

制备方法对 Cu-SiO₂ 催化剂结构及其生物基木糖醇选择氢解性能的影响

黄志威¹, 刘海龙^{1,3}, 贾玉庆², 夏春谷¹, 陈 静^{1*}, 刘海超^{2*}

- (1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;
2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871;
3. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要: 生物质基高碳多元糖醇选择氢解制备高附加值的 C₂、C₃ 小分子多元醇具有重要的科学意义和应用前景. 采用常规浸渍法(IM)、沉淀凝胶法(PG)、尿素水解沉积沉淀法(UHDP)、蒸氨沉积沉淀法(AEDP)和异相沉积沉淀法(HTDP)等5种不同方法制备了纳米 Cu-SiO₂ 催化剂, 通过 XRD、XPS、H₂-TPR、BET 和 N₂O 化学吸附等不同方法对催化剂结构进行了表征, 以 Ca(OH)₂ 为助剂考察了催化剂在生物基木糖醇选择氢解制备乙二醇和 1,2-丙二醇反应中的催化性能. 结果显示: 制备方法不同 Cu-SiO₂ 催化剂的表面和体相组成不同, IM 催化剂焙烧样品表面主要以 CuO 存在, AEDP 和 HTDP 焙烧样品的表面主要是页硅酸铜, 而 PG 和 UHDP 焙烧样品的表面 CuO 和页硅酸铜共存; IM 和 UHDP 焙烧样品的体相以团聚的大颗粒 CuO 为主, PG 和 HTDP 样品以高分散 CuO 为主, AEDP 样品体相以高分散无定形页硅酸铜存在. 受样品中物相组成的影响, 不同方法所制备催化剂的分散度按 AEDP > PG > HTDP > UHDP > IM 顺序递减, 经 H₂ 还原活化后, 催化剂中 Cu⁰ 颗粒尺寸按相反顺序递增. 催化剂的木糖醇氢解反应活性和二元醇目标产物选择性受制备方法影响十分明显, 均按 AEDP、PG、HTDP、UHDP 和 IM 的顺序先增高后降低, 以 UHDP 法制备的 Cu 颗粒尺寸在 12 nm 左右的催化剂表现最佳, 主要原因是该反应为结构敏感型反应, 活性和选择性依赖于 Cu 颗粒尺寸.

关键词: 高碳多元醇; 选择氢解; 乙二醇; 丙二醇; 纳米 Cu 催化剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着世界经济的快速发展和煤、石油等化石资源的枯竭以及环境污染问题的日益严重, 发展生物质能和生物质基化学品以(部分)替代化石原料, 实现能源资源可持续发展受到世界各国的高度重视. 木糖醇、山梨醇等生物质基多元醇可由非食用纤维素和半纤维素水解加氢制得, 来源十分广泛, 成为当前合成可再生燃料和化学品的重要平台分子^[1-3], 针对多元醇的高效合成与转化的研究越来越引起人们的关注. 乙二醇和 1,2-丙二醇都是用途十分广泛的大宗化学品, 主要用作聚酯合成原料, 也用作溶剂、抗冻剂、保护剂和药物中间体等. 目前工业上普遍以乙烯和丙烯为基本原料经环氧化和水解等多步反应制得这些二元醇^[4]. 与石油基乙烯和丙烯相比, 多元醇不仅具有可再生性, 而且具有与乙二醇和 1,2-丙

二醇相似的邻位羟基结构. 这些特性使得它们无论从可持续性发展还是原子经济性来说, 都是经催化氢解制备乙二醇和丙二醇的理想原料^[5].

目前山梨醇、木糖醇等高碳多元醇选择氢解制备乙二醇和丙二醇的催化剂主要集中在具有较高 C—C 键裂解活性的 Ni、Ru 基催化剂, 反应过程通常需要加入 NaOH、CaO 等强碱助剂^[3, 5-12]. 例如: Banu 等^[7]以 NaY 分子筛负载的 Ni 催化剂和 Pt 改性的 Ni/NaY 催化剂开展山梨醇氢解, 结果显示在 220 °C, 6 MPa H₂ 的反应条件下, Ni/NaY 催化剂对 1,2-丙二醇的选择性最高可达 62%, 乙二醇选择性在 7% ~ 10% 之间. 掺入一定 Pt 后, 该催化剂上山梨醇的转化率略有降低(从 66% 降至 59%), 但 1,2-丙二醇的选择性可进一步提高至 72%. 袁友珠

收稿日期: 2015-04-15; 修回日期: 2015-05-06.

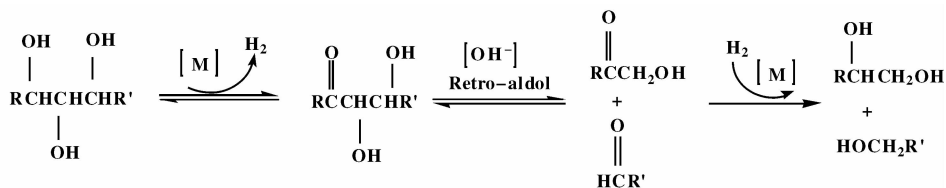
基金项目: 国家自然科学基金(21203221, 21473224)、甘肃省自然科学基金(1308RJZA281)和北京分子科学国家实验室开放课题基金.

作者简介: 黄志威(1982-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事生物质和 CO/CO₂ 基化学品清洁催化转化.

* 通讯联系人, chenjl@licp.cas.cn; hcliu@pku.edu.cn.

等^[8]研究发现通过共沉淀法制备的 Ce-Ni/Al₂O₃ 催化剂在 240 ℃, 6 MPa H₂ 压力的反应条件下, 山梨醇氢解的转化率在 90% 以上, 对乙二醇和 1,2-丙二醇的总选择性在 55% ~ 60%. 由于该催化剂的裂解活性很高, 对气体产物(甲烷和 CO₂)的选择性也较高(10% 以上). 刘海超等^[5]研究发现以 Ca(OH)₂ 为助剂, Ru/C 催化剂在木糖醇氢解反应中表现出最佳的催化活性和选择性, C₂、C₃ 小分子多元醇的总选择性可达 66.9%. 随后, 他们通过构筑 Ni-CaO/C 双功能催化剂, 在不需要额外添加碱助剂条

件下, 将木糖醇氢解制小分子多元醇的总收率提高至 70%^[11]. 虽然在 Ru、Ni 基催化剂上木糖醇和山梨醇等生物质基多元醇氢解已经取得了一些较好的结果, 但仍存在着活性和/或选择性不高, 反应条件比较苛刻(需高温高压). 此外由于 Ru、Ni 基催化剂自身的 C—C 键裂解活性较高, 裂解产物的选择性不易控制, 生成的甲烷和 CO₂ 等气体产物的含量较高. 因此, 对于高碳多元醇选择氢解制备乙二醇和丙二醇的重要反应仍急待开发新型高效且绿色清洁的催化剂.



