

文章编号: 1001-3555(2016)03-0226-08

醋酸仲丁酯加氢反应中 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的失活及再生

孙培永, 罗学清, 张胜红*, 姚志龙

(北京石油化工学院 化学工程学院, 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂在长达 1 118 h 的催化醋酸仲丁酯加氢反应中出现了明显的失活. 经过对比分析反应前、后和再生催化剂的组成、形貌和结构, 发现金属铜粒子在长时间反应后无明显聚集, 醋酸仲丁酯加氢反应中部分氧化钙向醋酸钙转变而引起催化剂结构的改变以及有机物种在催化剂表面的沉积是其失活的根本原因. 失活后的催化剂经过 350 °C 空气焙烧再生能够有效消除表面沉积的醋酸钙和有机物种, 基本恢复催化剂的结构及其催化醋酸仲丁酯加氢反应的性能.

关键词: 醋酸仲丁酯; 催化加氢; 仲丁醇; 催化剂失活; 再生

中图分类号: O643.36 **文献标志码:** A

仲丁醇作为一种重要的有机化工原料主要用于甲乙酮的生产, 其市场需求随着近年来甲乙酮消耗量的持续增加在不断扩大^[1]. 炼厂碳四(C₄)混烃与醋酸经由醋酸仲丁酯(SBA)制备仲丁醇和乙醇^[2-4], 不仅能够实现 C₄ 资源的增值利用, 而且可以将醋酸转化为高价值的乙醇, 缓解因煤制甲醇行业无序发展而导致醋酸产能严重过剩的局面. 在此工艺路线中, 混合 C₄ 和醋酸经酸性树脂催化制备 SBA 已经实现工业化生产, SBA 催化加氢制备仲丁醇却缺少系统的研究. 少量文献[5-8]报道铜基催化剂能够在温和的条件下催化 SBA 加氢制备仲丁醇, 但其在反应中的失活问题至今尚未完全解决.

酯加氢反应中铜基催化剂的失活可以分为可逆和不可逆两类, 前者主要由铜物种的价态改变及其他物种在活性位点的可逆竞争吸附引起, 而铜物种相互聚集并引起铜粒子不可逆的长大则是铜基催化剂失活的主要原因^[9-10]. 除了金属铜粒子固有的热聚集, 反应物或产物分子在金属粒子表面的化学吸附也能够弱化金属原子间的相互作用力并促使金属原子间的迁移扩散和聚集长大^[11-12]. 在 Cu/SiO₂ 催化草酸二甲酯加氢制备乙二醇的反应中, Lin 和

Zheng 等^[13-14]发现甲醇在铜表面解离生成的 CO 强烈吸附在 Cu⁺位点上. 这不仅阻塞了活性 Cu⁺位点, 干扰 Cu⁺和 Cu⁰物种间的氧化还原(redox)循环, 而且形成 Cu⁺-CO 物种过程中释放的一部分能量降低了粒子总体的熟化能, 增加了颗粒间的迁移速率并进一步促使铜粒子间的 Ostwald 熟化过程而聚集. 此外, Wen 等^[15]发现在草酸二甲酯加氢反应中 SiO₂ 表面部分硅物种与甲醇发生醇解反应并以硅酸四甲酯的形式流失能够改变载体的结构并诱导铜粒子的聚集, 认为这也是草酸二甲酯加氢反应中 Cu/SiO₂ 催化剂失活不得不考虑的一个因素.

Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化醋酸仲丁酯加氢反应的初步研究结果^[6-8]表明: CaO 和 B₂O₃ 的引入能够促进金属铜的分散, 减缓加氢反应中金属铜粒子的聚集并延长催化剂的使用寿命, 但长周期实验运行中催化剂的失活仍然不可避免. 为此, 在以下的工作中我们将连续监测 SBA 在超过 1 000 h 加氢反应中 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 的催化性能变化, 对比反应前后及再生催化剂的组成、形貌、结构和 SBA 加氢反应性能以分析导致 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂失活的可能因素.

收稿日期: 2016-04-14; 修回日期: 2016-05-10.

基金项目: 北京市自然科学基金(2154048)和北京市长城学者(20150316)资助项目(Supported by the Beijing Natural Science Foundation (2154048) and the Changcheng Scholars Program of Beijing (20150316)).

作者简介: 孙培永(1979-), 男, 博士, 主要从事铜基催化剂上酯加氢反应的研究(SUN Pei-yong (1979-), Male, PhD, research interest is focused on the hydrogenation of esters over copper catalysts).

* 通讯联系人, E-mail: zshong@bjpt.edu.cn; Tel: +86-10-81292304.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将一定量的拟薄水铝石(中国石油化工股份有限公司催化剂长岭分公司)和 CaO (A. R., 国药集团化学试剂有限公司)粉末加入到适量 10% 的硝酸水溶液中,混合揉捏均匀后在室温下挤条成型. 所得条状物经 120 °C 过夜干燥后在马弗炉中 540 °C 焙烧 4 h 并切成直径 2 mm 长度 4 mm 的 CaO/ γ -Al₂O₃ 载体条,然后以分步浸渍的方法引入 B 和 Cu, 120 °C 过夜干燥后在马弗炉中于 540 °C 焙烧 4 h^[7].

