

文章编号: 1000-8608(2020)05-0465-12

乙醇催化转化制高值含氧化合物

王庆楠^{1,2,3}, 周百川^{1,2,3}, 贺雷^{1,2,3}, 吕绍沛^{1,2,3}, 陆安慧^{*1,2,3}

(1. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024;
2. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;
3. 大连理工大学 辽宁省低碳资源高值化利用重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 由生物质等路线生成的乙醇资源丰富, 将其作为平台分子制备含氧化合物有望发展成为新的生产大量精细化产品的石油资源替代路线。论述了近年来基于多相催化转化乙醇生成高值含氧化合物(如乙醛、高碳脂肪醇、芳香醛/醇)的研究进展, 指出乙醇在金属-羟基磷灰石上转化生成芳香醛/醇是当前研究前沿。此外, 乙醇高值转化利用制高碳数($n > 4$)含氧化合物仍是后续乙醇转化利用研究的重点。

关键词: 乙醇; 催化转化; 乙醛; 高碳脂肪醇; 芳香含氧化合物

中图分类号:TQ224

文献标识码:A

doi:10.7511/dllgxb202005003

0 引言

有关可持续发展战略的提出, 以及对经济安全和日益突出环境问题的担忧, 激励科研单位和企业着手进行石油基资源制化学品和燃料的替代研究。随着生物质基、煤基等乙醇工业项目的蓬勃发展, 乙醇资源不断丰富, 2020年中国乙醇产量预计达 $1\,000 \times 10^4$ t(全球达 1.2×10^8 t)^[1]。将其作为平台分子制备化学品有望发展成为新的石油资源替代路线, 进而丰富化学品制备新工艺, 促进产业结构精细化升级, 符合我国“节能减排、绿色低碳”的能源资源发展战略, 对改善生态环境意义重大。

平台分子乙醇通过催化转化的方法可以生产烯烃、醛、酮、醇、芳香化学品等^[2-4]。从原子经济性考虑, 转化过程对乙醇分子保碳保氧, 制备含氧化合物, 减少碳排放是乙醇高值清洁利用的路线。与烯烃和芳烃相比, 含氧化合物具有活性氧官能团, 在高值化利用反应中应用广泛, 也可直接作高品质燃料等。其中, 乙醇在铜上可以选择性生成乙醛, 可用于生产食品添加剂等精细化工产品^[5]; 乙醇或乙醛在酸碱双功能催化剂上发生碳-碳偶联

反应生成高碳脂肪醇/醛, 可用于生产基础原料或用作清洁高密度燃料^[2]; 乙醇或乙醛发生碳链偶联和芳构化反应生成医药前体芳香醇/醛^[4], 是当前研究前沿。通常, 乙醇或其衍生物在催化剂表面可同时发生脱氢、偶联、酯化等过程, 反应网络复杂, 因此为实现乙醇高值转化生成特定含氧化合物, 需要精准控制C—H、C—O和O—H键的选择性活化、断裂或C—C重组, 这促进了对催化新材料、催化反应机理和历程等的研究, 同时也带动新的催化理论和技术的发展。因此, 结合作者研究团队的前期研究进展, 本文主要论述乙醇通过多相催化体系, 选择性生成乙醛、高碳脂肪醇、芳香含氧化合物等精细化学品和燃料(均属于高值化学品)。重点评述催化材料的设计优化、催化活性提升、反应历程和反应机理研究等, 并简要论述未来乙醇高值转化利用的研究方向和研究热点。

1 乙醇制高值含氧化合物的研究进展

1.1 乙醇催化转化制乙醛

乙醛主要用于生产精细化工产品, 如三氯乙

收稿日期: 2020-03-15; 修回日期: 2020-07-22。

基金项目: 国家自然科学基金国际合作与交流资助项目(21761132011); 国家自然科学基金资助项目(重点项目 21733002); 长江学者奖励计划资助项目(T2015036)。

作者简介: 王庆楠(1994-), 男, 博士, E-mail: qnwang@dicp.ac.cn; 陆安慧*(1972-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: anhuilu@dlut.edu.cn。

醛、山梨酸等,全球每年消费量约 100×10^4 t。目前,乙醛主要是通过乙烯氧化法生产,即以乙烯和氧气为原料,经强酸性的 PdCl_2 和 CuCl_2 溶液催化剂生成^[6]。在该工艺中,生产每吨乙醛的水循环量为 2.5~3.0 t,能耗较高,且生成大量的含氯副产物。乙醇直接脱氢生成乙醛和氢气,原子经济性高,且乙醛的饱和蒸气压高,易于与乙醇分离,有望替代当前乙烯氧化工艺。

对于脱氢反应,过渡金属具有 d 能带空穴,可与反应分子化学键合,因而表现出脱氢活性。金属 Cu 的 3d 能带被完全充满,而 4s 能带是半充满,在纳米化、升高温度等条件下,产生 d 空穴。低的 d 空穴数减弱了与产物分子间的吸附强度,避免了乙醛的 C—C 键断裂,表现出优异的活性和选择性。而对于 Pd、Ni、Au 等金属,高的 d 空穴数,引起强的吸附配位,造成乙醛的 C—C 键断裂,产生 CO 和 CH_4 ^[7-8]。因此,乙醇脱氢反应主要以 Cu 基催化剂为主(表 1)。Cu 的理论表面晶格迁移温度和烧结温度分别为 134 °C 和 405 °C,易于在反

应过程中迁移、团聚甚至烧结^[6]。因此非负载型 Cu 易于团聚失活,添加 Cr_2O_3 可以有效抑制其团聚、长大。基于此,Tu 等引入了二级失活模型和失活速率常数(k_D)的概念,为后续研究提供了量化方程^[9]。当氧化物的引入或 Cu 在氧化物上担载时,二者产生化学相互作用,产生高价态的 $\text{Cu}^{\delta+}$ ($0 < \delta < 2$),该中心和界面处或载体表面的其他金属阳离子位对乙醇脱氢的机制和产物分布的影响是目前研究的热点^[10-11]。乙醇脱氢涉及 O—H 键和 α -C—H 键断裂^[12],对反应历程和速控步骤的揭示有助于设计出更高效催化剂,提升反应效率。另外,乙醛的羰基是极性的,易于在酸位和/或碱位发生缩合、酮基化等二次反应,产生副产物^[13]。炭材料表面含氧官能团少,有效避免了乙醛副反应的发生,是当前乙醛选择性提升的重点关注对象。因此,本节主要论述不同载体对铜稳定原因、Cu 表面的阳离子位对乙醇脱氢机理和产物分布的调控、乙醇脱氢机理的研究以及炭材料对乙醇脱氢活性提高的贡献。

表 1 乙醇脱氢制乙醛催化性能总结

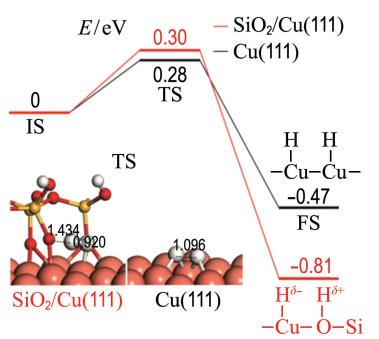
Tab. 1 Summary of the dehydrogenation activity of ethanol to acetaldehyde

