

文章编号: 1001-3555(2014)01-0029-10

丙酸水相加氢反应中 Ru 负载量对 C—C 键断裂的影响

陈伦刚¹, 刘 勇^{1,2}, 龙金星¹, 张兴华¹, 张 琦¹, 王铁军^{1*}, 马隆龙^{1*}

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 考察了(1.0%、4.0%、6.0%) Ru/ZrO₂ 催化剂的丙酸水相加氢性能. 采用 N₂ 物理吸附、CO 脉冲化学吸附、H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)、CO 和丙酸吸附傅里叶变换红外光谱(FTIR)研究了 Ru/ZrO₂ 催化剂的物理化学性质. CO-FTIR 表明, Ru 负载量增加, 催化剂表面 Ru 粒子的富电子程度增加, 更接近金属 Ru 的本征特性. 丙酸 FTIR 表明, 丙酸分子在 Ru/ZrO₂ 催化剂表面经解离吸附主要形成丙酰基和丙酸盐物种. 随 Ru 含量增加, 丙酰基更容易发生脱羰反应, 导致 C—C 键断裂.

关键词: 丙酸; 红外光谱; 水相; 加氢; 酰基; 脱羰反应

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

木质纤维素类生物质是地球上分布广阔的含碳可再生资源, 经它转化生产的化学品具有可持续性发展前景, 被认为是替代当今石油化工产品的有效手段之一^[1-2]. 生物质基化学品和燃料生产的一条重要路线是, 首先将各种木质纤维素类生物质原料(Biomass feeds)通过发酵或水解等手段得到糖类(包括葡萄糖、果糖等)化合物, 然后进一步转化为生物质平台化合物(Bioplatform molecules), 如一些羧酸、琥珀酸、乳酸、糖醇等, 最后通过生物或化学方法制备所需的化学品和燃料^[1-2].

化学品生产过程中, 传统的石油化工路线通过各种催化反应向反应分子里加入所需的官能团, 而生物质平台化合物含有多种含氧官能团, 如—OH、—C=O 和—COOH 等, 在生产过程中可以减少许多中间反应步骤, 实现选择性地催化反应就可以生产所需的产品^[3]. 由于这些生物质原料含有多种含氧官能团, 热稳定性差, 通常是利用液相催化反应^[3]. 由于这些含氧官能团有较好的亲水性, 许多液相反应是以水作溶剂, 在水相或者在含水和有机溶剂的两相体系中进行^[3]. 近年来, 水相体系的催化加氢、氢解和重整反应逐渐受到重视, 期望以生物平台化合物为原料通过水相催化来制备

燃料或高附加值化学品. 如乳酸^[4]、甘油^[5-7]水相加氢/氢解制备丙二醇; 琥珀酸水相加氢制备 1,4-丁二醇^[8]; 葡萄糖^[9-10]、山梨醇^[11-12]和甘油^[13-14]水相重整制氢和烃燃料.

水相催化反应中, 有机羧酸的水相加氢被认为是一种最有潜力的新反应路线^[15]. 羧酸水相加氢避免了酯化过程、有机溶剂的使用和污染物的产生, 具有原子经济性和连续性的特点^[15]. 羧酸水相加氢生成醇的催化体系中, Ru 催化剂具有良好的性能^[16], 但在较高温度下 C—C 键断裂活性高, 导致较多副产物的生成与碳的损耗. Zhang 等^[4]研究了 Ru/C 催化剂上丙酸、乳酸的水相加氢反应, 表明低温和高氢气压力下有利于醇产物的生成, 同时伴随甲烷、乙烷和丙烷副产物的生成, 高温下副产物增加明显. Minh 等^[8]研究活性炭负载的双金属催化剂上琥珀酸水相加氢制 1,4-丁二醇的反应, 指出负载 Ru 催化剂的碳损耗率最高可达 24%. 此外, 关于 Ru 基催化剂上甘油加氢或氢解制备丙二醇的反应, 曾报道也有一定量的小分子烷烃产生^[5-7]. 对于羧酸和多元醇的加氢反应, 通常认为小分子副产物主要来自金属 Ru 催化的 C—C 键断裂反应^[5]. 因此, 对于含有含氧官能团的生物质原料转化为化

收稿日期: 2013-10-20; 修回日期: 2013-12-17.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 51006110 & 21206162); 广东省自然科学基金(S2013040016417)和广东省中国科学院全面战略合作项目(2012B090400042)资助.

作者简介: 陈伦刚(1981-), 男, 博士, 助理研究员.

* 通讯联系人, E-mail: wangtj@ms.giec.ac.cn; mall@ms.giec.ac.cn; Tel: +86-020-87057751.

学品或燃料的反应,面临着选择性脱氧的挑战.通常,在脱氧过程中涉及到羰基、羧基的 C=O 加氢,还包括 C—O 和 C—C 键的断裂反应.其中 C—C 键断裂反应导致大量的小分子产物,严重影响了目标产物的选择性.因此,深入认识羧酸分子在金属催化剂上的 C—C 键断裂机理及金属含量的影响,一定程度能为催化剂的设计与应用提供基础理论支撑.

前期的研究表明,羧酸在负载 Ru 催化剂上的 C—C 键断裂反应主要来自酰基中间物种在 Ru 活性位上的脱羰反应^[17].我们通过考察不同负载量的 Ru/ZrO₂ 催化剂上丙酸水相加氢性能,结合丙酸吸附的漫反射傅里叶变换红外光谱(PA-DRIFTS)和 CO 吸附的傅里叶变换红外光谱(CO-FTIR)来认识金属 Ru 含量对羧酸 C—C 键断裂或酰基脱羰反应的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂等体积浸渍法制备. ZrO₂ (江苏千叶公司)比表面积为 58 m² · g⁻¹, 孔容为 0.13 cm³ · g⁻¹, 平均孔径为 6.9 nm. 浸渍前测定载体的吸水率. 先将一定量的 RuCl₃ 水溶液(0.01 g/mL)加入载体中,浸渍 12 h 后,120 °C 干燥 12 h,再移至马弗炉 500 °C 空气焙烧 6 h,得到 Ru/ZrO₂ 催化剂. 不同 Ru 负载量的催化剂表示为 *n*Ru/ZrO₂, 如 1.0Ru/ZrO₂ 代表 Ru 负载量为 1.0%.

