

研究论文

固体碱负载 Ru 催化山梨醇氢解制备低碳二元醇

周静红, 王雪峰, 刘国才, 隋志军, 周兴贵, 袁渭康
(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用羟基磷灰石和镁铝水滑石两种固体碱为载体制备了 Ru 催化剂, 通过 N₂ 物理吸附、扫描电子显微镜、高分辨透射显微镜、X 射线衍射分析表征了形貌和物理化学性能, 并与纳米碳纤维负载的 Ru 催化剂 (Ru/CNFs) 在无碱促进剂及有碱促进剂存在下催化山梨醇氢解制备二元醇的活性进行了比较。结果表明, 固体碱负载的 Ru 催化剂, 在无碱促进剂的条件下在山梨醇氢解中均表现出与 Ru/CNFs 相当的催化活性。其中镁铝水滑石负载的 Ru 催化剂在优化的制备条件下, 其催化活性优于加入碱促进剂的 Ru/CNFs 催化体系, 乙二醇和丙二醇等目标产物选择性更高, 副产物减少, 同时还免除了碱助剂的后续分离和回收, 具有良好的应用前景。

关键词: 生物质; Ru 催化剂; 固体碱; 加氢; 乙二醇; 丙二醇

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.07.037

中图分类号: TQ 426.65

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 07—2761—09

Solid base supported Ru catalysts for sorbitol hydrogenolysis

ZHOU Jinghong, WANG Xuefeng, LIU Guocai, SUI Zhijun, ZHOU Xinggui, YUAN Weikang

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol into ethylene and propylene glycols, an alternative route for petroleum based process, usually takes place over metal catalyst with a base promoter. The presence of soluble bases introduces additional problems for their separation and recovery, increasing the complexity and operating cost of the process. Sometimes, these base additives result in the formation of more side-products. Ru supported on various solid bases to facilitate catalyst recovery and recycle was investigated. Ru catalysts supported on 2 solid bases, hydrotalcite (HT) and hydroxyapatite, were prepared and investigated for sorbitol hydrogenolysis activity in base-free aqueous solution, and their performance was compared with that of Ru catalyst supported on carbon nanofibers (Ru/CNFs), with and without promotion by CaO. The physico-chemical properties of both supports and the supported Ru catalysts were characterized by SEM, N₂ physisorption, XRD, TEM and CO₂-TPD. The results indicate that Ru particles well disperse on the basic support and show as good activity as Ru/CNFs catalysts in sorbitol hydrogenolysis. The Ru catalyst using HT calcined at 500°C as a support shows the best catalytic performance with promoted sorbitol conversion, higher selectivity to desired glycols and fewer byproducts. As a result, Ru/HT is believed to be a promising catalyst for sorbitol hydrogenolysis without added base. This is relevant to the development of a green process to produce glycols from biomass.

Key words: biomass; Ru catalyst; solid base; hydrogenation; ethylene glycol; propylene glycol

2014-03-27 收到初稿, 2014-04-12 收到修改稿。

联系人及第一作者: 周静红 (1971—), 女, 博士, 副教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21106047)。

Received date: 2014-03-27.

Corresponding author: ZHOU Jinghong, associate professor, jhzhou@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21106047).

引 言

从可再生的生物质来源的糖醇氢解制备大宗化学品,作为化石燃料工艺路线的替代,正日益成为近年来的研究热点^[1-2]。山梨醇是美国能源部认定的可用于生物炼油的基础原料之一,其氢解制备乙二醇(EG)、丙二醇(PG)等重要化工原料的工艺已被证明是具有良好的应用前景的可持续发展的绿色工艺^[3-4],同时受到工业界和学术界的关注。工业界在过去的数十年中就此工艺申请了很多专利^[5-10],而学术界则在近年来更多关注糖醇氢解机理和新催化剂的开发^[11-15]。

对于山梨醇氢解工艺,无论是工业界还是学术界此前的研究中通常都采用活性炭或氧化物为载体负载 Ni、Pt 和 Ru 作为催化剂,并加入如 NaOH、CaO、Ca(OH)₂ 等碱作为促进剂以提高氢解反应转化率。本课题组此前的研究^[16-21]采用纳米碳纤维负载的 Ru 催化剂(Ru/CNFs),由于纳米碳纤维具有独特微结构和中孔特性,在山梨醇氢解中表现了优异的催化性能;同时也发现,加入 NaOH 和 CaO 等碱促进剂可以显著促进山梨醇的氢解。但是碱的引入同样也导致氢解过程中异构化反应的加剧和不规则 C—C 键断裂的增多,从而导致副产物增多,降低了目标产物 EG 和 1,2-PG 的选择性^[21]。此外,碱的使用也会对反应产物的分离和碱的回收造成困难,大大增加了过程的操作成本。

根据山梨醇的氢解机理^[15,21],碱促进剂的作用主要是提供山梨醇脱氢中间产物进行羟醛缩合的活性位,通过促进羟醛缩合以促进山梨醇氢解。如果采用可以提供碱性位的载体替代原来的惰性载体,就可以在无碱促进剂条件下实现山梨醇高转化率的同时得到高选择性的目标产物,无须后续的碱回收和分离,也易于催化剂的分离和回收。因此,开发无碱促进剂的催化体系对于山梨醇氢解制备低碳二元醇这一绿色工艺的工业应用具有重要意义。

镁铝水滑石(Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃·3H₂O, HT)是层状的复合金属氢氧化物,由于其具有较强的碱性、层状结构的记忆效应及层间离子的可交换性等特征,在生物柴油合成等碱催化反应中有较好的应用^[22-25]。Yuan 等^[26]在不使用碱促进剂的条件下分别使用 HBeta、HZSM-5、Al₂O₃、MgO 和水滑石作为载体制备 Pt 催化剂催化氢解甘油制备 1,2-PG,发现使用水滑石作为载体的情况下甘油氢解的转化率高达 92.1%,且获得 93.0%的 1,2-PG 选择性。而羟

