

铈基复合金属氧化物强化糠醛影响下乙酸酮基化反应的研究

胡志超¹, 蔡勤杰^{2*}, 朱玲君¹, 王树荣^{1,*}

(1. 浙江大学 能源高效清洁利用全国重点实验室, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江理工大学 全省复杂流动与流体工程装备重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 酮基化反应可以将生物油中的有机羧酸转化为易增链的酮类, 是生物油高值化利用的重要环节之一。然而, 生物油中的呋喃类物质对酮基化反应具有不利影响。针对这一问题, 本研究以乙酸和糠醛作为模化物, 考察了 $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Zr , Mn , Fe) 复合金属氧化物催化剂在酸-呋喃混合反应物酮基化反应中的催化活性。在 CeO_2 催化剂上, 糠醛的加入使乙酸的转化率从 94.68% 降至 79.33%, 主要原因是呋喃类物质与乙酸在活性位上的竞争吸附效应, 此外部分乙酸与糠醛还发生了协同转化。在铈基复合金属氧化物催化剂中, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 对乙酸的转化和羰基化合物的生成均表现出最佳的催化活性, 在反应温度为 350 °C, 12 h 连续反应中乙酸转化率为 90.79%, 羰基化合物碳收率可达 61.95%。其原因是 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 具有最高的比表面积和表面氧空位活性位浓度, 能有效削弱糠醛由于竞争吸附对乙酸酮基化反应的不利影响, 提高了催化剂抵抗失活的能力, 同时较平衡的表面酸碱活性位点分布有利于酮基化反应的进行。

关键词: 酮基化; 乙酸; 糠醛; 铈基复合金属氧化物

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Enhanced furfural-affecting ketonization of acetic acid by cerium composite metal oxides

HU Zhichao¹, CAI Qinjie^{2*}, ZHU Lingjun¹, WANG Shurong^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Zhejiang Key Laboratory of Multiflow and Fluid Machinery, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Ketonization reaction can transform the organic carboxylic acids in bio-oil into ketones, which are important platform chemicals because they can easily undergo chain growth through Aldol reaction to produce jet fuel precursors; and this is an important pathway for the high-value utilization of bio-oil. However, the presence of furanic compounds in bio-oil has negative effects on the ketonization reaction. To solve this problem, $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Zr , Mn , Fe) composite metal oxide catalysts were prepared, and their catalytic activities in the ketonization of acid-furan mixture were investigated in this study. Over the unmodified CeO_2 catalyst, the addition of furfural in the feedstock led to the decrease of acetic acid conversion from 94.68% to 79.33%, and the acetone selectivity also reduced from 88.33% to 79.87%. This was mainly attributed to the competitive adsorption of furfural and acetic acid on the active sites. Additionally, some acetic acid and furfural molecules also underwent joint transformation to form complicated condensed products, some of which retained the carbonyl group. When CeO_2 was modified by the doping of second metals ($\text{M}=\text{Mg}$, Zr , Mn , Fe) through the coprecipitation method, it was found that all second metals were successfully introduced into the lattice of CeO_2 , forming CeO_2 -based solid solutions. As a result, the oxygen vacancies on the catalyst surface increased, and $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ had the highest surface defect oxygen (O_{defect}) concentration of 29.25% among the $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ catalysts. Meanwhile, N_2 physisorption and H_2 -TPR characterizations showed that $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ also had the largest specific surface area and good reducibility. Furthermore, according to the results of NH_3 -TPD and CO_2 -TPD characterizations, the amounts of acid and base sites on the surface of $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ were close, resulting in an acid-base ratio of 1.17. The catalytic activities of $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ and CeO_2 catalysts in ketonization were tested using the mixture of acetic acid and furfural as the feedstock. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ exhibited the highest catalytic activities in the conversion of acetic acid, the selectivity of acetone and the formation of compounds with carbonyl group: during the operation at 350 °C with the lasting time of 12 h, the conversion of acetic acid was 90.79%, the selectivity of acetone was 81.95% and the carbon yield of compounds with carbonyl group reached 61.95%. Two reasons could explain the superior performance of $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ in the ketonization of acetic acid-furfural mixture. First, the high specific surface area and surface oxygen vacancy concentration of $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ facilitated the adsorption of acetic acid on the active sites, which could effectively overcome the problem of restricted acetic acid conversion caused by the competitive adsorption of acetic acid with furfural. Second, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ had a more balanced distribution of surface acid-base sites, which could benefit the ketonization reaction because the

Received: 2024-04-04; Revised: 2024-05-02

* Corresponding author. Tel: 0571-87952801, E-mail: caiqj@zstu.edu.cn, srwang@zju.edu.cn.

The project was supported by National Natural Science Foundation of China (52130610).

国家自然科学基金 (52130610) 资助

cooperation of acid (the oxygen vacancies acting as Lewis acid sites) and base sites were more efficient in catalyzing ketonization than individual acid sites. This study could offer reference values for the selection and design of catalysts applied in the ketonization of bio-oil acid-rich fractions such as aqueous fraction and vacuum distilled fraction, and the refined fraction could be further converted into hydrocarbons fuels like jet fuel through the processes of carbon chain growth and hydrodeoxygenation.

Key words: ketonization; acetic acid; furfural; cerium composite metal oxide

生物油是生物质快速热裂解得到的液体燃料,具备替代传统石油基液体燃料的潜力^[1]。羧酸类物质是生物油的重要组成成分,含量可达 17%^[2],它是导致生物油强酸性、强腐蚀性和化学性质不稳定的主要原因^[3]。因此,转化羧酸类物质是生物油高值化利用的关键。酮基化反应是一种可行的途径,其原理是将两分子羧酸脱去一个羰基生成酮、CO₂ 和水^[4]。它可以不消耗外部 H₂ 脱离高活性的羧基官能团,增长有机物碳链长度并提高产物稳定性。此外,产生的酮类物质是一种重要的平台分子,可以通过 C-C 偶联过程增长碳链生产航空燃料^[5]。

CeO₂ 因具有稳定的表面结构、丰富的酸碱位点和出色的氧化还原能力被广泛用于羧酸类物质的酮基化反应^[6]。在氧化铈晶格中掺杂一种或多种金属可以构成多元氧化物,由于多种组分之间存在相互作用,复合金属氧化物的催化活性和稳定性可以进一步提升。Nagashima 等^[7]研究了丙酸在九种铈基复合金属氧化物上的酮基化反应。结果表明,Fe、Mn、Mg、Cu、Al、Ni 和 Zr 掺杂改性得到的 CeO₂-MO_x 催化剂活性要高于 CeO₂。Liu 等^[8]设计合成了 CeO₂、Mn₂O₃-CeO₂ 和 ZrO₂-CeO₂ 用于乙酸的气相酮基化反应。发现在 350 和 450 °C 下 Mn₂O₃-CeO₂ 和 ZrO₂-CeO₂ 分别是活性最高的催化剂。

在过往的研究中,针对单一羧酸酮化转化的报道较多^[7-9],然而真实生物油中包含数百种含氧化合物,铈基催化剂的酮基化活性会被生物油中的复杂成分所抑制,了解与羧酸共存的化合物对酮化反应的影响是非常重要的。Deng 等^[10]发现糠醛对乙酸酮基化反应有明显的抑制作用,将糠醛的质量分数从 2.5% 提升至 10%,在 CeO₂/1%K₂O/Al₂O₃ 催化剂上,乙酸的转化率从 95.20% 急剧下降到 44.03%。Hakim 等^[11]研究了不同生物油组分对 CeZrO_x 复合催化剂上乙酸酮基化反应的影响,发现糠醛的存在会显著降低酮基化反应的活性。将糠醛从原料中移除后,催化剂的活性会缓慢恢复,他们认为糠醛可能是通过竞争吸附活性位点导致催化剂失活,这种失活是可逆的。Shao 等^[12]选择乙酸、正丁醛和糠醛等生物油组分作为模化物开

展多组分酮化转化实验。引入醛类物质后乙酸的转化率基本保持不变,而糠醛与乙酸按 1:4 比例混合时,乙酸的转化率从约 95% 下降至低于 70%。Gao 等^[13]选择呋喃、糠醛和糠醇分别与丙酸在 CeO₂ 上发生共酮化反应,呋喃对丙酸的转化没有显著影响,而糠醛和糠醇分别与丙酸共进料时,丙酸转化率由单独进料时的 100% 急剧下降至 55%;他们认为,呋喃类物质的含氧侧链对抑制 CeO₂ 的酮基化活性起到了关键作用。

酮基化反应得到的羰基化合物可以与其他醛酮类物质发生 C-C 偶联反应进一步增长碳链。Xing 等^[14]报道了糠醛与丙酮的羟醛缩合反应用于生产 C₈-C₁₃ 航空燃料前体,进一步氢化便可制得相应的烷烃燃料。Liu 等^[15]将 2,5-己二酮缩合,然后加氢生成 C₁₂-C₁₈ 多环烷烃。Sun 等^[16]使用生物油中多种醛酮(3-戊酮、环戊酮、环己酮、丙酮和乙醛)作为原料,开展双组分缩合实验,通过 C-C 偶联过程制备得到航空燃料的 C₇-C₁₈ 含氧前体。