1.2 催化剂的表征

催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径采用低温 N₂ 物理吸附法,用 Micromeritics ASAP 2420 物理吸附仪测定. 测试前,样品在 90 °C 和 250 °C 分别脱气 6 h. 测试时,样品在液氮中冷却至 -196 °C,采用静态法测定样品的 N₂ 吸附和脱附等温线. 用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算比表面积 ($P/P_0 = 0.05 \sim 0.22$, N₂ 分子截面积 0.162 nm²); 基于 Kelvin 方程,用 Berrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算孔分布曲线.

催化剂的 Ru 分散度采用 CO 脉冲化学吸附测定,在 Micromeritics Auto Chem. 2920 (USA) 化学吸附仪上进行,用热导 (TCD) 检测. 样品先在 H₂ 中 (20 mL · min⁻¹), 以 10 °C · min⁻¹ 的速率升至 300 °C 还原 3 h, 随后气氛切换为 Ar (50 mL · min⁻¹) 升温到 350 °C 吹扫 1 h. 最后降到 0 °C, 等温

度稳定后进行 CO 脉冲吸附,直到记录的峰面积恒定. Ru 分散度通过 CO 化学吸附的量来计算,假设吸附的 CO 分子与表面金属原子的比例为 CO/Ru = 1.

程序升温还原 (H₂-TPR) 在 Micromeritics Auto Chem. 2920 (USA) 化学吸附仪上测定. CO 红外光谱 (CO-FTIR) 和丙酸吸附漫反射傅里叶变换红外光谱 (PA-DRIFTS) 在德国 Bruker 生产的 Vertex 70 型红外光谱仪上进行,详细操作过程见文献 [17-18].

1.3 催化剂的评价

催化剂评价在滴流床反应器 (316L 型号, 长 1 300 mm, 直径 11 mm) 中进行. 催化剂装填在恒温段内, 上下装入石英砂. 评价前, 催化剂常压下纯氢还原, 由室温升到 300 °C 还原 3 h, 然后降至反应温度并调节所需压力. 原料 (5% 的丙酸水溶液) 由计量泵输入反应器与 H₂ 混合后进入反应床层. 温度控制使用两路六十段温控仪控制, 偏差 ±0.5 °C.

1.4 反应产物分析

反应产物在冰水冷凝阱中冷凝后进入气液分离器进行收集, 尾气放空后用在线色谱分析组成, 水相组分采用离线分析. 反应的转化率和选择性以含碳的摩尔数计算. 水相组分采用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析, 以 DB-WAX 毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm), 氢火焰 (FID) 检测器. 色谱柱初温为 30 °C, 恒定 8 min, 以 10 °C · min⁻¹ 的速率升至 140 °C, 恒定 7 min, 再以同样的速率升至 230 °C, 恒定 5 min, He 为载气, 汽化与检测温度为 250 °C, FID 检测, 能检测出水相中的醇、醛、酮、酯、酸化合物, 采用外标法定量.

尾气中的气体 H₂、CO 和 CH₄ 采用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析, 以 MoleSieve 5A 为色谱柱 (30 m × 0.53 mm, Ar 载气), 色谱柱初温: 40 °C, 终温: 180 °C, 升温速率: 5 °C · min⁻¹, TCD 检测; C₁-C₉ 烃采用 Agilent 6890N 气相色谱仪分析, Al₂O₃ 弹性石英毛细管色谱柱 (50 m × 0.53 mm, N₂ 载气), 色谱柱初温: 40 °C, 先以 5 °C · min⁻¹ 的速率升至 150 °C 后, 再以 10 °C · min⁻¹ 的速率升至 180 °C, FID 检测; 尾气中 CO₂ 采用外标法, 用 Agilent 4890D 气相色谱仪分析, Hayesep N 色谱柱 (2.4 m × 3 mm, H₂ 载气), 色谱柱初温: 40 °C, TCD 检测; 尾气分析数据采用甲烷关联的校正归一法进行计算.

2 结果与讨论

2.1 物理化学吸附

表 1 是 N_2 物理吸附测定的催化剂织构性质及 CO 脉冲化学吸附测定的 Ru 分散度和金属粒子大小。

表 1 不同 Ru 负载量 Ru/ZrO₂ 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of Ru/ZrO₂ catalysts with different Ru loadings

Ru loading /%	S_{BET} /($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume /($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Pore size /nm	Ru Dispersion /% ^a	Ru Particle /nm ^a
1.0	53	0.141	7.62	35.3	3.8
4.0	47	0.128	7.13	28.1	4.8
6.0	42	0.126	6.89	21.4	6.3

a. Metal dispersion were measured by CO pulse chemisorption at 0 °C.

2.2 H₂-TPR

图 1 是不同 Ru 负载量 Ru/ZrO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图。对 1.0Ru/ZrO₂ 催化剂, 两个主要的还原峰分别在 90 °C 和 112 °C 处出现, 这与文献报道一致^[19]。对负载量为 4.0% 和 6.0% 的催化剂, 还原峰主要分别出现在 114 °C 和 119 °C。一般认为, 同一载体负载的催化剂, 其表面呈高分散的 RuO₂ 微小粒子的还原温度相对较低, 而低分散的 RuO₂ 其还原温度相对较高^[20]。显然, Ru 负载量的增加, 催化剂的主要还原峰向高温移动。这表明催化剂表面的金属 Ru 分散度随负载量的增加而逐渐降低, 粒子逐渐变大, 这与前面的化学吸附测定的结果一致。

