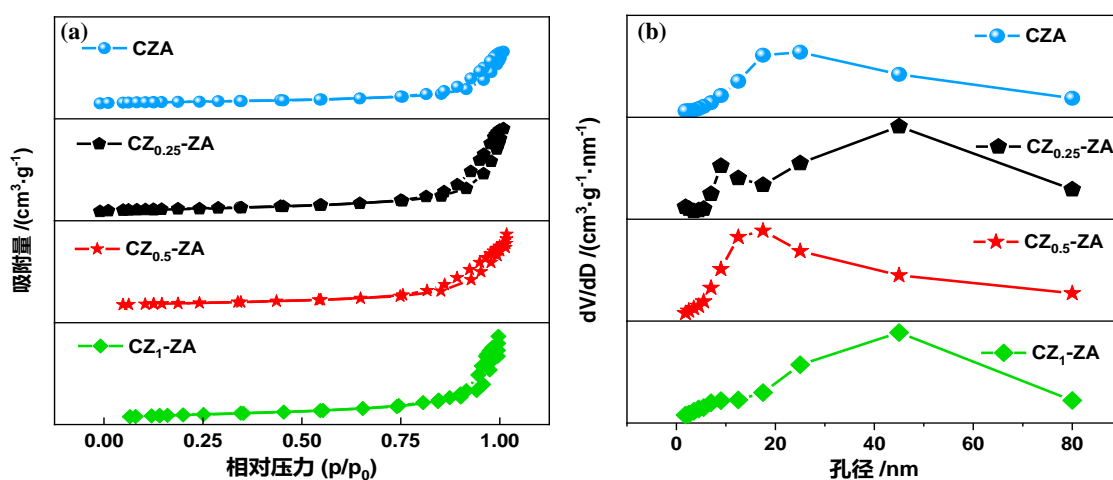


图5 催化剂的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of the catalysts

等温线,并伴随H4型滞后环,这证实了其介孔结构的存 在。共沉淀法制备的CZA催化剂比表面积为 $112.8 \text{ cm}^2/\text{g}$,在四者中最高;而通过分步沉淀法获得的系列催化剂,其比表面积则分布在 83.8 至 $99.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ 的范围内,整体低于CZA。然而,催化性能最佳的 $\text{CZ}_1\text{-ZA}$ 其比表面积并非最高,表明在该反应体系中,比表面积并非决定催化活性的唯一主导因素。孔结构参数显示,CZA平均孔径为 22.7 nm ,相比之下,分步沉淀法制备的催化剂平均孔径明显下降(14.9 - 17.1 nm)。尤其是 $\text{CZ}_1\text{-ZA}$,其平均孔径最小(14.9 nm),说明该方法可能有利于形成更均一、尺寸较小的孔道结构,有助于提高活性位点的可及性并优化反应物/产物的传质过程。

图6 催化剂的(a) N_2 吸附-脱附等温线和(b)孔径分布Fig. 6 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distribution of the catalysts

采用 N_2O 化学吸附法对催化剂金属Cu分散度进行定量分析。通过 N_2O 滴定测试了催化剂金属Cu分散度,如表1所示,分步沉淀法表现出显著优势,随着制备条件调整(从 $\text{CZ}_{0.25}\text{-ZA}$ 到 $\text{CZ}_1\text{-ZA}$),铜分散度从 40.1% 持续提升至 54.4% ,明显高于共沉

淀法CZA的 37.3% 。较高的金属分散度通常意味着更多暴露的活性位点,有利于反应物分子的吸附与活化。 $\text{CZ}_1\text{-ZA}$ 在具有适中比表面积与较小孔径的同时,实现了最高的铜分散度,这与其在BDO脱氢制备GBL反应中最佳的催化性能高度吻合。