基磷灰石[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAP]是一种弱碱磷酸钙盐,表面具有丰富的羟基,酸碱可调,易于发生离子交换,作为催化剂载体广泛应用于包括氢解反应在内的一系列催化过程^[27-30]。

因此,本文考察了羟基磷灰石和镁铝水滑石负载的 Ru 催化剂的物理化学性能及其在山梨醇氢解过程的催化性能,与无碱促进剂及有碱促进条件下的 Ru/CNFs 催化山梨醇氢解过程进行了比较,并优化了镁铝水滑石负载 Ru 催化剂的制备工艺。迄今为止,尚未见固体碱负载 Ru 催化剂应用于山梨醇氢解体系的报道,本文的研究可为山梨醇氢解过程开发具有金属活性位和碱性位双功能非均相催化剂奠定基础。

1 实验材料和方法

1.1 材料和催化剂制备

CNFs 载体为实验室自制并纯化后应用,具体制备方法过程可见文献^[16]。羟基磷灰石(HAP)采用化学沉淀法制备:100 ml 0.5 mol·L⁻¹的 Ca(NO₃)₂ 水溶液置于恒温 60℃带夹套的三口玻璃瓶中,400 r·min⁻¹搅拌下将 60 ml 0.5 mol·L⁻¹的 (NH₄)₂HPO₄ 用氨水调节 pH 值至 11,然后缓慢滴入三口玻璃瓶中,滴加完毕后,继续保持 60℃ 1 h,自然降至室温,陈化 2 d;收集沉淀,并用去离子水多次洗涤;110℃干燥 12 h,800℃煅烧 2 h 得到 HAP 样品。镁铝水滑石(HT)采用共沉淀法制备:各 100 ml 的 1 mol·L⁻¹的 Al(NO₃)₃ 溶液和 2 mol·L⁻¹的 Mg(NO₃)₂ 溶液配制成混合盐溶液,2 mol·L⁻¹的 NaOH 溶液和 1 mol·L⁻¹的 Na₂CO₃ 溶液配成混合碱溶液;混合盐溶液和混合碱溶液同时向 200 ml 蒸馏水中滴加并匀速搅拌,保持 pH 值在 9~10;沉淀完全后,室温下老化 12 h,转移至水热反应釜于 120℃晶化 12 h;过滤洗涤后在 120℃干燥得到镁铝水滑石。得到的水滑石在空气中以 3℃·min⁻¹的速率升温至 400、500 和 600℃分别焙烧 5 h,得到载体分别记为 HT-400、HT-500 和 HT-600。

以 RuCl₃·3H₂O 为 Ru 前体,采用等量浸渍法制备负载量为 3% (质量)的 Ru 催化剂,催化剂反应前在 Ar/H₂(300/100 ml·min⁻¹)气氛中于 300℃还原 5 h 进行活化。载体为 CNFs, HAP 和 HT 的 Ru 催化剂分别记为 Ru/CNFs、Ru/HAP 和 Ru/HT。

1.2 山梨醇氢解反应

山梨醇氢解反应在 500 ml 间歇高压反应釜

4575A (美国 Parr) 中进行。高压釜中加入 330 g 反应溶液, 其中包含 66 g 山梨醇和 0.5 g 催化剂 (或另行指定), 反应温度为 220℃, 总压为 10.0 MPa, 反应时间为 3~4 h, 冷却后反应产物采用高效液相色谱分析。反应具体流程和分析过程可见文献[20]。

1.3 催化剂的表征

采用 D/Max 2550 VB/PC X 射线衍射仪 (日本 Rigaku) 进行 X 射线衍射分析, 分析条件: Cu 靶、管电压 40 kV、管电流 100 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。N₂ 吸附-脱附实验在 77 K 于 ASAP2010C (美国 Micromeritics) 上完成, 由 BET 方程计算比表面积, 采用脱附曲线由 BJH 方法计算孔径分布, 孔容指的是孔径为 1.7~300 nm 的总孔容; 微孔面积和微孔孔容指孔径小于 2 nm 的微孔的表面积和孔容。催化剂的程序升温还原 (TPR) 过程在 AutoChem 2920 (美国 Micromeritics) 上完成。将一定量的催化剂 (约 0.2 g) 置于石英 U 形反应器中, 惰性气氛 100℃ 吹扫 2 h 后冷却至室温, 以 $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 在 $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 10% H₂/Ar 气氛中进行还原直至 600℃。利用 CO 脉冲吸附在 AutoChem 2920 上分析催化剂的 Ru 金属分散度, 计算中假定 Ru 对 CO 吸附的原子比为 1:1。CO₂-TPD 同样在 AutoChem 2920 上完成, 将样品先以 $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 在 Ar 气中升温到焙烧的温度 (400、500、600℃) 吹扫 1 h, 然后降至 35℃, 切换为 $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 CO₂ 吸附 1 h 后, 切换为 Ar 气吹扫 5 h, 然后以 10

$^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 700℃, 记录 TCD 脱附曲线。载体及负载的 Ru 颗粒的形貌采用 SEM (日本 JSM6360LV) 和 TEM (日本 JEM2010) 进行表征, 使用 Gatan 软件对 TEM 照片中 150 个以上的颗粒进行粒径测量统计并作粒径分布图。

2 实验结果与讨论

2.1 不同载体负载 Ru 催化山梨醇氢解

2.1.1 固体碱载体及其负载 Ru 催化剂的表征 图 1 给出了两种固体碱和作为比较的 CNFs 的 SEM 照片, 从中可以看出, 3 种载体的微观形貌差别较大。镁铝水滑石具有明显的层状结构, 表面比较平滑, 聚集体的颗粒大小为数微米; HAP 为不规则的颗粒, 表面较粗糙, 且大颗粒表面附着有小颗粒; CNFs 是由直径不均一的纤维缠绕构成的, 纤维具有较大长径比, 缠绕的纤维间形成了一定的空隙结构。