序号	催化剂	温度/°C	WHSV/h ⁻¹	分压/kPa	转化率/%	选择性/%	k_D/h^{-1}	出处
1	Cu	320	4.3	7.6	90~45	~99	0.125	文献[9]
2	Cu/N-C	260	2.4	5	80.0~74.4	~93.7	0.009 4	文献[14]
3	Cu/C/SiO ₂	260	2.4	5	83.7~78.5	93.1~98.5	0.001	文献[15]
4	Cu/SiO ₂	220	0.44	20.5	~50.0	77.9	—	文献[13]
	Cu/Al ₂ O ₃	220	0.44	20.5	~50.0	54.1	—	
5	Cu/Al ₂ O ₃	300	31.6	46	~80	~86	—	文献[10]
6	PdZn/MgAlO _x	260	4.6	23	—	89~95	0.033	文献[7]
7	NiAu/SiO ₂	350	0.31	2	100	~70	—	文献[8]
8	Cu/Beta	300	1	—	~85	~83	0.004	文献[16]

1.1.1 氧化物负载 Cu 催化剂 与非负载型 Cu 催化剂相比,氧化物与金属间的化学相互作用有效促进 Cu 的分散并增加抗团聚性能。Iwasa 等^[13]考察了氧化铝、二氧化硅、氧化镁、氧化锌等负载 Cu 在脱氢反应中的载体效应。其中,Cu/SiO₂ 上乙醛的选择性最优(78%),但仍伴随有 $\text{C}_{\geq 4}$ 偶联产物、乙酸乙酯等生成。而其他氧化物载 Cu 会生成大量乙醚、乙酸乙酯、偶联产物等。这些数据表明酸位和碱位可以催化乙醛发生酯化、偶联等副反应,降低乙醛选择性,因此后续的

研究主要以 SiO₂ 载 Cu 为主。在 Cu/SiO₂ 表面修饰 Cr₂O₃、K₂O^[17] 等,可以物理“隔离”Cu,并部分降低表面酸性,提升催化反应性能。揭示 Cu 与 SiO₂ 的界面结构和化学作用的本质原因是研究热点。Yu 等揭示催化剂表面 Cu⁰ 和 Cu⁺ 共存^[18]。Gong 等用红外检测到 Cu/SiO₂ 催化剂前驱体中具有层状硅酸铜物相;在还原后,Cu⁰ 分散度为 30%,且暴露大量 Cu⁺,用于加氢反应中,表现出优异稳定性^[18]。Xu 等^[19]结合理论计算证实了 Cu-O-SiO_x 界面的存在(图 1(a)),其可解离附

H_2 ,进而数量级地提升了加氢活性。随后,Witzke等采用原位X射线吸收精细结构谱检测到了 $\text{Cu}^{\delta+}-\text{O}-\text{M}^+$ (M为载体)的存在^[20],并指出界面上暴露的部分高价态 $\text{Cu}^{\delta+}$ 是引发乙醛酯化中心。尽管 $\text{Cu}^{\delta+}$ 位引发了副反应,但是Cassinelli等发现 Cu^+ 位可以降低脱氢活化能垒,增加脱氢转化频率值(TOF)^[10]。作者认为, Cu^+ 位促进了乙醇O—H和/或 α -C—H键断裂。该发现促进了深层次理解和认识脱氢活性位的本质。近来Hanukovich等有目的采用 Al_2O_3 修饰 ZrO_2 ,增加载体表面酸性,并担载Cu金属^[11]。动力学数据分析表明,在7 kPa乙醇气氛下,载体表面酸性位可催化乙醇的O—H键断裂,同时界面 $\text{Cu}^{\delta+}$ 催化 α -C—H键断裂,此时TOF较 Cu/ZrO_2 的提升13倍(图1(b)),这表明活性位和载体酸性位协同完成乙醇脱氢反应。



(a) H_2 在 $\text{Cu}-\text{O}-\text{SiO}_x$ 界面解离吸附^[19]

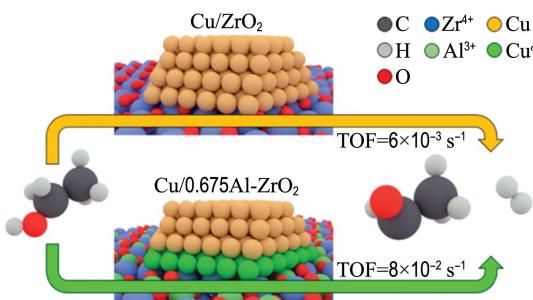


图1 界面作用

Fig. 1 Interface effect

乙醇红外分析表明乙醇经历解离吸附生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 和—H物种(O—H键断裂),随后 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 的 α -C—H键断裂生成乙醛^[12]。针对速控步骤的研究,Hanukovich等发现^[11],乙醇浓度不同脱氢反应机理不同。低乙醇分压下(0.1 kPa),乙醇的O—H在Cu金属表面的解离

吸附是速控步骤,与载体性质无关;高乙醇分压下(7 kPa),乙醇O—H键断裂发生在载体表面酸性位上,而速控步骤 α -C—H键断裂在界面 $\text{Cu}^{\delta+}$ 位。酸性中心的存在数量级地提升了速控步骤转化频率。He等采用氘代乙醇(5 kPa)证实 α -C—H的断裂具有一级同位素效应,是速控步骤^[5],该结论与Hanukovich的一致;此外,作者发现采用 N_2O 处理Cu颗粒会诱使其平面位向富含缺陷中心的台阶位转变,增加反应速率常数和中间脱氢物种的表面覆盖度,提升TOF,揭示了乙醇脱氢对晶面的敏感性,与理论计算结果一致(图2)。

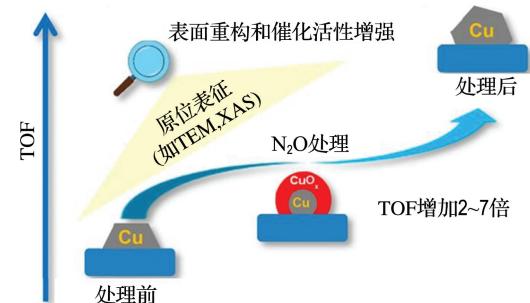


图2 Cu 表面结构对 TOF 影响^[5]

Fig. 2 Effect of the surface structure of Cu on TOF^[5]

1.1.2 炭及其复合材料负载Cu催化剂 纳米材料科学的长足发展及新功能催化材料,为催化反应注入了新的活力和发展动力。炭材料由碳元素组成,结构易于调控,表面含氧官能团少。作者所在研究团队开展了炭载Cu催化剂在乙醇脱氢反应中的研究,基于反应动力学分析和程序升温脱附实验,证实炭材料表面惰性有效抑制了乙醛缩合、酯化等二次反应发生,乙醛选择性大于95.1%,体现出新兴炭载体在脱氢反应中的贡献^[15]。当炭材料表面修饰或掺杂N等杂原子时,N作为供电子中心,与金属间通过“d-π”反馈效应产生交互作用。采用 Cu_{20} 团簇为模型,理论计算研究表明 Cu_{20} 团簇在未掺杂、吡啶型N掺杂、吡咯型N掺杂和石墨型N掺杂石墨烯表面的吸附能分别为-0.62、-0.82、-0.98和-2.14 eV,证明了二者间存在电子交互作用。该作用有效抑制Cu颗粒团聚长大,保证了活性金属暴露的表面积,表现出稳定脱氢活性^[14]。

