

镁铝复合氧化物负载铜催化剂上甘油选择性氢解合成丙二醇

王帅 李洋 刘海超*

(北京分子科学国家实验室 分子动态与稳态结构国家重点实验室 北京大学化学与分子工程学院
绿色化学研究中心 北京 100871)

摘要 我们通过乙醇溶液浸渍法合成出了具有高分散度金属 Cu 的 Cu/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al 原子比=1/1, 3/1, 4/1)、Cu/MgO 和 Cu/Al₂O₃ 等催化剂. 在 200 °C, 6.0 MPa H₂ 和 二氧六环溶剂中, 这些催化剂高选择性地将甘油氢解为 1,2-丙二醇(选择性>90%), 而单位表面 Cu 原子的甘油转化速率则随催化剂表面碱中心与 Cu 原子比例的提高而增大. N₂O 化学吸附-H₂ 程序升温还原实验表明 Cu 粒子的本征氢解能力不随其负载量以及载体中的 Mg/Al 原子比发生明显改变, 加之碱性 MgO-Al₂O₃ 载体本身不催化甘油的转化, 我们推测在甘油氢解反应中金属 Cu 粒子与载体界面处的碱中心辅助 Cu 粒子活化甘油分子的 α 位 C—H 键, 从而加速甘油脱氢为甘油醛步骤以及甘油氢解反应的进行. CO₂ 程序升温脱附实验以及对甘油氢解反应中 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂稳定性的考察结果暗示在甘油氢解反应中起主要作用的碱中心是载体表面上与 Mg²⁺ 键连的羟基基团(即 B 碱 OH⁻). 这些对甘油氢解反应中金属中心与碱性中心协同作用的认识对进一步理性设计高效的甘油或其它多元醇分子氢解催化剂具有重要指导意义.

关键词 甘油; 选择性氢解; 丙二醇; Cu/MgO-Al₂O₃; 载体效应

Selective Hydrogenolysis of Glycerol to Propylene Glycol on MgO-Al₂O₃ Dispersed Cu Catalysts

Wang, Shuai Li, Yang Liu, Haichao*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Green Chemistry Center, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Cu/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al atomic ratio=1/1, 3/1, 4/1), Cu/MgO and Cu/Al₂O₃ catalysts with high Cu dispersions were prepared by an impregnation method using ethanol as solvent instead of water. Compared to water, ethanol as solvent was favorable not only for obtaining the high dispersions of the Cu clusters on the basic oxide supports, but also for retaining the basicity and structures of the supports during the catalyst preparation. The density of the basic sites for the dispersed Cu catalysts increased with increasing the MgO contents in the basic supports. These catalysts catalyzed glycerol hydrogenolysis to propylene glycol with a high selectivity (>90%), and showed slight deactivation in dioxane at 200 °C and 6.0 MPa H₂. Their reaction rates normalized by per exposed Cu atom increased with increasing the ratios of the basic sites to Cu atoms on the catalyst surfaces. The intrinsic hydrogenolysis activity of the Cu atoms were probed by N₂O chemisorption-H₂ temperature programmed reduction, which did not change essentially with the Cu loadings (2—6 wt%) and the Mg/Al atomic ratios of the MgO-Al₂O₃ supports. Meanwhile, the basic sites alone on the supports were inactive for the glycerol conversion. Taken together, we propose a synergetic effect that the basic sites at the interfaces between the Cu sites and the supports assist the cleavage of α -C—H bonds of glycerol on the Cu surfaces leading to the faster dehydrogenation of glycerol to glyceraldehyde, a kinetically-relevant step in glycerol hydrogenolysis to propylene glycol. These active basic sites appear to be the Brønsted OH⁻ sites, *i.e.* the hydroxyl groups bonded to the surface Mg²⁺ cations on MgO-Al₂O₃. The understanding on such synergy between the basic sites and Cu sites in glycerol hydrogenolysis provides a basis for the rational design of superior hydrogenolysis catalysts and selective removal of oxygen from biomass-derived feedstocks.