采用 N₂ 物理吸附表征了 3 种载体负载 Ru 催化剂的织构性能, 其 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布如图 2 所示, 表 1 给出了相应的织构数据。虽然 3 种载体的形貌差异较大, 但其 N₂ 吸附等温线均为 IV 型吸附等温线, 在较高的相对压力都存在脱附滞后环, 表明 3 种载体的孔结构均以中孔 (2~50 nm) 为主。其中 Ru/CNFs 的比表面积最大, 是 Ru/HAP 的两倍多; Ru/HT-400 的比表面积略小, 孔容最小; Ru/HAP 虽然比表面积最小, 但具有最大的孔容。这是由于相对于其余两种载体, HAP 载体具有的微孔面积最小, 孔以中大孔为主, 因此具有最大的孔

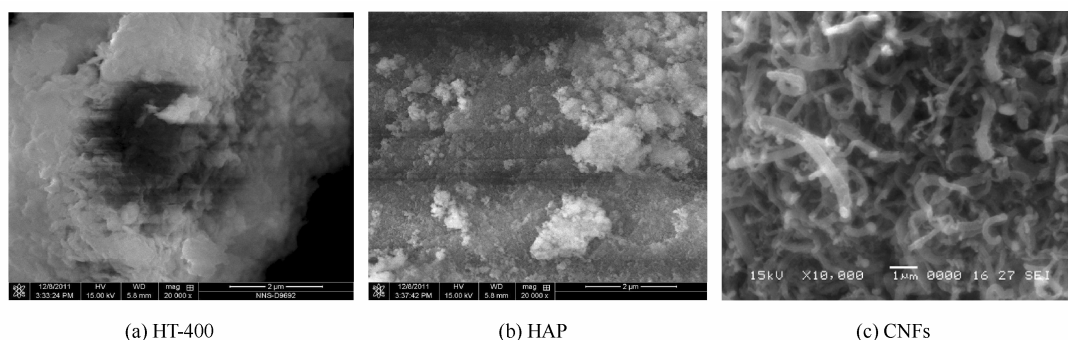


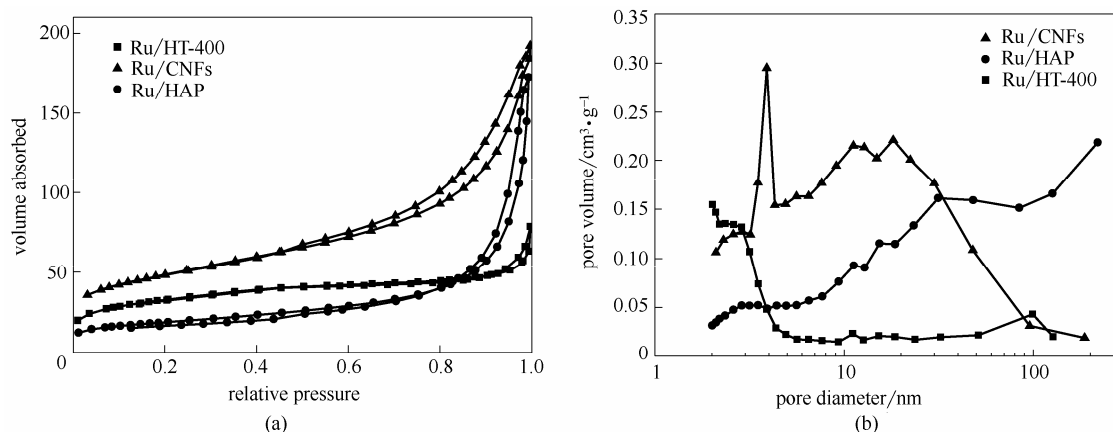
图 1 不同载体的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of different supports

表 1 不同载体催化剂的织构性质比较

Table 1 Textural properties for Ru catalysts over different supports

Catalyst	Specific surface area/m ² · g ⁻¹	Micropore area/m ² · g ⁻¹	Micropore volume/cm ³ · g ⁻¹	Pore volume/cm ³ · g ⁻¹
Ru/HT-400	164	45	0.02	0.14
Ru/HAP	86	14	0.01	0.27
Ru/CNFs	197	40	0.02	0.26

图 2 不同载体 Ru 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布Fig.2 N_2 physisorption isotherms and pore size distributions for Ru catalysts over different supports

容；而 HT 载体由于其规则的层状结构，吸附的活性位主要是层边缘结构，氮分子无法进入层间，因此在 N_2 吸附下表现吸附孔容较低^[24]。

图 3 是固体碱负载 Ru 催化剂的 XRD 图谱。比较镁铝水滑石焙烧前后的 XRD 图谱，可以看到镁铝水滑石经 400℃焙烧后，晶体结构完全改变。这是由于在焙烧过程中镁铝水滑石发生分解，其结合水、羟基和 CO_3^{2-} 消失，有序的层状结构被破坏。HT-400 的 XRD 谱中可在 36.8°、42.9° 和 62.3° 观察到衍射峰，分别对应 MgO 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。这表明焙烧后水滑石转变成了复合金属氧化物。不过由于水滑石的结构具有记忆性，该复合氧化物在反应水溶液中能还原为含羟基的层状结构，从而在反应中实现其碱催化作用。值得注意的是，Ru 催化剂的 XRD 图谱都没有检测到 Ru 金属的衍射峰，这是由于 Ru 金属负载量较低，且颗粒在载