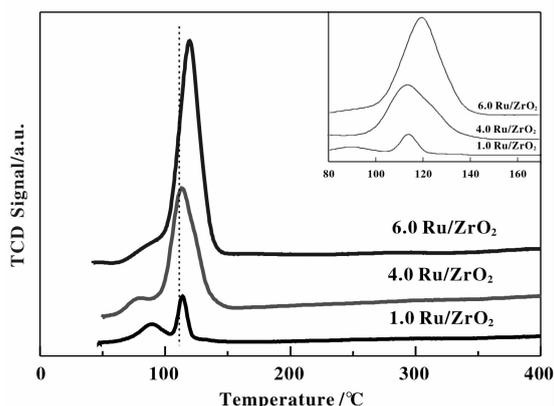


图 1 不同 Ru 负载量 Ru/ZrO₂ 催化剂的 H₂-TPR 图
Fig. 1 H₂-TPR profiles of Ru/ZrO₂ catalysts with different Ru loadings

小。由表可知, 随着 Ru 负载量的增加 (1.0% ~ 6.0%), 催化剂的比表面积逐渐降低; 孔容和平均孔径也逐渐变小; 金属 Ru 分散度也逐渐降低, 从 35.3% 降低到 21.4%, 金属粒子大小从 3.8 nm 增大到 6.3 nm。

2.3 CO-FTIR

催化剂表面吸附 CO 的红外光谱, 可反映出催化剂金属表面的电子态情况。一般认为, CO 在金属 Ru⁰ 上的线式吸附的 C—O 振动频率出现在低频率 (LF) 1 990 ~ 2 060 cm⁻¹ 区域^[21-23]。而高频率 (HF) 2 060 ~ 2 156 cm⁻¹ 区域归属于 CO 吸附在部分氧化的金属 Ru 上 (或者说缺电子的 Ru^{δ+} 上) 形成的多羰基吸附物种而产生的 C—O 振动频率^[21-24]。这些 Ru^{δ+} 活性位通常是微小的 Ru 粒子簇被载体表面羟基 (—OH) 强相互作用形成的^[21-22], 而 Ru⁰ 活性位更接近金属 Ru 的本征性质, 其电子丰富程度要比 Ru^{δ+} 活性位高。

图 2 是不同 Ru 负载量 Ru/ZrO₂ 催化剂的 CO-FTIR 光谱图。从图 2 (a-c) 程序升温的 CO 吸附红外峰可知, CO 分子在 Ru/ZrO₂ 催化剂的吸附较强, 高温下仍保持较强的 CO_{ad} 红外峰。对于 1.0 Ru/ZrO₂ 催化剂, 其 CO_{ad} 红外峰出现在 2 086、2 141 cm⁻¹ 高频峰 (HF) 区域, 而低频峰 (LF) 1 990 ~ 2 060 cm⁻¹ 区域没观察到明显的红外峰。而对于更高负载量的 4.0 Ru/ZrO₂ 和 6.0 Ru/ZrO₂ 催化剂, 它们在 HF 和 LF 区域均出现 CO_{ad} 红外峰, 波数位置分别位于 2 026、2 083、2 137 cm⁻¹ 附近。各催化剂在不同温度段出现的 CO_{ad} 红外峰显示, 随着温度的升高 CO_{ad} 红外峰发生红移, 尤其在 2 083 cm⁻¹ 附近的红外峰表现非常明显。此外, 图 2 (d) 表明随 Ru 负载量的增加, 在 2 028 cm⁻¹ 附近出现红外峰, 同时出现红移趋势。如表 2 所示, Ru 负载量从 1.0% 增加到 6.0%, LF 区域

的红外峰面积所占比例越来越大,从0到43.3%,最后占据主要地位; HF 区域的红外峰面积所占比例逐渐降低,其中 HF₂(~2 086 cm⁻¹)从63.3%降低到

42.5%, HF₁(~2 141 cm⁻¹)从36.7%降低到14.2%; LF/HF₂的峰面积比例从0增加到1.02.