表1 催化剂的结构性性质和金属Cu分散度

Table 1 Textural properties and copper dispersion of the catalysts

催化剂	比表面积 ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔容 ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径 (nm)	Cu分散度 (%)
CZA	112.8	0.7	22.7	37.3
$\text{CZ}_{0.25}\text{-ZA}$	83.8	0.3	17.1	40.1
$\text{CZ}_{0.5}\text{-ZA}$	89.2	0.4	17.0	46.3
$\text{CZ}_1\text{-ZA}$	99.0	0.3	14.9	54.4

2.2.3 表面化学态XPS分析

对 $\text{CZ}_x\text{-ZA}$ 系列催化剂进行X射线光电子能谱(XPS)分析以探究催化剂表面铜、锌物种的化学状

态及其配位环境。如图7所示,在Cu 2p谱图中,位于 940 - 945 eV 范围内的卫星峰证实了 Cu^{2+} 物种的存在^[11];通过分峰拟合处理,Cu 2p主峰可被进一步解

析为三种化学环境不同的组分:其中结合能位于 933.4 eV 的峰对应 CuO 晶格中的 Cu^{2+} , 934.4 eV 的峰则归属于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 物种^[12], 此外, 在 935.1 至 936.1 eV 较高结合能区域出现的特征峰, 被归因于与载体之间存在强相互作用的 Cu^{2+} 物种, 其中 935.1 eV 处的信号来源于八面体配位的 Cu^{2+} ^[13], 而 935.5-936.1 eV 的峰则源自四面体配位的 Cu^{2+} ^[14-16]。与此同时, Zn 2p 谱图显示 Zn $2p_{3/2}$ (1023.1 eV) 与 Zn $2p_{1/2}$ (1046.2 eV) 的双峰特征, 明确归属于 ZnO 中的

Zn^{2+} 。采用分步沉淀法后, 催化剂的 Cu 2p 结合能系统性地向高能方向移动了 0.2-0.4 eV, 而 Zn 2p 结合能则同步向低能方向偏移, 这一对照性变化强有力地证实了电子从铜物种向氧化锌发生了定向转移。这种电子迁移现象极大地强化了 Cu 与 ZnO 间的金属-载体相互作用, 这也从本质上解释了分步沉淀法所制催化剂能实现更高的铜分散度及更优抗烧结能力的原因。