体表面高度分散（后续的 TEM 照片表明 Ru 颗粒的平均粒径在 2 nm 左右），导致其低于 XRD 的检测下限。这一现象在之前研究焙烧对 Ru/CNFs 催化剂的影响时也观察到^[20]。

图 4 给出了不同载体负载 Ru 金属催化剂的代表性的 TEM 图片以及根据 TEM 图统计得到的 Ru 颗粒粒径分布。从图中可见，Ru 金属颗粒较好地以近球形粒子分散在 3 种载体表面，分布也较均匀。相比较而言，Ru 颗粒在具有较大比表面积的 HT 表面的平均粒径最大约为 2.4 nm，而在具有最小比表面积的 HAP 表面的平均粒径最小，约为 1.5 nm。通常而言，载体比表面积越大，越有利于活性金属的分散。但是对于本文研究的 3 种载体由于其微观结构和物理性能差异较大，造成金属与载体之间的作用亦差异较大，因此 Ru 金属颗粒在载体表面的分散与其表面积的关系不合常规。

焙烧后的水滑石材料 HT-400 由于其层状结构，Ru 在载体上的分布主要在层状结构的边缘和台阶，其平板面对于 Ru 的吸附较弱，因此分散度较低。CNFs 是板式结构的纳米纤维，由石墨烯片堆积成纤维，Ru 颗粒均匀地分布在 CNFs 表面的石墨层边缘。HAP 的比表面积最低，但 Ru 在 HAP 载体上表现出很好的分散度。这是由于 Ru 离子可以与 HAP 中的 Ca 离子发生离子交换，从而使得 Ru 离子在 HAP 表面高度分散。Ru 离子与 HAP 可进行离子交换的这一现象已经通过 DRIFT 研究得到证实^[30]。

2.1.2 不同载体的催化剂催化活性比较 采用 3 种载体负载的 Ru 催化剂，不添加碱促进剂，在山梨醇氢解中进行评价，得到的山梨醇转化率和目标产物选择性如表 2 所示。从中可以看出，在不使用碱

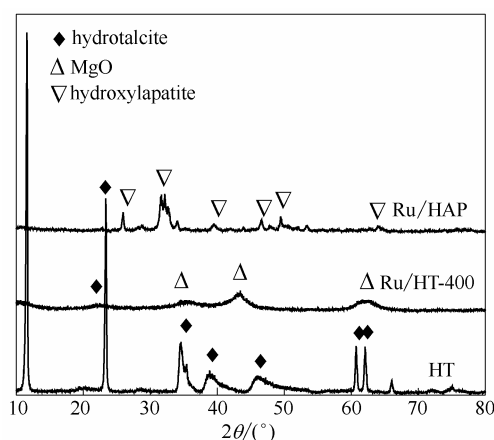


图 3 不同载体负载 Ru 金属催化剂的 X 射线衍射图

Fig.3 XRD patterns of Ru catalysts over different supports

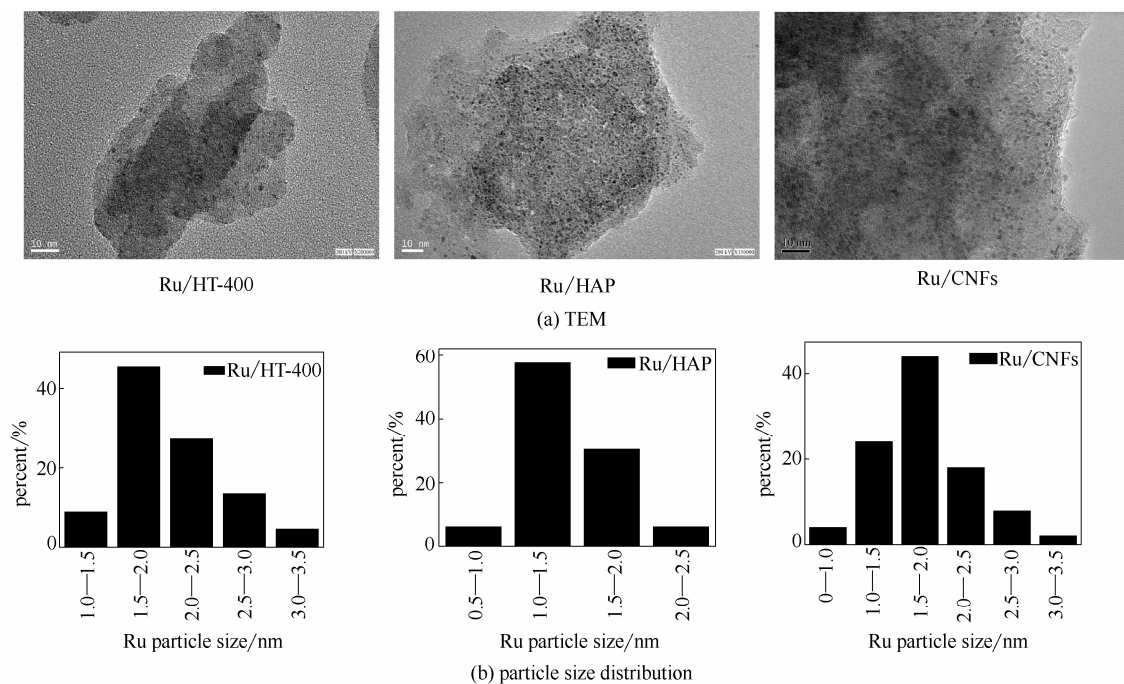


图 4 不同载体负载 Ru 金属催化剂的 TEM 和相应粒径分布

Fig. 4 TEM images and Ru particle size distributions for Ru over different supports

