

文章编号: 1001-3555(2013)03-0242-08

## Zn 对二氟乙酸乙酯加氢合成二氟乙醇 Cu-Al-Zn 催化剂 结构和性能的影响

孙道安, 李春迎, 杜咏梅, 张伟, 张建伟, 马洋博, 曾纪君, 吕剑\*

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 采用共沉淀法制备了系列不同 Zn 含量的 Cu-Al-Zn 催化剂. 以二氟乙酸乙酯为原料, 在反应釜中考察了 Cu-Al-Zn 对二氟乙酸乙酯催化加氢合成二氟乙醇的反应性能, 并采用 X 射线粉末衍射(XRD)、N<sub>2</sub> 吸脱附(BET)、程序升温还原(TPR)以及 X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂结构进行了表征. 评价结果表明, 适量的 Zn 助剂极大地提高了反应转化率和选择性. 在温度为 200 °C, 压力为 9 MPa, 原料溶剂比为 1:3 的条件下, 反应 8 h, Cu-Al-Zn (60:20:20, 氧化物质量比)催化剂性能最佳, 转化率和选择性分别可达 99.5% 和 97.3%, 在此条件下, 催化剂重复使用 12 次活性无明显下降, 催化剂具有良好的稳定性. 表征结果显示, 催化剂表面铜物种含量随着 Zn 含量增加而增多, 并且整体上其还原性能随着 Zn 含量增加而改善, 但是过量的 Zn 助剂容易导致还原或反应过程中催化剂铜颗粒的增长或团聚, 适量的 Zn 助剂使催化剂表面铜物种含量适宜, 且还原性能适中, 能明显限制催化剂还原铜颗粒的增长或团聚.

**关键词:** 共沉淀法; 二氟乙酸乙酯; 二氟乙醇; 催化加氢

**中图分类号:** O614.4      **文献标志码:** A

二氟乙醇是一种重要且附加值很高的脂肪族含氟中间体, 在化学结构上含有特殊的二氟甲基基团, 因而具有其他普通醇类难以比拟的特性, 主要应用于合成含氟的医药、农药、表面活性剂以及染料等领域<sup>[1-2]</sup>. 近年来, 随着相关领域的快速发展, 二氟乙醇的需求也日益增多, 然而针对二氟乙醇合成方法的研究相对滞后, 目前仅有少数几篇文献专利报道, 主要归类为 4 种: (1) 二氟卤代烃水解法<sup>[3]</sup>. 该方法步骤繁多, 可控性差, 氢卤酸的腐蚀性强. (2) 二氟乙酸还原法<sup>[4-5]</sup>. 该方法利用 NaBH<sub>4</sub>-ZnCl<sub>2</sub> 或 NaBH<sub>4</sub>-I<sub>2</sub> 等氢化剂将二氟乙酸还原为二氟乙醇. 这种方法原料成本过高、只适合实验室小规模合成. (3) 二氟乙酰卤还原法<sup>[6]</sup>. 该方法使用的贵金属 Pd 或 Pt 催化剂成本高, 并且产物中有强腐蚀性氢卤酸生成. (4) 二氟乙酸酯还原法<sup>[7]</sup>. 该方法分为两种. 一种是氢化剂还原法, 其缺点前已叙述. 另外一种为以 Rh/C 为催化剂, 将二氟乙酸酯催化加氢得到二氟乙醇. 昂贵的催化剂成本大大限制了其工业应用.

上述诸方法中, 二氟乙酸酯催化加氢合成二氟乙醇是最为清洁友好的合成路线. 实现这一过程的关键是制备价格低廉的高性能催化剂. 近年来, 铜基复合金属氧化物催化剂性能较好且价格十分低廉, 作为取代传统贵金属铑催化剂在酯类催化氢解反应中受到了极大的关注. Yin 等<sup>[8]</sup>采用蒸氨法制备出 Cu-Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 将其应用于草酸二甲酯加氢反应中, 产物乙二醇收率高达 98%. 随后, Yin 等<sup>[9]</sup>又制备了 Cu-B/SiO<sub>2</sub> 催化剂, 在同样的反应中, 也获得了相近的结果. Yuan 等<sup>[10]</sup>将共沉淀法制备出的 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂应用于棕榈油酯氢解合成高级醇中, 在 240 °C 和 10 MPa 条件下反应 6 h, 醇收率为 86.3%. Folkers 等<sup>[11]</sup>和 Haltern 等<sup>[12]</sup>在酯加氢合成醇的反应中, 均发现复合铜基氧化物催化剂具有较好的催化性能.

对于本反应而言, 底物二氟乙酸乙酯含有强吸电子基团二氟甲基, 其酯基的极化程度比普通酯要高, 其活泼性理应更强. 此外, 二氟乙酸乙酯作为酯类的一种, 具有普通酯的通性, 因而适合其催化

收稿日期: 2013-05-24; 修回日期: 2013-06-13.

基金项目: 陕西省科技攻关(批准号: 2010K07-06)资助.

作者简介: 孙道安(1986-), 男, 硕士生, 助研. Tel: 029-88291367.