在Cu/C研究过程中,作者所在研究团队发现氢气气氛下Cu颗粒在炭材料表面会催化碳原

子生成甲烷,产生“刻蚀效应”^[15].结合 Cu 和 SiO₂ 两者间化学相互作用的认识,理性设计薄层碳包覆的介孔 SiO₂ 载体,借助于氢气气氛下 Cu 催化碳层气化进而刻蚀反应,原位动态使 Cu 与 SiO₂ 表面接触进而产生化学锚定,形成表面暴露碳层,同时 Cu 在 SiO₂ 表面化学锚定具有多界面的新结构催化剂(图 3)^[15].作者采用质谱分析检测到还原过程中甲烷生成信号,并通过 X 射线光电子谱(XPS)、X 射线吸收近边结构(XANES)等确定了上述动态过程的发生.在乙醇脱氢反应中,借助孔道限定及次表面化学锚定的双重作用,Cu/C/SiO₂ 催化剂表现出优异的稳定性和选择性(95%),60 h 测试范围内,失活速率常数仅为 0.001 h⁻¹,低于文献报道(表 1).基于此,采用 SiC 载体,通过控制表面 C 或 SiO₂ 暴露,建立了 Cu/C/SiC 和 Cu/SiO₂/SiC 模型催化剂,进一步明确了碳层对选择性提升的原因^[21].

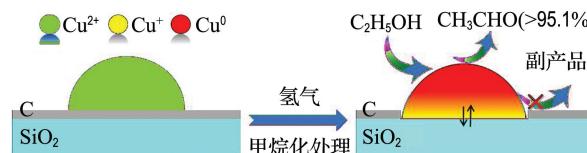


图 3 新结构、多界面 Cu/C/SiO₂ 乙醇脱氢催化剂^[15]

Fig. 3 Cu/C/SiO₂ ethanol dehydration catalysts with new structure and multiple interfaces^[15]

纳米工程技术的发展促使科研人员开发了新结构脱氢活性相,也是研究前沿,如 PdZn 合金^[6]、NiAu 单原子合金^[7]等,脱氢活性的 TOF 有大幅度提升,但伴随有 C—C 键断裂的 CO 等产物生成.

1.2 乙醇制高碳脂肪醇

碳数为 4~12 的高碳脂肪醇作为基础有机化工原料,广泛应用于多种化学品的生产,比如增塑剂、表面活性剂等.此外,正丁醇与汽油混溶比为 16%,与水混溶度低,对发动机及其管路没有腐蚀,且热值与汽油相近,明显高于乙醇,被认定为下一代生物燃料.碳数为 6~12(C_{6~12})的高碳脂肪醇能量密度高且十六烷值低,因此可用作航空燃料等^[22].在工业上,C_{4~12} 高碳脂肪醇主要通过羰基工艺生产,该方法以 α -烯烃、一氧化碳和氢气作为原料,在钴基或铑基催化剂上,经历氢甲酰

化和加氢得到.乙醇偶联制备丁醇等高碳脂肪醇仅需一步催化转化,具有反应路径短、经济性高、污染小等优势,符合绿色化学的发展战略.

在乙醇碳链增长反应中,正丁醇的生成涉及第一个 C—C 键形成,解析其反应路径有助于揭示乙醇的碳链增长反应机理并理性优化活性中心.基于文献报道和作者所在研究团队前期研究^[4,23~24],目前乙醇制丁醇主要存在两种反应机理(图 4):(1)格爾伯特(Guerbet)机理,即乙醇先脱氢生成乙醛,乙醛偶联和脱水生成 2-丁烯醛,最终氢化生成正丁醇;(2)直接偶联机理,即碱位催化乙醇的 β -C—H 被活化,随后与另一分子乙醇加成生成正丁醇.

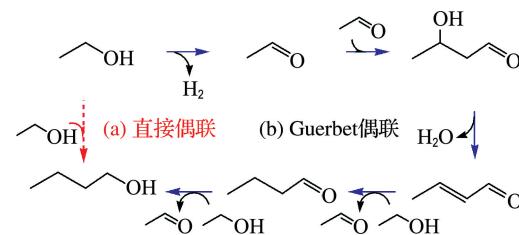


图 4 提出的乙醇制正丁醇机制

Fig. 4 Proposed *n*-butanol formation routes from ethanol

上述 C—C 键生成,涉及乙醛或乙醇的亲核加成,需要原子尺度的酸碱活性中心同时稳定碳负和碳正中间过渡物种,因此具有原子尺度 Lewis 酸-碱双功能中心相邻的羟基磷灰石 [Ca₁₀(OH)₂(PO₄)₆, Ca-HAP] 和镁铝复合氧化物(MgAl_yO_x)是学术领域研究的重点(表 2)^[2,23].添加过渡金属,可加速乙醇脱氢和 2-丁烯醛加氢过程,提高 C₄ 醇的生成速率^[25~26];此外,调变表面酸碱性,进而修饰产物分布.另外,BEA 泡石稳定的 Zr⁴⁺、Sn⁴⁺、Ti⁴⁺ 等能够催化乙醛偶联生成 2-丁烯醛,但不具有乙醇脱氢和烯醛加氢功能^[27].因此金属与酸性位载体的复合,如 Ni/Al₂O₃^[28]、Cu-CeO₂/AC^[29]、Pd @ UiO-66^[30] 等,有效实现了乙醇制丁醇的目标.因此,本文归纳和总结了乙醇偶联生成 C_{4~12} 高碳脂肪醇的多相催化剂体系,详细讨论了表面酸碱性质对偶联产物分布的调变原因,金属脱氢加氢对反应机制的调变,以及 C—C 偶联活性中心和碳链增长动力学.

1.2.1 羟基磷灰石催化剂 羟基磷灰石属于六

表 2 乙醇偶联制高碳脂肪醇性能总结

Tab. 2 Summary of the activity of ethanol coupling to higher aliphatic alcohols

序号	催化剂	温度/℃	反应类型	分压/kPa	转化率/%	反应速率/(mmol·g⁻¹·h⁻¹)	选择性/%		出处
							正丁醇	C _{6~12} 醇	
1	Ca-HAP 线状 (n(Ca)/n(P)=1.69)	325	气固相	5.7	45.7	7.9	30.4	63.9	文献[24]
	Ca-HAP 棒状 (n(Ca)/n(P)=1.69)	325	气固相	5.7	15.9	6.9	70.1	25.1	
2	Ca-HAP (n(Ca)/n(P)=1.59)	387	气固相	16.4	20.0	6.5	0	0	文献[31]
3	Ca-HAP (n(Ca)/n(P)=1.67)	325	气固相	5.7	17.1	2.6	63.2	24.5	文献[32]
4	Sr-HAP (n(Sr)/n(P)=1.67)	300	气固相	16.1	~7.6	—	81.2	12.7	文献[33]
	Ca ₁₀ (VO ₄) ₆ (OH) ₂ (n(Ca)/n(V)=1.73)	300	气固相	16.1	~6.6	—	21.9	1.1	
5	MgO	380	气固相	5.8	7.9	1.8	40.0	—	文献[34]
6	Mg ₃ Al ₁ O _x	350	气固相	12	32.0	13.9	35.0	—	文献[35]
7	4NiMg ₄ Al ₁ O _x	250	气固相	45(3 MPa)	18.8	13.1	55.2	31.1	文献[25]
8	Cu-CeO ₂ /AC	250	气固相	0.2(2 MPa)	45.6	—	42.4	20.3	文献[29]
9	Pd@UiO-66	250	气固相	0.2(2 MPa)	49.9	34.7	50.1	—	文献[30]
10	Ni/Al ₂ O ₃	330	液固相	100(12 MPa)	41.1	40.2	45.6	12.6	文献[36]