图示 1 高碳多元醇氢解制备低碳多元醇的一般反应路径

Scheme 1 General reaction pathway for polyols hydrogenolysis to lower polyols.

高碳多元醇氢解制备低碳多元醇通常认为是经历了如图示 1 所示的反应路径^[5-6,9]: 高碳多元醇首先在催化剂表面脱氢生成相应的醛或酮中间体, 该中间体在碱的作用下发生逆羟醛缩合反应, 分子中 C—C 键断裂, 生成的断键产物再分别加氢生成相应的低碳(多元)醇. 基于对生物质基多元醇选择性氢解制备 C₂、C₃ 小分子多元醇的可能反应机理的认识和纳米 Cu 优异的醇-OH 脱氢活性和 C—O 键、C=O 键加氢活性, 我们开展了纳米 Cu 催化剂在高碳多元醇氢解反应中的性能研究, 发现 Cu-SiO₂ 在 Ca(OH)₂ 存在下可以高效催化生物基本糖醇氢解合成乙二醇和 1,2-丙二醇, 其中以尿素水解沉积沉淀法(urea hydrolysis deposition-precipitation, UHDP)合成的 Cu-SiO₂ 催化剂在 200 ℃ 和 6 MPa H₂ 的优化条件下可得到 54% 的二元醇总收率^[13], 通过沉淀凝胶法(precipitation-gel, PG)制备的纳米 Cu-SiO₂ 催化剂的二元醇收率可达 70% 以上^[14]. 在此我们以 UHDP 法、PG 法、常规浸渍法(impregnation, IM)、蒸氨沉积沉淀法(ammonia-evaporation deposition-precipitation, AEDP)和异相沉积沉淀法(heterogeneous deposition-precipitation, HTDP)法^[15]等 5 种不同方法制备了纳米 Cu-SiO₂ 催化剂, 系统对比研究了制备方法对催化剂结构和木糖醇氢解性能影响, 希望为高效稳定纳米 Cu 基高碳多元醇氢解催化剂的设计合成提供一定的实验指导.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

PG 催化剂: 室温下将一定量 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 溶于去离子水配 0.5 mol/L 硝酸铜溶液, 剧烈搅拌下滴加 4 mol/L NaOH 进行沉淀, 沉淀至 pH > 11 后加入计量胶态硅溶胶(25%, 青岛海洋化工厂, 钠氨型)分散沉淀微粒, 同时硅溶胶凝胶析出, 于 80 ℃ 老化 4 h, 过滤、洗涤至中性. 于 120 ℃ 烘干过夜, 以 3 ℃/min 程序升温至 450 ℃ 并恒温 3 h 得焙烧样品, 在 20% H₂/N₂ 混合气中 1.5 ℃/min 程序升温至 300 ℃ 并恒温还原 3 h 得活性催化剂. IM 催化剂: 将计量干燥硅胶(Alfa, S_{BET} ~ 430 m²/g)分散于一定浓度 Cu(NO₃)₂ 水溶液进行等体积浸渍, 浸渍结束, 先于红外灯下蒸干, 后续干燥、焙烧和还原同 PG 催化剂. AEDP 催化剂: 室温下将硅溶胶(25%, 青岛海洋化工厂, 钠氨型)加入到配好的铜氨溶液中, 搅拌 3 h 后, 升温至 80 ℃ 蒸去氨并使铜物种沉积. 待混合物 pH 降为 6 ~ 7 时, 过滤洗涤, 干燥、焙烧和还原同 PG 催化剂. HTDP 催化剂: 室温下称取计量硅胶粉末(Alfa, ~ 430 m²/g)加入到配好的硝酸铜溶液(0.5 mol/L), 搅拌 3 h 后, 向此混合物中加入 4 mol/L NaOH 沉淀铜离子, 沉淀至 pH > 10, 沉淀结束升温至 80 ℃ 老化 4 h, 老化结束后的后处理同 PG 催化剂. UHDP 催化剂: 室温下

向高压反应釜中加入一定量硝酸铜、尿素和计量硅胶粉末(Alfa, $\sim 430 \text{ m}^2/\text{g}$)和水,保持 Cu^{2+} 和尿素的浓度分别为 0.2 和 2.0 mol/L,封釜,搅拌混合均匀后升温至 100 °C 反应 2 h,待冷却降温后过滤洗涤,后续干燥、焙烧和还原同 PG 催化剂.各样品中 CuO 理论含量为 30%.

1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射(XRD)谱在 Rigaku D/MAX-2400 多功能衍射仪上采集,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$)射线,工作电压 40 kV,电流 30 mA.样品中 CuO 和 Cu^0 的平均晶粒尺寸采用 Scherrer 方程进行计算,方程如下: $d = k\lambda/\beta \cos\theta$,其中 K 为常数,取 0.90; λ 为入射波长,取 0.15406 nm; β 为晶粒因子函数的半峰高宽,单位为幅度; θ 为衍射角度.

X 光射线电子能谱(XPS)数据在 ESCALAB 250xi 型光电子能谱仪采集,Al $\text{K}\alpha$ 射线为激发源($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),以 C 1s(284.8 eV)结合能作荷电校正,扫描通能为 20 eV.采用 PANalytical Maglx PW 2403 X 射线荧光仪(XRF)对样品进行组份分析,Rh 靶为 X 射线管,最大功率 3 kW.催化剂的 BET 比表面和孔结构参数在 Micromeritics ASAP2030 自动吸附仪上测定.首先将样品在 300 °C, N_2 气氛中脱气处理 4 h,然后在液氮温度下进行 N_2 物理吸附.

氢气程序升温还原(H_2 -TPR)表征在天津先权 TP5000 型吸附仪上进行,称取 CuO 含量约 10 mg 样品装入内径约 6 mm 的石英反应管中,还原前先在 He 气氛中 200 °C 脱气处理 30 min.待样品降至室温后,以 5% H_2/Ar 混合气为还原气在 40 mL/min 流速下以 10 °C/min 程序升温到 450 °C. H_2 消耗使用热导检测器进行检测.

通过 N_2O 表面氧化和 H_2 还原测定催化剂表面金属中心 Cu 的含量,确定分散度并估算 Cu 粒径和表面 Cu 原子面积^[16]. N_2O 吸附- H_2 -程序升温还原反向滴定实验在 TP5000 吸附仪上进行.首先通过如上 H_2 -TPR 操作对催化剂进行原位还原,冷却至 50 °C 后以流速为 40 mL/min 的 5% $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 混合气对催化剂进行表面氧化 40 min.降温并以 N_2 吹扫残余 N_2O ,然后以同样方式进行第 2 次 H_2 -TPR 以滴定催化剂表面所吸附的 O 原子. N_2O 在 Cu 催化剂表面的分解和吸附可表示为: $2\text{Cu}(\text{s}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \text{N}_2$,样品中 Cu 的分散度 $D = 2 \times$ 第 2 次 TPR H_2 消耗量/第 1 次 TPR H_2 消耗量.