\* 通讯联系人, 吕剑, E-mail: lvjian204@126.com.

氢解制备伯醇的催化剂体系与普通酯应当有相似之处。然而目前尚未发现有将复合铜基氧化物催化剂应用于这种反应。鉴于以上分析,本文通过共沉淀法制备了系列不同配比的 Cu-Al-Zn 铜基复合金属氧化物催化剂,考察了它们在二氟乙酸乙酯液相催化加氢合成二氟乙醇的反应性能。通过系列表征着重研究了 Zn 元素对 Cu-Al-Zn 催化剂中构效及表面性质的影响,并与其催化加氢性能进行了关联。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

将 10%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液倒入 1 L 三口烧瓶中,搅拌下加热至 50 °C,记为 A 溶液;称量一定量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,溶于一定量的去离子水中,搅拌下加热溶解,记为 B 溶液;搅拌条件下将 B 溶液缓慢滴加到 A 溶液,控制滴加时间为 1 h 左右,滴加温度为 50 °C,直至沉淀终点 pH 在 7~8,老化 3 h,然后过滤,洗涤至中性。最后催化剂前躯体在 110 °C 干燥过夜,350 °C 焙烧 3 h,研磨成细粉末即为所需催化剂。催化剂统一记为 Cu-Al-Zn (60 : 20 : X),其中 X=10, 15, 20, 25, 30, 催化剂组成比例均为焙烧后氧化态质量比。催化剂使用浓度为 8% (相对于反应物)。

### 1.2 催化剂的表征

催化剂的体相组成用 X-射线衍射 (XRD) 方法测定。由日本 Rigaku D/Max 2500VB2+/PC 型 X 射线衍射仪测定, Cu  $\text{K}\alpha$  射线,管电压 40 kV,管电流 200 mA。样品的比表面积和孔径分布在美国 Sorptomatic 1990 (Thermo Corp.) 仪器上测得,样品在 300 °C 下脱气 6 h,孔径分布统计采用 BJH 模式。程序升温还原 (TPR) 测试在美国 Micromeritics Auto Chem. 2920 仪器上进行,样品先用 Ar 进行预处理,由 40 °C 升温到 200 °C 并保持 60 min,升温速率为 10 °C/min,然后冷却到室温,再以 10%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (体积比) 混合气体作为还原气,进行样品的氧化还原性能分析,温度范围是 40~600 °C,气体流速为 20 mL/min,升温速率为 10 °C/min,检测器为 TCD。XPS 测试在 ESCALAB250 (Thermo Electron Co.) 仪器上进行, Al  $\text{K}\alpha$  为激发源,通过能为 50 eV,结合能值以 C1s 的 284.8 eV 为校正值。

### 1.3 催化剂的评价

液相法制备二氟乙醇性能评价在高压釜内进

行。典型的操作流程如下:在体积为 250 mL 的反应釜中,加入 1.6 g 自制的催化剂和一定质量配比的二氟乙酸乙酯和无水乙醇。然后,闭合反应釜并通入  $\text{N}_2$  反复置换反应釜内的空气 5 次,之后通入  $\text{N}_2$  打压试漏。在确保系统无任何泄漏的情况下通入  $\text{H}_2$ ,磁力搅拌下加热升温至所需的温度和压力,反应 6~9 h。反应结束后将高压釜置于冷水浴中急冷至常温,将压力泄尽,打开反应釜,混合液进行离心分离,滤液采用 GC-930 气相色谱仪分析,其中色谱柱为安捷伦 DB-624,检测器为 FID 氢火焰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂组成对反应的影响

为了考察催化剂组成对二氟乙酸乙酯加氢合成二氟乙醇的影响,表 1 给出了不同 Zn 含量的 Cu-Al-Zn 催化剂的反应性能结果。从图中可以看出, Cu-Al-Zn 催化剂 Zn 含量对反应的转化率影响很大,随着 Zn/Cu 质量比由 1/6 增加到 1/3 时,反应的转化率急剧上升,由原来的 31.8% 上升到 99.5%,且增幅呈递进趋势,但继续增加 Zn/Cu 质量比至 1/2 时,反应的转化率略有下降。与转化率不同,不同 Zn 含量催化剂反应选择性变化不大,维持在 97% 左右。Hui 等<sup>[13]</sup> 在制备的 Cu-Zn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂中发现,合适的 Cu/Zn 比对提高催化剂的活性十分重要,并且认为 Zn 助剂能对 Cu 颗粒的粒径具有一定的限域作用。对于本反应, Zn 助剂也存在一个最佳含量,从评价结果可知 Zn 助剂主要通过提高催化剂的活性来影响催化剂的性能。综合比较,当 Cu-Al-Zn 组成为 60 : 20 : 20 时,催化

表 1 催化剂组成对反应的影响

Table 1 Effect of the catalyst composition on the ethyl difluoroacetate hydrogenation

Catalyst	Catalyst composition	Conversion /%	Selectivity /%
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 30	94.2	96.2
	60 : 20 : 25	99.7	96.2
	60 : 20 : 20	99.5	97.3
	60 : 20 : 15	62.4	97.1
	60 : 20 : 10	31.8	97.1