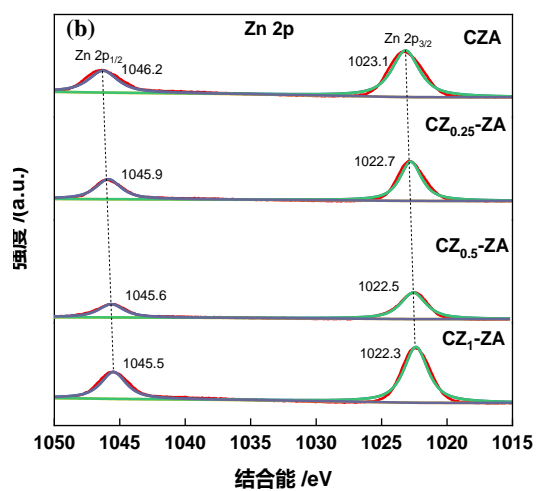


图7 催化剂的XPS(a) Cu $2p_{3/2}$ 谱图和(b) Zn 2p 谱图

Fig. 7 XPS spectra of (a) Cu $2p_{3/2}$ and (b) Zn 2p of the catalysts

2.2.4 H₂-TPR 还原性能分析

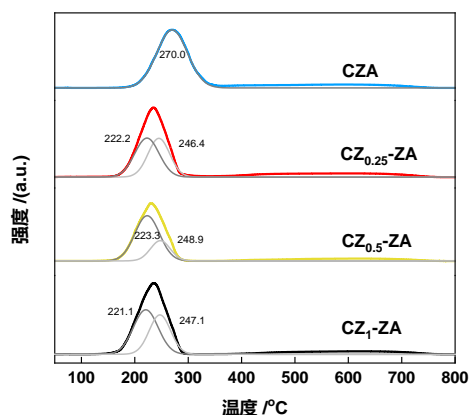


图8 催化剂的H₂-TPR谱图

Fig. 8 H₂-TPR profiles of the catalysts

采用H₂-TPR技术考察催化剂的还原行为及金属-载体相互作用。如图8所示,共沉淀法制备的CZA催化剂仅在270°C处呈现单一还原峰,可归属于晶态CuO的还原。相比之下,分步沉淀法制备的CZ_x-ZA系列催化剂均呈现裂分的双峰特征,低温区(220-230°C)的耗氢信号源自高度分散CuO的还原,高温区(240-250°C)的信号则由体相或大颗粒CuO的还原所引起^[17]。与CZA相比,CZ_x-ZA系列催化剂的还原峰整体向低温区显著偏移,表明分步沉淀法有效提升了铜物种的可还原性。

2.2.5 NH₃-TPD 酸性质分析

采用NH₃-TPD-MS对催化剂的表面酸量及酸强度分布进行定量分析(图9和表2)。根据NH₃-TPD-MS定量分析结果,不同制备方法所得催化剂的表面酸量及酸强度分布存在显著差异。CZ₁-ZA的总酸量为0.32 mmol/g,其中低温脱附峰(50-400°C)对应的弱酸和中强酸酸量为0.28 mmol/g,高温脱附峰(400-600°C)对应的强酸酸量仅为0.03 mmol/g;而CZA的总酸量为0.40 mmol/g,弱酸和中强酸酸量为0.31 mmol/g,强酸酸量达0.09 mmol/g。结合催化性能评价结果,CZ₁-ZA在BDO脱氢制GBL反应中表现出更优的催化活性与选择性,其GBL收率显著高于CZA。这表明,尽管CZA具有更高的总酸量,但其过高的强酸位密度可能加剧副反应(如脱水生成THF)的发生,从而降低目标产物选择性。相反,CZ₁-ZA的酸中心主要集中于弱酸和中强酸区域,适量的强酸位点有助于BDO端羟基的吸附活化^[18],促进脱氢主反应的进行,同时避免因强酸度过高导致的副反应加剧,从而显著提升了BDO脱氢制GBL的转化率和选择性。

2.3 反应路径分析

结合现有文献^[19-21]和实验数据,对于1,4-丁二醇脱氢反应网络进行解析。图10分析了BDO脱氢生成GBL的主反应路径:首先,1,4-丁二醇经历第一步

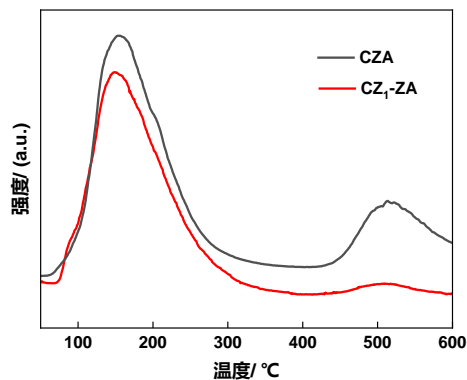


图9 催化剂的NH₃-TPD谱图

Fig. 9 NH₃-TPD profiles of the catalysts

表2 催化剂的表面酸性中心量

Table 2 Amount of surface acid sites of the catalysts

催化剂	酸量/ mmol·g ⁻¹		
	50-400°C	400-600°C	总酸量
CZA	0.31	0.09	0.40
CZ ₁ -ZA	0.28	0.03	0.31