1.3 催化剂性能评价

木糖醇氢解反应在 100 mL 高压反应釜中进行,反应釜转速 800 r/min.在反应釜中依次加入木糖醇、水、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 助剂和经 300 °C 还原活化的催化剂.封釜后先用低压氢气置换釜内的空气,然后通入所需压力的氢气,升至目标反应温度后开始计时.反应结束冷却降温,用气袋收集气体产物,液体产物经减压过滤进行分离,并用去离子水多次冲洗催化剂,收集滤液和洗涤催化剂所用去离子水,最后定容至 100 mL.

液相产物分析:取定容反应液并定量加入标准物溶液(1,3-丁二醇、1,2,4-丁三醇、赤藓醇和核糖醇)配分析液.取所配分析液加入适量六甲基二硅氨烷、三甲基氯硅烷和吡啶进行硅烷化处理后进行气相色谱分析^[17].气相色谱为 Agilent 7890A GC,使用 SE-54 毛细管色谱柱(50 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)和 FID 进行检测.所检测的液体产物为:乙二醇、1,2-丙二醇、甘油、乳酸、乙醇酸、苏阿醇、阿拉伯醇、1,2,5-戊三醇和 1,2,4,5-戊四醇.反应产物的选择性按照 C 原子的选择性来进行计算.反应气相产物在 Shimadzu 2010 GC 上分析,所用色谱柱为 OV-101(30 m $\times$ 0.25 mm).由于气相产物中只检测到了微量 CH_4 和 CO_2 ,故仅做定性分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

图 1 显示不同方法制备催化剂的 XRD 物相结构.经 450 °C 焙烧后(图 1-A),采用 IM、UHDP 和 HTDP 法制备的样品出现了明显的 CuO 衍射峰,其中 IM 和 UHDP 样品的 CuO 衍射峰更加尖锐强烈,说明这两个样品中 CuO 物种结晶性好而分散性较差. PG 样品在 $2\theta = 35.5^\circ$ 和 38.6° 出现了弥散而宽化的 CuO 衍射峰,说明样品中 CuO 呈高分散状态. AEDP 样品只在 31.0° 附近出现一个微弱的与页硅酸铜相对应的衍射峰,表明该样品中 Cu 物种以高分散且结晶性较差的页硅酸铜形式存在^[18].

经 H_2 在 300 °C 还原后,不同方法制备的 Cu-SiO₂ 催化剂中都出现了 Cu^0 衍射峰,其衍射峰按 AEDP < PG < HTDP < UHDP < IM 顺序依次增强(图 1-B),说明这些催化剂中 Cu 大部分被还原为 Cu^0 .在 UHDP、HTDP、PG 和 AEDP 催化剂中还检测到了微弱 Cu_2O 衍射峰,根据我们前期的原位 XRD 表征研究^[15,19]推断该物种应该是由催化剂

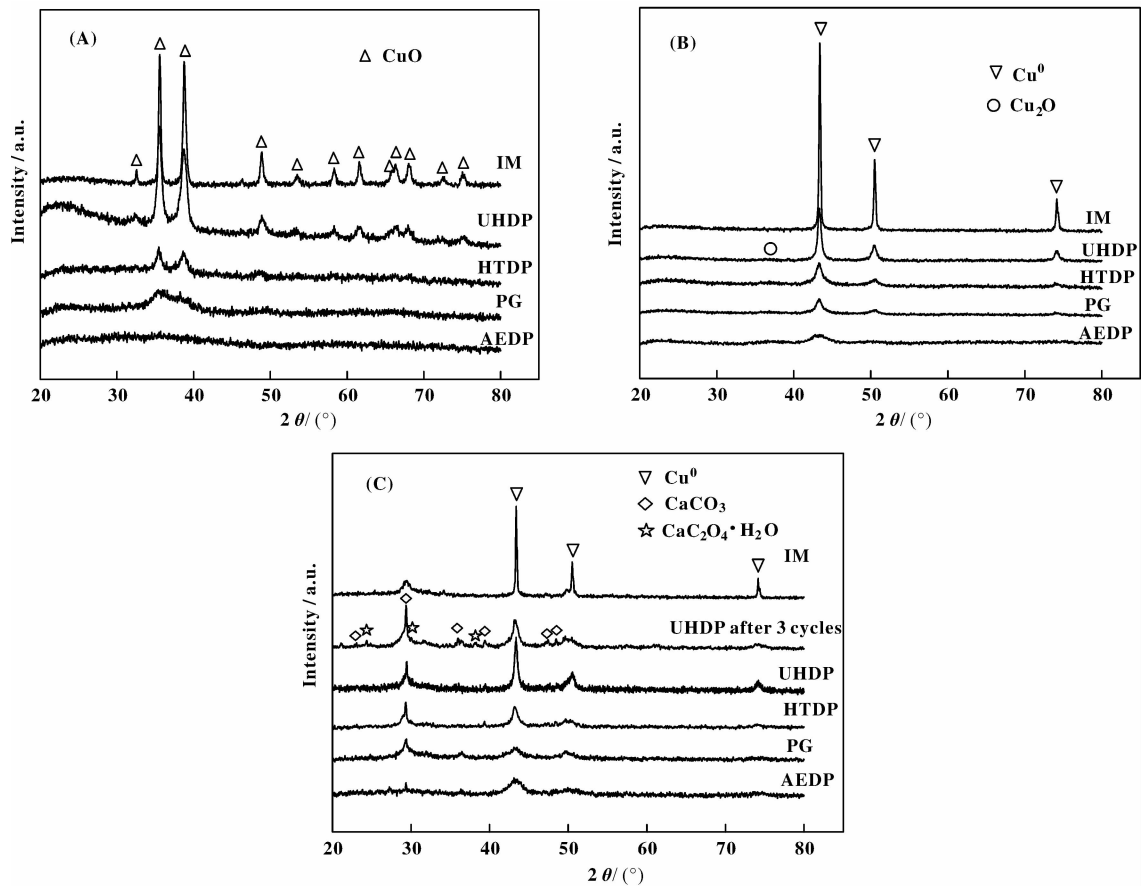


图 1 不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂 XRD 谱图: (A)450 °C 焙烧样品; (B)300 °C 还原活化催化剂; (C)氢解反应后样品.