Reaction conditions: T = 200 °C, P = 9 MPa, Reaction time = 8 h, Ester : alcohol = 1 : 3

剂的性能最好,转化率和选择性分别可达99.5%和97.3%。下面实验均在Cu-Al-Zn(60:20:20)催化剂基础上进行性能评价。

## 2.2 压力对反应的影响

不同压力对反应的影响结果见图1。由图可知,当压力低于7 MPa时,增大压力对提高反应的转化率十分有利,由原先的27.8%上升至99.6%。继续增大压力,反应转化率趋于稳定几乎无明显变化。与转化率变化趋势稍有不同,当压力低于9 MPa时,随着压力的增大,反应的选择性逐步提高,高于9 MPa时,再提高压力对选择性已无明显改观效果。压力提高,必然会增加H<sub>2</sub>在溶液中的溶解度,从而有利于催化剂表面的吸附,此外,主反应为分子数减少的反应,提高压力也会在一定程度上提高主反应的选择性。从反应结果和设备及安全操作角度考虑,最优压力选择9 MPa。

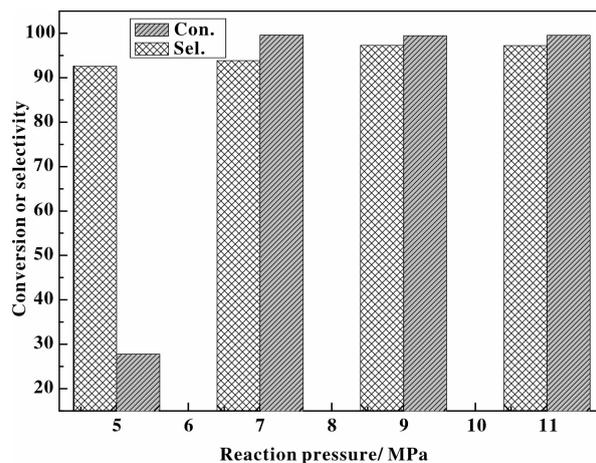


图1 压力对反应的影响

Fig. 1 Effect of reaction pressure on the ethyl difluoroacetate hydrogenation

Reaction conditions: T = 200 °C, P = 9 MPa, Reaction time = 8 h, Ester : alcohol = 1 : 3

## 2.3 温度对反应的影响

图2给出了不同温度对反应的影响结果。从图可以看出,温度低于180 °C时,随着温度的升高,反应转化率急剧上升,从开始的34.0%增大到99.4%,而反应的选择性增幅很小,仅为0.2%;继续升高温度至200 °C时,反应的转化率略有上升,但反应的选择性开始出现下降,由原先的98.3%降至97.3%;当温度升高至220 °C时,反应的转化率和选择性均出现较大幅度的下降。温度过低,铜基催化剂还原不充分,其活性必然受到很大影响,温

度过高,一方面可能在还原或反应过程对催化剂有一定的烧结负面影响,造成转化率的下降<sup>[14-15]</sup>;另一方面,可能会有利于副反应的发生或者造成产物的分解,造成选择性的下降<sup>[16]</sup>。从反应效率和能耗角度考虑,最优温度选择200 °C。

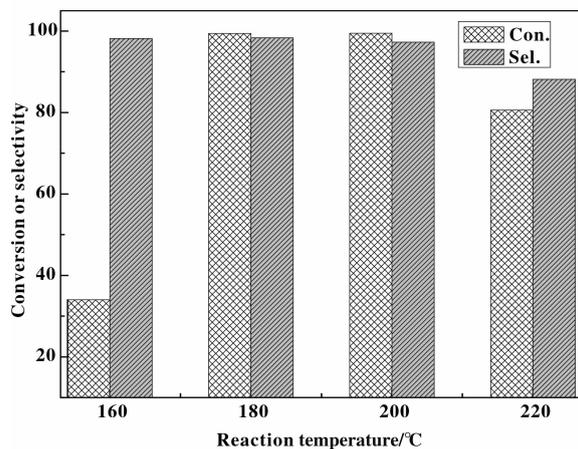


图2 温度对反应的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the ethyl difluoroacetate hydrogenation

Reaction conditions: P = 9 MPa, Reaction time = 8 h, Ester : alcohol = 1 : 3

## 2.4 溶剂对反应的影响

有机反应中加入适宜的溶剂对反应速率和反应平衡都是非常重要的。我们从溶剂的极性角度出发,重点考察了极性溶剂无水乙醇、甲醇以及非极性溶剂环己烷对反应的影响,其结果如表2所示。由表可知,溶剂的极性与否对反应的影响很大,其中极性溶剂的效果明显优于非极性溶剂。羧酸酯与溶剂形成氢键<sup>[17]</sup>,或者羰基的极化<sup>[18]</sup>是引起酯加氢活性改善的重要因素,极性溶剂的加入可能在一定程度有利于C=O的极化,从而改善了底物二氟乙酸乙酯的加氢性能。值得一提的是,极性溶剂甲醇和非极性环己烷的选择性有明显下降,其原因在于甲醇溶剂与底物二氟乙酸乙酯存在少量的酯交换反应,生成少量的二氟乙酸甲酯和乙醇,而非极性环己烷溶剂在反应过程中,生成了部分加氢产物1-乙氧基-2,2-二氟乙醇。