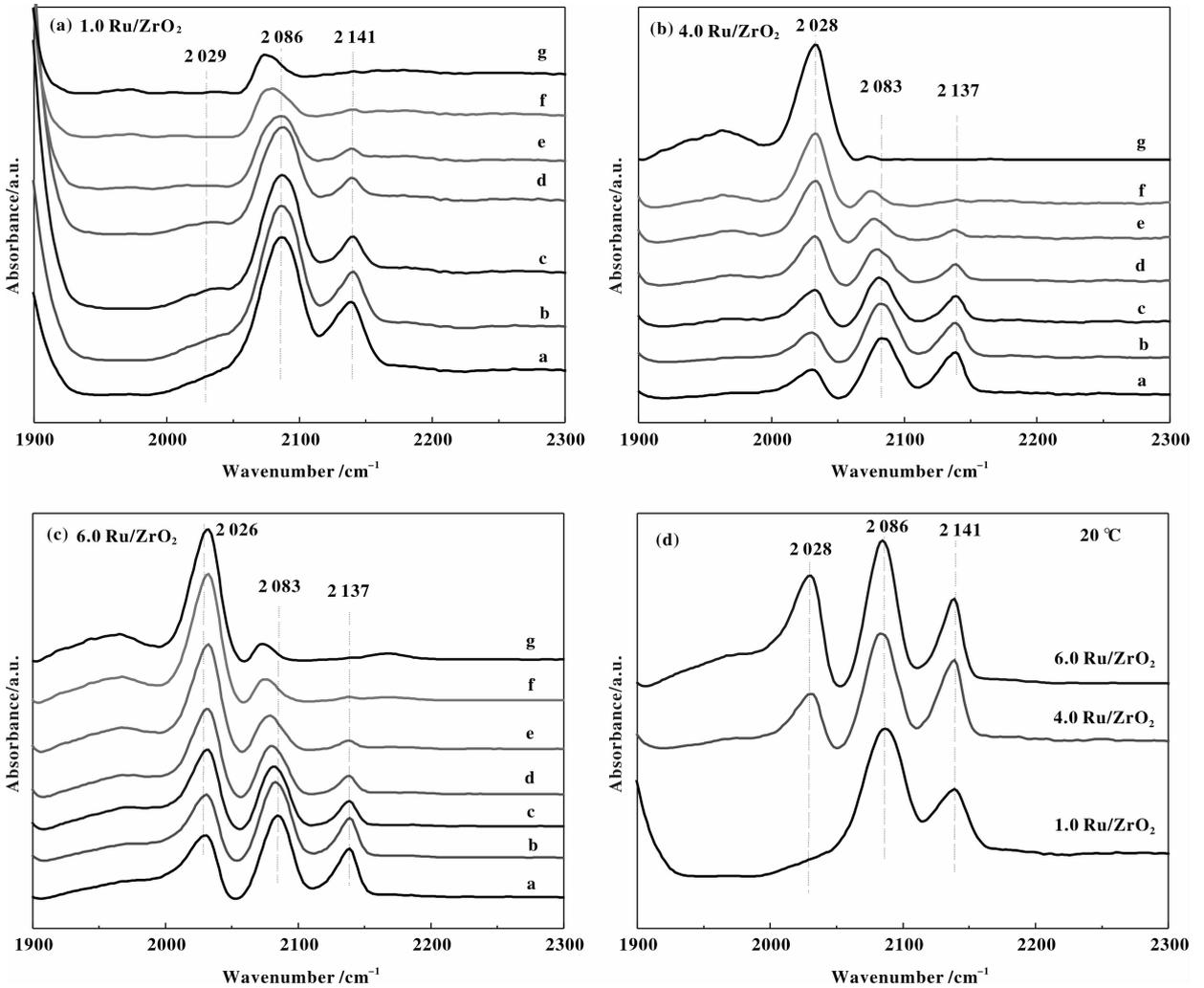


图2 不同 Ru 负载量 Ru/ZrO₂ 催化剂在不同温度段的 CO-FTIR 图

Fig. 2(a-c). Infrared spectra of CO adsorbed on Ru/ZrO₂ catalysts with different Ru loading

((a) 1.0%; (b) 4.0%; (c) 6.0%) at the desorption temperatures (a-20, b-50, c-80, d-110, e-140, f-170 and g-200 °C). Fig. 2(d). Spectra of CO adsorbed on the 1.0, 4.0 and 6.0 Ru/ZrO₂ catalysts at 20 °C.

表2 不同 Ru 含量 Ru/ZrO₂ 催化剂上 CO 红外峰的峰面积比例

Table 2 The percent of spectral area for integrated CO adsorbed bands on the Ru/ZrO₂ catalysts with different Ru loadings.^a

Ru Loading	Percent of spectral area (%)			LF/HF ₂ ^b
	LF(~2 028 cm ⁻¹)	HF ₂ (~2 086 cm ⁻¹)	HF ₁ (~2 141 cm ⁻¹)	
1.0 wt. %	0	63.3	36.7	0
4.0 wt. %	18.6	54.1	27.3	0.34
6.0 wt. %	43.3	42.5	14.2	1.02

a. Infrared spectra of CO adsorbed on the catalysts at 20 °C, and the spectral area was achieved by Gaussian deconvolution;

b. Ratio of spectral area between LF and HF₂.

一般认为, LF 区域(1 990 ~ 2 060 cm^{-1})的红外峰归属于金属 Ru^0 上 CO 的线式吸附所产生的 C—O 振动频率, 归因于 Ru 金属活性中心主要表现出金属 Ru 的本征性质^[21-23], 受载体作用的影响较小; HF 区域(2 060 ~ 2 156 cm^{-1})的红外峰归属于 CO 分子吸附在缺电子的金属 Ru 粒子活性位上或部分氧化的 $\text{Ru}^{\delta+}$ 活性位上(归因于金属 Ru 与载体发生相互作用而导致)^[23], 从而形成多羰基物种所体现的 C—O 键伸缩振动^[21-22, 24]. 事实上, Chin 等^[22]结合 X 射线电子能谱(XPS)和 CO-FTIR 技术研究, 发现还原后的 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面由于金属载体的强相互作用, 导致有相当部分的 Ru 物种是以氧化态形式存在的. 此外, Mazzieri 等^[25]研究了负载 Ru 催化剂上 CO 吸附的红外光谱, 认为高频率区(HF)的红外峰归属于 CO 吸附在具有不同氧化态形式、存在电子缺陷的 Ru 物种($\text{Ru}^{\delta+}$)上. 他们利用 XPS 技术证实, 具有电子缺陷的 Ru 物种($\text{Ru}^{\delta+}$)上的 CO 分子吸附是高频率区(HF)CO 特征红外峰的主要来源. Mitsui 等^[26]通过同样的技术分析了负载 Ru 催化剂上金属 Ru 的电子态, 结果表明, 还原后的 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上金属 Ru 的 $3d_{5/2}$ 电子结合能(280.8 eV)要比还原后的 Ru/ZrO_2 催化剂(279.8 eV)要高, 这是因为 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的金属载体相互作用要比 Ru/ZrO_2 催化剂强. 此外, 张瑞敏等^[27]报道, $\text{Ru}/\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 催化剂的 $\text{Ru } 3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 结合能分别为 280.7 和 284.6 eV, 比金属 Ru^0 的理论值 280.0 和 284.1 eV 分别高 0.7 和 0.5 eV, 说明催化剂表面上的 Ru 基本上是以介于 Ru^0 和 Ru^1 之间的低氧化态形式存在. 结合文献报道, 我们的 CO-FTIR 研究表明(图 2), 各 Ru/ZrO_2 催化剂随温度的升高, HF₂ 区域的红外峰发生红移. 说明 Ru/ZrO_2 催化剂在较高温度下, 其表面金属 Ru 粒子的富电子态程度可能增加. 当然, 这种随温度升高而出现 CO 吸附峰红移的情况有可能来自 CO 吸附物种之间耦合的变化对振动频率的影响. 随温度升高, 吸附分子的覆盖度降低, CO 吸附物种之间的耦合变弱会导致吸附红外峰发生红移^[22]. 对于不同负载量的 Ru/ZrO_2 催化剂, CO 红外峰揭示, 随金属 Ru 含量的增加, LF 区(~ 2 028 cm^{-1})红外峰所占比重逐渐增加, HF₂ 区(~ 2 086 cm^{-1})和 HF₁ 区(~ 2 041 cm^{-1})的红外峰比重逐渐降低, 同时各区段的红外峰出现红移趋势. 说明随着金属 Ru 含量的增加, 催化剂表面具有金属 Ru 本

征性能的 Ru^0 粒子比重增加(或者说缺电子的活性位和部分氧化的 $\text{Ru}^{\delta+}$ 活性位比重减少), Ru 活性位富电子程度增加, 更接近金属 Ru 的本征性质.