方晶体结构，具有原子尺度相邻的酸-碱中心，在乙醇偶联反应中表现出较高的丁醇选择性。同时磷灰石表面 Ca²⁺与 PO₄³⁻易于与其他阴阳离子发生交换，因而表面酸碱性质可调。Diallo-Garcia 等^[37]和 Hill 等^[38]通过红外谱学指出羟基磷灰石表面具有原子尺度相邻的[Ca-OH]、[Ca-O-Ca] 和 [Ca-O-P] 中心。

Ho 等采用原位滴定实验和红外光谱证明乙醇在羟基磷灰石表面的偶联需要酸-碱活性中心协同作用^[32]，因此催化剂表面酸-碱性的修饰可调变产物分布。Tsuchida 等^[31]制备了 n(Ca)/n(P) 不同的羟基磷灰石，随着其比值从 1.59 增至 1.67，正丁醇等高碳脂肪醇的选择性从 0 增至 85%，研究发现偶联产物选择性与羟基磷灰石表面碱酸比呈正相关。进一步，Ho 等^[39]分别用 Mg²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 交换羟基磷灰石中 Ca²⁺，调变与之相连 O 阴离子的碱性。金属阳离子的电负性对 C-C 偶联能垒的调变呈现出明显“火山型”曲线，该结果定性地证明中等强度的吸附活化有利于表面 C-C 偶联反应的发生。Ogo 等^[40]合成了锶-羟基磷灰石，其正丁醇选择性最

高可为 86.4%，且总高碳脂肪醇产率为 94.2%，进一步支持上述观点。Hanspal 等^[41]通过对比研究金属磷酸盐表面酸性和碱性，明确磷酸根促进了丁醇等高碳脂肪醇的生成。低能离子散射光谱研究表明磷灰石最外表面层暴露 Ca 和 O，而 P 几乎不暴露^[42]，因此磷酸根相连的 O 阴离子在偶联反应中扮演重要角色。Ogo 等^[40]通过 CO₂ 和 NH₃ 分子探针定量给出羟基磷灰石表面的碱酸比为 8。然而，吡啶红外证实羟基磷灰石表面仅暴露出 Lewis 酸性位^[43]。因此，可以推出乙醇偶联反应的活性中心是弱的 Lewis 酸性位和强的 Lewis 碱性位。随后，Ho 等揭示位于{010}晶面的 CaO/PO₄³⁻ 对，即通常讨论的[Ca-O-P] 中心，是乙醛偶联活性中心（图 5）^[32]。相应地高分辨 TEM 和理论计算研究进一步确定活性晶面位于羟基磷灰石的 a- 和 b- 面。作者所在研究团队通过理性设计合成表面富含 a- 和 b- 面的纳米线状羟基磷灰石^[24]，提升了催化剂表面[Ca-O-P] 位的暴露密度，增加了偶联中间物种的表面覆盖密度，进而加速 C-C 偶联速率，C_{6~12} 高碳脂肪醇选择性大于 64%，这是目前文献报道最高的高碳脂肪醇分布。产物分

布向高碳数位移反向印证并支持 [Ca-O-P] 位是偶联活性中心的结论(图 6).

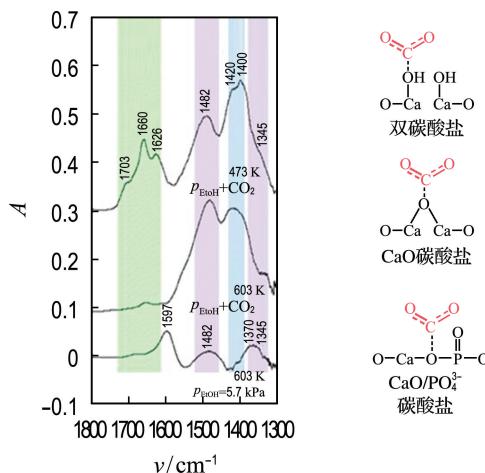


图 5 CO_2 红外揭示 C—C 偶联活性中心^[32]

Fig. 5 Revealing active sites for C—C coupling by CO_2 IR^[32]

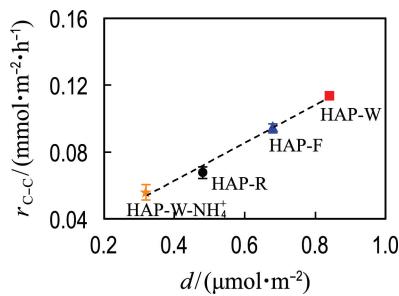


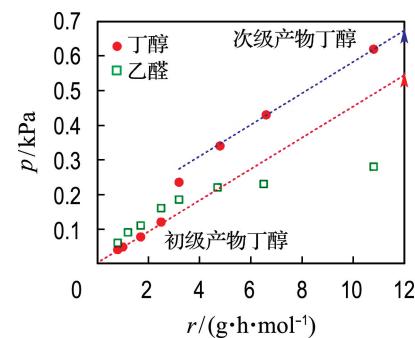
图 6 $[\text{Ca}-\text{O}-\text{P}]$ 位密度与 C—C 键生成速率的关联^[24]

Fig. 6 Correlation of the density of $[\text{Ca}-\text{O}-\text{P}]$ sites and the formation rate of C—C bonds^[24]

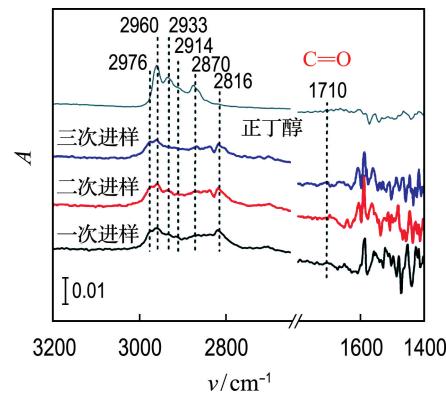
乙醇偶联反应网络复杂, 产物分布数学模型的建立可为碳数分布的定量和定性数学分析提供依据。Moteki 等^[44]结合反应动力学和同位素标记实验研究了乙醇偶联过程, 并提出羟基磷灰石催化乙醇碳链增长过程符合逐步偶联模型, 并指出单体与聚合体自身偶联和交叉偶联的反应速率常数相等。近日, Eagen 等^[22]通过建立乙醇在羟基磷灰石表面转化的动力学模型, 给出乙醇转化产物分布, 进一步指出催化剂增加醇的亲核性利于线性产物生成, 而降低其亲电性利于生成高碳数产物。同时明确反应物或者反应生成的水通过抑制偶合位点降低高碳脂肪醇选择性。