Fig. 1 XRD patterns of the Cu-SiO₂ catalysts prepared by different methods after calcinations at 450 °C (A); after reduction at 300 °C (B) and after hydrogenolysis reaction (C)

在表征过程中表面氧化生成. 在 200 °C 以 Ca(OH)₂ 为助剂的条件下反应后, 不同方法制备的 Cu-SiO₂ 催化剂中都出现了 Cu⁰ 的衍射峰, 同时还不同程度检测到了与 CaCO₃ (JCPDS 47-1743) 和 CaC₂O₄ · H₂O (JCPDS 20-0231) 相对应的衍射峰(图 1-C), 这两个物种应该是反应过程中生成的副产物^[14]. 对于经 3 次循环使用的 UHDP 催化剂, 其 Cu⁰ 的衍射峰不仅没有进一步增强, 反而有所减弱, 可能原因是催化剂在强碱性、强还原性条件下发生了再分散^[14], 另外积碳物种如 CaCO₃ 和 CaC₂O₄ · H₂O 对催化剂表面的覆盖也会消弱 Cu⁰ 衍射峰. CaCO₃ 和 CaC₂O₄ · H₂O 的衍射峰经 3 次循环后有所增强, 可能是这两个物种在循环使用过程中富集, 当然它们在高温高压条件下的不断晶化也可能造成衍射峰增强.

通过 Scherrer 公式对不同状态下 CuO 和 Cu⁰ 的晶粒尺寸进行了计算, 结果列于表 1. 焙烧后 IM 样品中 CuO 的平均晶粒尺寸最大(24.1 nm), 其次为

表 1 不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂在不同状态下的晶粒尺寸

Table 1 The crystalline size of the Cu-SiO₂ catalysts prepared by different methods at different state

Catalyst	Crystallite size/nm		
	Oxide	Reduced	Used
IM	24.1	42.8	62.2
PG	< 3	4.6	4.9
AEDP	< 3	4.2	4.4
HTDP	7.2	9.5	10.4
UHDP	11.2	17.6	20.1(16.3) ^a

a. The result shown in the parenthesis is Cu⁰ crystallite size after recycling three times.

UHDP 和 HTDP, 分别为 11.2 和 7.2 nm. PG 和

AEDP 焙烧样品由于出现十分宽化的衍射峰和没有检测到 CuO 衍射峰,说明这两个样品中铜物种以高度分散的细小晶粒(< 3 nm)存在. 经还原和反应后, IM 样品中 Cu⁰ 的晶粒尺寸显著增大至 42.8 和 62.2 nm, UHDP 中 Cu⁰ 的晶粒也明显长大至 17.6 和 20.1 nm, HTDP 催化剂的 Cu⁰ 晶粒尺寸增幅不大,分别增大至 9.5 和 10.4 nm,而 PG 和 AEDP 的 Cu⁰ 晶粒尺寸几乎没有变化,维持在 4.5 nm 左右. 如上结果说明通过 IM 和 UHDP 制备的催化剂由于分散性较差,在还原处理和反应过程中稳定性较差. 通过 AEDP 法和 PG 法制备的 Cu-SiO₂ 催化剂分散性高,还原和反应过程中的反应稳定性好. 值得指出的是,对于 UHDP 催化剂经 3 次循环使用后, Cu⁰ 晶粒尺寸(16.3 nm)较经初次使用还有所降低,可能原因如上所述,催化剂在循环过程中发生了再分散.

表 2 为不同方法所制备 Cu-SiO₂ 催化剂的织构

特性包括比表面积、孔径、分散度、表面 Cu 面积和 Cu 颗粒尺寸. 采用 AEDP 法制备的样品的比表面积最高,达 469.2 m²/g,其次为 HTDP 样品(304.5 m²/g), IM 和 PG 样品的比表面积在 230 ~ 260 m²/g 之间, UHDP 样品的比表面积最低,只有 147.2 m²/g. AEDP 样品的高比表面积可能归因于表面大量存在的特定页硅酸铜结构^[20]. 尽管 UHDP 和 IM 样品使用相同的 SiO₂ 凝胶粉末作载体,但是前者的比表面积明显低于后者,可能是因为 SiO₂ 凝胶粉末在 UHDP 法制备过程中微观结构发生了变化. N₂O 表面氧化测得不同方法制备催化剂的分散度按 AEDP > PG > HTDP > UHDP > IM 顺序从 36.2% 递减至 4.0%,该变化规律与 XRD 表征相一致. 催化剂的表面 Cu 原子面积与分散度表现出相同的规律,从 AEDP 的 230.1 m²/g 降低至 IM 的 25.4 m²/g. 与分散度相反,由 N₂O 表面氧化推算的 Cu⁰ 颗粒尺寸 AEDP 最小(2.8 nm), IM 最大(25 nm).

表 2 不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂的构织结构表征

Table 2 The texture properties of the Cu-SiO₂ catalysts prepared by different methods

Catalyst	CuO	S _{BET} ^b	Average pore diameter ^b	Dispersion ^c	S _{Cu} ^d	d _{Cue}
	Content ^a /%	/(m ² · g ⁻¹)	/nm	/%	/(m ² · g ⁻¹ Cu)	/nm
IM	30.1	232.3	20.1	4.0	25.4	25.0
PG	30.7	260.5	10.5	20.6	130.9	4.8
AEDP	29.6	469.2	4.7	36.2	230.1	2.8
HTDP	30.4	304.5	10.9	16.7	106.1	6.0
UHDP	31.2	147.2	19.4	7.8	49.6	12.8

a. Measure by XRF; b. BET method; c. Calculated from dissociative N₂O adsorption; d. Copper surface area measured by dissociative N₂O adsorption; e. Mean copper particle size calculated from dissociative N₂O adsorption.

图 2 为不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂焙烧样品的 N₂ 吸脱附曲线和孔径分布曲线. 从图 2A 中可见,不同方法制备催化剂焙烧样品的 N₂ 吸脱附曲线根据 IUPAC 分类均表现为 IV 型,其中 AEDP 样品呈现 H2 型回滞环,这是具有“墨水瓶”形状介孔孔道的典型特征;其他 4 种方法制备的样品都具有 H4 型狭缝状介孔孔道结构. 不同方法制备催化剂焙烧样品的孔径都主要分布在 4.7 ~ 20.1 nm 的介孔范围(图 2B,表 2),其中 AEDP 样品的孔径分布最窄(4.7 nm),而 IM 和 UHDP 样品分布最宽(~20 nm).