促进剂的条件下, Ru/HT-400 和 Ru/HAP 催化剂表现出较 Ru/CNFs 更高的活性, 山梨醇转化率更高。这一结果表明, 固体碱作为催化剂载体在山梨醇氢解过程中确实可以促进反应, 起到双功能催化剂的作用。当使用 Ru/HT-400 催化剂时, 山梨醇的转化率和产物中 EG、1,2-PG 和甘油的选择性均高于使用 Ru/CNFs 催化剂时的反应结果。当使用 Ru/HAP 催化剂时, 山梨醇的转化率较 Ru/CNFs 显著提高, 但是 EG、PG 和甘油的选择性则明显降低。

对于 Ru/HT-400 催化剂, 水滑石经过 400℃ 焙烧后, 比表面积上升, 提高了 Ru 金属在其上的分散度, 同时焙烧后碱中心大量增多^[24], 使其具有较强的碱性, 促进了山梨醇氢解反应的进行。对于 Ru/HAP 催化剂, 由于 Ru 晶粒的高度分散, 使得山

梨醇更易脱氢产生大量的含羰基的中间产物, 同时其表面的大量羟基可以催化羟醛缩合, 但是过多的羟基也同样导致杂乱的缩合, 从而导致大量不需要的副产物的产生。从 Ru/HAP 催化剂的产物的液相色谱图中可以观测到较多的杂质峰, 这直接影响了目标产物的选择性, 如表 2 所示。因此, 对于山梨醇氢解过程而言, 镁铝水滑石的碱性和结构更适宜作为催化剂载体。

2.2 镁铝水滑石负载 Ru 催化剂的工艺优化

2.2.1 焙烧温度对 Ru/HT 及其催化性能的影响

Ru/HT-400 催化剂的 XRD 已经表明, HT 在焙烧过程中会发生热分解。已有的研究表明^[25]水滑石热分解过程包括脱去层间水, 脱去碳酸根离子, 层板间羟基脱水等步骤, 生成双金属复合氧化物。在加热过程中, HT 的有序层状结构被破坏, 表面积增加, 孔容增加; 同时焙烧过程也会在水滑石的表面碱性产生显著的影响。因此本文考察了在 400、500 及 600℃ 焙烧后的 HT 的物理化学性能的变化及其负载的 Ru 催化剂在山梨醇氢解中的催化性能。

根据 N₂ 吸附-脱附等温线 (比较类似, 为简明起见未给出) 可得到 HT 经 400、500 及 600℃ 焙烧后的结构性能, 如表 3 所示。可知在较低温度 400℃ 下焙烧时, 水滑石载体 HT 主要是结晶水和 OH 的脱除, 形成了部分的微孔。而随着焙烧温度的升

表 2 不同载体负载的 Ru 催化剂的催化活性

Table 2 Catalytic performance for Ru catalysts over different supports

Catalyst	Sorbitol conversion/%	Product selectivity/%		
		EG	1,2-PG	Glycerol
Ru/HT-400	19.5	27.6	34.5	34.6
Ru/HAP	38.6	17.3	15.0	14.2
Ru/CNFs	17.5	25.4	33.5	32.4

Note: Reaction condition are 20% sorbitol aqueous solution 330 g, reaction temperature 220℃, catalyst amount 0.5 g, pressure 10 MPa, reaction time 4 h.

表 3 不同温度焙烧后水滑石负载 Ru 催化剂的
结构性质比较

Table 3 Textural properties for Ru over HT supports
calcined at different temperatures

Catalyst	Specific surface area /m ² · g ⁻¹	Micropore area /m ² · g ⁻¹	Micropore volume /cm ³ · g ⁻¹	Pore volume /cm ³ · g ⁻¹
Ru/HT-400	164	45	0.02	0.14
Ru/HT-500	187	5	0	0.19
Ru/HT-600	139	0	0.01	0.19

高, CO_3^{2-} 以 CO_2 的形式脱除, 在 HT 晶粒内形成了较多的孔道, 比表面积增大, 而微孔结构逐渐减少, 孔容则逐渐增加。但当温度进一步升高到 600℃ 时, 分解后形成的部分金属氧化物开始烧结, 形成尖晶石 MgAl_2O_4 (可参见后续的 XRD 表征结果), 因此催化剂的比表面积又有所降低。对于液相加氢反应而言, 催化剂较多的微孔往往是不利因素, 因为金属颗粒会堵塞微孔, 位阻效应的存在使反应物分子无法接触到微孔孔道中的活性组分, 并最终影响反应的转化率和目标产物的选择性。微孔结构的减少可以有效缓解液相反应过程中的传质限制, 有利于反应物与活性组分充分接触。

不同温度焙烧 HT 负载 Ru 催化剂的 XRD 谱图如图 5 所示。从图中看出镁铝水滑石在 400~600℃ 焙烧后水滑石的特征衍射峰几乎完全消失, 意味着其层状水滑石结构经焙烧塌陷, 生成的主要是 MgO 和 Al_2O_3 的复合氧化物 (LDO)。可以观测到 MgO 的 3 个最强衍射峰, 但无法观测到清晰的氧化铝衍射峰。这可能由于 Al^{3+} 高度分散于 MgO 的结构中,

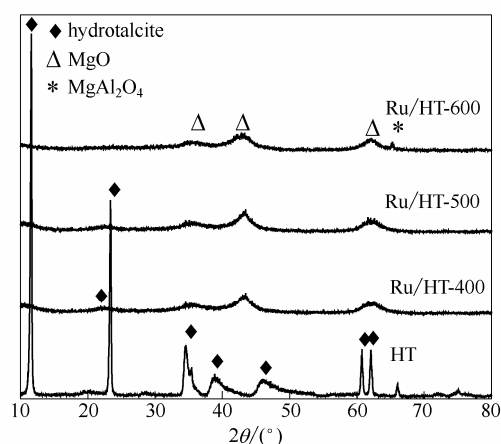


图 5 不同温度焙烧后的 HT 载体负载 Ru 金属
催化剂的 X 射线衍射图

Fig.5 XRD patterns of Ru catalysts over HT supports calcined
at different temperatures