综上所述,酮基化反应可以有效降低生物油中羧酸的含量并生成高价值的酮类分子,然而生物油中某些组分(如糠醛)可能会抑制羧酸的酮基化反应^[11,13,17],需要通过催化剂改进克服其不利影响。因此,本研究选择乙酸和糠醛作为反应物,开展乙酸与糠醛混合反应物的酮基化实验。铈基催化剂被广泛应用于羧酸的酮基化反应,而且 Mg、Zr、Mn、Fe 等金属的掺杂能进一步提高铈基催化剂的活性^[7,8,11]。因此,本研究制备了 CeO₂ 和一系列 CeO₂-MO_x (M=Mg、Zr、Mn、Fe) 催化剂,分析了不同金属掺杂对 CeO₂ 表面结构、氧化还原性以及酸碱性的影响,讨论了糠醛影响下乙酸转化行为与催化剂的构效关系并通过催化剂优化促进羰基化合物的生成。

1 实验部分

1.1 实验材料

乙酸、糠醛、九水合硝酸铁(Fe(NO₃)₃·9H₂O)、六水合硝酸镁(Mg(NO₃)₂·6H₂O)、50% 硝酸锰溶液、石英砂和氨水购于国药集团化学试剂有限公司,六水合硝酸铈和硝酸氧锆水合物购于上海麦

克林生化科技有限公司, 氮气购于杭州今工物资有限公司。

1.2 催化剂的制备与表征

1.2.1 催化剂的制备方法

通过共沉淀法制备 CeO_2 和 $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$ 复合氧化物, 以 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为例, 按照 Ce、Fe 物质的量比称取一定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 200 mL 去离子水中, 向混合溶液中缓慢滴加浓氨水, 待溶液 pH 值达到 9 时停止滴加, 此过程保持搅拌。之后溶液继续搅拌 6 h 后将沉淀抽滤洗涤, 直至 pH 值达到 7。将滤饼置于 100 °C 干燥箱中过夜, 最后将干燥后的沉淀物置于马弗炉中在空气环境下焙烧, 焙烧温度为 500 °C, 焙烧时间 5 h, 升温速率 5 °C/min。根据此实验步骤制备 CeO_2 以及不同金属掺杂的 $\text{CeO}_2\text{-MO}_x$: $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 第二金属的掺杂比例 M:Ce=1:4。

1.2.2 催化剂的表征方法

在 Rigaku(日本理学)X 射线粉末衍射仪上记录催化剂粉末 X 射线衍射(XRD)谱图, 10°–90°扫描, 扫描速率 5(°)/min, 使用 Scherrer 公式^[18] 计算催化剂的晶粒尺寸。在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2460 吸附仪上采用 N_2 吸附-脱附法确定催化剂的比表面积、孔容和孔径。在配有 Al K α 型 X 射线(1486.7 eV)的 Thermo Scientific X 射线光电子能谱仪上进行催化剂的 X 射线光电子能谱(XPS)测试, 采用标准 C 1s 峰(284.8 eV)校正元素的谱图。在 Bel Cata II 全自动化学吸附仪上进行 H_2 程序升温还原($\text{H}_2\text{-TPR}$)、 NH_3 程序升温脱附($\text{NH}_3\text{-TPD}$)和 CO_2 程序升温脱附($\text{CO}_2\text{-TPD}$)。

1.3 酮基化反应过程与产物分析

1.3.1 酮基化反应过程

酮基化反应在图 1 所示的固定床反应系统上进行, 反应器为内径 8 mm 的不锈钢管, 使用石英砂支撑催化床层。使用分析泵将混合原料注射进管路, 与 N_2 一起进入反应器中, 液体原料在预热雾化段充分气化, 并在反应段催化床层上发生酮基化反应。反应出口的气体使用冷凝器进行冷却, 气液分离后得到液体产物和不可冷凝气体。每次催化反应催化剂的装载量为 2 g, 反应物的质量空速(WHSV)恒定为 1.8 h^{-1} , 载气 N_2 的流量为 50 mL/min。过往对羧酸酮基化的研究中, 铈基催化剂在 350 °C 下具有较高的催化转化率和丙酮选择性^[6,8], 因此, 选择 350 °C 为反应温度, 反应压力为常压, 单次工况运行 12 h。对于单组分乙酸酮

化的实验, 原料质量分数组成为 20% 乙酸+80% 水。对于乙酸与糠醛混合物酮化实验, 原料质量分数组成为 20% 乙酸+10% 糠醛+70% 水。

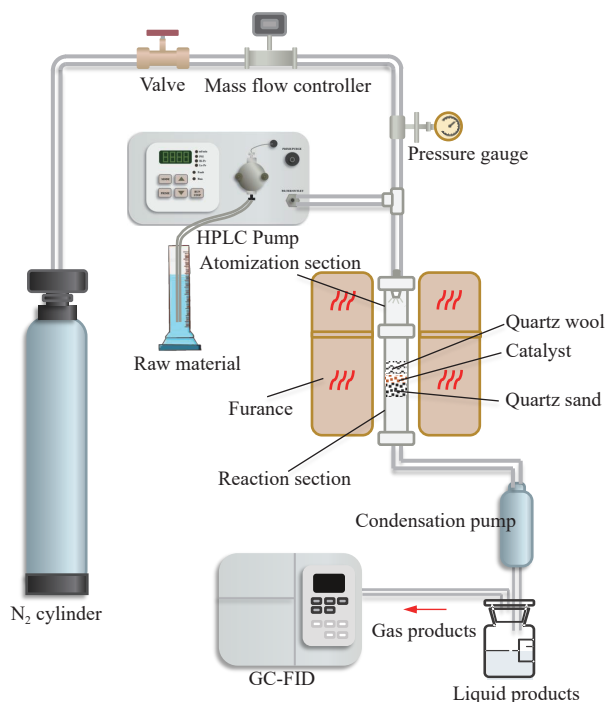


图 1 气相酮基化反应实验装置示意图
Figure 1 Experimental system for vapor phase ketonization reaction

1.3.2 产物分析

实验获得的气体产物通过气相色谱进行定量分析, 使用 TCD 检测器分析 CO_2 、 CO 和 H_2 的含量, 色谱柱型号为 TDX-01, 每次分析过程, 柱箱在 60 °C 保持 3 min, 随后以 10 °C/min 的升温速率升高到 130 °C, 检测时间总计 10 min。使用 Agilent 5977C GC/MSD 气质联用仪(GC-MS)确定液体产物的组成, 色谱柱型号为 HP-5MS; 柱箱在 40 °C 下保持 2 min, 接着以 5 °C/min 的速率升至 100 °C 保持 2 min, 接着以 10 °C/min 的速率升至 280 °C 并保持 5 min; 离子源为 EI, 扫描质量数为 10–350。使用 Agilent 1260 INFINITY II 液相色谱仪对液相产物进行定量分析, 采用外标法进行定量, 色谱柱为 BioRad HPX-87H(7.8 mm × 300 mm), 流动相为 0.005 mol/L 的稀硫酸溶液, 流量为 0.6 mL/min。反应物转化率、产物碳收率和碳平衡基于碳摩尔数计算。

原料转化率 =

$$\frac{\text{反应过程消耗的原料碳摩尔数}}{\text{反应前原料的碳摩尔数}} \times 100\%$$

(1)

产物碳收率 = $\frac{\text{目标产物的碳摩尔数}}{\text{反应前原料的碳摩尔数}} \times 100\%$

(2)

碳平衡 = $\frac{\text{总产物的碳摩尔数}}{\text{反应前原料的碳摩尔数}} \times 100\%$

(3)

使用单位质量催化剂上乙酸转化的反应速率来衡量催化剂的反应活性^[19]。

乙酸转化的反应速率 =

乙酸转化率 $\times \frac{\text{乙酸的进料流量}}{\text{催化剂质量}} \times 100\%$

(4)

使用乙酸对丙酮选择性来评价混合物酮基化反应过程乙酸转化为丙酮的选择性^[20]。

乙酸对丙酮选择性 =

$\frac{\text{实验实际所得丙酮的摩尔数}}{\text{乙酸完全转化所得丙酮的理论摩尔数}} \times 100\%$

(5)

2 催化剂表征

2.1 XRD 分析

图 2(a) 为反应前 CeO₂ 和 CeO₂-MO_x (M=Mg、

Zr、Mn、Fe) 催化剂的 XRD 谱图。CeO₂ 呈现典型立方萤石晶体结构, 所有的复合金属氧化物呈现出与 CeO₂ 相同的萤石结构, 没有检测到其他晶相, 与之前文献报道的结果一致^[7-8,19]。这一结果说明, 第二金属全部掺杂到了 CeO₂ 晶格当中, 形成了 Ce-O-M 固溶体结构。表 1 列出了 CeO₂ 和 CeO₂-MO_x 催化剂晶体结构中的各个参数指标。由表 1 可以看出, 第二金属的掺杂均使得复合氧化物的粒径减小, 萤石结构的特征峰向高角度偏移。这可能是由于 Mg²⁺ (0.72 Å)、Zr⁴⁺ (0.72 Å)、Mn⁴⁺ (0.53 Å) 和 Fe³⁺ (0.64 Å) 的离子半径均小于 Ce⁴⁺ (1.01 Å) 的离子半径, 部分半径较大 Ce⁴⁺ 被半径较小的 Mⁿ⁺ 取代后, 新形成 Ce-O-M 键引起了氧化铈晶胞的收缩和畸变^[21]。其中, Mn 的掺杂使得复合氧化物特征峰半峰宽明显变宽且强度降低, 催化剂结晶度降低, 晶粒明显减小。图 2(b) 为反应后不同催化剂的 XRD 谱图, 所有的催化剂中依然能观察到 CeO₂ 萤石结构的典型特征峰, 没有出现新的杂峰, 表明反应后催化剂的晶相结构依然保持稳定。