1.2 催化剂表征

催化剂的比表面积和孔容在美国康塔仪器公司的 Autosorb-iQ 比表面积及孔径分析仪上进行测定,孔径分布采用基于吸附支的非定域密度泛函理论(NLDFT)模型进行计算. 催化剂的形貌采用日本岛津公司的 SSX-550 扫描电镜(SEM)在 20 kV 的加速电压条件下进行分析,晶相结构采用日本岛津公司的 XRD 7000 型 X-射线衍射仪进行分析(Cu K α , $\lambda = 0.1542$ nm, 40 kV, 40 mA),扫描速率为 4°/min. 催化剂的组成采用 PANalytical 公司的 Axios^{max} 型 X-射线荧光光谱仪(XRF)进行测定,操作电压和电流分别为 30 kV 和 133 mA. 失活催化剂表面的吸附物种分别采用 Nicolet-6700 红外光谱仪和 Hiden-2000 质谱仪收集傅里叶变换红外(FT-IR)和程序升温脱附-质谱(TPD-MS)谱图并进行定性分析,失活催化剂的差热-热重(TG-DTA)曲线采用北京恒久公司的 HTC-3 热分析仪器进行记录.

1.3 催化剂活性测试

SBA 催化加氢反应在固定床反应器上进行,其中不锈钢反应管的尺寸为 $\Phi 12$ mm \times 600 mm,催化剂($\Phi 2$ mm \times 4 mm)的装填量为 10 g,床层高度为 90 ~ 100 mm 并位于反应管的恒温区内,反应温度通过位于催化剂床层中间的管芯热电偶进行控制. 催化剂首先在 340 °C 氢气流(500 mL/min)中还原 1 h,然后降温至 225 °C 进行反应. 具体的反应条件为: SBA (A. R., >99%, 阿拉丁试剂有限公司)的进料速率为 0.1 mL/min,原料的重时空速(WHSV)为 0.5 h⁻¹,氢气的流速为 500 mL/min,氢压为 8 MPa,氢气和 SBA 的摩尔比为 30/1. 反应产物冷却后采用气液分离罐进行分离,液相和气相产物均采用装有毛细管色谱柱(SupercowaxTM 10, 30 m \times 0.53 mm \times 1 μ m)和氢火焰检测器的安捷伦

GC-7890A 气相色谱仪进行分析.

其中,单位时间内 SBA 进料量与反应后放出液中 SBA 残留量之间的差值记为该时间段内转化的 SBA 的量,并据此计算原料的转化率;加氢产物仲丁醇和乙醇,以及可能产物(叔丁醇、碳四烷烃和烯烃、醋酸乙酯和醋酸)的选择性分别采用以下公式进行计算:

$$X(\text{SBA}) = \frac{n_{\text{conv}}(\text{SBA})}{n_{\text{feed}}(\text{SBA})} \times 100\%;$$

$$S(\text{butanol}) = \frac{n_{\text{butanol}}}{n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%;$$

$$S(\text{ethanol}) = \frac{n_{\text{ethanol}}}{n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%;$$

$$S(\text{C4}) = \frac{n_{\text{C4}}}{n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%;$$

$$S(\text{EtOAc}) = \frac{2n_{\text{EtOAc}}}{n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%;$$

$$S(\text{HOAc}) = \frac{n(\text{HOAc})}{n_{\text{conv}}(\text{SBA})} \times 100\%;$$

1.4 催化剂再生

反应后的失活催化剂在马弗炉中进行离线再生. 失活催化剂首先在 350 °C 马弗炉中焙烧 4 h,然后移至反应管中用氢气(500 mL/min)在 320 °C 常压还原 2 h 并降温至反应温度进行催化性能的评价.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的失活

Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化 SBA 加氢反应性能随时间的变化趋势如图 1 所示. 在初始的 450 h 反应时间内, SBA 的转化率基本维持在 99.0% 以上,随后略有下降并在 670 h 时降低到 96.1%. 将反应温度从 225 °C 提高至 230 °C, SBA 的转化率也相应上升至 98.1%, 但经过短暂稳定期后又开始下降并在 825 h 降低至 92.4%. 改变氢压、氢酯摩尔比、进料空速及进行氮气吹扫均能影响 SBA 的转化率,但催化剂的活性始终未能恢复至初始状态,在反应 1 118 h 后 SBA 的转化率也随之降低至 76.1%, 这表明 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂在经历长时间 SBA 加氢反应后出现了明显的失活. 需要指出的是,尽管 SBA 的转化率随着反应时间的延长持续降低,但仲丁醇和乙醇的选择性却几乎不随时间和反应条件的改变而发生明显变化,基本维持在 97.5% 和

99.6%附近.