也可能因 Al_2O_3 结晶度低, 衍射峰宽化并被 MgO 的衍射峰所掩盖造成。不同温度焙烧后的 HT 晶相结构差别不大, 但经 600℃ 焙烧后样品在 65° 观测到衍射峰, 可归属于 MgAl_2O_4 尖晶石, 这意味着高温焙烧使 MgO 和 Al_2O_3 发生了烧结, 生成了少量的镁铝尖晶石。这一结果与 Yuan 等^[26]采用水滑石材料作为载体负载 Pt 催化甘油氢解过程的研究结果非常接近。他们的研究发现随着焙烧温度提高, MgO 的结晶度提高, 600℃ 焙烧后的水滑石也出现了镁铝尖晶石相, 同时焙烧后的水滑石负载的 Pt 催化剂虽然仅出现 MgO 的衍射特征峰, 但其碱强度及催化活性均明显高于 Pt/MgO。与 2.1.1 节观测的结果类似, 图 5 的 XRD 图谱中也同样未观测到任何归属于 Ru 物种的衍射峰。但根据 CO 化学吸附测定的 Ru 分散度得到 Ru/HT-400、Ru/HT-500、Ru/HT-600 表面的 Ru 颗粒平均粒径分别为 2.5、1.7 和 2.0 nm。

对不同温度焙烧后的 HT 载体进行 CO_2 -TPD 表征, 结果如图 6 所示。HT-500 脱附的 CO_2 量最多, 且在低温 (<400℃) 脱附量明显多于 HT-400 和 HT-600。而 HT-600 脱附的 CO_2 量最少, 脱附主要集中在 600℃ 以上的高温段。这意味着在 HT-500 表面的碱含量最多, 主要为中低等强度的碱性位 (CO_2 脱附温度低于 400℃), 而强碱性位含量较其他样品少; 而 HT-600 的碱含量显著减少, 但减少的主要是中等强度碱, 而强碱性位数量 (CO_2 脱附温度高于 600℃) 则没有明显变化。这是由于 400℃ 焙烧 HT 时, 水滑石没有完全分解, 导致碱性位没有充分暴露; 500℃ 焙烧 HT 使得镁铝水滑石完全分解, 碱性位充分暴露; 而更高温度的焙烧使得部分样品转化为尖晶石, 碱性基团逸出使得碱含量降低^[25]。

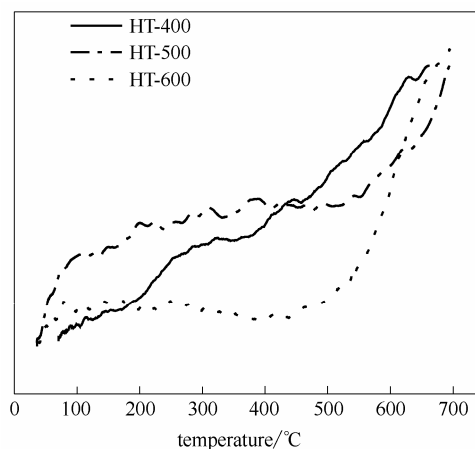


图 6 不同温度焙烧后的水滑石的 CO_2 -TPD

Fig.6 CO_2 -TPD of HT calcined at different temperatures

不同温度焙烧的 HT 负载 Ru 催化剂的 N₂ 物理吸附、XRD 和 CO₂-TPD 表征结果表明焙烧温度对 Ru/HT 催化剂的织构、晶相组成以及碱性有显著的影响, 可以预见一定会对其催化性能有影响。表 4 比较了不同温度焙烧 HT 负载 Ru 催化剂在未添加碱助剂的山梨醇氢解反应中的催化性能。从表中可以看出, Ru/HT-500 表现出最好的活性和目标产物选择性, EG、1,2-PG 和甘油三者的总选择性高达 90% 以上; Ru/HT-400 的山梨醇转化率较低, 但选择性较高; 而 Ru/HT-600 不仅转化率较 Ru/HT-500 降低, 目标产物的选择性更是显著降低。

表 4 不同温度下焙烧水滑石负载 Ru 催化剂的催化性能
Table 4 Catalytic performance of Ru catalysts over HT calcined at different temperatures

Catalyst	Sorbitol conversion/ %	Product selectivity/%		
		EG	1,2-PG	Glycerol
Ru/HT-400	14.2	22.8	33.1	23.6
Ru/HT-500	20.5	30.9	38.5	26.7
Ru/HT-600	16.3	20.8	22.5	11.1

Note: Reaction condition are 20% sorbitol aqueous solution 330 g, reaction temperature 220 °C, catalyst amount 0.5 g, pressure 10 MPa, reaction time 3 h.

根据山梨醇氢解机理研究^[21], 山梨醇首先在 Ru 等过渡金属表面发生脱氢反应, 生成含羰基的中间体, 该中间体在碱的作用下发生羟醛缩合导致 C—C 键断裂, 断裂后的低碳羰基化合物进一步加氢生成乙二醇和丙二醇等目标产物。Ru 金属颗粒在 HT 表面的分散度以及 HT 载体表面碱性位的数量显然会对山梨醇氢解过程产生重要的影响。载体焙烧温度对其负载 Ru 催化剂性能的影响也主要是通过影响 Ru 晶粒的大小和碱性两个方面达成。不同焙烧温度导致载体结构性能的变化使得 Ru 晶粒大小按 Ru/HT-500 < Ru/HT-600 < Ru/HT-400 顺次递增, 而山梨醇的转化率按 Ru/HT-500 > Ru/HT-600 > Ru/HT-400 顺次递减。这表明, Ru 晶粒的大小决定了山梨醇的转化活性。另一方面, HT 的碱性对于