在含有过渡金属的催化剂上, 乙醇生成高碳

脂肪醇符合 Guerbet 反应路径, 而在羟基磷灰石上仍有争议。Ogo 等^[33]、Ho 等^[32] 和 Wang 等^[45] 将乙醛、2-丁烯醛和丁醛与异丙醇(或乙醇)的混合物料通入羟基磷灰石, 均检测到明显的正丁醇生成, 因此作者认为这些醛是乙醇链增长生成正丁醇的中间体。上述实验策略的实施和相应结论是建立在乙醇脱氢不是速控步骤的前提下, 然而, 羟基磷灰石不含过渡金属, 脱氢所需的反应能垒很高。Scalbert 等^[46] 研究了乙醇在催化剂表面停留时间变化对正丁醇/乙醛生成分压的影响。在短的停留时间内, 正丁醇和乙醛都是初级产物, 表明正丁醇是乙醇通过直接偶联路径生成(图 7(a))。Young 等^[47] 报道乙醇偶联反应中未检测到 H_2 生成。Hanspal 等^[41] 使用 H_2 和乙醇共进料, 发现乙醇反应速率和正丁醇的选择性与 H_2 分压没有依赖性关系, 进一步揭示羟基磷灰石表面生成正丁醇的活性中间体数量比乙醛的多 100 倍。作者所在研究团队采用原位乙醇红外, 并借助于脉冲进样技术, 采集了低乙醇进料量(5×10^{-8} mol)的红外谱图, 且未检测到乙醛 C=O 官能团信号



(a) 正丁醇和乙醛生成速率^[46]



(b) 原位乙醇红外光谱^[24]

图 7 羟基磷灰石

Fig. 7 Hydroxylapatite

(图 7(b))^[24]. 上述动力学实验和原位谱学结果更加支持乙醇经历直接偶联生成高碳脂肪醇。

1.2.2 镁铝复合氧化物催化剂 Carvalho 等^[35]将水滑石前体通过焙烧得到 $MgAl_yO_x$ 复合氧化物。当 Mg 与 Al 原子比为 3 时, $C_{4\sim12}$ 高碳脂肪醇的总选择性为 40%~60%, 同时脱水产物乙烯和乙醚选择性为 40% 左右^[48]。添加过渡金属可降低乙醇脱氢能垒, 同时促进不饱和中间体加氢生成正丁醇。Pang 等^[25]制备了 $Ni-MgAl_yO_x$, Ni 添加量为 19.5% 时, 乙醇转化速率最高, $C_{4\sim12}$ 高碳脂肪醇选择性 85% 左右; 该结果表明, Ni 的加入促进乙醇脱氢和不饱和中间体的加氢, 此时乙醇经历 Guerbet 反应历程生成高碳脂肪醇。Quesada 等^[49]研究了过渡金属添加对乙醇脱氢、C—C 偶联、加氢等过程的影响。此外, 原位红外光谱表明采用还原性气氛抑制了芳烃等积碳物种的生成。Leóna 等^[50]采用 Fe 取代或部分取代 $MgAl_yO_x$ 金属氧化物中的 Al 时, 其酸性位逐渐减少, 缩合产物选择性增加, 同时乙烯和乙醚等脱水产物减少。因而通过调变酸位含量和强度有助于提升目标产物的选择性, 与羟基磷灰石的研究结论一致。

1.2.3 氧化物负载金属催化剂 Jiang 等^[29]采用浸渍法制备 $Cu-CeO_2/AC$ 催化剂用于乙醇偶联反应, 在 250 °C 和 2 MPa 的反应条件下, 正丁

醇的收率可达 20%。随后对比了 Cu、Fe、Co、Ni 和 Pd 修饰 CeO_2 时的反应活性, 作者发现 Cu 修饰时乙醇脱氢速率较快, 而 Pd 金属上不饱和中间体的加氢能力较好, 该发现指导开发了 Pd 和配位不饱和 Lewis 酸性 Zr 位耦合的 $Pd@UiO-66$ 催化剂^[30], 其中 Zr 位是乙醛羟醛缩合的活性中心。得益于金属 Pd 和 Lewis 酸中心之间的紧密结合作用, 乙醇转化率为 49.8%, 正丁醇选择性为 48.6%, 且运行 200 h 活性几乎不变。

另外, 近来 Vlasenko 等^[51]通过低价态的金属 Y^{3+} 来修饰 ZrO_2 , 合成了具有较多缺陷位的 $ZrO_2-Y_2O_3$ 催化剂。当乙醇转化率为 24%, 正丁醇选择性可达 70%, 同时 C_{6+} 醇的选择性小于 2%, 该发现激励科研工作者研发新结构酸-碱活性中心。

1.3 乙醇制含氧芳香化合物

芳烃通常来自于石脑油等石油品的裂解, 作为重要化工原料, 主要用于有机材料合成。从乙醇直接制含氧芳香化合物是乙醇高值利用的前沿性研究领域, 其中, 温和条件下乙醇催化转化制甲基苯甲醛/醇是极具前瞻性的途径(表 3)^[4,52-53], 有望替代现阶段从石油产品出发制备芳烃, 再经含氧官能团化制甲基苯甲醛/醇的路线, 具有重要工业应用价值。

表 3 乙醇或乙醛制含氧芳香化合物性能总结

Tab. 3 Summary of the conversion of ethanol or acetaldehyde to oxygen-containing aromatic chemicals

序号	催化剂	温度/°C	反应类型	进料气压/kPa	转化率/%	甲基苯甲醛(醇)选择性/%		出处
						邻位	对位	
1	$MgAl_yO_x$	250	气固相	0.1(乙醛)	~55	5.5(—)	1.4(—)	文献[54]
2	HAP	275	气固相	0.35(乙醛)	~40	9.0(18)	1.2(1.5)	文献[53]
3	Co-HAP	325	气固相	5.7(乙醇)	34.9	2.1(54.1)	1.4(1.4)	文献[4]
4	$Cu/C \parallel Co-HAP$	225	气固相	5.7(乙醇)	29.5	1.3(66.5)	0.1(4.4)	文献[4]

从乙醇脱氢产品乙醛出发, 其在氧化物碱性位上引发活化, 经历 C—C 偶联、环化、脱氢等基元步骤生成甲基苯甲醛, 其中乙醛偶联产物 2-丁烯醛是生成芳香醛的前体^[4], 中间体 2-丁烯醛或甲基苯甲醛加氢最终生成芳香醇(图 8)。Zhang 等结合择形催化的思想, 引入 MgO 基沸石材料, 以丁烯醛为反应物, 但邻/对甲基苯甲醛的收率小于 5%^[52]。理论计算表明邻甲基苯甲醛和对甲基