XPS 是研究催化剂表面性质的有效手段,我们对不同方法制备的 Cu-SiO₂ 催化剂的焙烧样品进行了 XPS 表征(图 3),各样品的 Cu 2p_{3/2} 结合能值、半高宽和表面原子分布等列于表 3. 从图中可见各样品宽而强的 Cu 2p_{3/2} 光电子主峰都出现在 933.5 eV 以上,在高结合能端 942 ~ 944 eV 还出现了 +2 价铜物种所对应的特征卫星峰,样品表面铜的化合价为 +2 价. 然而,制备方法不同,各样品的 XPS 峰形和结合能差异较大. AEDP 和 HTDP 样品的能谱图较相似, Cu 2p_{3/2} 结合能都在 936.0 eV 左右,峰

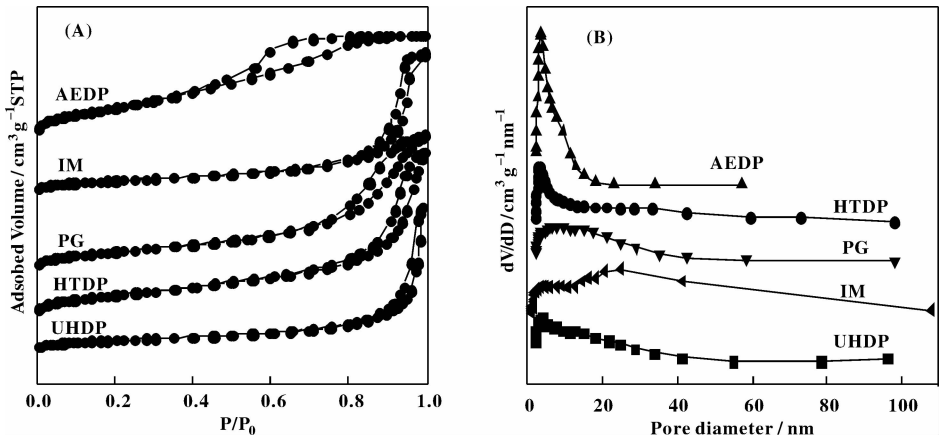


图 2 不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂焙烧样品 N₂ 吸脱附曲线(A)和孔径分布曲线(B)
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherms (A) and pore size distribution curves calculated by BJH equation in desorption branch (B) of the calcined Cu-SiO₂ samples prepared different methods

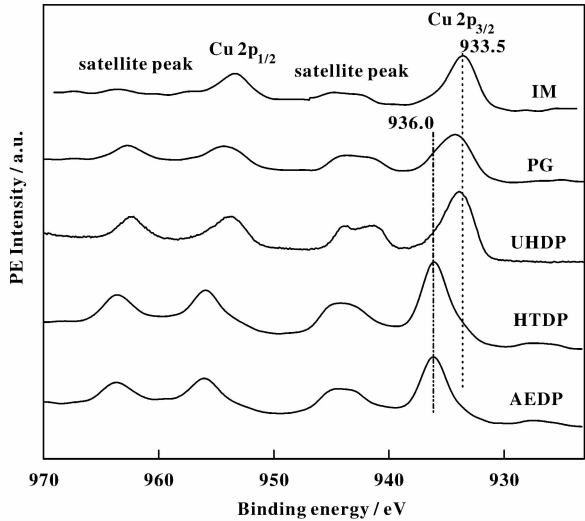


图 3 不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂焙烧样品的 XPS 图
Fig. 3 XP spectra of the calcined Cu-SiO₂ samples prepared by different methods

形对称性较好; PG 和 UHDP 样品的 Cu 2p_{3/2} 结合能略低, 分别为 934.3 和 933.9 eV, 峰形较宽且对称性较差; IM 样品的 Cu 2p_{3/2} 峰出现在 933.5 eV 的低结合能端. 与硅载体有强相互作用力的页硅酸铜的 Cu2p_{3/2} 结合能通常在 934.9 eV 以上^[20], 因此, AEDP 法和 HTDP 法制备的 Cu-SiO₂ 样品其高结合能归因为样品中生成的页硅酸铜, 其较低的半峰宽(表 3)说明样品表面主要为页硅酸铜一种 Cu 物种. PG 和 UHDP 样品的 Cu 2p_{3/2} 结合能较纯 CuO 分别向高结合能端位移了 0.9 和 0.5 eV, 根据其峰形判断除了 CuO 外, 样品表面还同时存在一定与硅载体有强相互作用力的页硅酸铜, 由于该物种为高分散无定形结构, 未能在 XRD 表征中检测到. IM 样品的 Cu 2p 主峰结合能与纯 CuO(933.4 eV) 十分接近, 说明该样品表面主要是 CuO. 各焙烧样品的表面 Cu 物种归属见表 3.

表 3 不同方法制备 Cu-SiO₂ 材料焙烧样品的 XPS 分析结果
Table 3 XPS analysis of Cu/SiO₂ samples prepared by different methods

Sample	Position of Cu 2p _{3/2} / (eV)	FWHM of Cu 2p _{3/2}	Cu/Si at		Assignment
			Bulk	XPS	
IM	933.5	2.9	0.325	0.072	CuO
PG	934.3	3.8	0.334	0.437	CuO, Cu ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂
UHDP	933.9	3.4	0.342	0.163	CuO, Cu ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂
AEDP	936.0	2.9	0.317	1.212	Cu ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂
HTDP	935.8	2.9	0.330	0.848	Cu ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₂

不同方法制备的 Cu-SiO₂ 样品 XPS 表面和体相 Cu/Si 比不同(表 3),反映了样品中铜物种不同的分散状况.各样品的体相 Cu/Si 比大致相同,但表面 Cu/Si 比却相差很大.IM 样品的表面 Cu/Si 比最低,只有 0.072,比它的体相原子比小 4.5 倍,说明 CuO 颗粒在样品中团聚严重.同样 UHDP 样品的表面 Cu/Si 比也不及体相原子比的 1/2,该样品中 CuO 颗粒团聚也较严重.相反,HTDP 和 AEDP 样品的表面 Cu/Si 比分别较它们的体相原子比分别高出 2.6 和 3.8 倍,说明这两种方法制备的样品中铜物种在表面富集^[21].PG 样品的表面 Cu/Si 比与体相原子比相接近,说明该样品中铜物种被二氧化硅较均匀地分散.