从反应角度分析,加入无水乙醇对反应似乎不利,但从实验结果看,加入溶剂无水乙醇却仍然获得了极高的选择性和转化率,由此可推断主反应的平衡常数较大,溶剂无水乙醇对主反应的抑制效应相比之下就很小了。此外,从产物分离角度分析,

加入无水乙醇减少了分离物质,降低了分离难度.因此,无水乙醇作为溶剂较为适宜.此外,从表中可以看出,过高和过低的无水乙醇溶剂均不利于反应,合适的底物/溶剂质量比为 1 : 3.

表 2 溶剂对反应的影响

Table 2 Effect of the solvent on the ethyl difluoroacetate hydrogenation

Solvent (Ester : solvent)	Conversion /%	Selectivity /%
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(1 : 3)	99.5	97.3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(1 : 3.5)	98.7	97.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(1 : 2.5)	92.2	98.0
CH <sub>3</sub> OH	100	94.2
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (Cyclohexane)	5.7	76.8
-	3.23	100

Reaction conditions: T = 200 °C, P = 9 MPa, Reaction time = 8 h, Ester : solvent = 1 : 3

## 2.5 反应时间对反应的影响

图 3 列出了反应时间对反应的影响.从表可以看出,当反应时间少于 8 h 时,延长反应时间反应转化率有较大幅度提高,从原来的 83.9% 提高到 99.5%;当反应时间继续延长时,反应的转化率未有明显的变化.此外,从图中还可以看出,延长反应时间对反应的选择性几乎没有明显的变化.反应时间短,可能反应进行不充分,因此反应的最佳时间为 8 h.

## 2.6 催化剂的稳定性测试

根据上述实验筛选的最好的催化剂 Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20) 进行了稳定性测试,结果如图 4 所示.在给定的反应条件下,该催化剂在高压釜内重复使用 12 次,催化剂的转化率下降约 4.5%,而选择性则基本保持不变,由此可知,该催化剂具有较好的稳定性.

## 2.7 XRD 表征

图 5(A) 为不同催化剂样品焙烧后的 XRD 谱图.由图可知,不同质量比 Cu-Al-Zn 催化剂焙烧后几乎全部以 CuO 物相的形式存在,除在  $2\theta = 33.8^\circ$  处有微弱的 ZnO 的衍射峰外,未发现其他物相结构,说明铝和锌氧化物呈高度分散状态.从图中还可以看出,当 Zn/Cu 质量比低于 5/12 时,随着 Zn

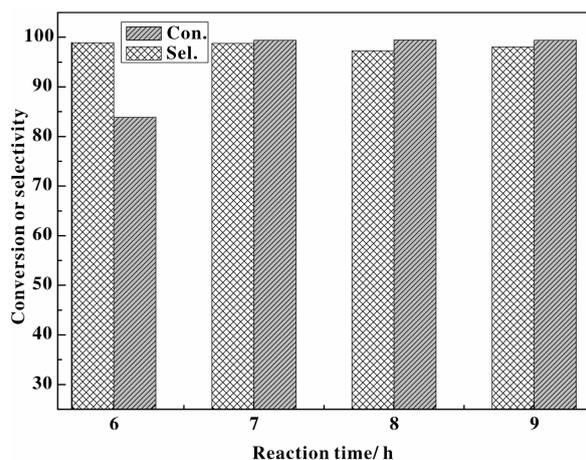


图 3 反应时间对反应的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the ethyl difluoroacetate hydrogenation

Reaction conditions: T = 200 °C, P = 9 MPa, Ester : alcohol = 1 : 3

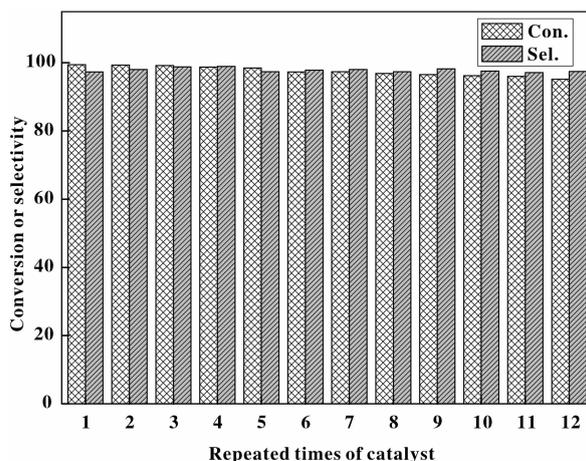


图 4 催化剂重复使用次数

Fig. 4 Effect of reaction time on the ethyl difluoroacetate hydrogenation

Reaction conditions: T = 200 °C, P = 9 MPa,

Ester : alcohol = 1 : 3, Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20), 8 h/time

含量的增加, CuO 衍射峰明显减弱且逐渐宽化, 当 Zn/Cu 质量比高于 5/12 时, CuO 衍射峰峰宽变尖锐, 通过 Debye-Scherrer 公式估算得出不同催化剂样品焙烧后的 CuO 粒径如表 3 所示. 从表中能看出, 适量 Zn 助剂的添加能有效阻止催化剂制备过程中 CuO 粒子的团聚, 减小了 CuO 粒径, 而过高含量的 Zn 反而增大了 CuO 粒径. Yuan 等<sup>[10]</sup> 在酯催化加氢反应体系中也发现适量的 Zn 促进 Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中活性组分 CuO 的分散, 从而减小了 CuO 粒径.