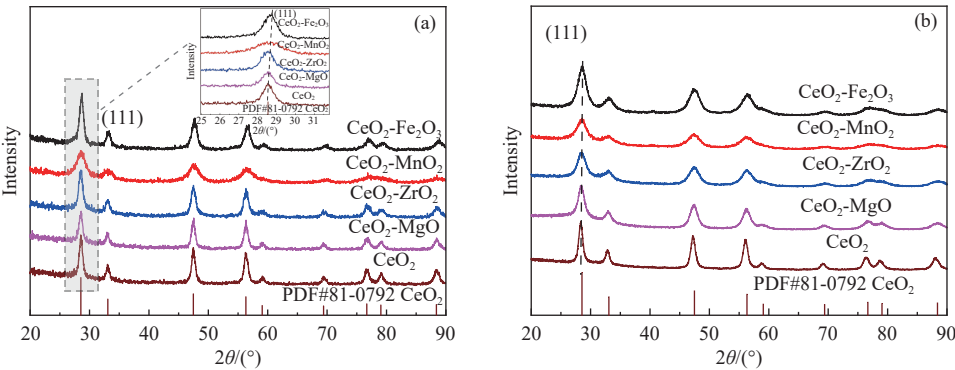


图 2 (a)新鲜催化剂和(b)反应后催化剂的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of (a) fresh catalysts and (b) spent catalysts

表 1 新鲜催化剂和反应后催化剂的结构特性
Table 1 Structural parameters of fresh catalysts and spent catalysts

Catalyst	Fresh				Spent			
	2θ/(°)	FWHM ^[b] / /(°)	Lattice spacing ^[b] / /nm	d _{Scherrer} ^{[a][b]} / /nm	2θ/(°)	FWHM ^[b] / /(°)	Lattice spacing ^[b] / /nm	d _{Scherrer} ^{[a][b]} / /nm
CeO ₂	28.549	0.7233	0.3123	11.203	28.337	0.8408	0.3146	9.633
CeO ₂ -MgO	28.563	0.7496	0.3121	10.811	28.483	1.6745	0.3130	4.838
CeO ₂ -ZrO ₂	28.570	0.8461	0.3120	9.578	28.404	1.3236	0.3139	6.120
CeO ₂ -MnO ₂	28.599	1.6688	0.3118	4.856	28.447	1.9272	0.3134	4.204
CeO ₂ -Fe ₂ O ₃	28.695	0.8728	0.3107	9.287	28.553	1.7038	0.3122	4.756

[a]: Average crystallite size, calculated by Scherrer equation; [b]: Calculated based on (111) peak, XRD.

2.2 催化剂物理结构分析

利用 N_2 物理吸附-脱附实验测定了催化剂的比表面积、孔结构以及平均孔径分布, 后两者如图 3 所示。从 N_2 吸附-脱附等温线(图 3(a))可知, 所有催化剂的等温线都呈现出带有迟滞环的 type-IV 线型, 且迟滞环吸附等温线上存在饱和吸附平台, 表明催化剂样品均含有大量介孔, 且孔径分布较为均匀, 属于 H2 型迟滞环。由图 3(b)可知, CeO_2 的孔径分布在 10–20 nm, 不同金属掺杂对复合催化剂孔径分布的影响不同。Fe、Mn 的掺杂使得平均孔径增大, Zr 的掺杂则使得平均孔径减小, Mg 的掺杂对于孔径分布的影响并不明显。表 2 列出了反应前后催化剂的比表面积、孔体积和孔

径。Zr、Fe、Mn 的引入能够增加催化剂的比表面积, Mg 的引入会使得比表面积略微减小。其中, Mn 掺杂得到的复合催化剂具有最大的比表面积和孔体积, Mn 的引入可能使得催化剂形成了无定形结构^[22], 该性质有利于 CeO_2 -MnO₂ 催化剂吸附更多的反应物分子。反应后所有催化剂的比表面积和平均孔容均发生了明显下降, 平均孔径增加。这一结果说明酮基化反应过程可能产生了一定的焦炭堵塞了催化剂孔隙, 使得比表面积和平均孔容减小。催化剂的微孔相较于介孔更容易发生堵塞, 大量微孔的减少使得催化剂的平均孔径增大。

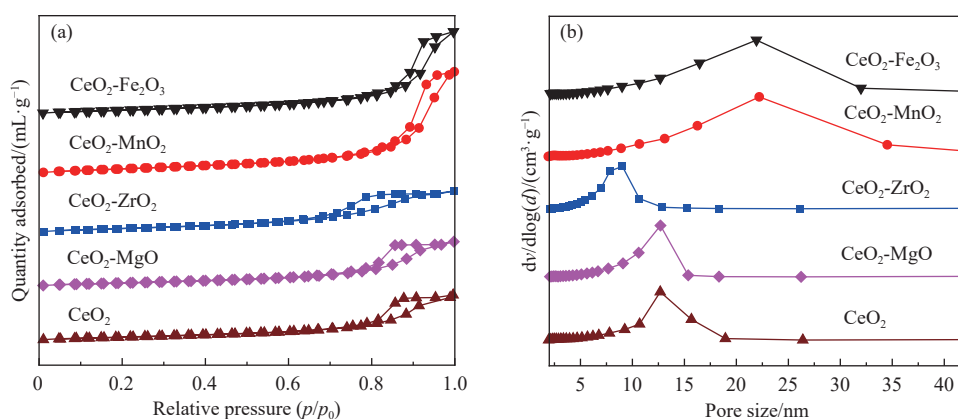


图 3 新鲜催化剂的 (a) 吸附-脱附等温线及 (b) 孔径分布

Figure 3 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms curves and (b) pore size distribution of fresh catalysts

表 2 新鲜和反应后催化剂的比表面积、孔体积和孔径

Table 2 Specific surface areas, pore volumes and pore sizes of fresh and spent catalysts

Catalyst	Fresh			Spent		
	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	d_{pore}/nm	$v_{pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	d_{pore}/nm	$v_{pore}/(cm^3 \cdot g^{-1})$
CeO_2	65.76	11.085	0.182	35.96	17.16	0.154
CeO_2 -MgO	62.39	11.376	0.177	37.95	20.40	0.144
CeO_2 -ZrO ₂	76.72	8.825	0.169	41.66	21.24	0.121
CeO_2 -MnO ₂	93.76	16.856	0.395	41.78	17.43	0.182
CeO_2 -Fe ₂ O ₃	76.52	16.707	0.320	38.56	18.23	0.176

2.3 XPS 分析

图 4 为催化剂的 XPS 光谱谱图。图 4(a) 为 Ce 3d 轨道的高分辨谱图, 可以将 Ce 3d 轨道分为八个峰, 其中, u''' 、 u'' 、 u' 和 u 归属于 Ce 3d_{3/2} 光电子能谱峰, v''' 、 v'' 、 v' 和 v 归属于 Ce 3d_{5/2} 光电子能谱峰^[23–24]。 u' 和 v' 归属于 Ce^{3+} , 其余归属于 Ce^{4+} , 这表明催化剂中同时存在 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 。通过公式 $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ 计算催化剂表面 Ce^{3+} 含量, 结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 第二金属的掺杂均

使得催化剂表面的 Ce^{3+} 含量增加, 其中, CeO_2 -MnO₂ 催化剂中 Ce^{3+} 含量最高, 达到 15.81%。 Ce^{3+} 的存在与 M–O–Ce 结构的形成密切相关, 它可以代表催化剂中氧空位的形成^[9,19–20], 其可以有效增强电子转移。过往研究表明, 氧空位对酮基化反应活性具有重要影响, 去质子化的羧化物更容易吸附在配位不饱和阳离子上, 从而促进反应的进行^[25]。图 4(b) 为 O 1s 轨道的高分辨谱图, O 1s 轨道拟合为三个峰, 表明催化剂中存在三种氧的状

态。结合能位于 528.34–527.27 eV 以及 530.00–529.32 eV 的峰分别属于 O-Ce(III) 和 O-Ce(IV) 的晶格氧, 而结合能位于 532.10–531.44 eV 的峰代表着表面化学吸附氧或弱键合氧物种, 它们具有更低的化学配位数, 属于缺陷氧 $O_{\text{defect}}^{[26]}$ 。第二金属的引入使得复合催化剂表面的缺陷氧含量明显增

加, CeO_2 催化剂表面的 O_{defect} 含量为 19.01%, Mn、Mg、Zr 和 Fe 掺杂得到的 CeO_2-MO_x 复合催化剂表面 O_{defect} 含量分别为 29.25%、25.34%、24.25% 和 23.36%, 与 Ce^{3+} 含量的变化一致, 说明催化剂表面氧的存在形式与表面金属阳离子的价态分布关系紧密。

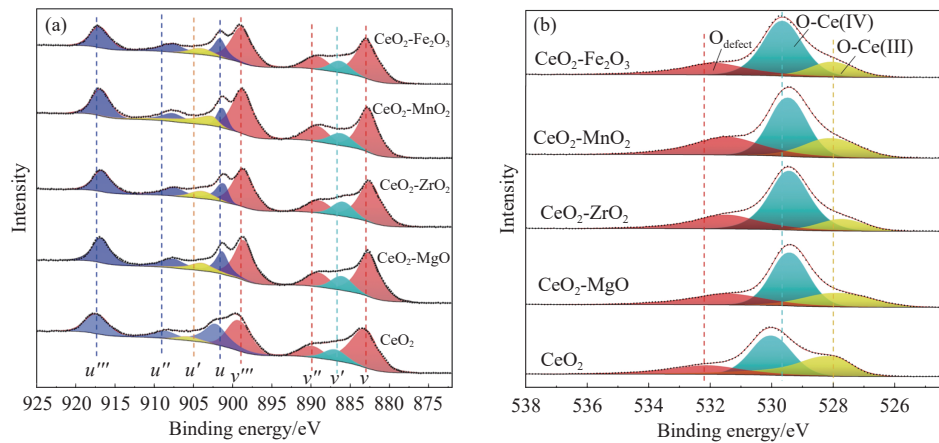


图 4 不同催化剂的 XPS 谱图
Figure 4 XPS spectra of different catalysts ((a) Ce 3d spectrum, (b) O 1s spectrum)