为了研究催化剂的氧化还原行为,对不同方法所制备 Cu-SiO₂ 焙烧样品进行了 H₂-TPR 表征.如图 4 所示,制备方法不同,催化剂的还原行为差异

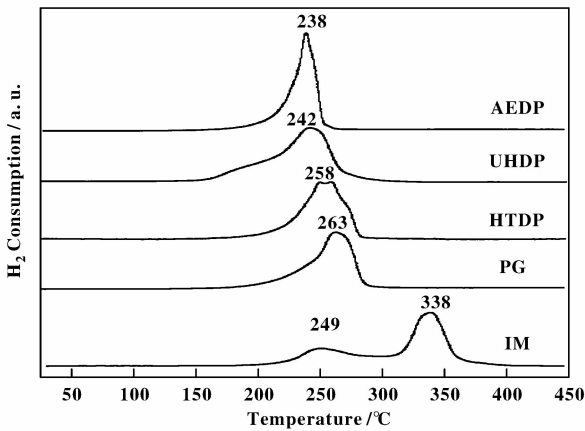


图 4 不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂焙烧样品 H₂-TPR 图

Fig. 4 H₂-TPR profiles of calcined Cu-SiO₂ samples prepared by different methods

较明显,IM 催化剂在 249 和 338 °C 出现两个明显的还原峰,PG、HTDP、UHDP 和 AEDP 样品分别在 263、258、242 和 238 °C 出现一个非对称性还原峰.从前面的 XRD 表征可知 IM 样品中存在大量晶粒尺寸 > 24 nm 的 CuO 颗粒,故其低温还原峰可归属为分散的小粒径 CuO 的还原,而高温还原峰可归因为块状大颗粒 CuO 的还原^[22].据文献报道,与载体有强相互作用力的 Cu²⁺ 离子较块状 CuO 更难还原为 Cu⁰^[23-24].前面的 XPS 结果显示 AEDP、PG、HTDP 和 UHDP 4 个样品中都存在与硅载体有强相互作用力的 Cu²⁺ 物种(页硅酸铜),而 XRD 表征在除了 AEDP 样品外的其他 3 个焙烧样品中都检测到

不同分散性的 CuO.值得指出的是对于 AEDP 样品,虽然 XRD 没有检测到 CuO 衍射峰,但该样品中仍可能存在高度分散的 CuO 物种^[18].因此,对于除 IM 样品外的其它 4 个样品,由于它们的还原峰具有一定相似性,它们的还原峰可归属为与载体存在弱相互作用力 CuO 的一步还原(CuO → Cu⁰)和与载体有强相互作用力高分散 Cu²⁺ 物种的部分还原(Cu²⁺ → Cu⁺),而高分散 Cu⁺ 的还原可能需要更高温度(>600 °C)^[18].另外,从还原区间可见,AEDP 还原温度区间最窄,IM 还原温度区间最宽,说明 AEDP 催化剂中 Cu 颗粒分布最集中,而 IM 催化剂中 Cu 颗粒分布最宽,这与表 2 中催化剂颗粒尺寸测定结果相一致.

2.2 催化剂木糖醇选择氢解性能

以 Ca(OH)₂ 为碱助剂,在 200 °C 和 4 MPa H₂ 的反应条件下考察了不同方法制备纳米 Cu-SiO₂ 催化剂的木糖醇氢解性能,结果见表 4.从表中结果可见,采用 AEDP 法制备的催化剂上木糖醇的转化率最低(9.1%),其次为 IM 法制备的催化剂(10.8%),UHDP 法制备的催化剂上木糖醇转化率最高(29.3%),HTDP 和 PG 法制备的催化剂上木糖醇转化率居中,分别为 26.6% 和 24.7%.选择性方面,采用 AEDP 法制备的催化剂对乙二醇和 1,2-丙二醇的选择性也最低,只有 9.0% 和 7.5%.UHDP 法制备的催化剂同时表现出最高的乙二醇和 1,2-丙二醇选择性,均达 19.4%.采用 PG、HTDP 和 IM 的二元醇总选择性分别为 22.7%、29.6% 和 22.6%.不同催化剂对甘油的选择性在 1.4% ~ 4.5% 之间.反应体系对酸性副产物的选择性较高,其中乳酸的选择性在 15% ~ 30%,以 AEDP 法制备的催化剂最高(30.2%),UHDP 催化剂的最低(15.4%).乙醇酸的选择性均在 6.1% ~ 8.7%.由于在反应体系中碱催化的木糖逆羟醛缩合中间体(分别为乙醇醛和甘油醛)异构化为酸类副产物反应与金属催化的相同中间体加氢为乙二醇和 1,2-丙二醇(或甘油)为一对竞争反应^[5],可能由于上述催化剂的加氢活性不够高,导致酸性副产物选择性较高.值得一提的是不同方法所制备 Cu-SiO₂ 催化剂对 C₄ 多元醇(苏阿醇)的选择性均在 1% 以内,而气相产物中也只检测到很微量的 CH₄ 和 CO₂,说明与 Ni、Ru 催化剂相比,Cu 催化剂可以显著抑制 C—C 键过度裂解而生成的副产物.液体产物中同时还检测到一定量木糖醇的异构体阿拉伯醇(选择

表 4 不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂木糖醇氢解性能

Table 4 Catalytic performance of Cu-SiO₂ catalysts prepared by different methods in xylitol hydrogenolysis^a

Catalyst	Conversion /%	Selectivity/% ^b								TOF /h ⁻¹
		Ethylene glycol	Propylene glycol	Glycerol	Lactic acid	Glycolic acid	Threitol	Arabitol	Dehydrated pentitols	
PG	24.7	11.8	10.9	3.6	17.0	6.1	0.8	8.1	2.0	19.4
UHDP	28.9	19.4	19.5	4.4	15.4	7.4	0.7	10.6	1.1	60.1
UHDP ^c	23.7	18.6	19.1	5.2	17.1	7.9	0.9	9.4	1.4	—
HTDP	26.6	15.4	14.2	4.5	19.4	7.3	0.7	8.9	2.2	25.8
AEDP	9.1	9.0	7.5	1.4	30.2	8.7	1.0	5.4	2.3	4.1
IM	10.8	12.6	10.0	3.6	28.6	8.4	0.9	6.1	3.4	43.8

a. Reaction conditions: 40 g 10% xylitol aqueous solution, 0.2 g reduced catalyst, 0.3 g Ca(OH)₂, 473 K, 4 MPa H₂, 2 h;
b. The selectivities to light products such as monohydric alcohols and some unidentified products were not shown;
c. After recycling three times.