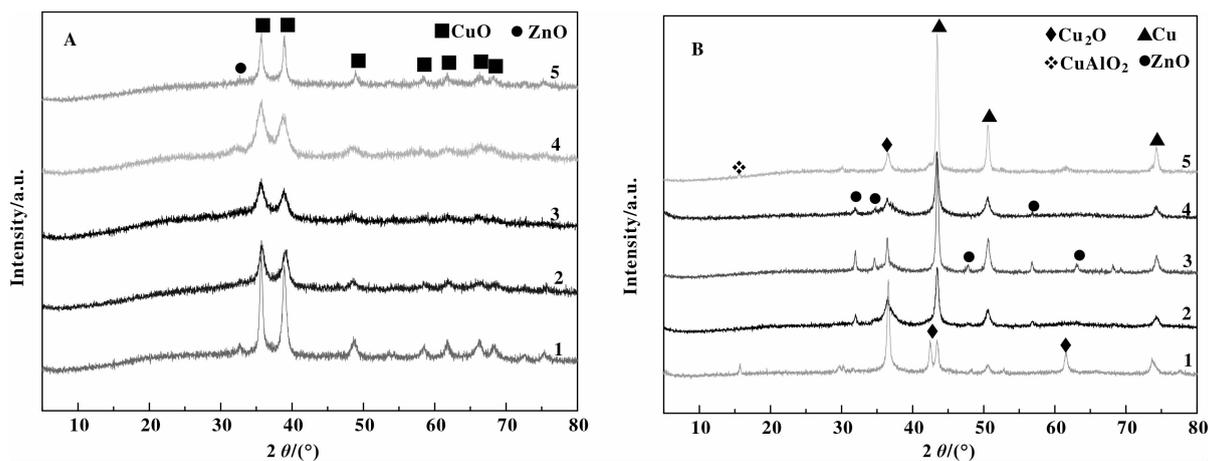


图5 不同样品焙烧后(A)和反应后(B)的XRD谱图

Fig. 5 XRD patterns of the samples; (A) after calcination; (B) after reduction

- (1) Cu-Al-Zn(60 : 20 : 10); (2) Cu-Al-Zn(60 : 20 : 15); (3) Cu-Al-Zn(60 : 20 : 20);  
(4) Cu-Al-Zn(60 : 20 : 25); Cu-Al-Zn(60 : 20 : 30)

表3 不同催化剂样品焙烧后和反应后的铜物种粒径

Table 3 Copper particle size of samples after calcination and reduction

Catalyst	Catalyst composition	CuO particle size /nm	Cu particle size /nm
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 10	16.2	18.2
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 15	11.8	13.0
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 20	11.2	12.4
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 25	12.1	17.7
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 30	12.4	20.8

为了进一步阐释反应后催化剂的组成发生的变化,我们对反应后催化剂的物相进行了XRD分析.如图5(B)所示,反应后所有的催化剂均在 $2\theta = 43.3^\circ$ 、 $50.4^\circ$ 和 $74.1^\circ$ 处出现了单质Cu的特征衍射峰,并且在 $2\theta = 36.5^\circ$ 处出现明显的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 的衍射

峰,Cu-Al-Zn(65 : 20 : 10)催化剂出现了 $\text{CuAlO}_2$ (PDF#75-1792)固溶体晶相.当Zn含量超过10%时,XRD检测到有不同程度的ZnO晶相生成.通过Debye-Scherrer公式估算得出不同催化剂样品焙烧后的Cu粒径如表3所示.从表中可知,适量的Zn助剂的添加能明显限制催化剂还原或反应过程中铜颗粒的增长或团聚.综合来看,Cu-Al-Zn(60 : 20 : 20)在反应后铜颗粒粒径增幅最小,仅为10.7%,且铜物种粒径也最小,为12.4 nm.

## 2.8 BET 表征

表4给出了不同催化剂焙烧后和反应后的结构性质.从表中可以看出,所有催化剂样品在反应后比表面积都出现了不同程度地增加,而孔径都出现了不同程度地减小,这说明不同的催化剂在本反应中结构性质发生了很大的变化.