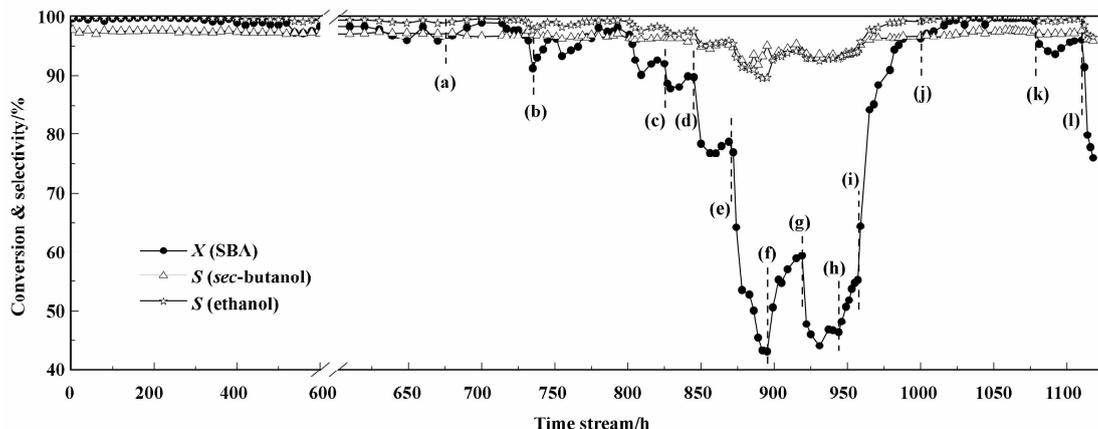


图1 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化性能随反应时间及反应条件的变化趋势

Fig. 1 Dependence of the catalytic performance of Cu/B/Ca/Al₂O₃ on time stream and reaction conditions

General reaction conditions: 225 °C, 8 MPa H₂, H₂/SBA = 30/1, WHSV = 0.5 h⁻¹. Conditions after reaction for 650 h were changed in the following order (a) 230 °C, (b) N₂ purge for 2 h, (c) H₂/SBA = 18/1, (d) H₂/SBA = 12/1, (e) H₂/SBA = 9/1, (f) H₂/SBA = 18/1, 7 MPa H₂, (g) H₂/SBA = 18/1, 5 MPa H₂, (h) H₂/SBA = 24/1, 5 MPa H₂, (i) H₂/SBA = 30/1, 8 MPa H₂, (j) WHSV = 0.25 h⁻¹, (k) H₂/SBA = 45/1 and (l) WHSV = 0.50 h⁻¹, H₂/SBA = 30/1

2.2 催化剂结构及失活原因分析

为探讨 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂在 SBA 加氢反应中的失活原因,对新鲜的、反应 118 h 后失活的及其再生后的催化剂分别进行了形貌分析和结构表征.表 1 和图 2 分别给出了反应前后及再生催化剂的元素组成、比表面积、孔容和氮气吸附脱附曲线.新鲜催化剂中,Al₂O₃、CaO、B₂O₃ 和 Cu 的含量分别为 56.0%、22.3%、6.1% 和 15.6%,失活催化剂中各组分含量依次为 56.8%、22.9%、5.8% 和 14.5%;和新鲜催化剂相比,失活催化剂

的组成未发生显著改变,表明在 SBA 加氢反应中未出现催化剂组分的明显流失.此外,反应前后催化剂的孔容基本保持不变,分别为 0.381 和 0.379 mL/g,氮气吸附曲线均为典型的 II 型吸附曲线且具有类 H3 型迟滞环^[16].和新鲜催化剂相比,失活催化剂的微孔对催化剂整体孔容的贡献增加但微孔尺寸略有降低,这可能源于 SBA 加氢反应中催化剂表面结构的粗糙化及有机物种在微孔中的沉积.相应地,催化剂的比表面积也从反应前的 67.5 m²/g 增加到 82.9 m²/g.

表 1 反应前后及再生的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the fresh, deactivated and regenerated Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts

Catalysts	Components ^a /%				S _{BET} /(m ² · g ⁻¹)	Pore volume V _p /(mL · g ⁻¹)	Cu size ^b d _{Cu} /nm	Carbon ^c /%
	Al ₂ O ₃	CaO	B ₂ O ₃	Cu				
fresh	56.0	22.3	6.1	15.6	67.5	0.381	30.7	0.9
deactivated	56.8	22.9	5.8	14.5	82.9	0.379	35.5	4.2
regenerated	56.7	23.1	5.8	14.4	82.0	0.403	34.0	1.3

a. Determined by XRF; b. The average Cu crystallite size calculated by the Scherrer equation; c. Amounts of the deposited carbonaceous species on the used catalysts after reaction for 10 h (1180 h for the deactivated catalyst) were calculated from the TGA curves.