2.4 丙酸吸附 DRIFTS

如图 3 所示, 丙酸的 DRIFTS 图可以反映出丙酸吸附在催化剂表面上形成的吸附物种, 各吸附物种的红外特征峰归属见表 3. 图 3(a)是丙酸吸附在 1.0 Ru/ZrO_2 催化剂上的 DRIFTS 图, 其中光谱频率处于 1 303 和 1 382 cm^{-1} 的红外峰分别归因于 δ_s (- CH_3) 和 δ_{as} (- CH_3) 弯曲振动^[28-31], 2 886、2 950 和 2 983 cm^{-1} 处的红外峰分别归因于 ν_{as} (- CH_3), ν_{as} (- CH_2) 和 ν_s (- CH_3) 的 C—H 伸缩振动^[29-30, 32]. 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 位于 1 521 cm^{-1} 处的一宽峰和位于 1 475 cm^{-1} 的一个非常弱的肩峰, 分别归属于催化剂表面丙酸盐吸附物种的 ν_{as} (-COO) 不对称伸缩振动和 ν_s (-COO) 对称伸缩振动^[29-30]. 随着温度从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升高到 300 $^{\circ}\text{C}$, 在 1 475 cm^{-1} 处出现了 1 个峰, 但它的峰强度在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时变得非常弱. 而位于 1 303、1 382 和 1 521 cm^{-1} 处的 3 个峰的振动频率没有发生任何的变化, 但是它们的峰强度发生改变. 然而, 吸附在催化剂表面的丙酰基物种的 ν (-CO) 伸缩振动频率从 1 678 cm^{-1} 红移到 1 621 cm^{-1} ^[29-30, 33], 并且峰强度随温度升高到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时变得非常弱. 随着丙酰基物种 ν (-CO) 伸缩振动频率的红移和峰强度减弱的同时, 吸附在催化剂表面的 CO 振动峰在 1 868、1 987 和 2 065 cm^{-1} 处出现^[21-22, 24], 并且 200 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 在 2 335 和 2 362 cm^{-1} 处伴随着 CO_2 吸附振动峰的出现^[34]. 从这些丙酰基物种的红外峰变化及 CO 红外峰的出现, 可以推知催化剂表面的丙酰基物种的吸附构型随着温度的升高发生变化, 丙酰基吸附物种在较高温度下不稳定, 非常容易通过脱羰反应产生 CO. 然而, 高温下也不能排除丙酸盐物种分解为 CO/ CO_2 的可能性.

图 3 (b) 和 (c) 分别是丙酸吸附在 4.0 和 6.0 Ru/ZrO_2 催化剂上的 DRIFTS 图. 由于这两种催化剂的 Ru 负载量差别不大, 丙酸吸附的特征红外峰位置变化不是非常明显. 不过, 催化剂表面吸附丙酸分子的 ν (-C=O) 及丙酸盐的 ν (-COO), 以及酰基的 ν (-CO) 在峰强度和峰位置有所变化(见表 3). 相比 1.0 Ru/ZrO_2 催化剂的 DRIFTS 图 3 (a), 图 3 (b) 和 (c) 的红外光谱图有以下明显特征: 其中光谱频率处于 3 138、3 048、1 402 cm^{-1} 出