山梨醇氢解过程也有显著的影响, HT-500 表面具有最多的碱性基团, 且其碱性位主要是中低强度, Ru/HT-500 也得到了最高的目标产物选择性。这与机理研究中中等强度的碱性位对于山梨醇氢解最有利的结论一致^[21]。

2.2.2 碱促进条件下的催化性能比较 通过优化氢解反应的催化剂用量, 并与加入 CaO 促进剂的 Ru/CNFs 催化结果作比较, 进一步考察了 Ru/HT 催化剂在山梨醇氢解过程中的应用可行性, 结果如表 5 所示。可见, 在其他反应条件不变的情况下, 随着催化剂用量的增加, 山梨醇的转化率显著增加, 而产物选择性先增大后降低。在山梨醇氢解过程中, 第一步经由醇类分子中—OH 基团的 O 在 Ru 活性位上的吸附实现, 催化剂量增大, 使得反应体系中 Ru 活性位数量相应增多, 较多的山梨醇分子吸附在 Ru 活性位上进行反应。同时, 山梨醇脱氢后中间产物的逆向羟醛缩合反应是一个碱促进的 C—C 键断裂的反应, 对于 Ru/HT 催化剂而言, 由于其同时具有金属活性位和碱性位, 催化剂的增加也意味着反应中间产物可以接触的碱性位也同时增加。因此, 催化剂的增加同时促进了第一步脱氢反应和后续的中间产物进一步发生逆向羟醛缩合反应, 提高了山梨醇的转化率。但催化剂的量增加到一定程度后, 脱氢反应的增加不及 C—C 键的断裂, 因此虽然山梨醇选择性进一步增加, 但目标产物的选择性反而有所降低。

表 5 也同时列出了采用 Ru/CNFs 催化剂, 当在反应体系中加入 3 g CaO 碱促进剂, 其他反应条件保持一致时, 山梨醇氢解反应的产物选择性数据。可以看到, 该条件下山梨醇的转化率与采用 2 g Ru/HT-400 催化剂的转化率相当, 但是其产物的选择性明显低得多, 尤其是甘油的选择性不到后者的一半。比较两个体系产物的高效液相色谱图 (图 7) 可以看出, 使用 CaO 作为促进剂时, 产物中存在 Ca²⁺与中间产物络合而生成的未知产物峰 1', 而当

表 5 Ru/HT 与含碱促进剂的 Ru/CNFs 催化山梨醇氢解性能比较

Table 5 Comparison for sorbitol hydrogenolysis over Ru/HT and Ru/CNFs with base promoter

Catalyst	Catalyst amount/g	CaO/g	Sorbitol conversion/%	Product selectivity/%		
				EG	1,2-PG	Glycerol
Ru/HT-400	0.5	0	14.2	22.8	33.1	23.6
Ru/HT-400	1.0	0	20.5	27.6	36.5	26.3
Ru/HT-400	2.0	0	38.1	26.2	33.8	25.5
Ru/CNFs	0.5	3.0	38.9	25.4	29.6	11.2

Note: Reaction condition are 20% sorbitol aqueous solution 330 g, reaction temperature 220 °C, pressure 10 MPa, reaction time 3 h.

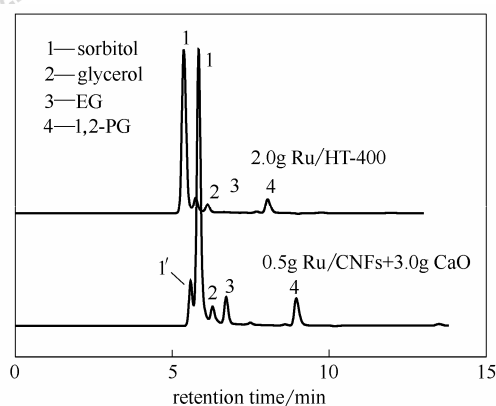


图 7 Ru/HT-400 和 Ru/CNFs 催化山梨醇氢解产物液相色谱图比较

Fig.7 Comparison of HPLC chromatograms for products over Ru/HT-400 and Ru/CNFs

采用 Ru/HT 催化剂时,产物中除了已知的目标产物,基本没有观测到其他的杂质峰。同时,当反应中加入 CaO 时,异构化反应和不规则的 C—C 键断裂也会因过多的一OH 生成而增加,从而降低目标产物的选择性。更重要的是,促进剂的加入对反应后溶液中催化剂的分离和回收造成了很大的困扰,同时碱促进剂的分离和回收也增加了很大的成本。因此,相比于使用碱促进的 Ru/CNFs 催化剂,镁铝水滑石负载的 Ru 催化剂在山梨醇氢解过程中具有明显的优势,具有较好的应用前景,值得进一步探索,相关的研究正在进行中。

3 结 论

(1) 羟基磷灰石和镁铝水滑石等固体碱负载的 Ru 催化剂在无碱促进剂的条件下在山梨醇氢解中表现出较好的催化性能。

(2) 相比于使用碱促进的 Ru/CNFs 催化剂,镁铝水滑石负载的 Ru 催化剂在山梨醇氢解过程中应用无须进行碱促进剂的分离和回收,具有明显的优势和较好的应用前景。

(3) 镁铝水滑石焙烧温度对其负载 Ru 催化剂性能影响显著,500℃焙烧的镁铝水滑石具有较强的碱性和最大的比表面积,其负载的 Ru 催化剂在山梨醇氢解中表现出最高的活性和二元醇选择性,同时减少了副产物的产生。

References

[1] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**: 7164-7183

[2] Ruppert A M, Weinberg K, Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**: 2564-2601

[3] Chen X G, Wang X C, Yao S X, Mu X D. Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalyst [J]. *Catal. Commun.*, 2013, **39**: 86-89

[4] Zhang J, Li J B, Wu S B, Liu Y. Advances in the catalytic production and utilization of sorbitol [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**: 11799-11815