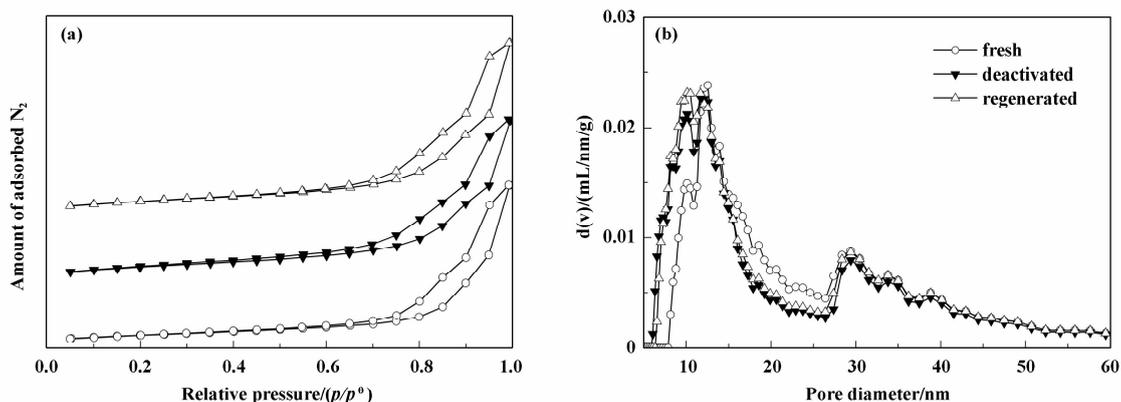


图2 新鲜、失活及再生的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 (a) 氮气吸附等温线和 (b) 孔径分布曲线

Fig.2 (a) N₂ adsorption/desorption isotherms and (b) pore size distribution curves for the fresh, deactivated and regenerated Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts

图3给出了反应前后及再生催化剂的SEM图片. 新鲜的催化剂呈现出1~2 μm的层状块体结构, 上面附着不规则的固体颗粒; 反应后催化剂颗

粒明显变小, 呈现碎片化, 表面变得较为粗糙且有明显的溶蚀状坑洞结构, 这和反应后催化剂比表面积增加的趋势吻合。

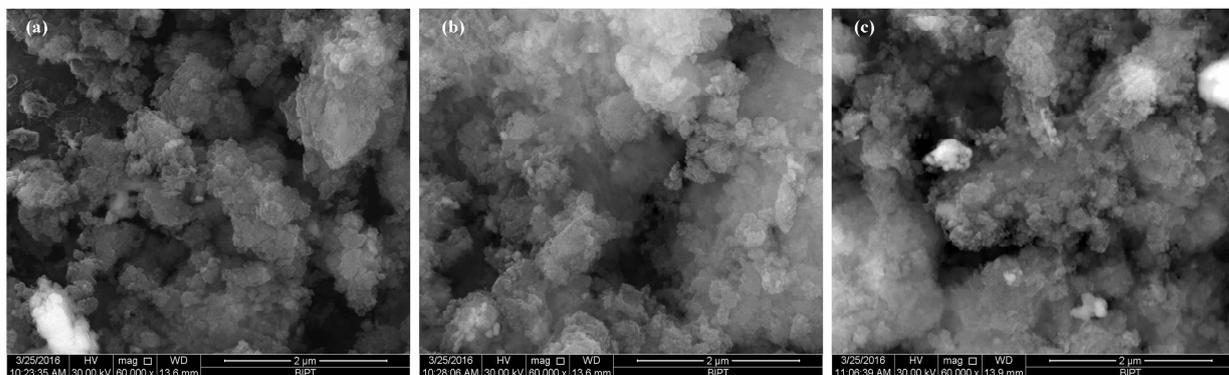


图3 (a) 新鲜的、(b) 反应后及 (c) 再生的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 电镜图片

Fig.3 SEM images of the (a) fresh, (b) used and (c) regenerated Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts

反应前后催化剂的晶相结构变化采用 XRD 技术进行分析, 结果如图4所示. 所有催化剂的 XRD 谱图在 2θ 为 43.4° 和 50.5° 处都观察到了明显的衍射峰, 分别对应于金属铜 (111) 晶面和 (200) 晶面的衍射. 催化剂表面金属铜的平均粒径采用 Cu (111) 晶面衍射峰的强度和 Scherrer 公式进行估算, 由此得到的新鲜的、反应 10 h 和反应 1118 h 后的催化剂的金属铜粒子平均粒径分别为 30.7、34.6 和 35.5 nm. 反应后金属铜的粒径和反应前相比有所长大, 但这一长大过程主要发生在反应的初始阶段, 反应 1118 h 后催化剂表面铜粒子的平均粒径和反应 10 h 时相比无明显变化. 结合图1中

SBA 转化率随时间的演化曲线, 可以推测反应初始阶段铜粒子的聚集并不是催化剂失活的主要因素.

另一方面, 失活催化剂的 XRD 谱图与新鲜及反应 10 h 后的催化剂相比在 2θ 为 23.0°、25.3°、26.0° 和 27.1° 处出现了微弱的峰, 归属于 Ca(CH₃COO)₂ · 0.5H₂O (JCPDS: 14-0792) 晶相的特征衍射峰. 醋酸钙的出现可能源于 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 的 CaO 与 SBA 加氢反应中醋酸根物种的相互作用, 因为 SBA 在碱性催化剂上的加氢反应往往伴有原料与其加氢产物乙醇的酯交换反应.