表 3 不同催化剂表面 Ce^{3+} 和 O_{defect} 含量
Table 3 Ce^{3+} and O_{defect} content on the surface of different catalysts

Catalyst	$Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ (%)	$O_{\text{defect}}/O_{\text{total}}$ (%)
CeO_2	9.12	19.01
CeO_2-MgO	13.65	25.34
CeO_2-ZrO_2	13.36	24.25
CeO_2-MnO_2	15.81	29.25
$CeO_2-Fe_2O_3$	11.06	23.36

2.4 H_2 -TPR 分析

图 5 为 CeO_2 和 CeO_2-MO_x 催化剂的 H_2 -TPR 谱图。由图 5 可以看出, CeO_2 仅在 543 °C 附近出现一个还原峰, 此峰归因于催化剂表面的 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} , CeO_2 体相还原的峰要高于 650 °C^[27]。 CeO_2-MgO 和 CeO_2-ZrO_2 催化剂的还原特性与 CeO_2 接近, 仅在 543 °C 附近存在一个还原峰。 $CeO_2-Fe_2O_3$ 催化剂在 383 和 437 °C 处存在两个明显的还原峰, 其中, 383 °C 处的尖峰代表着 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 , 而 437 °C 处的尖峰则归因于表面 Ce^{4+} 的还原^[19]。 $CeO_2-Fe_2O_3$ 与 CeO_2 的氧化还原特性明显不同, Fe 的加入使得催化剂的起始还原温度降低, H_2 消耗量增加, 复合氧化物表现出了更强的氧化还原能力。 Ce^{4+} 还原峰位置向低温方向偏移可能是因为 Ce-O-Fe 固溶体结构有利于电子的转移, 促进了 Ce^{4+} 和 Ce^{3+} 的氧化还原循环^[9]。 CeO_2-MnO_2 复合

氧化物催化剂在 199、243 和 389 °C 处存在三个还原峰, 199 和 243 °C 处的尖峰分别对应 Mn^{4+} 到 Mn^{3+} 和 Mn^{3+} 到 Mn^{2+} 的还原峰, 389 °C 处的尖峰则对应 Ce^{4+} 的还原^[28]。可以看出, CeO_2-MnO_2 在五种催化剂中具有最低的 Ce^{4+} 还原温度 (389 °C) 和最高的 H_2 消耗量 (0.980 mmol/g), 表现出最强的氧化还原能力。 Mn 可能是通过弱化固溶体中的 Ce–O 键从而改善了晶格氧的流动性, 使得 Ce^{4+} 更容易被还原^[29]。

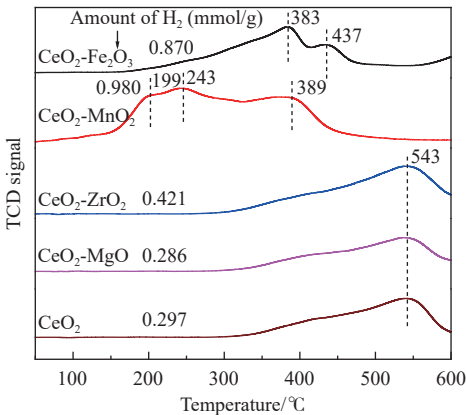


图 5 不同催化剂的 H_2 -TPR 谱图
Figure 5 H_2 -TPR profiles of different catalysts

2.5 表面酸碱性分析

图 6 为 CeO_2 和 CeO_2-MO_x 催化剂的 NH_3 -TPD

和 CO_2 -TPD 谱图, 表 4 为根据 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 计算得到的不同催化剂表面酸碱位点的强度与分布。在铈基金属氧化物中, 暴露的 Ce^{4+} 离子是 Lewis 酸位, O^{2-} 离子则是碱性位^[30]。不同金属的引入对铈基复合催化剂表面酸碱性的影响不同, Fe 的掺杂显著增加了催化表面的酸性位数量, 略微增加了碱性位数量, 酸碱位点数量的比值为最大的 1.94。Zr 掺杂造成的影响则相反, 碱性位

数量大幅增加, 酸性位数量略微减少, 酸碱位点数量的比值只有 0.66, Liu 等^[15]的研究也发现, 少量 Zr 的掺杂会明显增加碱性位的数量。Mn 和 Mg 对于催化剂表面酸碱位点数量和分布的影响并不显著, Mg 的引入只略微增加了碱性位的数量, 与 Gnanamani 等^[31]的研究结论一致。 CeO_2 -MnO₂ 和 CeO_2 -MgO 酸碱位点数量的比值分别为 1.17 和 1.22, 表现出更为平衡的酸碱位分布。

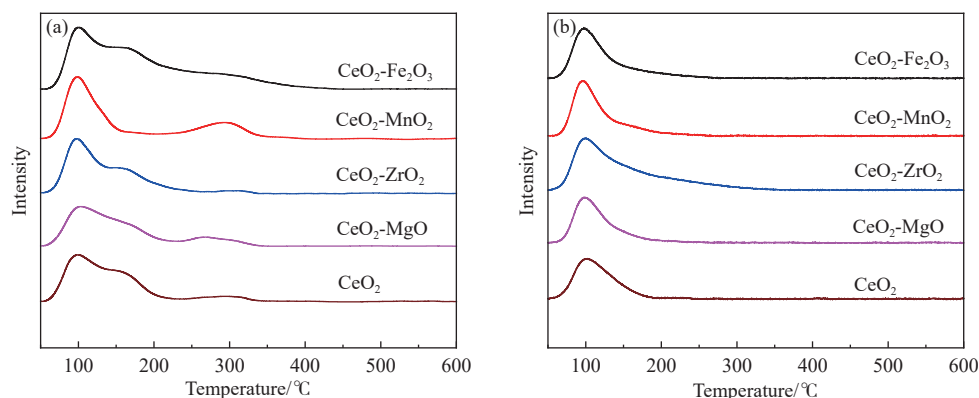


图 6 不同催化剂的 (a) NH_3 -TPD 谱图和 (b) CO_2 -TPD 谱图

Figure 6 (a) NH_3 -TPD profiles and (b) CO_2 -TPD profiles of different catalysts

表 4 基于 NH_3 -TPD 和 CO_2 -TPD 计算的催化剂表面酸碱位分布

Table 4 The distributions of acid-base sites on catalyst surface based on NH_3 -TPD and CO_2 -TPD

Catalyst	Acid site ^[a] / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Base site ^[b] / ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Ratio of acid/base site
CeO_2	323	246	1.31
CeO_2 -MgO	304	249	1.22
CeO_2 -ZrO ₂	311	470	0.66
CeO_2 -MnO ₂	336	288	1.17
CeO_2 -Fe ₂ O ₃	581	300	1.94

^[a]: Derived from NH_3 -TPD; ^[b]: Derived from CO_2 -TPD.

3 结果与讨论

3.1 CeO_2 催化剂上糠醛对乙酸酮基化反应的影响

3.1.1 乙酸转化率和丙酮选择性

首先以未修饰的 CeO_2 为催化剂, 分别使用纯乙酸和乙酸-糠醛混合物作为原料开展酮基化实验, 乙酸转化率和丙酮选择性如图 7 所示。由图 7 可以看出, 当糠醛引入后, CeO_2 催化乙酸酮基化的转化率从 94.68% 下降到 79.33%, 丙酮选择性也从 88.33% 下降到 79.87%, 糠醛对酮基化反应表现出显著的抑制作用, 这一结论与之前的报道一致^[11-13]。过往的研究认为, 糠醛与乙酸存在竞争获取吸附位点的现象, 且糠醛之间容易缩合转化为焦炭, 从而抑制 CeO_2 的酮基化反应活性^[11-13]。

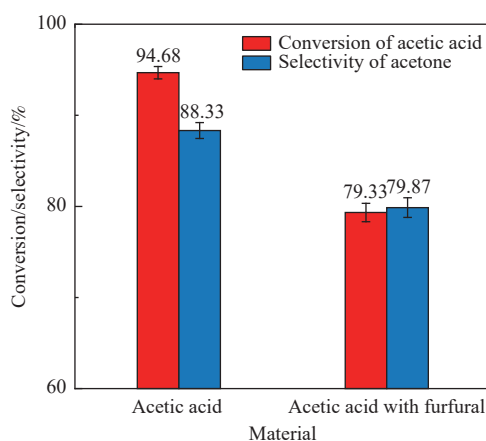


图 7 CeO_2 上不同原料发生酮基化反应的乙酸转化率与丙酮选择性

Figure 7 Acetic acid conversion and acetone selectivity in ketonization of different feedstocks over CeO_2
Temperature: 350 °C; Flow rate: 50 mL/min; Reaction time: 12 h; WHSV: 1.8 h⁻¹.