脱氢,失去一分子H₂后转化为4-羟基丁醛(4-HB);该中间体随即发生分子内半缩醛化,生成2-羟基四氢呋喃(HTHF);最后,HTHF通过第二次脱氢反应,最终完成向 γ -丁内酯的转变。除了主反应之外,脱氢反应大多数采用氢气作载气,反应过程中还会发生加氢、脱水等副反应。副反应主要包括:(1)1,4-丁二醇脱除一个羟基形成碳正离子,随后通过亲核取代反应环化得到四氢呋喃(THF),THF进一步脱氢生成2,3-二氢呋喃;同时2,3-二氢呋喃也可通过主反应的中间产物2-羟基四氢呋喃脱水得到^[19]。(2)1,4-丁二醇脱除一个末端羟基与临近 β -H生成3-丁烯-1-醇和水,得到的3-丁烯-1-醇继续脱除另外一个末端羟基与 β -H生成1,3-丁二烯^[20];此外,3-丁烯-1-醇可通过加氢生成正丁醇。(3)主反应的中间产物2-羟基四氢呋喃与原料BDO发生脱水反应生成2-(4-羟基-丁氧基)四氢呋喃(以下简称缩醛),缩醛易于氧化显色,影响BDO下游产品质量^[21]。

结合2.2节表征结果,CZ₁-ZA催化剂的结构特征对上述反应路径的调控机制可归纳为:高分散Cu活性中心为脱氢主反应提供丰富活性位点,促进 α -C-H键和O-H键断裂;以弱酸和中强酸为主的酸强度分布有助于BDO端羟基的吸附活化,同时较低的强酸位密度(0.03 mmol/g)有效抑制了脱水生成THF及正丁醇等副反应;电子由Cu向ZnO转移增强了金属-载体相互作用,有效锚定了Cu活性位点,抑制其在反应过程中的迁移团聚,从而维持高分散

状态,避免因活性位点聚集导致的副反应加剧。

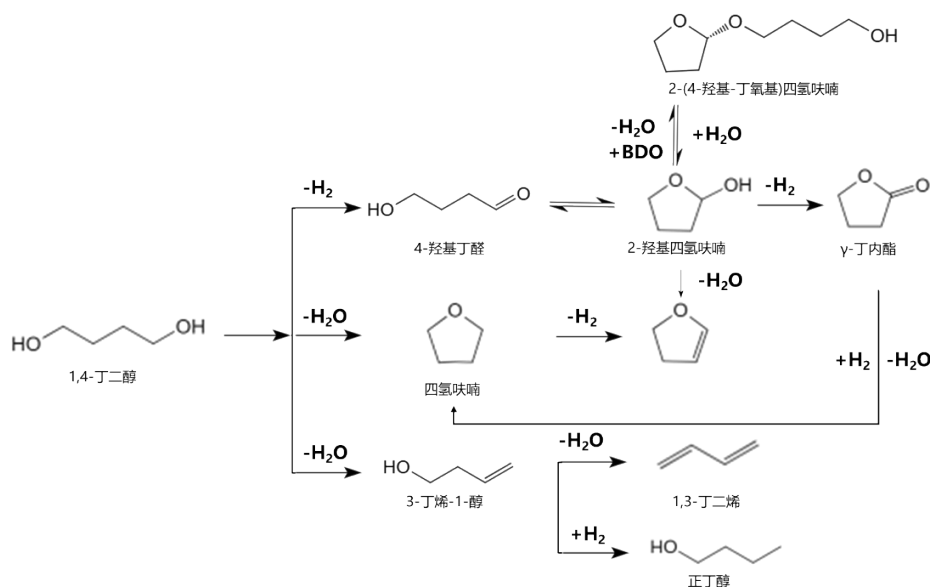


图 10 BDO脱氢反应网络解析

Fig. 10 Schematic diagram of the reaction network for BDO dehydrogenation

3 结论

本文以 1,4-丁二醇(BDO)脱氢制 γ -丁内酯(GBL)为模型反应,针对铜基催化剂在制备方法对比、构效关系及反应网络等方面存在的关键科学问题,本文系统考察了分步沉淀法与共沉淀法对 CuZnAl 催化剂结构与性能的影响,优化了反应工艺条件,并构建了主副反应网络以揭示路径竞争机制。主要结论如下:

(1) 通过对不同制备方法所得催化剂的性能对比,筛选出分步沉淀法制备的 CZ₁-ZA 为最优催化剂。在反应温度 220°C、空速 1.0h⁻¹、氢醇比 5.0 的优化工艺条件下,CZ₁-ZA 表现出优异的催化性能: BDO 转化率达 99.49%,GBL 产率达 98.91%。而在 N₂气氛中,相同条件下 BDO 转化率提升至 99.94%,GBL 收率达 99.00%。结果表明,采用 N₂气氛替代 H₂可及时移出反应生成的 H₂,可以缓解热力学抑制,进一步提升转化率与选择性,同时抑制 THF、正丁醇等副产物生成。

(2) 分步沉淀法通过优化催化剂的结构与电子性质,构筑了多组分协同催化体系。高分散 Cu 活性中心(分散度 54.4%)为脱氢主反应提供了丰富的可及活性位点,促进 α -C-H 键和 O-H 键断裂;Cu-ZnO 界面协同效应有效锚定了 Cu 活性位点,抑制其在反应过程中的迁移团聚,避免因活性位点聚集导致的

副反应加剧。优化的酸强度分布在促进 BDO 端羟基吸附活化的同时,有效抑制了脱水生成 THF 及正丁醇等副反应。上述多尺度结构特征的协同作用,是 CZ₁-ZA 获得高活性和高选择性的关键。

本研究构建了 BDO 脱氢制 GBL 的主副反应网络,明确了主反应路径(脱氢环化生成 GBL)与竞争副反应(脱水生成 THF、加氢脱水生成正丁醇、缩醛化等)之间的路径竞争机制。结合构效关系分析,揭示了催化剂结构对反应路径选择的调控规律,为理解催化剂选择性机制及高性能催化剂设计提供了理论依据。

参考文献

- [1] CONESA J M, MORALES M V, L PEZ-OLMOS C, et al. Comparative study of Cu, Ag and Ag-Cu catalysts over graphite in the ethanol dehydrogenation reaction: Catalytic activity, deactivation and regeneration [J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 576: 54-64.
- [2] CECCARELLI J, DUGHERI S, CAPPELLI G, et al. Simultaneous Determination by Selective Esterification of Trimellitic, Phthalic, and Maleic Anhydrides in the Presence of Respective Acids [J]. ACS Omega, 2023, 8(17): 15397-15405.
- [3] LE S D, NISHIMURA S. Effect of support on the formation of CuPd alloy nanoparticles for the hydrogenation of succinic acid [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 282: 119619.
- [4] LIAO X, ZHANG Y, GUO J, et al. The Catalytic