为分析 SBA 加氢反应中催化剂的失活原因, 图5和图6分别给出了失活催化剂的 FT-IR 和 TPD-

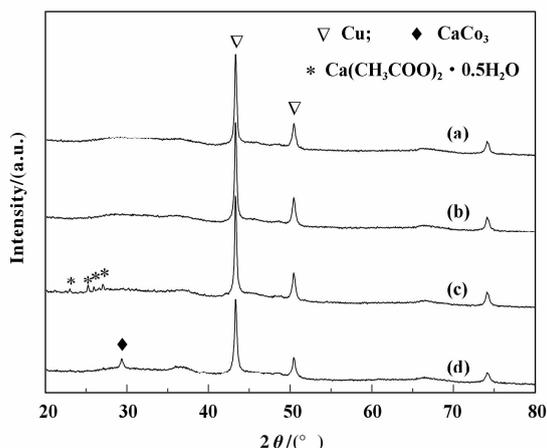


图4 (a) 新鲜, 反应 (b) 10 h 和 (c) 1180 h, 以及 (d) 再生 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of (a) fresh Cu/B/Ca/Al₂O₃, the used catalysts after reaction for (b) 10 h and (c) 1118 h, and (d) the regenerated catalysts

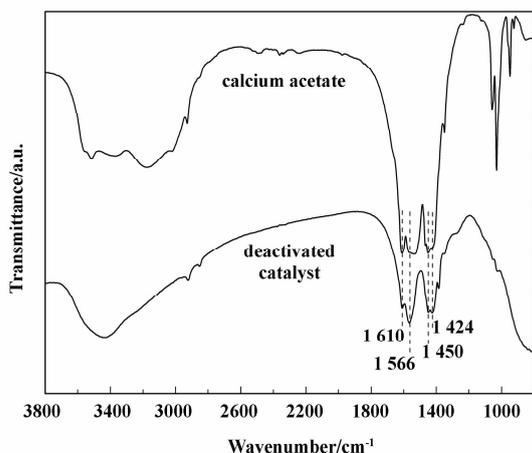


图5 失活 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂和醋酸钙的 FT-IR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of the deactivated Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts and calcium acetate

MS 谱图以分析失活催化剂表面可能存在的物种. 失活的催化剂和醋酸钙具有相似的 FT-IR 谱图, 在 1 610、1 565、1 450 和 1 424 cm^{-1} 处观察了明显的吸收峰, 其中前两者对应于醋酸盐中 C—O 的不对称伸缩振动 ($\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$), 后两者归属于 C—O 的对称伸缩振动 ($\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$)^[17-18], 这进一步表明失活催化剂的表面存在醋酸钙物种. 图 6 中失活催化剂的 TPD-MS 谱图在 415 $^{\circ}\text{C}$ 处也清楚地观察到 CO₂ 的分子离子峰 (质荷比 $m/z = 44$) 和丙酮的特征碎片离子峰 ($m/z = 43$ 和 29), 分别归属于惰性气氛中醋酸钙分解过程中产生的 CO₂ 和丙酮^[19]; 而醋

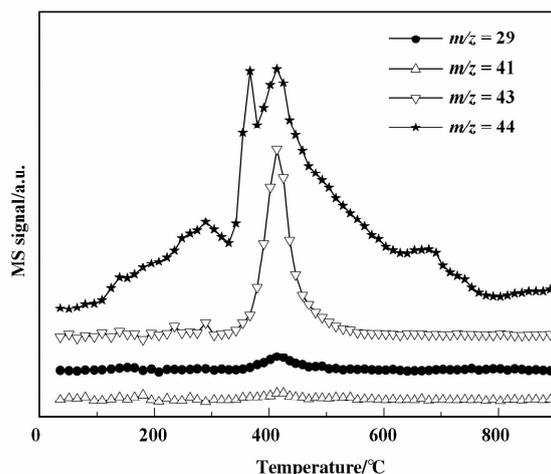


图6 失活 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 TPD-MS 谱图

Fig. 6 TPD-MS spectra of the deactivated Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalyst

酸钙分解产物碳酸钙在更高温度时又进一步分解为氧化钙和 CO₂, 对应于 $m/z = 44$ 在 690 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现的峰. 结合失活催化剂的 XRD、FT-IR 和 TPD-MS 谱图, 可以判定在 SBA 加氢反应中 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 中部分氧化钙转化为醋酸钙物种并附着在催化剂的表面.