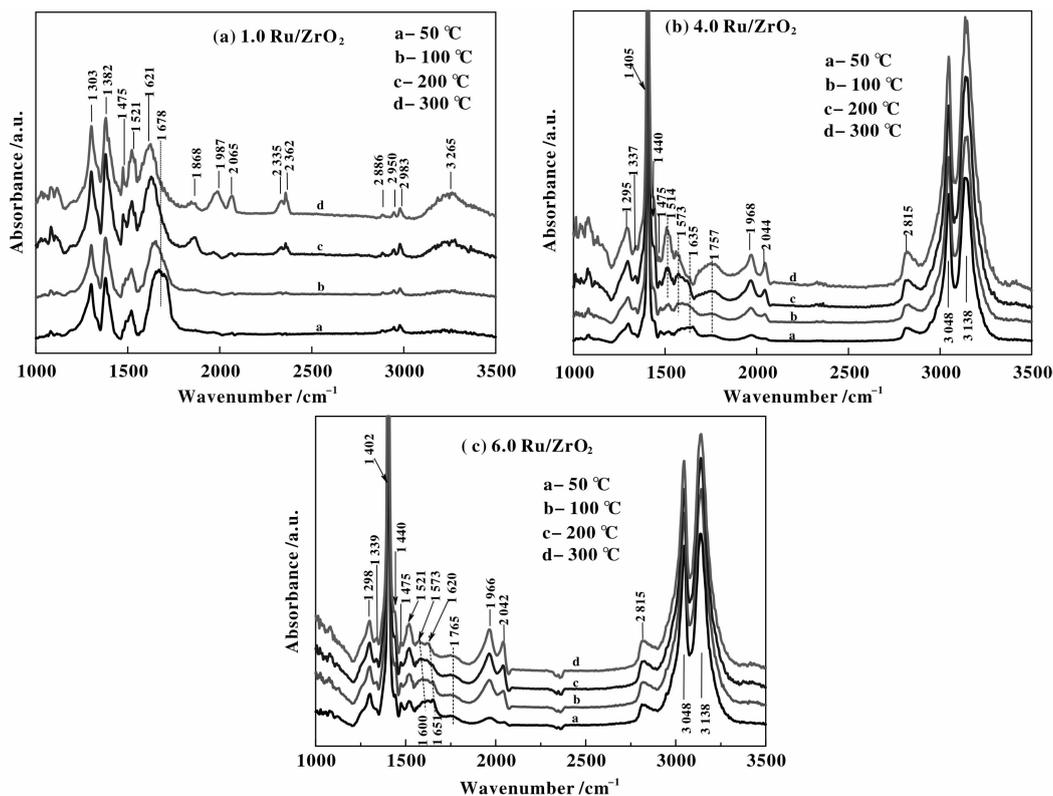


图3 不同温度下1.0 (a), 4.0 (b)和6.0Ru/ZrO₂(c)的丙酸 DRIFT 图

Fig. 3 DRIFTS spectra of propanoic acid adsorbed on (a) 1.0, (b) 4.0 and (c) 6.0Ru/ZrO₂ at different temperatures

表3 Ru/ZrO₂ 催化剂上丙酸吸附红外峰的归属

Table 3 IR band assignments for the adsorption of propanoic acid over Ru/ZrO₂ catalyst

IR band wavenumber/cm ⁻¹		Propanoic acid		Band Assignments
1.0 Ru/ZrO ₂	4.0 Ru/ZrO ₂	6.0 Ru/ZrO ₂	(gas) ^a	
3 265	3 138 (vs) ^b	3 138 (vs)		$\nu(\text{OH})$
2 983	3 048 (vs)	3 048 (vs)		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2 950				$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2 886	2 815	2 815		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2 065	2 044	2 042		$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{Ru-CO}$
1 987	1 968	1 966		$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{Ru-CO}$
1 868	1 757	1 765	1 731 (vs)	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{propanoic acid}$
1 678				$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{acyl}$
1 621	1 635	1 651–1 620		$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{acyl}$
	1 573	1 573		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \text{propionate}$
1 521	1 514	1 521		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \text{propionate}$
1 475	1 475	1 475		$\nu_{\text{as}}(\text{COO}), \text{propionate}$
	1 440	1 440 (sh)		$\nu_{\text{s}}(\text{COO}), \text{propionate}$
	1 405	1 402 (vs)	1 426	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1 382		1 370		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
	1 337	1 339		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1 302	1 295	1 298	1 292	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$

a. The DRIFT spectra of vapor-phase propanoic acid; b. sh, shoulder; vs, very strong.

现非常强的红外峰, 分别归于 $\nu(-\text{OH})$ 、 $\nu_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ 伸缩振动和 $\delta_{\text{as}}(-\text{CH}_3)$ 弯曲振动^[28-31], 可以判断丙酸分子吸附在 6.0Ru/ZrO₂ 催化剂表面发生了更强的解离吸附, 在催化剂表面产生大量的羟基、丙酸盐和酰基吸附物种. 位于 1 620 ~ 1 651 cm⁻¹ 范围以及 1 475、1 521 和 1 573 cm⁻¹ 附近出现的红外峰可以证实, 这些峰分别归属于丙酰基物种的 $\nu(-\text{CO})$ 伸缩振动(1 620 ~ 1 651 cm⁻¹)、丙酸盐物种的 $\nu(-\text{COO})$ 伸缩振动(1 475 ~ 1 573 cm⁻¹). 此外, 各温度段在 1 765 cm⁻¹ 均出现了较弱的宽峰, 可能是吸附丙酸分子的 $\nu(-\text{C}=\text{O})$ 伸缩振动峰. 另外, 随着温度的升高, 位于 1 651 和 1 600 cm⁻¹ 范围的两个重叠宽峰峰强度明显降低, 并分别向 1 620 和 1 573 cm⁻¹ 处红移. 50 °C 时, 在 1 966 和 2 042 cm⁻¹ 处出现 CO 红外振动峰^[34], 并随温度的升高, 峰强度增强.

2.5 丙酸水相加氢反应评价

表 4 是不同反应条件下各 Ru/ZrO₂ 催化剂上丙酸水相加氢反应结果, 产物主要是丙醇和丙烷, 以及 C—C 键断裂产物甲烷和乙烷. 对于 1.0Ru/ZrO₂ 催化剂(见表 4 entry 1, 3, 5 and 8), 在 1.0 h⁻¹ 的空速下随温度从 150 °C 升高到 210 °C, 丙酸转化率从 47.9% 升高到 92.7%; 同时丙醇和丙烷的总选择性从 79.5% 显著降低到 15.9%, 甲烷和乙烷的总选择性从 19.6% 显著增加到 83.8%. 这说明温度对丙酸的转化影响非常显著, 同时影响反应产物的生成. 在相似转化率下(见表 4 entry 1, 4, 6 and 9), 1.0Ru/ZrO₂ 催化剂随温度的升高(150 ~ 210 °C), 丙醇和丙烷的总选择性从 79.5% 显著降低到 37.4%, 甲烷和乙烷的总选择性从 19.6% 显著增加到 59.1%. 这些结果表明, Ru/ZrO₂ 催化剂上丙酸在高温下容易发生 C—C 键断裂反应.