表4 不同催化剂焙烧后和反应后的结构性质

Table 4 Textural Structure of samples after calcination and reduction

Catalyst	Catalyst composition	Fresh $S_{\text{BET}}$ / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Used $S_{\text{BET}}$ / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Fresh $V_{\text{pore}}$ / $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Used $V_{\text{pore}}$ / $(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Fresh $D_{\text{pore}}/\text{nm}$	Used $D_{\text{pore}}/\text{nm}$
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 10	100.2	108.1	0.308	0.181	13.6	6.67
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 15	67.9	152.1	0.316	0.211	21.5	4.89
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 20	51.8	154.1	0.272	0.337	20.4	8.23
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 25	71.4	102.4	0.371	0.216	19.8	7.84
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 30	63.8	88.0	0.245	0.227	18.9	8.25

卜龙利<sup>[19]</sup>等发现负载Cu基催化剂比表面积在实验过程中出现了增大的情况,他们认为是由催

化剂部分孔道内残留的氧化物成分被清除所致.Zeifert<sup>[20]</sup>等在制备雷尼镍催化剂过程中,通过脱除

部分 Al 元素形成多孔状态, 从而导致催化剂比表面积增加. 本反应中 Cu/Al 氧化物为酸碱两性催化剂, 在酸或碱性反应体系中容易遭到部分侵蚀而变成多孔物质, 当然也有可能是在高温氢气还原气氛下有利于清除催化剂部分孔道内残留的氧化物, 最终导致催化剂比表面积增大. 从表中还可以看出, Cu-Al-Zn(60 : 20 : 20) 催化剂在反应后孔容明显增大, 而其他催化剂反应后孔容均出现不同程度地下降, 这说明其他组成的催化剂的孔道存在不同程度的堵塞现象, 其具体原因尚需更深一步研究.

## 2.9 TPR 表征

图 6 为不同样品焙烧后的 TPR 谱图, 从图中可以看出, Cu-Al-Zn (60 : 20 : 10) 催化剂在 230 °C 左右出现一个主还原峰, 此峰可归属为与载体作用力较强的 CuO 的还原峰. 此外, 在 180 °C 还出现一个很弱的低温还原峰, 该峰可归属为与载体作用力较弱的 CuO 的还原峰. 当 Zn 含量增加, Cu-Al-Zn (60 : 20 : 15) 催化剂还原峰明显宽化且向高温处偏移, 这说明氧化铜颗粒的分布均匀性较差且 CuO 与载体之间的作用力更强. 继续增加 Zn 含量后, Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20) 催化剂在 185 °C 和 257 °C 分别出现了一个主还原峰, 且在 166 °C 出现一个很弱的低温还原峰, 而 Cu-Al-Zn (60 : 20 : 25) 除在 180 °C 出现了一个主还原峰, 在 257 °C 还出现了一个弱的高温还原峰, 由此可知, 在低于 200 °C, Cu-Al-Zn (60 : 20 : 25) 催化剂更易于还原且还原充分, 而 Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20) 催化剂相对较难且还原不够充分, 但是从评价结果看, 这两种催化剂活性相差无几, 其原因可能是低于 200 °C 时, Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20) 催化剂上 CuO 还原后的活性铜

物种数量已足够, 而 Cu-Al-Zn (60 : 20 : 25) 催化剂上 CuO 还原后的活性铜物种数量偏多, 容易导致其聚集和颗粒长大, 这与反应后 XRD 表征结果一致. 当 Zn 比例继续提高至 Cu-Al-Zn 为 60 : 20 : 30 时, 催化剂峰明显宽化且向高温 230 °C 处偏移, 催化剂的还原性能下降.

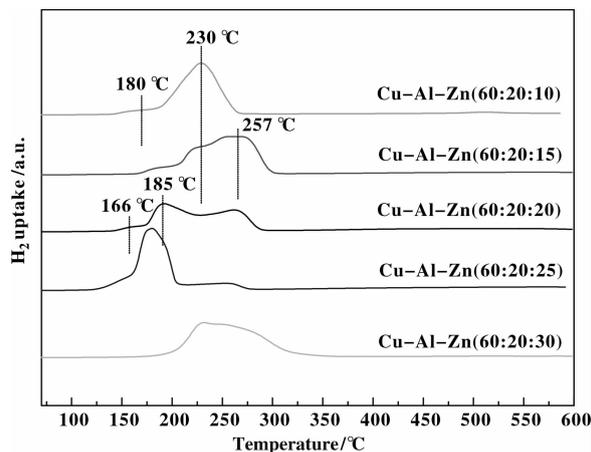


图 6 不同样品焙烧后的 TPR 谱图

Fig. 6  $H_2$ -TPR profiles of the samples after calcination

## 2.10 XPS 表征

图 7 为不同催化剂样品在焙烧后和反应后的 Cu 2p XPS 能谱图. 由图 7(A) 可以看出, 焙烧后的催化剂 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能都在 933 ~ 934 eV 左右, 并在 941 ~ 943 eV 出现明显的卫星伴峰, 说明焙烧后的催化剂中铜物种以 Cu<sup>2+</sup> 形式存在. 反应后各催化剂的 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能均向低结合能偏移, 相应高结合能处的卫星峰也消失了, 这意味着催化剂表面的铜物种被不同程度地还原成低价态的铜物种, 这与 XRD 结果相一致.