除了 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂表面结构的改变, 有机物种在其活性位点的累积也是醋酸仲丁酯加氢反应中铜基催化剂失活不得不考虑一个因素. 图 7 给出了反应 10 h 后及失活催化剂的 TG-DTA 曲线, 具体的失重分析结果列于表 1. 从图 7 可以看出, SBA 加氢反应的催化剂在 240 ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间均出现一个明显的放热峰, 归因于催化剂表面有机物种的燃烧; 由此计算得到的反应 10 h 及 1 118 h 后催化剂表面沉积有机物种的量分别为 0.9% 和 4.2%, 催化剂表面有机碳物种的量随着 SBA 加氢反应时间的延长而逐渐增加在一定程度上也会导致催化剂活性的下降.

2.3 催化剂的再生

失活后的催化剂经空气焙烧和氢气还原再生后, 比表面积 (82.0 m^2/g) 和孔径分布曲线变化不大, 孔体积从 0.379 mL/g 略微提高至 0.403 mL/g , 表明在 350 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中焙烧能够移除催化剂表面吸附的有机物种. 再生催化剂中 Al₂O₃、CaO、B₂O₃ 和 Cu 的含量分别为 56.7%、23.1%、5.8% 和 14.4%, 与失活催化剂的 56.8%、22.9%、5.8% 和 14.5% 相比几乎没有变化, 也十分接近新鲜催化剂

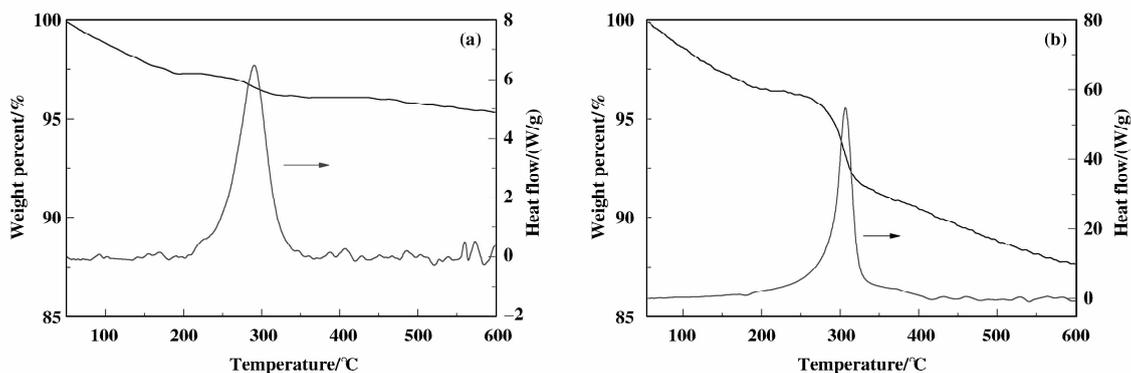


图7 SBA 催化加氢反应 (a) 10 h 和 (b) 1118 h 后 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化剂的 TG-DTA 曲线

Fig. 7 TG-DTA curves of the used Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts after reaction for (a) 10 h and (b) 1118 h

的 56.0%、22.3%、6.1% 和 15.6% (见表 1), 说明催化剂的组成在长时间反应和再生后得以保持. 此外, 再生催化剂表面金属铜离子的平均粒径为 34.0 nm, 与失活催化剂 (35.5 nm) 相比无明显变化; 但其 XRD 谱图在 2θ 为 29.4° 处出现了碳酸钙

(104) 晶面对应的衍射峰 (JCPDS: 47-1743), 表明醋酸钙分解形成的碳酸钙物种在催化剂再生过程中无法除去.

再生后的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化 SBA 加氢反应的性能如图 8 所示. 反应 10 h 后再生催化剂上

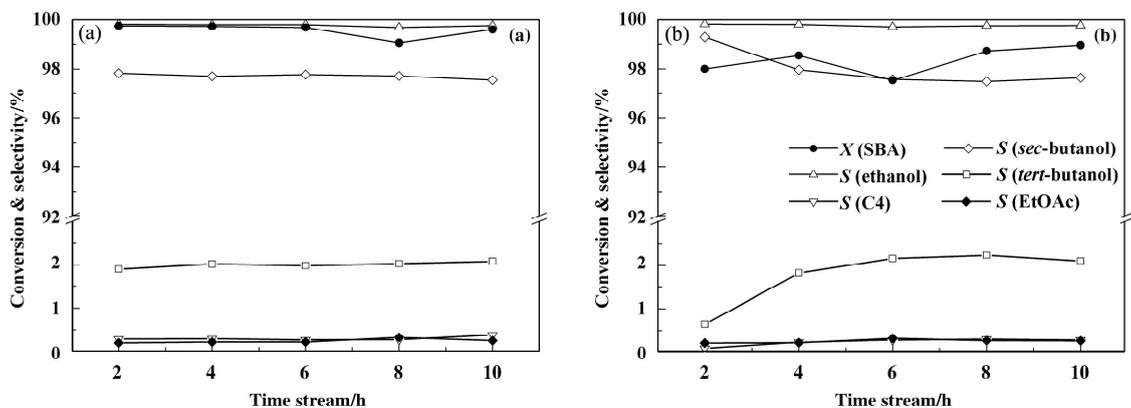


图 8 (a) 新鲜和 (b) 再生的 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 催化 SBA 加氢反应的性能