性 5.4% ~ 10.6%) 和脱水戊糖醇(选择性 1.1% ~ 3.4%)。

根据单位时间内单位 mol Cu 转化的木糖醇量及 Cu 分散度计算不同方法制备 Cu-SiO₂ 催化剂的木糖醇氢解本征活性(TOF), 发现 UHDP 法制备的催化剂 TOF 最高, 达 60.1 h⁻¹, 其次为 IM 催化剂(43.8 h⁻¹), PG 和 HTDP 催化剂居中, 在 25 h⁻¹ 左右, AEDP 催化剂最低, 仅有 4.1 h⁻¹. 从前面的表征结果可知, AEDP 催化剂分散度最高、Cu 颗粒尺寸最小, IM 催化剂分散度最低、Cu 颗粒最大. 催化剂的本征活性没有表现出 Cu 颗粒尺寸越小活性越高或者 Cu 颗粒尺寸越大活性越高的规律, 而是以某一适中的尺寸表现出最高的活性. 对不同催化剂的 TOF 和二元醇总选择性与 Cu 颗粒尺寸进行关联(见图 5), 发现催化剂的 TOF 和二元醇总选择性均随 Cu 颗粒尺寸先迅速增高, 在 12 nm 左右达最大, 然后降低. 这一现象说明 Cu-SiO₂ 催化剂在木糖醇氢解反应中具有明显的尺寸效应, 可能原因是木糖醇脱氢为木糖中间体及逆羟醛缩合中间体醛或酮中 C=O 键的加氢均受 Cu 颗粒尺寸控制, 以较大颗粒的 Cu 表现出最佳的木糖醇氢解性能. 如文献报道大颗粒的 Cu 在甲醇和 2-丁醇脱氢反应中表现出优于小粒径 Cu 的性能^[23,25], 而 Cu 催化剂在丙酮加氢反应中也表现出类似的性质^[26]. 我们前期通过单一 UHDP 法^[13] 或 PG 法^[14] 制备的 Cu-SiO₂

催化剂也表现出结构敏感的特性, 如上结果进一步说明 Cu-SiO₂ 催化剂在木糖醇等高碳多元醇氢解反应中具有结构敏感的普遍特性.

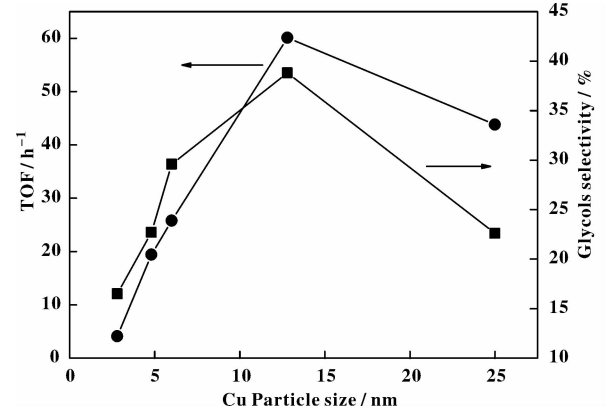


图 5 催化剂本征活性(TOF)和二元醇总选择性随 Cu 颗粒尺寸变化曲线

Fig. 5 Turnover frequencies (TOFs) and glycols selectivities in xylitol hydrogenolysis on Cu particle sizes

我们还考察了 UHDP 法制备催化剂的循环使用稳定性, 从表 4 结果可见, 经 3 次循环使用后催化剂活性略有下降, 转化率从 28.9% 降至 23.7%, 对乙二醇和 1,2-丙二醇的选择性也基本维持在 19% 左右, 说明该催化剂在反应过程中表现出良好的稳定性. 因为循环使用过程中 Cu⁰ 晶粒并没有烧结长大(表 1), ICP 检测 Cu²⁺ 的流失在 1 ppm 以下,

因此, 催化剂的略微失活可能主要归因为积碳物种如 CaC₂O₄ · H₂O 对活性位的覆盖. 对使用后的催化剂重新焙烧和还原消除积碳, 可以有效恢复活性^[14].

值得指出的是, 虽然在研究中不同方法制备的 Cu-SiO₂ 催化剂转化率和选择性均不是很高, 但该类催化剂上木糖醇的转化率和选择性可以通过加大催化剂量(同时适当加大碱助剂量)、延长反应时间、优化催化剂中 Cu 颗粒尺寸和活性位密度(通过增高 Cu 含量、提高焙烧和还原处理温度等)等方法实现. 比如: 我们通过 UHDP 制备的 90% Cu-SiO₂ 催化剂在 200 °C 和 6 MPa H₂ 的优化条件下, 可实现木糖醇接近完全转化和 54% 的二元醇总收率^[13]; 通过优化采用 PG 法制备的 90% Cu-SiO₂ 催化剂的焙烧和还原温度, 二元醇的收率可提高至 70%^[14], 该结果接近目前通过 Ni、Ru 和 Pt 等不同催化剂报道的最好结果, 充分说明 Cu 基催化剂在高碳多元醇氢解反应中的潜力. 进一步提高二元醇收率有待通过加入适当金属和/或非金属助剂, 提高催化剂的脱氢和加氢活性(特别是加氢活性), 继而降低酸类副产物选择性提高目标二元醇产物选择性.

3 结论

采用常规浸渍法、沉淀凝胶法、尿素水解沉积沉淀法、蒸氨沉积沉淀法和异相沉积沉淀法等不同方法制备了不同表面结构、不同分散度和还原性的纳米 Cu-SiO₂ 催化剂. 催化剂的木糖醇氢解反应活性和目标二元醇选择性受制备方法影响十分明显, 主要原因是木糖醇氢解反应是一个结构敏感型反应, 强烈依赖于 Cu 颗粒尺寸, 其中以尿素水解沉积沉淀法制备的 Cu 颗粒尺寸在 12 nm 左右的催化剂表现出最佳的活性和选择性. 除了制备方法外, 还可以通过调变催化剂中 Cu 含量、焙烧和还原温度等获得优化尺寸催化剂, 实现木糖醇高效选择氢解.

参考文献:

[1] Serrano-Ruiz Juan Carlos, Luque Rafael, Sepúlveda-Escribano Antonio. Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing [J]. *Chem Soc Rev*, 2011, **40**(11): 5266–5281.

[2] a. ten Dam Jeroen, Hanefeld Ulf. Renewable chemicals: dehydroxylation of glycerol and polyols [J]. *Chem Sus Chem*, 2011, **4**(8): 1017–1034.
b. Zhao Rong-rong, Zhang Yu-ling, Zhang Wei-ping. Catalytic conversion of furanic platform molecules into renewable chemicals and fuels [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(5): 485–495.

[3] a. Ma Ji-ping, Yu Wei-qiang, Wang Min, *et al.* Advances in selective catalytic transformation of polyols to value-added chemicals [J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(3): 492–507.
b. Long Xiang-dong, Li Ze-long, Gao Guang, *et al.* Recent advances in the hydrogenation of levulinic acid to *r*-valerolactone [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 384–392.

[4] Zhou Chun-hui, Beltrami Jorge N, Fan Yong-xian, *et al.* Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals [J]. *Chem Soc Rev*, 2008, **37**(3): 527–549.

[5] Sun Ji-ying, Liu Hai-chao. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts [J]. *Green Chem*, 2011, **13**(1): 135–142.

[6] a. Zhao L, Zhou J H, Sui Z J, *et al.* Hydrogenolysis of sorbitol to glycols over carbon nanofiber supported ruthenium catalyst [J]. *Chem Eng Sci*, 2010, **65**(1): 30–35.
b. Xue Jing-jing, Ci Fang, Huang Zhi-wei, *et al.* Characterization and catalytic properties of the Co₃O₄/SiO₂ catalysts in the hydrogenolysis of ethyl lactate to 1,2-propanediol: Effect of residual sodium [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 10–15.