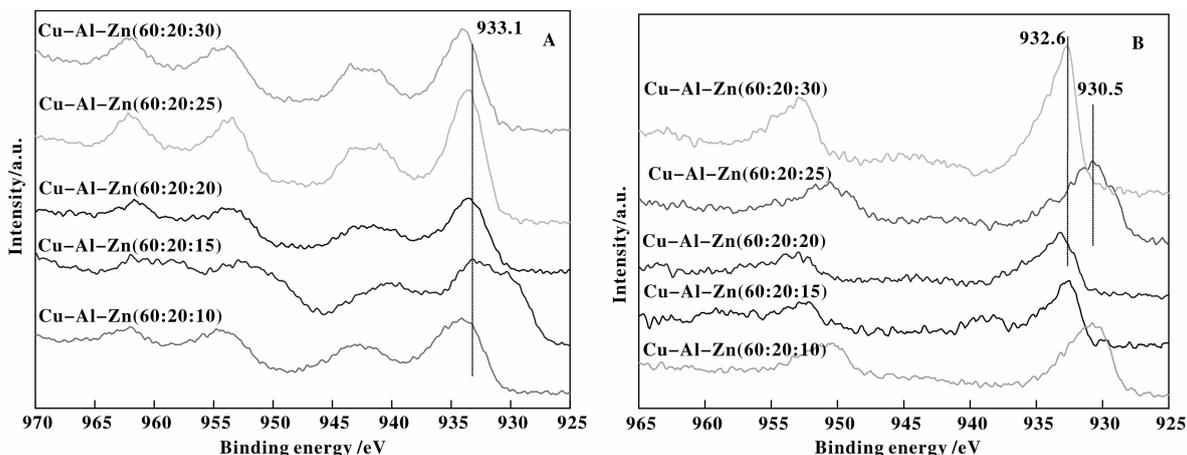


图 7 不同样品焙烧后(A)和反应后(B)的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of the samples; (A) after calcination; (B) after reduction

为了考察反应前后催化剂表面铜物种的迁移效应,我们对催化剂表面进行了全谱扫描,进行了半定量分析.表5列出了不同催化剂反应前后表面铜物种的含量.从中可以看出,Cu-Al-Zn 催化剂表面铜含量随着 Zn 含量的增加而增大,这说明 Zn 元素对提高催化剂表面铜含量有促进作用.文献报

道<sup>[21]</sup>,铜元素极易团聚和烧结,因此催化剂表面过高和过低的铜含量均不利于反应的进行,而 Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20) 催化剂铜含量分布适中,在其还原过程后结合 TPR 表征可知,其还原后催化剂表面的铜物种含量也趋于适中,因而其催化性能最优.

表5 不同催化剂焙烧后和反应后的表面铜物种含量

Table 5 Copper content on the surface of samples after calcination and reduction

Catalyst	Catalyst composition	After calcination			After reduction		
		Cu/%	Zn/%	Cu/Zn(n/n)	Cu/%	Zn/%	Cu/Zn(n/n)
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 10	6.91	2.83	2.44	4.00	6.21	0.64
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 15	10.2	4.85	2.11	2.44	7.18	0.34
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 20	12.4	6.33	1.96	2.01	6.66	0.30
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 25	18.3	10.9	1.67	2.93	11.1	0.26
Cu-Al-Zn	60 : 20 : 30	17.6	11.3	1.58	2.65	12.1	0.22

### 3 结 论

采用共沉淀法制备的了系列不同 Zn 含量的 Cu-Al-Zn 催化剂,并在反应釜中考察了催化剂对二氟乙酸乙酯催化加氢合成二氟乙醇反应性能,适量的 Zn 助剂不仅减少了催化剂制备及反应过程中铜颗粒的聚集,而且改善了催化剂的还原性能,从而提高催化剂的催化性能.过量的 Zn 助剂容易造成还原过程铜颗粒的聚集长大.在温度为 200 ℃,压力为 9 MPa,原料溶剂比为 1 : 3 的条件下,反应 8 h, Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20) 催化剂性能最佳,转化率和选择性分别可达 99.5% 和 97.3%,在此条件下,催化剂重复使用 12 次活性无明显下降,催化剂具有良好的稳定性. Cu-Al-Zn (60 : 20 : 20) 催化剂性能优异、制备简单且价格低廉,在二氟乙酸乙酯合成高附加值二氟乙醇的反应中具有较好的工业应用前景.

#### 参考文献:

[1] Reifenrath W G, Roche E B. Synthesis and biological activity of fluoroalkylamine derivatives of narcotic analgesics [J]. *J Med Chem*, 1980, **23**(9): 985-990.  
 [2] Takao I, Masato I, Akira S, *et al.* Practical method for reducing ester or lactones[P]. EP 2298723A1, 2011-03-23.