表 4 不同 Ru 负载量的 Ru/ZrO₂ 催化剂在不同条件下的丙酸水相加氢性能^a

Table 4 The catalytic performance of Ru/ZrO₂ catalysts with different Ru loadings for propanoic acid APH^a

Ru Loading	Entry	Temp. /°C	WHSV ^b /h ⁻¹	Conv. /%	Carbon molar selectivity / %				
					Methane	Ethane	Propane	Propanol	Other ^c
1.0%	1	150	1.0	47.9	6.5	13.1	10.6	68.9	0.9
	2	150	3.0	30.7	2.6	5.2	4.8	83.2	4.2
	3	170	1.0	67.7	13.3	27.1	12.6	46.5	0.5
	4	170	3.0	39.7	4.4	8.8	6.3	72.5	8.0
	5	190	1.0	80.3	22.5	44.2	12.4	20.7	0.1
	6	190	4.0	42.8	14.6	29.5	11.8	40.6	3.5
	7	190	6.0	22.8	9.7	21.3	12.4	51.7	4.9
	8	210	1.0	92.7	27.8	56.0	12.1	3.8	0.4
4.0%	9	210	6.0	43.3	19.6	39.5	8.8	28.6	3.5
	10	190	6.0	41.8	15.7	29.6	13.7	34.6	6.4
	11	190	9.0	23.7	12.3	24.9	13.2	43.9	5.7
6.0%	12	190	6.0	50.5	18.6	37.3	16.3	26.1	1.7
	13	190	12.0	19.4	14.2	28.8	15.9	38.1	3.0

a. Reaction conditions; 6.4 MPa, 120 cm³ · min⁻¹ H₂ flow and 0.84 mol · L⁻¹ aqueous propanoic acid as the feedstock;

b. WHSV; weight hourly space velocity;

c. Others; the degraded oxygenates ethanol and acetic acid.

为了更本征反应出不同 Ru 含量对反应选择性

的影响, 各催化剂的反应评价通过空速调节来维持

较低的转化率(20%左右),尽可能消除水相反应中传质过程对产物选择性的影响.如表4(entry 7, 11, 13)所示,在相对较低的转化率下,随 Ru 负载量从 1.0% 增加到 6.0%,甲烷和乙烷的总选择性从 31% 增加到 43%,而丙醇和丙烷的总选择性 64.1% 降低到 54%.结果表明, Ru/ZrO₂ 催化剂表面金属 Ru 的含量越高有利于丙酸分子发生 C—C 键断裂反应生成甲烷和乙烷.

3 Ru 负载量对丙酸 C—C 键断裂的影响

PA-DRIFTS 结果表明,丙酸吸附在 Ru 催化剂表面通过解离吸附主要产生丙酸盐和丙酰基物种,随温度的升高丙酰基物种容易进一步发生脱羰反应而导致 C—C 键断裂,这与表4(entry1-9)的反应结果一致.相比于低负载量的 Ru 催化剂,高负载量的 Ru 催化剂表面上丙酰基更容易在低温下发生脱羰反应,这与表4(entry7, 11, 13)的反应结果一致.此外,CO-FTIR 研究结果表明,相比低负载量的 Ru 催化剂,高负载量的 Ru 催化剂表面的 Ru 粒子活性位更接近金属 Ru 的性质,富电子态程度相对较高.关联这些表征结果可获知,高负载量的 Ru 催化剂产生的 C—C 键断裂产物的选择性更高,主要是由于催化剂表面的活性位电子态更接近金属 Ru 的本征性质,由于 Ru 粒子的富电子态更容易促进丙酰基的脱羰反应,降低了 C—C 键断裂的活化能.

4 结论

金属 Ru 含量增加,负载 Ru 催化剂表面的 Ru 分散度降低、金属粒子增大,载体对金属活性位的影响减弱,富电子态的 Ru 活性位增加,更接近金属 Ru 的本征特性,丙酸水相加氢反应中 C—C 键断裂产物甲烷和乙烷的选择性增加.丙酸分子在负载 Ru 催化剂的金属表面通过解离吸附主要形成丙酰基和丙酸盐物种,其中丙酰基物种在高温下和高负载量的 Ru 催化剂上容易发生脱羰反应而导致 C—C 键断裂.

参考文献:

[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 Edit*, 2007, **46**(38):7164-7183.

[2] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chem Rev*, 2006, **106**(9): 4044-4098.

[3] Huber G W. Breaking the chemical and engineering barriers to lignocellulosic biofuels: next generation hydrocarbon biorefineries, 1st ed. [C]; NSF: University of Massachusetts Amherst. National Science Foundation. Chemical, Bioengineering, Environmental, and Transport Systems Division. Washington D C, 2008. 66-88.

[4] Zhang Z G, Jackson J E, Miller D J. Aqueous-phase hydrogenation of lactic acid to propylene glycol [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2001, **219**(1/2): 89-98.

[5] Maris E P, Davis R J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts [J]. *J Catal*, 2007, **249**(2): 328-337.

[6] Miyazawa T, Koso S, Kumimori K, et al. Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol catalyzed by a heat-resistance-exchange resin combined with Ru/C [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2007, **329**: 30-35.

[7] Vasiliadou E S, Heracleous E, Vasalos I A, et al. Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis-effect of support and metal precursor [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2009, **92**(1/2): 90-99.

[8] Minh D P, Pinel C, Fuertes P, et al. Aqueous-phase hydrogenation of biomass-based succinic acid to 1,4-butanediol over supported bimetallic catalysts [J]. *Top Catal*, 2010, **53**(15/18): 1270-1273.

[9] Li N, Tompssett G A, Zhang T, et al. Renewable gasoline from aqueous phase hydrodeoxygenation of aqueous sugar solutions prepared by hydrolysis of maple wood [J]. *Green Chem*, 2011, **13**(1): 91-101.

[10] Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates[J]. *Science*, 2005, **308**(5727): 1446-1450.

[11] Huber G W, Cortright R D, Dumesic J A. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates[J]. *Angew Chem-Int Edit*, 2004, **43**(12): 1549-1551.

[12] Li N, Huber G W. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of sorbitol with Pt/SiO₂-Al₂O₃: Identification of reaction intermediates[J]. *J Catal*, 2010, **270**(1): 48-59.

[13] Davda R R, Shabaker J W, Huber G W, et al. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts [J]. *Appl Catal B-Environ*, 2003, **43**(1): 13-26.