[7] Banu M, Sivasanker S, Sankaranarayanan T M, *et al.* Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY [J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(7): 673–677.

[8] Ye Lin-min, Duan Xin-ping, Lin Hai-qiang, *et al.* Improved performance of magnetically recoverable Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase hydrogenolysis of sorbitol to glycols [J]. *Catal Today*, 2012, **183**(1): 65–71.

[9] Deutsch Keenan L, Lahr Daniel G, Shanks Brent H. Probing the ruthenium-catalyzed higher polyol hydrogenolysis reaction through the use of stereoisomers [J]. *Green Chem*, 2012, **14**(6): 1635–1642.

[10] Chen Xin-guo, Wang Xi-cheng, Yao Sheng-xi, *et al.* Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts [J]. *Catal Commun*,

- 2013, **39**: 86–89.
- [11] Sun Ji-ying, Liu Hai-chao. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on Ni/C and basic oxide-promoted Ni/C catalysts [J]. *Catal Today*, 2014, **234**: 75–82.
- [12] Zhang Jun-jie, Lu Fang, Yu Wei-qiang, *et al.* Selective hydrogenative cleavage of C-C bonds in sorbitol using Ni-Re/C catalyst under nitrogen atmosphere [J]. *Catal Today*, 2014, **234**: 107–112.
- [13] Huang Zhi-wei, Chen Jing, Jia Yu-qing, *et al.* Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over copper catalysts [J]. *Appl Catal B*, 2014, **147**: 377–386.
- [14] Liu Hai-long, Huang Zhi-wei, Xia Chun-gu, *et al.* Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over silica dispersed copper catalysts prepared by a precipitation-gel method [J]. *Chem Cat Chem*, 2014, **6**(10): 2918–2928.
- [15] Huang Zhi-wei, Cui Fang, Xue Jing-jing, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by hom- and heterogeneous deposition-precipitation methods: Texture, structure, and catalytic performance in the hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol [J]. *Catal Today*, 2012, **183**(1): 42–51.
- [16] Van Der Grift C J G, Wielers A F H, Joghi B P J, *et al.* Effect of the reduction treatment on the structure and reactivity of silica-supported copper particles [J]. *J Catal*, 1991, **131**(1): 178–189.
- [17] Sun Ji-yin. Selective hydrogenolysis of biomass-derived polyols on Ru and Ni-based catalysts (北京大学博士论文) [D]. 2010.
- [18] Chen Liang-feng, Guo Ping-jun, Qiao Ming-hua, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *J Catal*, 2008, **257**(1): 172–180.
- [19] Huang Zhi-wei, Cui Fang, Xue Jing-jing, *et al.* Synthesis and structural characterization of silica dispersed copper nanomaterials with unusual thermal stability prepared by precipitation-gel method [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(39): 16104–16113.
- [20] Van Der Grift C J G, Elberse P A, Mulder A, *et al.* Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation [J]. *Appl Catal*, 1990, **59**(1): 275–289.
- [21] Zheng Xiu-cheng, Wang Shu-ping, Wang Shu-rong, *et al.* Preparation, characterization and catalytic properties of CuO/CeO₂ system [J]. *Mater Sci Eng C*, 2005, **25**(4): 516–520.
- [22] Chary Komandur V R, Seela Kothapalli Kalyana, Sagar Guggilla Vidya, *et al.* Characterization and reactivity of niobia supported copper oxide catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2004, **108**(2): 658–663.
- [23] Guerreiro E D, Gorris O F, Larsen G, *et al.* Cu/SiO₂ catalysts for methanol to methyl formate dehydrogenation: A comparative study using different preparation techniques [J]. *Appl Catal A*, 2000, **204**(1): 33–48.
- [24] Chang Feg-wen, Kuo Wen-yao, Lee Kuen-chan. Dehydrogenation of ethanol over copper catalysts on rice husk ash prepared by incipient wetness impregnation [J]. *Appl Catal A*, 2003, **246**(2): 253–264.
- [25] Lambert S, Cellier C, Ferauche F, *et al.* On the structure-sensitivity of 2-butanol dehydrogenation over Cu/SiO₂ cogelled xerogel catalysts [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(12): 2032–2036.
- [26] Rao R S, Walters A B, Vannice M A. Influence of crystallite size on acetone hydrogenation over copper catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(6): 2086–2092.

Effect of Preparation Methods on the Structure and Catalytic Performance of Cu-SiO₂ Catalysts in the Selective Hydrogenolysis of Biomass-derived Xylitol

HUANG Zhi-wei¹, LIU Hai-long^{1,3}, JIA Yu-qing², XIA Chun-gu¹, CHEN Jing^{1*}, LIU Hai-chao^{2*}

(1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;*

2. *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;*

3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)*

Abstract: The selective hydrogenolysis of biomass-derived polyols to value-added ethylene glycol and propylene glycol has important scientific significance and application prospects. Five different methods including conventional impregnation (IM), precipitation-gel (PG), urea hydrolysis deposition-precipitation (UHDP), ammonia-evaporation deposition-precipitation (AEDP) and heterogeneous deposition-precipitation (HTDP) have been applied to prepare Cu-SiO₂ catalysts. The catalysts were characterized by XRD, XPS, H₂-TPR, BET and N₂O chemisorption. The catalytic performances of the catalysts were investigated in the selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol in the presence of Ca(OH)₂. The results showed that the surface and bulk composition of the Cu-SiO₂ catalysts differ greatly by preparation methods: CuO was the predominant Cu species on the surface of calcined IM sample, mainly copper phyllosilicate was present on the surface of calcined AEDP and HTDP samples, while both CuO and copper phyllosilicate were present on the surface of calcined PG and UHDP samples. Differently, for bulk samples, mainly CuO with large aggregates was present in the calcined IM and UHDP samples, CuO with high dispersion was the main species in the calcined PG and HTDP sample, while copper phyllosilicate with amorphous structure was mainly present in calcined AEDP. Due to the influence of the phase composition, the dispersion of the catalysts decreased by AEDP>PG>HTDP>UHDP>IM, while the Cu⁰ particle sizes after reduction in H₂ increased on the opposite trend. The catalytic activity and selectivity to the target glycols of the Cu-SiO₂ catalysts differ obviously by preparation methods, which increased with the trend AEDP<PG<HTDP and showed a maximum on UHDP then declined on IM. Such behavior of the catalysts is most likely due to the structure-sensitive nature of the reaction, with the UHDP catalyst having Cu particles of around 12 nm demonstrated the highest turnover frequency and glycol selectivity.

Key words: high-molecular-weight polyols; selective hydrogenolysis; ethylene glycol; propylene glycol; nano-Cu catalyst