苯甲醛的生成比例与 C_8 烯醛中第 4 个碳和第 6 个碳生成碳负离子的相对速率有关, 后者比前者的反应能垒高约 61 kJ/mol, 因此邻甲基苯甲醛是主要产物。Moteki 等^[53]采用乙醛和乙醇共进料, 在羟基磷灰石上检测到甲基苯甲醛和甲基苯甲醇生成。乙醛转化率为 55% 时, 甲基苯甲醛选择性为 27%, 同时包含少量的甲基苯甲醇(3%)。当 C_2 、 C_4 、 C_6 (烯)醛、邻甲基苯甲醛和对甲基苯甲

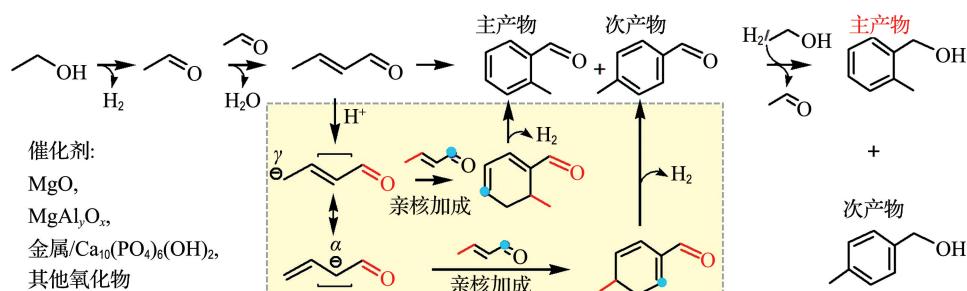
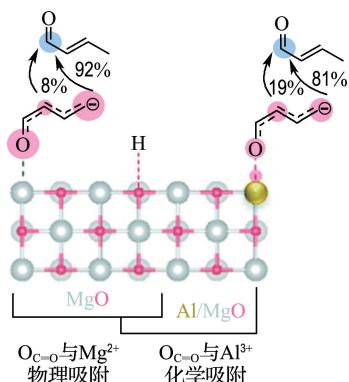


图 8 乙醇/乙醛催化转化制芳香醇/醛

Fig. 8 Conversion of ethanol/acetaldehyde to aromatic alcohols and aldehydes

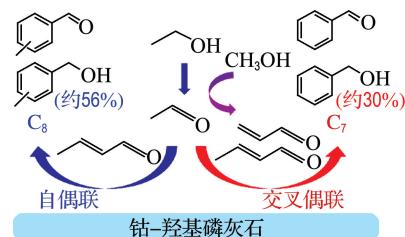
醛与乙醛共进料时,甲基苯甲醛的反应速率是脂肪醛的 1/10。作者认为苯环和甲基的空间位阻效应使甲基苯甲醛的生成表现出终端特性。

动力学实验表明乙醛和 2-丁烯醛的分压与芳香产物生成速率正相关,且 2-丁烯醛的反应级数更高;同时动力学实验揭示 2-丁烯醛经历两个独立反应路径生成邻甲基苯甲醛和对甲基苯甲醛^[4]。Lusardi 等采用有缺陷的复合 $MgAl_yO_x$ 金属氧化物诱变吸附态 2-丁烯醛的负电荷重新分布,调变活化方式,促进了对位芳香醛生成,但总芳香醛选择性小于 10%,且对位与邻位芳香醛的比值小于 0.1(图 9)^[54]。

图 9 Al^{3+} 位诱使吸附态 C_4 烯醛负电荷重新分布Fig. 9 The proposed negative charge redistribution in conjugated C_4 enals by Al^{3+}

在羟基磷灰石表面,中间体 2-丁烯醛易于加氢生成丁醛和/或丁醇,进而抑制了芳构化反应活性的提升;同时为了实现乙醇直接制备含氧芳香化合物的目标,需要引入乙醇脱氢金属组分,但是金属催化 2-丁烯醛的加氢会进一步抑制含氧芳香化合物的生成。通过对羟基磷灰石表面金属位点的配位结构以及乙醇偶联反应机制的认识,作

者所在研究团队设计合成钴置换的羟基磷灰石复合催化剂(Co-HAP),其催化乙醇脱氢生成乙醛同时,有效避免了 2-丁烯醛的 $C=C$ 双键加氢,进而促进乙醇直接、高选择性生成邻/对位甲基苯甲醇(约 56%,图 10)。当采用具有优异低温乙醇脱氢活性的 Cu/C 与 Co-HAP 复合时,可进一步提升甲基苯甲醇选择性至 72%,具有较好的应用前景^[4]。近日,基于对反应机理的理解,调变烯醛中间体分子结构和碳数有望实现芳香醛/醇上支链位置和数目的改变。以 Co-HAP 为催化剂,当采用甲醇和乙醇共进料时,检测到明显的苯甲醇/醛生成(选择性约 30%,图 10)^[55]。因此,金属阳离子和羟基磷灰石复合体系的构筑开拓了乙醇直接、选择性生成苯甲醇和甲基苯甲醇反应路径。目前金属组分脱氢机制、2-丁烯醛选择性加氢原因、有效调变邻位和对位选择性分布方法等需要进一步深入研究和理解。

图 10 钴-羟基磷灰石催化乙醇或甲醇-乙醇制备芳香醇^[4,55]Fig. 10 Catalytic conversion of ethanol or methanol-ethanol to aromatic alcohols^[4,55]

2 总结与展望

从国内外发表的论文和专利报道来看,关于乙醇高值转化利用的研究工作方兴未艾。乙醇在

铜基催化剂上的脱氢制乙醛、联产氢气符合绿色化学发展要求,科研工作者开发了碳基和碳-二氧化硅基新结构载体,明显提升了催化活性和选择性^[15]。因此,理性设计表面化学性质相对惰性的同时与Cu组分键合稳定的非氧化物载体,如SiC、MoC_x等,是未来高效催化剂的研发方向。此外,基于原位谱学、动力学分析、同位素效应等技术的有机联合,解析出了乙醇脱氢反应历程^[12],揭示了催化剂界面处(Cu^{δ+})和载体表面的Lewis酸中心(Zr⁴⁺、Al³⁺等)对乙醇O—H和/or α-C—H键断裂的促进作用^[10-11],阐明了速控步骤随乙醇气相浓度和催化剂表面酸性的变化^[11],同时展示了Cu颗粒表面粗糙度对乙醇脱氢反应速率的促进作用^[5]。这些前期研究和活性数据指引科研工作者去理性构筑更高效的Cu基团簇状催化剂(表面粗糙度最大),进而理解Cu颗粒尺寸效应。当前,乙醇在羟基磷灰石上的总高碳脂肪醇选择性最高(表2),作者所在研究团队揭示高的强碱性位密度(即活性位)明显提升了C—C偶联速率,增加了C_{6~12}高碳脂肪醇的选择性^[24],因此研发高密度活性位暴露的羟基磷灰石有望进一步促进高碳数产物分布。另外,乙醇在羟基磷灰石表面的偶联历程仍不明确,但主要集中于“直接偶联”或“Guerbet”反应路径,二者的本质区别是乙醇是否脱氢。作者所在研究团队采用原位乙醇红外跟踪反应条件下催化剂表面的反应物种,但未检测到乙醛的特征信号^[4,24],因此该结果更加支持“直接偶联”路径,日后仍需要采用时间分辨光谱和理论计算加以验证。此外,P物种位于羟基磷灰石次表面,其在偶联反应中C—C键生成过程中的角色仍有待揭示。目前,乙醇在金属-羟基磷灰石上转化生成芳香醛/醇是当前研究前沿,极具实际应用价值,解析出金属的物理几何结构和配位信息有助于理解其催化乙醇脱氢且2-丁烯醛选择性加氢的原因。目前乙醇生成的芳香醛和芳香醇以邻位产物为主,如何调变中间体活化生成对位芳香产物极具科学意义,这就需要采用原位谱学手段和理论计算揭示出中间体生成芳香产物的活性中心。近日,Subramaniam等采用Pd/ZnO-ZrO₂催化乙醇生成C₅₊酮,进一步丰富了乙醇高值利用的反应路径^[56],表明高碳数(*n*>4)含氧产品仍将是后续乙醇转化利用的研究重点。