[14] Huber G W, Shabaker J W, Dumesic J A. Raney Ni-Sn

- catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons[J]. *Science*, 2003, **300**(5628): 2075–2077.
- [15] Jere F T, Miller D J, Jackson J E. Stereoretentive C-H bond activation in the aqueous phase catalytic hydrogenation of amino acids to amino alcohols [J]. *Org Lett*, 2003, **5**(4): 527–530.
- [16] Hakan O, Li-jun X, Ye X, *et al.* Aqueous-phase hydrogenation of acetic acid over transition metal catalysts[J]. *Chem Cat Chem*, 2007, **2**(11): 1420–1424.
- [17] Chen L G, Zhu Y L, Zheng H Y, *et al.* Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts [J]. *J Mol Catal A*, 2011, **351**: 217–227.
- [18] Chen L G, Zhu Y L, Zheng H Y, *et al.* Aqueous-phase hydrodeoxygenation of propanoic acid over the Ru/ZrO₂ and Ru-Mo/ZrO₂ catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2012, **411/412**: 95–104.
- [19] Bi J L, Hong Y Y, Lee C C, *et al.* Novel zirconia-supported catalysts for low-temperature oxidative steam reforming of ethanol [J]. *Catal Today*, 2007, **129** (3/4): 322–329.
- [20] Lanza R, Järås S G, Canu P. Partial oxidation of methane over supported ruthenium catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2007, **325**(1): 57–67.
- [21] Riguetto B A, Bueno J M C, Petrov L, *et al.* An infrared study of CO adsorption on silica-supported Ru-Sn catalysts[J]. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.*, 2003, **59**(9): 2141–2150.
- [22] Chin S Y, Williams C T, Amiridis M D. FTIR studies of CO adsorption on Al₂O₃- and SiO₂-supported Ru catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2006, **110**(2): 871–882.
- [23] Ding Yun-jie (丁云杰); Li Can (李灿). Investigation on CO Adsorption over Supported Ruthenium Catalyst (负载 Ru 催化剂的 CO 吸附态的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1993, **7**(2): 97–103.
- [24] Elmasides C, Kondarides D I, Grunert W, *et al.* XPS and FTIR study of Ru/Al₂O₃ and Ru/TiO₂ catalysts: reduction characteristics and interaction with a methane-oxygen mixture[J]. *J Phys Chem B*, 1999, **103**(25): 5227–5239.
- [25] Mazzieri V, Coloma-Pascual F, Arcoya A, *et al.* XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2003, **210**(3/4): 222–230.
- [26] Mitsui T, Matsui T, Kikuchi R, *et al.* Support effect on complete oxidation of volatile organic compounds over Ru catalysts[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2008, **81** (1/2): 56–63.
- [27] Zhang Rui-min (张瑞敏), Fan Guang-yin (樊光银), Li Cheng (李诚), *et al.* Hydrogenation of Quinoline over Ru/ZrO₂ · xH₂O (Ru/ZrO₂ · xH₂O 催化喹啉加氢反应) [J]. *J Acta Phys Chim Sini* (物理化学学报), 2008, **24**: 965–970.
- [28] Garcia A R, Silva J L, Ilharco L M. Chemical adsorption of acetic acid and deuterated acetic acid on Ru(0001), by RAIRS[J]. *Surf Sci*, 1998, **415**(1/2): 183–193.
- [29] Rachmady W, Vannice M A. Acetic acid reduction by H₂ over supported Pt catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR study[J]. *J Catal*, 2002, **207**(2): 317–330.
- [30] Gnanamani M K, Jacobs G, Keogh R A, *et al.* Deuterium kinetic isotopic study for hydrogenolysis of ethyl butyrate[J]. *J Catal*, 2011, **277**(1): 27–35.
- [31] Davis J L, Barteau M A. Spectroscopic identification of alkoxide, aldehyde, and acyl intermediates in alcohol decomposition on Pd(111) [J]. *Surf Sci*, 1990, **235** (2/3): 235–248.
- [32] Yee A, Morrison S J, Idriss H. A study of ethanol reactions over Pt/CeO₂ by temperature-programmed desorption and in situ FT-IR spectroscopy: Evidence of benzene formation[J]. *J Catal*, 2000, **191**(1): 30–45.
- [33] Heinen M, Jusys Z, Behm R J. Ethanol, Acetaldehyde and acetic acid adsorption/electrooxidation on a Pt thin film electrode under continuous electrolyte flow: An in situ ATR-FTIRS flow cell study [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(21): 9850–9864.
- [34] Gottschalk D, Hinson E A, Baird A S, *et al.* CO adsorption on hydrated Ru/Al₂O₃: Influence of pretreatment[J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114** (11): 4950–4960.

The Effect of Ru Loading on the Cleavage of C—C Bond for Propanoic Acid Aqueous-phase Hydrogenation

CHEN Lun-gang¹, LIU Yong^{1,2}, LONG Jin-xing¹, ZHANG Xing-hua¹, ZHANG Qi¹,
WANG Tie-jun^{1*}, MA Long-long^{1*}

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The propanoic acid aqueous phase hydrogenation was investigated over the Ru/ZrO₂ catalysts with 1.0%, 4.0% and 6.0% Ru loadings. The physicochemical properties of catalysts were characterized by N₂ physisorption, CO pulse chemisorption, temperature programmed reduction of H₂, Fourier transform infrared spectra (FTIR) of CO and propanoic acid adsorption. The CO-FTIR exhibited that the Ru sites in abundant electron increased, and become close to the intrinsic properties of the metal Ru with the increase of the Ru loading over the Ru/ZrO₂ catalyst. The FTIR of propanoic acid adsorption indicated that the molecular propanoic acid mainly formed the propanoyl and propionate species on the Ru/ZrO₂ catalyst surface by dissociation adsorption. However, the propanoyl species were more readily to rupture the C—C bond by decarbonylation on the Ru sites with the increase of Ru loading.

Key words: propanoic acid; IR; aqueous phase; hydrogenation; acyl; decarbonylation

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综述等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被 EI、美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 25.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。