3.1.2 乙酸与糠醛协同转化路径

利用 GC-MS 对 CeO_2 上乙酸和糠醛共酮基化反应后的产物进行定性分析, 得到的谱图如图 8 所示。由于丙酮的出峰时间与溶剂甲醇的出峰时间相近, 在去除溶剂峰时丙酮的峰也被一同除去, 但在后续 HPLC 和 GC 分析中均确认了大量丙酮的存在。对液体产物按照族类化合物进行归类, 发现产物主要包含酸类、酮类、呋喃类、酚类以及

少量含氧聚合物。酸类为未反应的乙酸; 酮类包含乙酸酮基化产物丙酮以及少量的 2-丁酮; 醛类中主要包含乙酸单分子脱氧产物乙醛; 呋喃类物质种类较多, 包括未转化糠醛、呋喃、糠醇、4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮、2-呋喃甲基丙酮和甲氧基呋喃乙醇等; 最后还有少量的酚类物质(苯酚、2-甲氧基苯酚)以及含氧聚合物可能是糠醛通过复杂的途径转化而来^[13]。

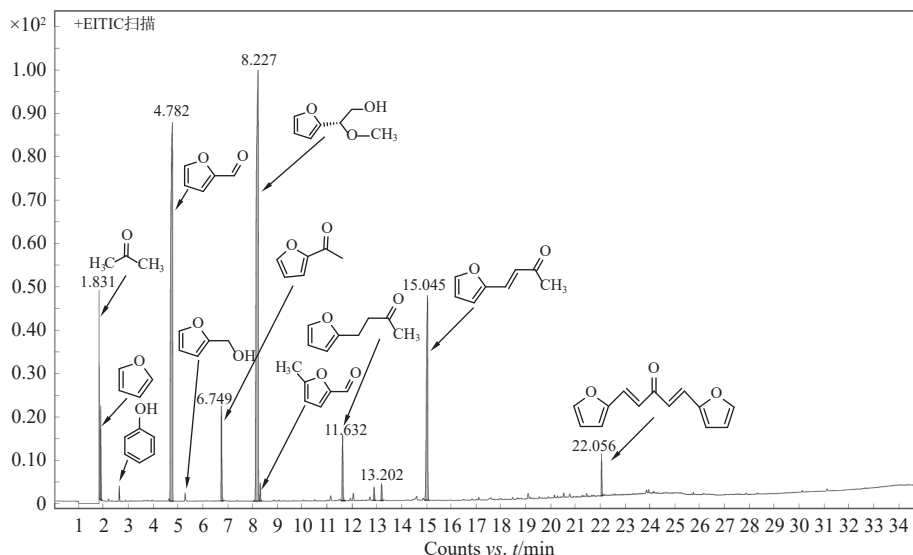


图 8 乙酸与糠醛在 CeO_2 上酮基化反应后液体产物的 GC-MS 谱图

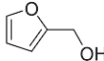
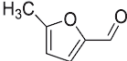
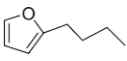
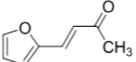
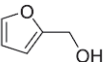
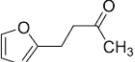
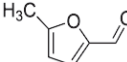
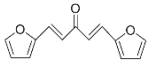
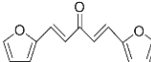
Figure 8 GC-MS spectrum of liquid products from ketonization of acetic acid and furfural over CeO_2

为了揭示乙酸与糠醛酮基化反应中主要产物的转化路径, 使用 CeO_2 进一步开展了四组实验, 原料分别为 100% 乙酸、100% 糠醛、50% 乙酸+50% 糠醛和 50% 丙酮+50% 糠醛。利用 GC-MS 对反应后得到的液体产物进行定性分析, 定性后的组分通过峰面积归一法定量, 结果如表 5 所示。

纯乙酸在 CeO_2 催化剂上反应时, 几乎全部都转化为丙酮(1a, 99.80%)和 CO_2 , 此外还有极少量 2-丁酮(1b, 0.20%)。采用纯糠醛作为原料时, 糠醛的转化率低于 10%, 产物中检测到了糠醇(2a)、呋喃(2b)、5-甲基糠醛(2c)和 2-正丁基呋喃(2d)几种主要物质。糠醇由糠醛加氢生成, 呋喃则是糠醛脱去羰基的产物^[32], 5-甲基糠醛和 2-正丁基呋喃的存在可能是因为少量糠醛在反应中裂解, 产生的自由基与糠醛或呋喃发生了进一步反应生成这些物质。当丙酮与糠醛共反应时, 产物中新检测到了 4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮(3a)、2-呋喃甲基

丙酮(3c)和 1,5-双(2-呋喃)-1,4-戊二烯-3-酮(3f)几种物质。4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮是丙酮与糠醛发生羟醛缩合反应生成的物质^[33], 2-呋喃甲基丙酮是 4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮进一步加氢得到的产物, 1,5-双(2-呋喃)-1,4-戊二烯-3-酮则是 4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮与糠醛发生进一步羟醛缩合反应生成的^[34]。当乙酸与糠醛共反应时, 产物中新检测到了 2-乙酰呋喃(4d)和甲氧基呋喃乙醇(4a)两种物质, 说明它们直接来源于乙酸与糠醛的反应。其中, 2-乙酰呋喃可能来自于糠醛脱羰基产物呋喃与乙酸在 Lewis 酸位点上发生的酰基化反应^[35], 甲氧基呋喃乙醇则可能是乙酸与糠醛直接发生反应生成。从上述产物分布可以看出, 乙酸与糠醛存在协同转化行为, 乙酸以及乙酸酮基化产物丙酮都可以与糠醛反应, 其中, 多种产物仍保留具有增链能力的羰基官能团。反应物的主要转化路径如图 9 所示。

表 5 CeO_2 催化不同原料反应后主要产物分布Table 5 Distribution of main products from different feedstocks after ketonization over CeO_2

Feedstock	Products/%				
100% acetic acid	 (1a, 99.80)	 (1b, 0.20)			
100% furfural	 (2a, 44.46)	 (2b, 31.01)	 (2c, 14.22)	 (2d, 5.07)	
50% acetone + 50% furfural	 (3a, 55.93)	 (3b, 18.57)	 (3c, 8.17)	 (3d, 7.34)	 (3e, 4.66)
50% acetic acid + 50% furfural	 (4a, 35.31)	 (4b, 33.85)	 (4c, 15.00)	 (4d, 4.50)	 (4e, 3.77)
	 (4f, 3.16)	 (4g, 1.02)			

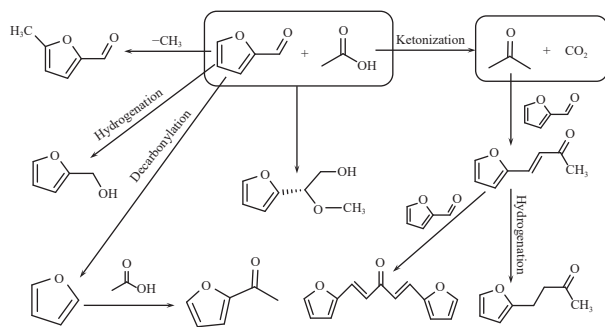


图 9 乙酸与糠醛协同反应路径示意图

Figure 9 Synergistic reaction pathways of acetic acid and furfural

3.2 铈基复合金属氧化物催化剂催化乙酸-糠醛混合物酮基化反应

3.2.1 反应物转化率

为了克服糠醛引入对酮基化反应的不利影响,采用第二金属掺杂的方式对 CeO_2 进行改性,开展乙酸-糠醛混合反应物的酮基化实验。图 10(a)为不同催化剂催化酮基化反应的乙酸转化率。可以看出, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的催化活性低于 CeO_2 , Fe 和 Zr 的引入对于糠醛存在下乙酸的酮基化反应具有不利影响。 $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$

的催化活性则相较于 CeO_2 有明显提升,乙酸的转化率分别为 85.65% 和 90.79%。特别地, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 在引入糠醛后催化乙酸反应的转化率依然超过了 90%,表现出良好的酮基化活性与抵抗失活的能力。

图 10(b)为混合物酮基化反应中糠醛的转化率,相较于乙酸,糠醛更难发生转化,转化率为 40%–50%。Gao 等^[13]认为,糠醛缺乏 $\alpha\text{-H}$,在酮化反应中难以生成亲核中间体是其难以发生转化的重要原因。 CeO_2 催化糠醛反应的转化率为 45.97%, $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化糠醛转化的活性高于 CeO_2 ,糠醛的转化率分别为 47.88% 和 48.01%。 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的催化活性则低于 CeO_2 ,糠醛的转化率分别为 44.28% 和 42.32%。

3.2.2 产物分布

利用外标法对几种主要的液体产物开展定量分析,如图 11 所示。丙酮是酮基化反应中最重要的目标产物, CeO_2 的丙酮碳收率为 26.68%, $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ 和 $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 的丙酮碳收率高于 CeO_2 ,分别为 27.52% 和 31.33%。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的丙酮碳收率低于 CeO_2 ,分别只有 24.55% 和 20.64%, Zr 和 Fe 的掺杂对丙酮的生成具有不利影响。