[5] Casale B, Marini L. Process for producing lower polyols and mixtures thereof[P]: EP, 0510238. 1991-04-26

[6] Chao J C, Huibers D T A. Catalytic hydrogenolysis of alditols to product glycerol and polyols[P]: US, 4366332. 1982-12-28

[7] Chopade S P, Miller D J, Jackson J E, Werpy T O, Frye J G, Zacher A H. Catalysts and process for hydrogenolysis of sugar alcohols to polyols[P]: US, 6291725. 2006-11-07

[8] Dubeck M, Knapp G G. Two stage hydrogenolysis of carbohydrate to glycols using sulfide modified ruthenium catalyst in second stage [P]: US, 4476331. 1984-10-09

[9] Giuseppe G, Bruno C. Method for producing lower polyhydric alcohols and a new ruthenium-base catalyst used in this method [P]: US, 5600028. 1997-02-04

[10] Tanikella. Hydrogenolysis of polyols to ethylene glycol [P]: EP, 0072629. 1982-07-21

[11] Banu M, Sivasanker S, Sankaranarayanan T M, Venuvanalingam P. Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY[J]. *Catal. Comm.*, 2011, **12**: 673-677

[12] Banu M, Venuvanalingam P, Shanmugam R, Viswanathan B, Sivasanker S. Hydrogenolysis of sorbitol over Ni, Pt and Ru supported on NaY[J]. *Top. Catal.*, 2012, **55**: 897-907

[13] Sohounloue D K, Montassier C, Barbier J. Catalytic hydrogenolysis of sorbitol [J]. *Kinet. Catal. Lett.*, 1983, **22**: 391-397

[14] Montassier C, Ménéz J C, Hoang L C, Renaud C, Barbier J. Aqueous polyol conversions on ruthenium and on sulfur modified ruthenium [J]. *J. Mol. Catal.*, 1991, **70**: 99-110

[15] Wang K, Hawley M C, Furney T C. Mechanism study of sugar and sugar alcohol hydrogenolysis using 1, 3-diol model compounds[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**: 3766-3770

[16] Zhao L, Zhou J H, Sui Z J, Zhou X G. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst[J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65**: 30-35

[17] Zhou J H, Zhang M G, Zhao L, Li P, Zhou X G, Yuan W K. Carbon nanofiber/graphite-felt composite supported Ru catalysts for hydrogenolysis of sorbitol[J]. *Catal. Today*, 2009, **147S**: S225-S229

[18] Zhao L, Zhou J H, Yang G, Ji Y, Zhang M G, Chen H, Zhou X G. Sorbitol hydrogenolysis to glycols over carbon nanofibers/graphite-felt composite supported Ru catalyst in a trickle bed reactor[J]. *Energy Source Part A*, 2012, **34**: 1-9

[19] Zhao L, Zhou J H, Chen H, Zhang M G, Sui Z J, Zhou X G. Carbon nanofibers supported Ru catalyst for sorbitol hydrogenolysis to glycols: effect of calcination[J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2010, **27**(5):1412-1418

[20] Chen Hong(陈宏), Zhou Jinghong(周静红), Zhao Long(赵龙), Sui Zhijun(隋志军), Zhou Xinggui(周兴贵). Effect of gaseous oxidation on the properties of carbon nanofibers and Ru/CNFs for sorbitol hydrogenolysis[J]. *Chem. React. Eng. Tech.*(化学工程与工艺),

- 2010(1): 24-29
- [21] Liu G C, Zhou J H, Sui Z J, Zhou X G, Yuan W K. Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofibers supported ruthenium catalyst: the role of base promoter[J]. *Chin. J. Catal.*, 2014, **35**(5): 692-702
- [22] Wang L, Li D L, Watanabe H, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. Catalytic performance and characterization of Co/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors for the steam gasification of biomass[J]. *Appl. Catal. B*, 2014, **150**: 82-92
- [23] Zeng H Y, Liao K B, Deng X, Jiang H, Zhang F. Characterization of the lipase immobilized on Mg-Al hydrotalcite for biodiesel[J]. *Process Biochem.*, 2009, **44**: 791-798
- [24] Sumeet K, Sharma L, Parimal A P, Raksh V J. Reconstructed Mg/Al hydrotalcite as a solid base catalyst for synthesis of jasminaldehyde[J]. *Appl. Catal. A*, 2010, **386**: 34-42
- [25] Rao M M, Reddy B R, Jayalakshmi M, Jaya V S, Sridhar B. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis[J]. *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**: 347-359
- [26] Yuan Z L, Wu P, Gao J, Lu X Y, Hou Z Y, Zheng X M. Pt/solid-base: a dominant catalyst for glycerol hydrogenolysis in a base-free aqueous solution[J]. *Catal. Lett.*, 2009, **130**: 261-265
- [27] Wuyts S, De Vos D E, Verpoort F, Depla D, De Gryse R, Jacobs P A. A heterogeneous Ru-hydroxyapatite catalyst for mild racemization of alcohols[J]. *J. Catal.*, 2003, **219**: 417-424
- [28] Peeters A, Claes L, Geukens I, Stassen I, De Vos D. Alcohol amination with heterogeneous ruthenium hydroxyapatite catalysts[J]. *Appl. Catal. A*, 2014, **469**: 191-197
- [29] Chen W, Huang Z L, Liu Y, He Q J. Preparation and characterization of a novel solid base catalyst hydroxyapatite loaded with strontium[J]. *Catal. Comm.*, 2008, **9**: 516-521
- [30] Opre Z, Ferri D, Krumeich F, Mallat T, Baiker A. Insight into the nature of active redox sites in Ru-containing hydroxyapatite by DRIFT spectroscopy[J]. *J. Catal.*, 2007, **251**: 48-58