- Hydrogenation of Maleic Anhydride on CeO₂- δ -Supported Transition Metal [J]. *Catalysts*, 2017, 7(9):272.
- [5] 吴慧玲, 孟令臣, 张思琦, 等. 1,4-丁二醇制备 γ -丁内酯脱氢工艺 [J]. *石油化工*, 2025, 54(03): 297-303.
WU H L, MENG L C, ZHANG S Q, et al. Dehydrogenation process of 1, 4-butanediol to γ -butyrolactone [J]. *PETROCHEMICAL TECHNOLOGY*, 2025, 54(03): 297-303.
- [6] 贺洋, 曹媛, 王馨艺, 等. 基于密度泛函理论计算Cu价态对1,4-丁二醇脱氢制备 γ -丁内酯反应的影响 [J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(12):48-58.
HE Y, CAO Y, WANG X Y, et al. Influence of Cu valence states on dehydrogenation of 1, 4-butanediol to γ -butyrolactone based on density functional theory calculation [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(12):48-58.
- [7] CHONG S, ZHAO S, LI J Q, et al. Enhanced the dehydrocyclization of 1,4-butanediol to γ -butyrolactone via the regulation of interface oxygen vacancies in Cu/MgO-CeO₂ catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151366.
- [8] HARI K, ANAND N, SAI P S, et al. Influence of method of preparation of Co-Cu/MgO catalyst on dehydrogenation/dehydration reaction pathway of 1, 4-butanediol [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(10): 866-869.
- [9] 王淑媛, 赵东民, 尹玲玲, 等. CuZnAl-LDHs结构调控及其催化合成气制低碳醇研究 [J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(08): 1-9.
WANG S Y, ZHAO D M, YIN L L, et al. Study on structure regulation of CuZnAl-LDHs and their catalytic synthesis of low-carbon alcohols from syngas [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(08): 1-9.
- [10] 胡海峰, 贺涛. 酸碱度调控氧化锌纳米材料形貌及其光催化还原CO₂研究 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32(02): 543-550.
HU H F, HE T. Controllable Modulation of Morphology and Photocatalytic Performance of ZnO Nanomaterials *via* pH Adjustment [J]. *ACTA PHYSICO CHMICA SINICA*, 2016, 32(02): 543-550.
- [11] LIU X, CUI S S, SUN Z J, et al. Self-Supported Copper Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation at Low Overpotential and Confirmation of Its Robustness by Cu K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(2):831-840.
- [12] FERRAH D, HAINES A R, Galhenage R P, et al. Wet Chemical Growth and Thermocatalytic Activity of Cu-Based Nanoparticles Supported on TiO₂ Nanoparticles/HOPG: In Situ Ambient Pressure XPS Study of the CO₂ Hydrogenation Reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(8): 6783-6802.
- [13] MOSSER C, MOSSER A, ROMEO M, et al. Natural and Synthetic Copper Phyllosilicates Studied by XPS [J]. *Clays & Clay Minerals*, 1992, 40(5): 593-599.
- [14] CESAR D V, PEREZ C A, SCHMAL M, et al. Quantitative XPS analysis of silica-supported Cu - Co oxides [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 157(3): 159-166.
- [15] BRABERS V A M. Cation valencies and surface segregation in copper ferrites under X-ray photoelectron spectroscopy conditions [J]. *Materials Research Bulletin*, 1983, 18(7): 861-868.
- [16] BENITO N, FLORES M. Evidence of Mixed Oxide Formation on the Cu/SiO₂ Interface [J]. *Journal of Physical Chemistry C Nanomaterials & Interfaces*, 2017, 121(34): 18771-18778.
- [17] TANG X B, NORITATSU T, XIE H J, et al. Effect of modifiers on the performance of Cu-ZnO-based catalysts for low-temperature methanol synthesis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(6): 704-709.
- [18] 张骞. 改性ZrO₂基催化剂催化1,4-丁二醇选择性脱水制3-丁烯-1-醇 [D]. 山西: 山西大学, 2013.
ZHANG Q. 1, 4-Butanediol Selective Dehydration to 3-Buten-1-ol over Modified ZrO₂-Based Catalyst [D]. Shanxi: Shanxi University, 2013.
- [19] ZHANG Q, ZHANG Y, LI H T, et al. Heterogeneous CaO-ZrO₂ acid - base bifunctional catalysts for vapor-phase selective dehydration of 1,4-butanediol to 3-buten-1-ol [J]. *Applied Catalysis A: general*, 2013, 466: 233-239.
- [20] ONODERA K, NAKAJI Y, YABUSHITA M, et al. Selective synthesis of 1,3-butadiene by vapor-phase dehydration of 1, 4-butanediol over cerium oxide catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023, 663: 119321.
- [21] 吕清林, 房畅, 李澜鹏, 等. BDO精制技术探究 [J]. *当代化工*, 2024, 53(5): 1052-1056.
LV Q L, FANG C, LI L P, et al. Research on BDO Refining Technology [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2024, 53(5): 1052-1056.