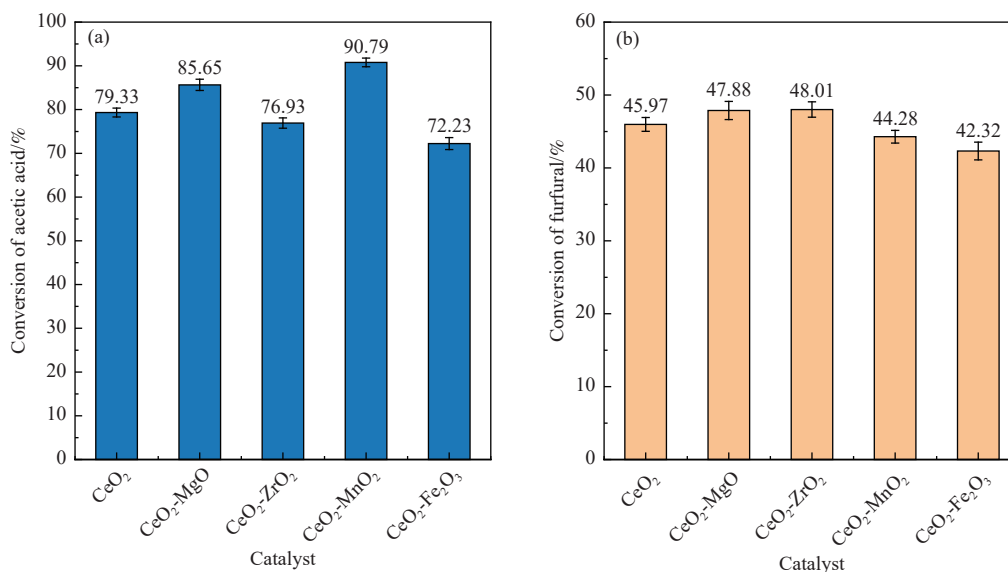


图 10 乙酸与糠醛混合物酮基化反应 (a) 乙酸转化率和 (b) 糠醛转化率

Figure 10 Ketonization of the acetic acid and furfural mixture: (a) acetic acid conversion and (b) furfural conversion
Temperature: 350 °C; Flow rate: 50 mL/min; Reaction time: 12 h; WHSV: 1.8 h⁻¹.

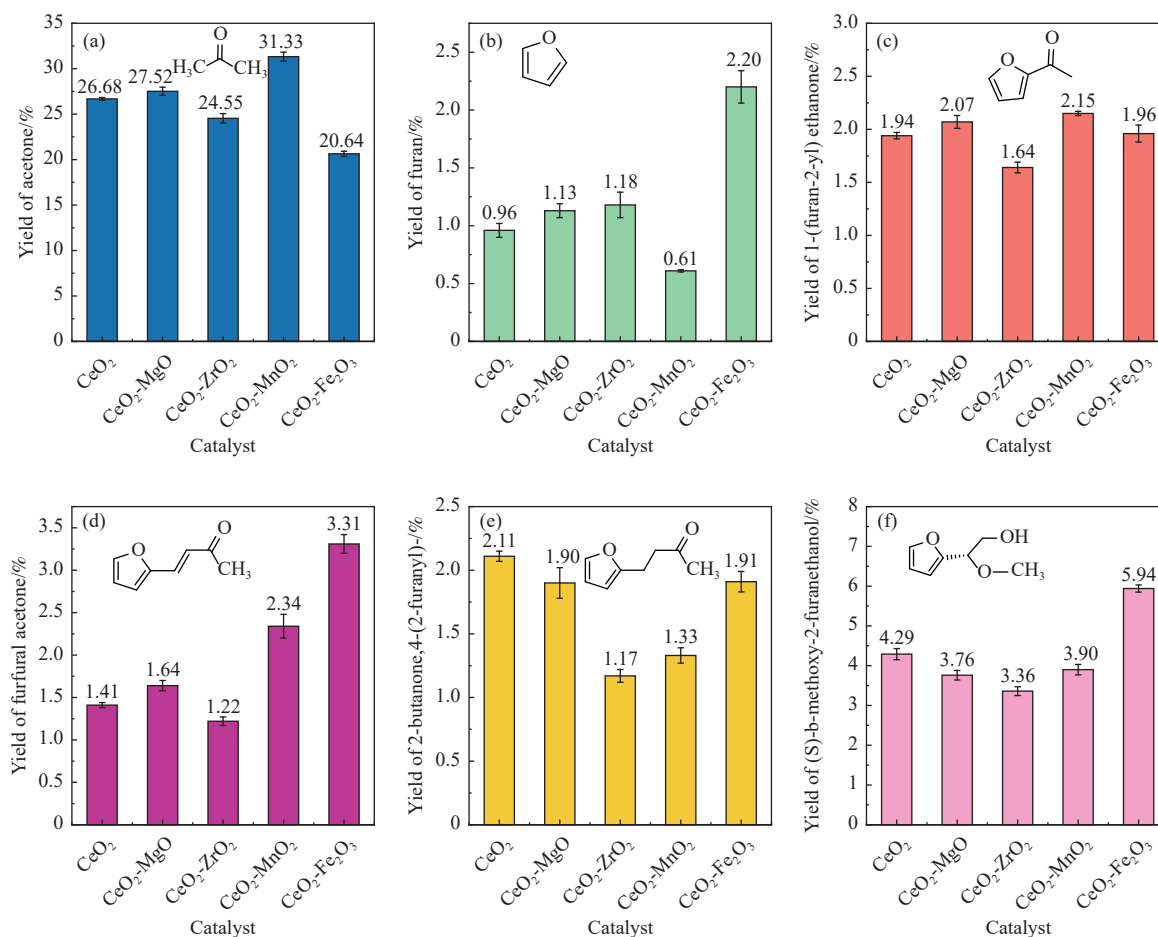


图 11 主要液体产物碳收率

Figure 11 Carbon yields of main liquid products: (a) acetone (b) furan (c) 2-acetylfuran (d) 4-(2-furyl)-3-buten-2-one
(e) furfuryl acetone (f) (S)-b-methoxy-2-furanethanol

Temperature: 350 °C; Flow rate: 50 mL/min; Reaction time: 12 h; WHSV: 1.8 h⁻¹.

图 12 进一步给出根据转化的乙酸计算的丙酮选择性, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 表现出最高的选择性为 81.95%, 而 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的选择性最低只有 67.87%。Mn 的掺杂促进了乙酸转化为丙酮, Fe 的掺杂则可能通过促进副反应的进行使得乙酸转化为丙酮的选择性降低。除了 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 其余几种催化剂上乙酸对丙酮的选择性都在 75% 以上。从图 11(b) 和 (d) 可以看出, $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 明显有利于副产物呋喃和 4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮的生成, 这一结果与前面叙述吻合。呋喃碳收率的增加说明 Fe 的引入可能促进了糠醛羰基的脱除。Gandhi 等^[36] 在研究丙酮和糠醛羟醛缩合反应时, 发现 Lewis 酸位点对羟醛缩合过程具有明显的催化作用。 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 具有最多的酸性位数量, 它们主要是催化剂表面暴露的 Ce^{4+} 离子 (Lewis 酸性位), 这可能是其促进 4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮生成的原因。以上的物质中, 除了丙酮以外, 2-乙酰呋喃、4-(2-呋喃基)-3-丁烯-2-酮和 2-呋喃甲基丙酮中也保留了高活性的羰基, 它们可以作为平台分子通过 C-C 偶联过程增长碳链, 属于高价值的分子。而呋喃和甲氧基呋喃乙醇分子中则不包含羰基, 难以发生进一步的 C-C 偶联反应, 这两种物质在反应中是不期望生成的。

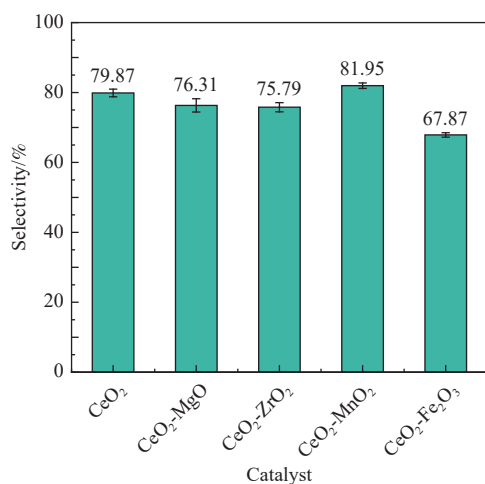


图 12 乙酸对丙酮的选择性

Figure 12 Selectivities of acetone from acetic acid conversion
Temperature: 350 °C; Flow rate: 50mL/min; Reaction time:
12 h; WHSV: 1.8 h⁻¹.