[3] Chen G L(程桂林), Meng B(孟博), Xu M Q(许茂乾). CN(中国专利) 102304024A[P], 2012.  
 [4] Narasimhan S, Madhavan S. Facile reduction of carboxylic acids to alcohols by zinc borohydride[J]. *J Organomet Chem*, 1995, **60**: 5314-5315.  
 [5] Mariappan P, Muniappan T. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis[J]. *J Med Chem*, 1980, **23**(9): 985-990.  
 [6] Buisine O, Jacquot R. US 2009221859A1[P], 2009.  
 [7] Buyle O. EP 1820789A1[P], 2007.  
 [8] Yin A Y, Wen C, Dai W L, *et al.* Influence of Ni species on the structural evolution of Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst for the chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate [J]. *J Catal*, 2011, **280**: 77-88.  
 [9] Yin A Y, Qu J W, Dai W L, *et al.* The influence of B-doping on the catalytic performance of Cu/HMS catalyst for the hydrogenation of dimethyl oxalate [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2011, **400**: 39-47.  
 [10] Yuan P, Liu Z Y, Liu S C, *et al.* Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the hydrogenation of ester to alcohols [J]. *Chin J Catal*, 2010, **31**: 769-775.  
 [11] Folkers K, Adkins H. The catalytic hydrogenation of ester to alcohols [J]. *J Am Chem Soc*, 1932, **54**(3): 1145-1154.  
 [12] Haltern W F, Bub G, Zurhausen M. US 5030771[P], 1991.

- [13] Hui-H T, Hsiao Y L, Yu F K, *et al.* Synthesis, characterization, and promoter effect of Cu-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts on NO reduction with CO[J]. *Chem Eng J*, 2010, **160**(1): 13-19.
- [14] Tohji K, Udagawa Y, Mizushima T, *et al.* The structure of the copper/zinc oxide catalyst by an in-situ EXAFS study[J]. *J Phys Chem*, 1985, **89**(26): 5671-5676.
- [15] Luan Y S, Xu H Y, Yu C Y, *et al.* Effects and control of steam in the systems of methanol and DME synthesis from syngas over Cu-based catalysts [J]. *Catal Lett*, 2008, **125**(3/4): 271-276.
- [16] Braca G, Raspolli G A M, Laniyonu N J, *et al.* Hydrogenolysis of methyl formate by H<sub>2</sub>/CO mixtures with CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based methanol synthesis catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, **34**: 2358-2363.
- [17] Zhou Y F, Fu H H Y, Zheng X J, *et al.* Hydrogenation of methyl propionate over Ru-Pt/AlOOH catalyst: effect of surface hydroxyl groups on support and solvent [J]. *Catal Commun*, 2009, **11**(2): 137-141.
- [18] Zheng Xiao-juan (郑小娟), Zhou Ya-fen (周娅芬), Fu Hai-yan (付海燕), *et al.* 酯加氢反应中影响羰基活化的因素[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2010, **26**(10): 2699-2704.
- [19] Bu Long-li (卜龙利), Zhang Cai-yu (张钰彩), Wang Xiao-hui (王晓晖), *et al.* 微波辅助催化氧化苯高性能催化剂实验研究[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2012, **40**(7): 878-886.
- [20] Zeifert B, Blásquez J S, Moreno J C, *et al.* Raney-nickel catalysts produced by mechanical alloying [J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2008, **18**: 632-638.
- [21] Zhai X, Shamoto J, Xie H, *et al.* Study on the deactivation phenomena of Cu-based catalyst for methanol synthesis in slurry phase [J]. *Fuel*, 2008, **87**(45): 430-434.

## Effect of Zn Promoter on the Textural Structure and Performance of the Cu-Al-Zn Catalysts for the Hydrogenation of Ethyl difluoroacetate to Difluoroethanol

SUN Dao-an, LI Chun-ying, DU Yong-mei, ZHANG Wei, ZHANG Jian-wei, MA Yang-bo, ZENG Ji-jun, LV Jian<sup>\*</sup>,

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Cu-Al-Zn catalysts with different content of Zn promoter were prepared by coprecipitation method and their catalytic performance for the hydrogenation of ethyl difluoroacetate to difluoroethanol was systematically investigated. Characterization methods including X-ray diffraction, N<sub>2</sub>-physisorption, H<sub>2</sub>-temperature-programmed reduction and X-ray photoelectron spectroscopy were carried out to elucidate the structure evolution of the catalyst with the catalytic performance. Experimental results showed that the proper content of Zn promoter greatly enhanced the catalytic performance of Cu-based catalysts. 99.5% ethyl difluoroacetate conversion and 97.3% difluoroethanol selectivity could be obtained over the Cu-Al-Zn (wt=60 : 20 : 20) catalyst under the temperature of 200 °C, the pressure of 9 MPa, the raw material solvent ratio of 1 : 3 and the reaction time of 8 h. The Cu-Al-Zn (wt=60 : 20 : 20) catalyst could be repeated for twelve times with no obvious activity decline proving its good stability. The content of copper species increased with increasing Zn content, as well as the reduction ability was improved. However, excess Zn content could easily result in the agglomeration of copper species in the preparation and reaction processes, the opposite effect of which was the moderate Zn content.

**Key words:** coprecipitation method, ethyl difluoroacetate, difluoroethanol, catalytic hydrogenation