Fig. 8 Catalytic performance of the (a) fresh and (b) regenerated Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts

in the hydrogenation of *sec*-butyl acetate. Reaction conditions: H₂/SBA = 30/1,

WHSV = 0.5 h⁻¹, 8 MPa H₂ and 225 °C

SBA 的转化率、仲丁醇和乙醇的选择性分别为 99.1%、97.6% 和 99.8%, 优于反应 1118 h 后失活催化剂的 76.0%、95.9% 和 96.6% 并且接近新鲜催化剂的 99.6%、97.5% 和 99.8%, 表明失活后的催化剂经焙烧再生能够基本恢复其催化性能. 此外, 催化剂再生后副产物 C₄ 烃类和醋酸乙酯的选择性也相应从 1.9% 和 3.4% 降低到 0.3% 和 0.2%, 和新鲜催化剂对应的数据 (0.4% 和 0.2%) 接近. 前期的研究结果^[6-8]表明, C₄ 烃类主要源于

仲丁醇在强酸性位点脱水 and 后续的加氢反应, 醋酸乙酯则源于醋酸仲丁酯和其加氢产物乙醇之间的酯交换, 这些副产物的生成通常需要酸性中心的参与. SBA 加氢反应过程中部分 CaO 转化为醋酸钙晶相势必会导致催化剂表面强碱性位点的流失和酸性位点的逐步暴露, 反应中酸催化产物的选择性也相应增加; 再生过程中醋酸钙物种的分解消除了表面残留的醋酸根物种, 有助于降低催化剂表面的酸性并抑制 SBA 加氢反应中酸催化产物的生成, 再生催

化剂上 C4 烃类和醋酸乙酯的选择性也随之基本恢复到新鲜催化剂的水平。

3 结论

Cu/B/Ca/Al₂O₃ 能够高选择性催化醋酸仲丁酯加氢制备仲丁醇,但在超过 1 000 h 的长时间反应中出现了明显的失活. 经过对比分析反应前后及再生催化剂的组成、形貌和结构特征,发现催化剂失活的根本原因是加氢反应过程中部分氧化钙向醋酸钙晶相的转变以及有机物种在催化剂表面的吸附;而金属铜粒子在长时间反应中并没有发生明显的聚集,不是催化剂失活的主要原因. 失活后的催化剂经过 350 °C 焙烧再生能够促使其表面醋酸钙的分解,有效移除反应中沉积的有机物种,基本恢复其结构和催化性能. 尽管再生后的催化剂表面残余的少量碳酸钙物种对其催化性能无显著影响,但催化剂的再生方式还有待进一步改进.

参考文献:

- [1] Jiang Guang-shen (姜广申), Hu Yun-feng (胡云峰), Cai Jun (蔡俊), *et al.* Research of Cu-ZnO catalysts for *sec*-butanol dehydrogenation to methyl ethyl ketone (仲丁醇脱氢制甲乙酮的 Cu-ZnO 催化剂) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2013, **32**(2): 352-358.
- [2] Wang Ding-bo (王定博). Utilization ways of refinery C₄ (炼厂碳四资源的利用途径) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2014, **33**(6): 1429-1434.
- [3] Yang Wei-min (杨为民). Progress and perspectives on conversion and utilization of C₄ hydrocarbons (碳四烃转化与利用技术研究进展及发展前景) [J]. *Chem Ind Eng Prog* (化工进展), 2015, **34**(1): 1-9.
- [4] Zhang Li-yan (张立岩), Dai Wei (戴伟). Advances in comprehensive utilization of C₄ hydrocarbons (碳四烃综合应用技术的进展) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2015, **44**(5): 640-646.
- [5] Wang Ruo-yu (王若愚), Yao Zhi-long (姚志龙), Liu Hao (刘皓), *et al.* Researches on hydrogenation of *sec*-butyl acetate to *sec*-butyl alcohol (醋酸仲丁酯加氢制备仲丁醇) [J]. *Ind Catal* (工业催化), 2013, **21**(2): 67-69.
- [6] Yao Zhi-long (姚志龙). Effect of calcium and boron modification on the structure and hydrogenolysis performance of CuO/Al₂O₃ in catalyzing *sec*-butyl acetate (钙硼对 CuO/Al₂O₃ 催化剂结构及醋酸仲丁酯氢解性能的影响) [J]. *Sci China Chem* (中国科学: 化学), 2014, **44**(1): 114-120.
- [7] Jia Chang-bin (贾长斌), Luo Xue-qing (罗学清), Sun Pei-yong (孙培永), *et al.* Effect of Ca on the structure of Cu/B/Ca/Al₂O₃ and its catalytic performance in the hydrogenation of *sec*-butyl acetate (Ca 对 Cu/B/Ca/Al₂O₃ 结构及其催化醋酸仲丁酯加氢反应性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 218-228.
- [8] Sun Pei-yong (孙培永), Jia Chang-bin (贾长斌), Luo Xue-qing (罗学清), *et al.* Effects of support modifications on catalyst structure and catalytic performance for hydrogenation of *sec*-butyl acetate over Cu/B/Al₂O₃ catalyst (载体改性对 Cu/B/Al₂O₃ 结构及其催化醋酸仲丁酯加氢性能的影响) [J]. *CIESC J* (化工学报), 2016, **67**(4): 1313-1323.
- [9] a. Twigg M V, Spencer M S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions [J]. *Appl Catal A*, 2001, **212**(1/2): 161-174.
b. Long Xiang-dong (龙向东), Li Ze-long (李泽龙), Gao Guang (高广), *et al.* Recent advances in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone (乙酰丙酸催化加氢制备 γ -戊内酯的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 384-392.
c. Zhang Ya-jing (张雅静), Li De-bao (李德豹), Jiang Dan (姜丹), *et al.* Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation (助剂 Mn 对 CO₂ 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 344-350.
- [10] a. Moulijn J A, van Diepen A E, Kapteijn F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? [J]. *Appl Catal A*, 2001, **212**(1/2): 3-16.
b. Zhang Yu (张宇), Wang Kang-jun (王康军), Zhang Ya-jing (张雅静), *et al.* Synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation over La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 catalysts (CO₂ 加氢制二甲醚 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 525-533.
c. Fang Chuan-yan (方传艳), Wei Jian (位健), Wang Rui (王锐), *et al.* Catalytic conversion of syngas to light olefins over Cu-Fe based catalyst (Cu-Fe 基催化剂上合成气直接制取低碳烯烃的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(1): 27-34.
d. Lv Xiao-dong (吕晓东), Yan Xing (闫杏), Wang Min (王民), *et al.* Effect of PEG and liquid paraffin as medium on the structure and CO hydrogenation perform-