综上所述, 乙酸转化为丙酮是混合物酮基化反应中最主要的转化路径, 进一步结合乙酸的转化率可知, 在主要目标产物丙酮碳收率方面: $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2 > \text{CeO}_2\text{-MgO} > \text{CeO}_2 > \text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 > \text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。根据不同的反应机理, 铈基催化剂表面的酸性位、碱性位和酸碱对被认为是羧酸酮基化反应中可能的活性中心^[25,37-38], 为了确定哪种位点是

乙酸酮基化反应的活性中心, 将反应中乙酸转化的反应速率分别与酸性位数量、碱性位数量和酸碱位数量之比进行了关联, 如图 13 所示。由图 13 可以看出, 酸性位数量或碱性位数量与乙酸的反应速率之间并没有明晰的关系, 说明它们可能不是唯一的活性中心。进一步关联催化剂表面酸性位与碱性位数量的比值与乙酸反应速率的关系, 发现当酸性位与碱性位数量的比值接近于 1 时, 乙酸的反应速率达到最大, 过多的酸性位或碱性位均对乙酸的反应速率有不利影响。这一结果说明酸碱性的平衡在酮基化反应中十分重要, 催化剂表面的酸碱对是催化乙酸酮基化反应的活性中心。Wang 等^[25] 认为, 羧酸酮基化反应中间体的形成需要酸碱位点的共同作用, 酸性位起到吸附稳定的作用, 邻近的碱性位对羧酸的 $\alpha\text{-H}$ 进行活化脱氢, 适宜的酸碱位分布有利于提高酮基化反应活性。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和 $\text{CO}_2\text{-TPD}$ 结果表明, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ 和 CeO_2 具有较为平衡的酸碱位分布, 而 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 分别表现出碱性位和酸性位过量的情况, 因此, 这两种催化剂的催化活性反而低于 CeO_2 。同时, Lu 等^[9] 对乙酸气相酮基化的研究表明, 氧空位在酮基化过程中也可能对乙酸分子的活化起到了重要的作用。根据 3.1.1 中 CeO_2 催化剂上单独乙酸与乙酸-糠醛混合物酮基化的结果对比, 由于糠醛竞争吸附效应导致可用于乙酸转化的活性位数量不足, 最终糠醛存在下乙酸酮基化效率降低。由催化剂的 XPS 表征可知, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 和 $\text{CeO}_2\text{-MgO}$ 相比 CeO_2 具有更多的氧空位, 有利于克服糠醛竞争吸附的消极影响。此外, $\text{H}_2\text{-TPR}$ 结果表明, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 催化剂中 Ce 的氧化还原性也最强。Nagashima 等^[7] 认为, 乙酸在 CeO_2 表面发生酮基化反应的过程中, Ce^{4+} 会从脱除的 $\alpha\text{-H}$ 上获得电子被还原为 Ce^{3+} , 随后阳离子自由基进攻另一个羧酸分子形成 β -酮酸中间物, Ce^{3+} 再次被中间物上脱除的 -OH 自由基氧化为 Ce^{4+} 。故 Ce^{4+} 与 Ce^{3+} 的相互转化有利于乙酸分子在催化剂表面的吸附与活化, 从而提高催化剂的酮基化反应活性^[39]。因此, $\text{CeO}_2\text{-MnO}_2$ 具有最为平衡的酸碱位分布 (1.17), 最高的表面氧空位浓度 (Ce^{3+} 含量 15.81%) 以及最佳的 Ce 氧化还原性能, 这可能是其在引入糠醛后依然表现出最佳乙酸酮基化活性的原因。另一方面, 糠醛的转化率与催化剂的酸碱性、氧化还原性之间没有表现出明晰的关系, 说明糠醛的转化可能是多种因素共同作用的结果。

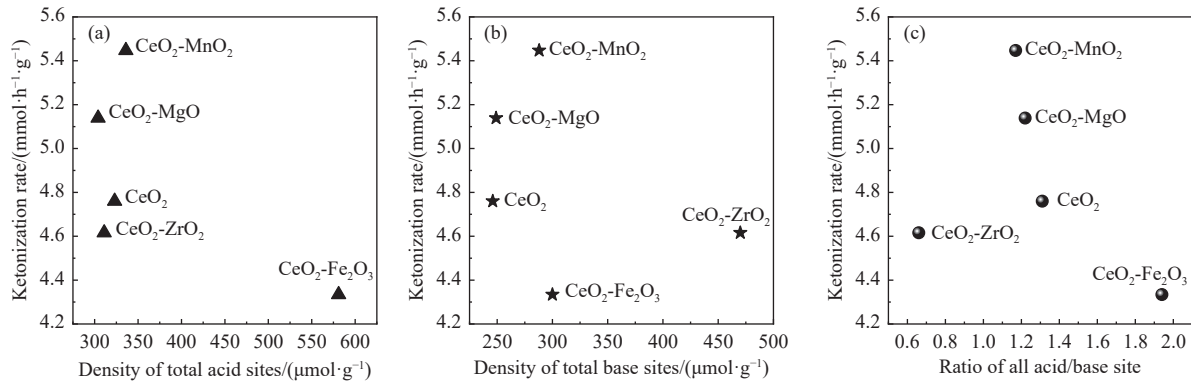


图 13 (a) 酸性位数量、(b) 碱性位数量、(c) 酸碱性位数量之比与乙酸反应速率之间的关系
Figure 13 Correlations between ketonization rate of acetic acid and (a) density of acid sites, (b) density of base sites, and (c) ratio of acid/base site

图 14 为混合物酮基化反应的 CO₂ 碳收率与气体产物分布。CO₂ 是乙酸酮基化反应的产物之一, 两分子的乙酸脱去一个羰基生成丙酮、CO₂ 和水, 因此, CO₂ 的碳收率也可以反映乙酸酮基化的强度。除了 CO₂, 气体产物中还检测到了 H₂ 和极少量 CO, 说明反应中存在脱氢过程和脱羰基过

程。从图 14(a) 可以看出, CeO₂-MnO₂ 催化剂具有最高的 CO₂ 碳收率, 达到 15.32%, 与其最高的乙酸转化率 (90.79%) 和丙酮碳收率 (31.33%) 相一致。图 14(b) 为三种气体的相对含量, 第二金属的掺杂提高了气体中 CO₂ 的含量, 降低了 H₂ 含量, 说明反应过程中脱氢反应可能受到抑制。

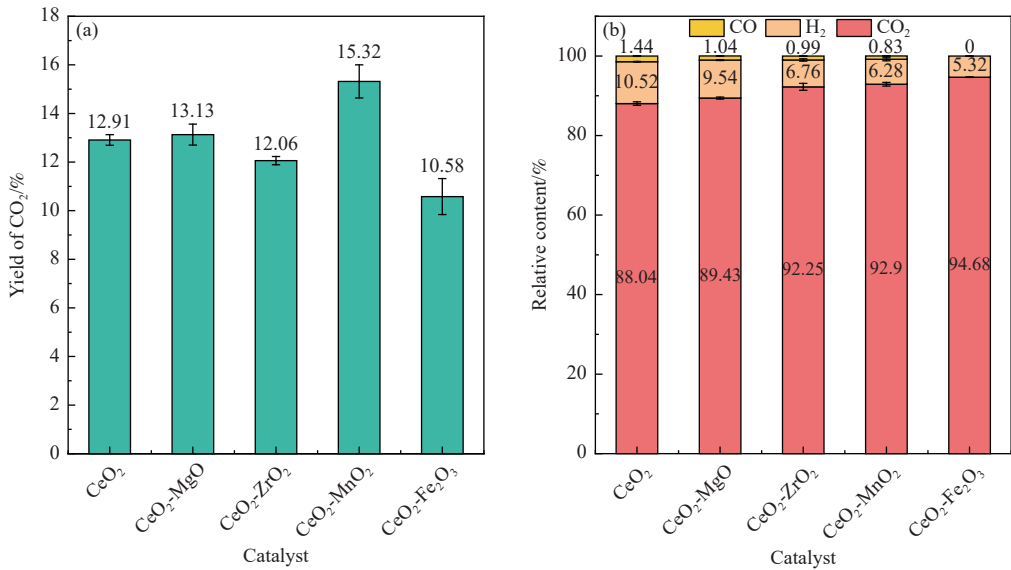


图 14 混合物酮基化反应气体产物
Figure 14 Gas products in ketonization of mixture (a) Carbon yield of CO₂ (b) Gas product distribution
Temperature: 350 °C; Flow rate: 50 mL/min; Reaction time: 12 h; WHSV: 1.8 h⁻¹.

含有羰基的生物油酮基化产物可以通过 C-C 偶联过程增长碳链生产航空燃料前体^[12], 除了丙酮外, 糠醛以及其他侧链含羰基的化合物也有增链能力, 因此, 需要对液体产物中含羰基化合物进行综合定量。图 15 为乙酸与糠醛混合物酮基化反应后的产物分布与碳平衡, 按族类将产物分为三类: 含羰基化合物、不含羰基化合物和未转化酸类物质, 其中, 后两者不是目标物质。由图 15

可以看出, CeO₂-MnO₂ 催化剂催化乙酸与糠醛酮基化反应后的产物具有最高的羰基类化合物碳收率 (61.95%) 以及最低的乙酸碳收率 (5.18%), CeO₂-MnO₂ 在转化乙酸与生成羰基化合物方面都表现出最佳的催化活性, 其在生物油多组分混合物酮基化反应中表现出良好的应用潜力。反应后产物的碳平衡为 87.40%, 表明原料中的大部分 C 都留在了液体产物和 CO₂ 中。

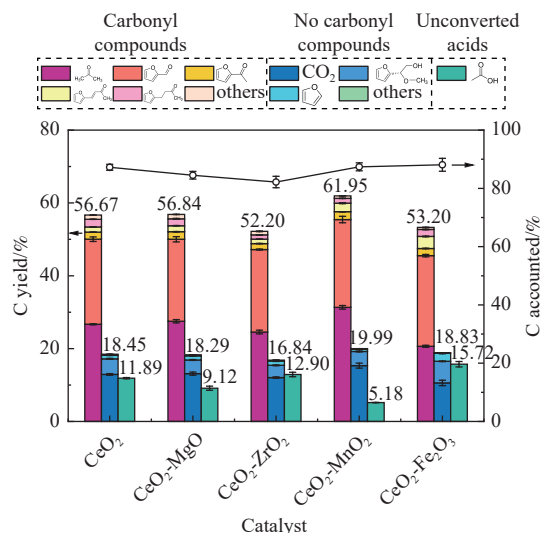


图 15 混合物酮基化反应产物分布与碳平衡
Figure 15 Product distributions and carbon balances in ketonization of mixture
Temperature: 350 °C; Flow rate: 50 mL/min; Reaction time: 12 h; WHSV: 1.8 h⁻¹.