参考文献:

- [1] OECD. OECD-FAO Agricultural Outlook 2017-2026 [R]. Berlin: OECD, 2017.
- [2] WU Xianyuan, FANG Geqian, TONG Yuqin, et al. Catalytic upgrading of ethanol to n-butanol: a progress in catalyst development [J]. *ChemSusChem*, 2018, **11**(1): 71-85.
- [3] LIU Peng, LI Tao, CHEN Hanping, et al. Optimization of Au⁰-Cu⁺ synergy in Au/MgCuCr₂O₄ catalysts for aerobic oxidation of ethanol to acetaldehyde [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, **347**: 45-56.
- [4] WANG Qingnan, WENG Xuefei, ZHOU Baichuan, et al. Direct, selective production of aromatic alcohols from ethanol using a tailored bifunctional cobalt-hydroxyapatite catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(8): 7204-7216.
- [5] HE Xiaohui, WANG Yong, ZHANG Xun, et al. Controllable in situ surface restructuring of Cu catalysts and remarkable enhancement of their catalytic activity [J]. *ACS Catalysis*, 2019, **9**(3): 2213-2221.
- [6] ERTL G, KNÖZINGER H, SCHÜTH F, et al. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* [M]. German: Wiley-Vch, 2008: 11.
- [7] DE WAELE J, GALVITA V V, POELMAN H, et al. Formation and stability of an active PdZn nanoparticle catalyst on a hydrotalcite-based support for ethanol dehydrogenation [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2017, **7**(17): 3715-3727.
- [8] GIANNAKAKIS G, TRIMPALIS A, SHAN Junjun, et al. NiAu single atom alloys for the non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen [J]. *Topics in Catalysis*, 2018, **61**: 475-486.
- [9] TU Y J, LI C, CHEN Y W. Effect of chromium promoter on copper catalysts in ethanol dehydrogenation [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1994, **59** (2): 141-147.
- [10] CASSINELLI W H, MARTINS L, PASSOS A R, et al. Correlation between structural and catalytic properties of copper supported on porous alumina for the ethanol dehydrogenation reaction [J]. *ChemCatChem*, 2015, **7**(11): 1668-1677.

- [11] HANUKOVICH S, DANG A, CHRISTOPHER P, *et al.* Influence of metal oxide support acid sites on Cu-catalyzed nonoxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde [J]. **ACS Catalysis**, 2019, **9**(4): 3537-3550.
- [12] SUSHKEVICH V L, IVANOVA I I, TAARNING E. Mechanistic study of ethanol dehydrogenation over silica supported silver [J]. **ChemCatChem**, 2013, **5**(8): 2367-2373.
- [13] IWASA N, TAKEZAWA N. Reforming of ethanol-dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper-based catalysts [J]. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 1991, **64**(9): 2619-2623.
- [14] ZHANG Peng, WANG Qingnan, YANG Xia, *et al.* A highly porous carbon support rich in graphitic-N stabilizes copper nanocatalysts for efficient ethanol dehydrogenation [J]. **ChemCatChem**, 2017, **9**(3): 505-510.
- [15] WANG Qingnan, SHI Lei, LI Wei, *et al.* Cu supported on thin carbon layer-coated porous SiO₂ for efficient ethanol dehydrogenation [J]. **Catalysis Science and Technology**, 2018, **8**(2): 472-479.
- [16] YU Dongni, DAI Weili, WU Guangjun, *et al.* Stabilizing copper species using zeolite for ethanol catalytic dehydrogenation to acetaldehyde [J]. **Chinese Journal of Catalysis**, 2019, **40**(9): 1375-1384.
- [17] TU Y J, CHEN Y W. Effects of alkali metal oxide additives on Cu/SiO₂ catalyst in the dehydrogenation of ethanol [J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2001, **40**(25): 5889-5893.
- [18] GONG Jinlong, YUE Hairong, ZHAO Yujun, *et al.* Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2012, **134**(34): 13922-13925.
- [19] XU Chaofa, CHEN Guangxu, ZHAO Yun, *et al.* Interfacing with silica boosts the catalysis of copper [J]. **Nature Communications**, 2018, **9**(1): 3367.
- [20] WITZKE M E, DIETRICH P J, IBRAHIM M Y S, *et al.* Spectroscopic evidence for origins of size and support effects on selectivity of Cu nanoparticle dehydrogenation catalysts [J]. **Chemical Communications**, 2017, **53**(3): 597-600.
- [21] LI Mengyue, LU Wenduo, HE Lei, *et al.* Tailoring the surface structure of silicon carbide support for copper catalyzed ethanol dehydrogenation [J]. **ChemCatChem**, 2019, **11**(1): 481-487.
- [22] EAGEN N M, LANCI M P, HUBER G W. Kinetic modeling of alcohol oligomerization over calcium hydroxyapatite [J]. **ACS Catalysis**, 2020, **10**(5): 2978-2989.
- [23] KOZLOWSKI J T, DAVIS R J. Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols [J]. **ACS Catalysis**, 2013, **3**(7): 1588-1600.
- [24] WANG Qingnan, ZHOU Baichuan, WENG Xuefei, *et al.* Hydroxyapatite nanowires rich in [Ca-O-P] sites for ethanol direct coupling showing high C₆₋₁₂ alcohol yield [J]. **Chemical Communications**, 2019, **55**(70): 10420-10423.
- [25] PANG Jifeng, ZHENG Mingyuan, HE Lei, *et al.* Upgrading ethanol to n-butanol over highly dispersed Ni-MgAlO catalysts [J]. **Journal of Catalysis**, 2016, **344**: 184-193.
- [26] SUN Z, VASCONCELOS A C, BOTTARI G, *et al.* Efficient catalytic conversion of ethanol to 1-butanol via the Guerbet reaction over copper- and nickel-doped porous [J]. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, 2017, **5**(2): 1738-1746.
- [27] PALAGIN D, SUSHKEVICH V L, IVANOVA I I. C—C coupling catalyzed by zeolites: Is enolization the only possible pathway for aldol condensation? [J]. **Journal of Physical Chemistry C**, 2016, **120**(41): 23566-23575.
- [28] RIITTONEN T, TOUKONIITY E, MADNANI D K, *et al.* One-pot liquid-phase catalytic conversion of ethanol to 1-butanol over aluminium oxide-The effect of the active metal on the selectivity [J]. **Catalysts**, 2012, **2**(1): 68-84.
- [29] JIANG Dahao, WU Xianyuan, MAO Jun, *et al.* Continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol over Cu-CeO₂/AC catalysts [J]. **Chemical Communications**, 2016, **52**(95): 13749-13752.
- [30] JIANG Dahao, FANG Geqian, TONG Yuqin, *et al.* Multifunctional Pd @ UiO-66 catalysts for continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol [J]. **ACS Catalysis**, 2018, **8**(12): 11973-11978.
- [31] TSUCHIDA T, KUBO J, YOSHIOKA T, *et al.*

- Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, **259**(2): 183-189.
- [32] HO C R, SHYLED S, BELL A T. Mechanism and kinetics of ethanol coupling to butanol over hydroxyapatite [J]. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(2): 939-948.
- [33] OGO S, ONDA A, YANAGISAWA K. Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2011, **402**: 188-195.
- [34] HANSPL S, YOUNG Z D, SHOU H, et al. Multiproduct steady-state isotopic transient kinetic analysis of the ethanol coupling reaction over hydroxyapatite and magnesia [J]. *ACS Catalysis*, 2015, **5**(3): 1737-1746.
- [35] CARVALHO D L, DE AVILLEZ R R, RODRIGUES M T, et al. Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2012, **415-416**: 96-100.
- [36] DZIUGAN P, JASTRZABEK K G, BINCZARSKI M, et al. Continuous catalytic coupling of raw bioethanol into butanol and higher homologues [J]. *Fuel*, 2015, **158**: 81-90.
- [37] DIALLO-GARCIA S, OSMAN M B, KRAFFT J M, et al. Identification of surface basic sites and acid-base pairs of hydroxyapatite [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118** (24): 12744-12757.
- [38] HILL I M, HANSPL S, YOUNG Z D, et al. DRIFTS of probe molecules adsorbed on magnesia, zirconia, and hydroxyapatite catalysts [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119** (17): 9186-9197.
- [39] HO C R, ZHENG S, SHYLED S, et al. The mechanism and kinetics of methyl isobutyl ketone synthesis from acetone over ion-exchanged hydroxyapatite [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, **365**: 174-183.
- [40] OGO S, ONDA A, IWASA Y, et al. 1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios [J]. *Journal of Catalysis*, 2012, **296**: 24-30.
- [41] HANSPL S, YOUNG Z D, PRILLAMAN J T, et al. Influence of surface acid and base sites on the Guerbet coupling of ethanol to butanol over metal phosphate catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, **352**: 182-190.
- [42] SILVESTER L, LAMONIER J F, LAMONIER C, et al. Guerbet reaction over strontium-substituted hydroxyapatite catalysts prepared with various (Ca+Sr)/P ratios [J]. *ChemCatChem*, 2017, **9**(12): 2250-2261.
- [43] RODRIGUES E G, KELLER T C, MITCHELL S, et al. Hydroxyapatite, an exceptional catalyst for the gas-phase deoxygenation of bio-oil by aldol condensation [J]. *Green Chemistry*, 2014, **16**(12): 4870-4874.
- [44] MOTEKI T, FLAHERTY D W. Mechanistic insight to C—C bond formation and predictive models for cascade reactions among alcohols on Ca- and Sr-hydroxyapatites [J]. *ACS Catalysis*, 2016, **6**(7): 4170-4183.
- [45] WANG Shaohun, CENDEJAS M C, HERMANS I. Insights into ethanol coupling over hydroxyapatite using modulation excitation operando infrared spectroscopy [J]. *ChemCatChem*, 2020: 10.1002/cctc.202000331.
- [46] SCALBERT J, THIBAULT-STARZYK F, JACQUOT R, et al. Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: how relevant is acetaldehyde self-aldolization? [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, **311**: 28-32.
- [47] YOUNG Z D, DAVIS R J. Hydrogen transfer reactions relevant to Guerbet coupling of alcohols over hydroxyapatite and magnesium oxide catalysts [J]. *Catalysis Science and Technology*, 2018, **8**(6): 1722-1729.
- [48] DI COSIMO J I, DIEZ V K, XU M, et al. Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, **178** (2): 499-510.
- [49] QUESADA J, FABA L, DÍAZ E, et al. Copper-basic sites synergic effect on the ethanol dehydrogenation and condensation reactions [J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(16): 3583-3592.
- [50] LEÓN M, DÍAZ E, VEGA A, et al. Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation [J]. *Applied Catalysis B*-

- General.** 2011, **102**: 590-599.
- [51] VLASENKO N V, KYRIENKO P I, VALIHURA K V, *et al.* Yttria-stabilized zirconia as a high-performance catalyst for ethanol to n-butanol Guerbet coupling [J]. **ACS Omega**, 2020, **4**(25): 21469-21476.
- [52] ZHANG L, PHAM T N, FARIA J, *et al.* Synthesis of C₄ and C₈ chemicals from ethanol on MgO-incorporated faujasite catalysts with balanced confinement effects and basicity [J]. **ChemSusChem**, 2016, **9**(7): 736-748.
- [53] MOTEKI T, ROWLEY A T, FLAHERTY D W. Self-terminated cascade reactions that produce methylbenzaldehydes from ethanol [J]. **ACS Catalysis**, 2016, **6**(11): 7278-7282.
- [54] LUSARDI M, STRUBLE T, TEIXEIRA A R, *et al.* Identifying the roles of acid-base sites in formation pathways of tolualdehydes from acetaldehyde over MgO-based catalysts [J]. **Catalysis Science and Technology**, 2020, **10**(2): 536-548.
- [55] ZHOU Baichuan, WANG Qingnan, WENG Xuefei, *et al.* Regulating aromatic alcohols distributions by cofeeding methanol with ethanol over cobalt-hydroxyapatite catalyst [J]. **ChemCatChem**, 2020, **12**(8): 2341-2347.
- [56] SUBRAMANIAM S, GUO M F, BATHENA T, *et al.* Direct catalytic conversion of ethanol to C₅⁺ ketones: role of Pd-Zn alloy on catalytic activity and stability [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2020, **10**. 1002/anie.202005256.

Catalytic conversion of ethanol to oxygen-containing value-added chemicals

WANG Qingnan^{1,2,3}, ZHOU Baichuan^{1,2,3}, HE Lei^{1,2,3}, LÜ Shaopei^{1,2,3}, LU Anhui^{*1,2,3}

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. Liaoning Key Laboratory for Catalytic Conversion of Carbon Resources, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Ethanol is a widely available, biomass-derived platform molecule, which can be catalytically converted to oxygen-containing value-added chemicals. It may open up an alternative route to petroleum for bulk and fine chemicals production. A recent review of heterogeneous catalytic conversion routes for oxygen-containing value-added chemicals (e. g. acetaldehyde, higher aliphatic alcohols and aromatic aldehydes/alcohols) from ethanol as a renewable and alternative source is presented. Currently, direct upgrading of ethanol to aromatic aldehydes/alcohols over metal-hydroxyapatite is a perspective direction. Furthermore, the technical development of higher carbon number products ($n > 4$) with oxygen-containing groups from ethanol would be the future research emphasis in the coming years.

Key words: ethanol; catalytic conversion; acetaldehyde; higher aliphatic alcohols; aromatic oxygenates