- ance of Cu-Zn-Al catalyst prepared by complete liquid phase technology(聚乙二醇和液体石蜡介质对完全液相法制 Cu-Zn-Al 催化剂结构及 CO 加氢催化性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(2): 164–172.
- [11] Yang Xiao-li (杨晓丽), Su Xiong (苏雄), Yang Xiao-feng (杨小峰), *et al.* Stabilization mechanism of supported metal catalyst (负载型金属催化剂的热稳定机制) [J]. *CIESC J* (化工学报), 2016, **67**(1): 73–82.
- [12] Hansen T W, DelaRiva A T, Challa S R, *et al.* Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or ostwald ripening? [J]. *Acc Chem Res*, 2013, **46**(8): 1720–1730.
- [13] Lin J, Zhao X, Cui Y, *et al.* Effect of feedstock solvent on the stability of Cu/SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Chem Commun*, 2012, **48**(8): 1177–1179.
- [14] Zheng J, Zhou J, Lin H, *et al.* CO-mediated deactivation mechanism of SiO₂-supported copper catalysts during dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol [J]. *J Phys Chem C*, 2015, **119**(24): 13758–13766.
- [15] Wen C, Cui Y, Dai W, *et al.* Solvent feedstock effect: the insights into the deactivation mechanism of Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(45): 5195–5197.
- [16] Xin Qin (辛勤), Luo Meng-fei (罗孟飞). *Modern methods in catalysis research* (现代催化研究方法) [M]. Beijing: Science Publishing Company (科学出版社), 2009, 21.
- [17] Tong S, Wu L, Ge M, *et al.* Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α -Al₂O₃ at different relative humidities [J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, **10**(16): 7561–7574.
- [18] Musumeci A W, Frost R L, Waclawik E R. A spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate) [J]. *Spectrochim Acta, Part A: Mol Biomol Spectrosc*, 2007, **67**(3/4): 649–661.
- [19] Niu S, Han K, Lu C, *et al.* Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate [J]. *Appl Energy*, 2010, **87**(7): 2237–2242.

Deactivation and Regeneration of Cu/B/Ca/Al₂O₃ Catalysts for the Hydrogenation of *sec*-Butyl Acetate

SUN Pei-yong, LUO Xue-qing, ZHANG Sheng-hong*, YAO Zhi-long

(Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Deactivation of Cu/B/Ca/Al₂O₃ catalysts was observed after the hydrogenation of *sec*-butyl acetate for 118 h. The fresh, deactivated and regenerated catalysts were carefully examined in term of component, morphology and structure to elucidate the observed deactivation. These characterization results indicated that the deactivation was substantially caused by the deposition of carbonaceous species on the catalyst surface and the transformation of CaO into calcium acetate during the reaction, rather than the aggregation of metallic Cu particles. Moreover, regeneration of the deteriorated catalyst by calcination at 350 °C could remove most of the deposited carbonaceous species, facilitate the decomposition of calcium acetate and almost recover its catalytic performance for hydrogenation of *sec*-butyl acetate.

Key words: *sec*-butyl acetate; catalytic hydrogenation; *sec*-butanol; catalyst deactivation; regeneration