4 结论

糠醛的存在会显著抑制酮基化反应的进行, 在 CeO₂ 催化剂上糠醛的加入使得乙酸的转化率从 94.68% 降至 79.33%, 原因是糠醛会与乙酸竞争吸附催化剂上的活性位点。

CeO₂-MnO₂ 是乙酸-糠醛混合物酮基化反应中表现最好的催化剂, 在转化乙酸与生成羰基化合物方面均现出最佳的催化活性。在 350 °C 下反应 12 h, 乙酸的转化率为 90.79%, 羰基化合物的碳收率达到 61.95%。

CeO₂-MnO₂ 具有最佳催化活性的原因是它具有最高的比表面积和表面氧空位浓度, 能削弱糠醛由于竞争吸附对乙酸酮基化反应的不利影响, 同时较平衡的表面酸碱活性位点分布有利于酮基化反应的进行。

乙酸与糠醛存在协同转化行为, 并且部分协同转化产物仍保留具有增链活性的羰基。

参考文献

- [1] CHEN J H, LU L, WANG S R. Mild hydrogenation of simulated bio-oil based on molecular distillation[J]. J Fuel Chem Technol, 2017, **45**(9): 1056–1063.
- [2] WANG Y R, WANG S R, LENG F R, et al. Separation and characterization of pyrolytic lignins from the heavy fraction of bio-oil by molecular distillation[J]. Sep Purif Technol, 2015, **152**: 123–132.
- [3] CUI H Y, MA C L, LI Z H, et al. Effect of the reactive compounds in bio-oils on esterification of the contained carboxylic acids in supercritical methanol[J]. J Fuel Chem Technol, 2011, **39**(5): 347–354.
- [4] HUANG J, LI L W, WU X X, et al. Crystal facet dependence of the ketonization of propionic acid on anatase TiO₂[J]. Catal Sci Technol, 2023, **13**: 5924–5937.
- [5] HUANG X M, ZHANG Q, WANG T J, et al. Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, **40**(8): 973–978.
- [6] YAMADA Y, SEGAWA M, SATO F, et al. Catalytic performance of rare earth oxides in ketonization of acetic acid[J]. J Mol Catal A: Chem, 2011, **346**(1–2): 79–86.
- [7] NAGASHIMA O, SATO S, TAKAHASHI R, et al. Ketonization of carboxylic acids over CeO₂-based composite oxides[J]. J Mol Catal A: Chem, 2005, **227**(1–2): 231–239.
- [8] LIU C J, KARIM A M, LEBARBIER V M, et al. Vapor phase ketonization of acetic acid on ceria based metal oxides[J]. Top Catal, 2013, **56**(18/20): 1782–1789.
- [9] LU F P, JIANG B B, WANG J D, et al. Insights into the improvement effect of Fe doping into the CeO₂ catalyst for vapor phase ketonization of carboxylic acids[J]. Mol Catal, 2018, **444**: 22–33.
- [10] DENG L, FU Y, GUO Q X. Upgraded acidic components of bio-oil through catalytic ketonic condensation[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(1): 564–568.
- [11] HAKIM S H, SHANKS B H, DUMESIC J A. Catalytic upgrading of the light fraction of a simulated bio-oil over CeZrO₂ catalyst[J]. Appl Catal B: Environ, 2013, **142**: 368–376.
- [12] SHAO S S, XIANG X L, LI X H, et al. Synergy in the selective production of ketone platform compounds from biomass pyrolysis vapors over CeO₂ catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2020, **59**(14): 6460–6469.
- [13] GAO W R, WANG Y L, ZHAN S H, et al. Effects of furanic compounds from biomass pyrolysis on ketonization reaction: The role of oxygenated side groups[J]. Fuel, 2023, **332**: 125975.
- [14] XING R, SUBRAHMANYAM A V, HUBER G W, et al. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions[J]. Green Chem, 2010, **12**(11): 1933–1946.
- [15] LIU Y T, LI G Y, HU Y C, et al. Integrated conversion of cellulose to high-density. Aviation Fuel[J]. Joule, 2019, **3**(4): 1028–1036.
- [16] SUN J Y, SHAO S S, HU X G, et al. Synthesis of oxygen-containing precursors of aviation fuel via carbonylation of the aqueous bio-oil fraction followed by C–C coupling[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2022, **10**(33): 11030–11040.
- [17] JACKSON M A. Ketonization of model pyrolysis bio-oil solutions in a plug-flow reactor over a mixed oxide of Fe, Ce, and Al[J]. Energy Fuels, 2013, **27**(7): 3936–3943.
- [18] ZHANG X, WU J F, LI T, et al. Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics to cycloalkanes over highly stable NiAl₂O₄ spinel-

- supported bifunctional catalysts[J]. Chem Eng J, 2022, **429**: 132181
- [19] DING S, WANG H, HAN JY, et al. Ketonization of propionic acid to 3-pentanone over $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts: The importance of acid-base balance. Ind Eng Chem Res, 2018, **57**(50): 17086–17096.
- [20] LI Y C, LV X L, CHEN X J, et al. Liquid phase ketonization of propanoic acid over Ce-Zr composite metal oxides in near-critical water[J]. Chin J Chem Eng, 2021, **35**(6): 1001–1009
- [21] MAHADEVAIAH N, SINGH P, MUKRI B D, et al. $\text{Ce}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.65}\text{Fe}_{0.33}\text{Pt}_{0.02}\text{O}_{2-\delta}$: New water gas shift (WGS) catalysts[J]. Appl Catal B: Environ, 2011, **108**(1/2): 117–126.
- [22] LIU Z M, ZHU J Z, LI J H, et al. Novel Mn-Ce-Ti mixed-oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, **6**(16): 14500–14508.
- [23] NELSON A E, SCHULZ K H. Surface chemistry and microstructural analysis of $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$ model catalyst surfaces[J]. Appl Surf Sci, 2003, **210**(3-4): 206–221.
- [24] REDDY B M, KHAN A, YAMADA Y, et al. Structural characterization of $\text{CeO}_2\text{-MO}_2$ ($\text{M} = \text{Si}^{4+}$, Ti^{4+} , and Zr^{4+}) mixed oxides by Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and other techniques[J]. J Phys Chem B: Environ, 2003, **107**(41): 11475–11484.
- [25] WANG S A, IGLESIA E. Experimental and theoretical assessment of the mechanism and site requirements for ketonization of carboxylic acids on oxides[J]. J Catal, 2017, **345**: 183–206.
- [26] XU, Y, GAO LJ, HOU QH, et al. Enhanced oxygen storage capacity of porous CeO_2 by rare earth doping[J]. Molecules, 2023, **28**(16): 6005.
- [27] SNELL R W, SHANKS B H. Ceria calcination temperature influence on acetic acid ketonization: Mechanistic insights[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, **451**: 86–93.
- [28] RAMANA S, RAO B G, VENKATASWAMY P, et al. Nanostructured Mn-doped ceria solid solutions for efficient oxidation of vanillyl alcohol[J]. J Mol Catal A: Chem, 2016, **415**: 113–121.
- [29] DUTTA G, WAGHMARE U V, BAIDYA T, et al. Origin of enhanced reducibility/oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ compared to CeO_2 or TiO_2 [J]. Chem Mat, 2006, **18**(14): 3249–3256.
- [30] LIU Y, WU S L, ZHANG H Y, et al. Preparation of carbonyl precursors for long-chain oxygenated fuels from cellulose ethanolysis catalyzed by metal oxides[J]. Fuel Process Technol, 2020, **206**: 106468
- [31] GNANAMANI M K, MARTINELLI M, BADOGA S, et al. Dehydration of 1, 5-pentanediol over $\text{CeO}_2\text{-MeO}_x$ catalysts[J]. ChemCatChem, 2018, **10**(20): 4629–4635.
- [32] JIMENEZ-G C P, CECILIA J A, GARCIA-S C, et al. Selective production of furan from gas-phase furfural decarbonylation on Ni-MgO catalysts[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 2019, **7**(8): 7676–7685.
- [33] WEST R M, LIU ZY, PETER M, et al. Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system[J]. J Mol Catal A: Chem, 2008, **296**(1-2): 18–27.
- [34] ARUMUGAM M, KIKHTYANIN O, OSATIASHTIANI A, et al. Potassium-modified bifunctional MgAl-SBA-15 for aldol condensation of furfural and acetone[J]. Sustainable Energy Fuels, 2023, **7**(13): 3047–3059.
- [35] WANG L Y, LI G C, WEI H L. Synthesis of 2-acetyl furan[J]. Zhejiang Chem Ind, 2015, **46**(1): 16–21
- [36] GANDHI P, SAHA B, VEDACHALAM S, et al. Renewable fuel intermediates from furfural over copper-loaded mesoporous aldol condensation catalysts[J]. Sustainable Energy Fuels, 2023, **7**(17): 4260–4272.
- [37] PHAM T N, SHI D, RESASCO D E. Kinetics and mechanism of ketonization of acetic acid on Ru/TiO_2 catalyst[J]. Top Catal, 2014, **57**(6-9): 706–714.
- [38] LOPEZ-RUIZ J A, COOPER A R, LI G S, et al. Enhanced hydrothermal stability and catalytic activity of $\text{La}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ mixed oxides for the ketonization of acetic acid in the aqueous condensed phase[J]. ACS Catal, 2017, **7**(10): 6400–6412.
- [39] DOOLEY K M, BHAT A K, PLAISANCE C P, et al. Ketones from acid condensation using supported CeO_2 catalysts: Effect of additives[J]. Appl Catal A: Gen, 2007, **320**: 122–133.