Keywords glycerol; selective hydrogenolysis; propylene glycol; Cu/MgO-Al₂O₃; support effect

1 引言

甘油选择性氢解合成 1,2-丙二醇是降低生物质基多元醇的氧含量、提高生物质基衍生物能量密度的模型反应之一^[1~3]. 同时, 生物柴油的生产带来了大量的联产

甘油. 将甘油有效地转化为具有更高附加值的 1,2-丙二醇是降低生物柴油成本的有效途径^[4,5]. 后者作为抗冻剂、添加剂和聚酯单体等在工业中有着广泛的应用. 在甘油氢解反应中, 铜基催化剂往往不具有明显的 C—C

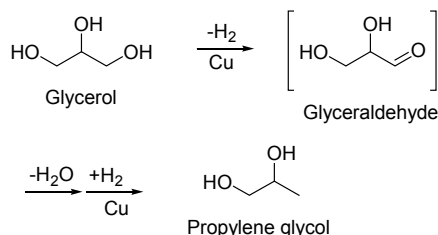
* E-mail: hcliu@pku.edu.cn

Received May 28, 2012; published August 17, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20825310, 21173008) and the National Basic Research Project of China (Nos. 2011CB201400, 2011CB808700).

项目受国家自然科学基金(Nos. 20825310, 21173008)和国家重点基础研究发展计划(973 计划, Nos. 2011CB201400, 2011CB808700)资助.

键断裂能力,可以高选择性地甘油转化为1,2-丙二醇^[6~13].例如,在Cu-ZnO^[8], Cu/SiO₂^[9]和Cu/MgO-Al₂O₃^[12]等催化剂上甘油氢解反应在高于70%的甘油转化率下仍可以保持90%以上的1,2-丙二醇选择性.根据我们课题组的前期工作^[8],在甘油氢解反应中甘油首先在Cu催化剂表面脱氢为甘油醛,后者通过进一步的脱水和加氢过程转化为1,2-丙二醇(图式1).其中,甘油在金属Cu表面脱氢为甘油醛是甘油氢解反应的决速步骤.大量研究表明提高水溶液的pH值可以调高甘油氢解反应的速率^[7,14~16]. Maris和Davis^[15]认为这种促进作用缘于碱性水溶液中的OH⁻离子辅助了甘油脱氢过程中 α 位C—H键的断裂.按照这一思路,以MgO、水滑石等碱性载体来负载的金属催化剂同样可以取得良好的甘油氢解反应催化效果,并避免了液体碱带来的污染问题^[12,17,18].不过,文献中对碱性载体促进甘油氢解反应的机理尚缺乏明确的认识.碱性载体既可能通过提高水溶液的OH⁻浓度来间接促进催化剂的甘油氢解活性,也可能通过碱性中心与金属中心之间的协同作用来直接影响催化剂的甘油氢解活性.显然,对这一问题的深入研究是进一步理性设计高效甘油氢解催化剂的基础.



图式1 在铜基催化剂上的甘油氢解为1,2-丙二醇的反应机理

Scheme 1 Reaction pathway of selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu-based catalysts

在本文中,我们采用乙醇溶液浸渍法来制备金属Cu高度分散的Cu/MgO-Al₂O₃催化剂.在保证Cu具有相似分散度的前提下,通过分别调变Cu负载量和MgO-Al₂O₃复合氧化物载体中Mg/Al比例两种方式考察碱中心与金属中心的比例对催化剂甘油氢解活性的影响,以期揭示载体表面碱性对甘油氢解反应速率促进作用的本质.

2 结果与讨论

2.1 镁铝复合氧化物载体的制备及性质

为了制备具有相似分散度的Cu催化剂以及更好地比较氧化物载体碱性对甘油氢解活性的影响,我们首先需要得到比表面积相似且碱性可调的MgO-Al₂O₃复合氧化物.在这里,MgO-Al₂O₃复合氧化物(Mg/Al原子比分别为1/1, 3/1以及4/1)通过合成结构均一的镁铝水滑石前体来进行制备^[19].作为对比,纯的MgO和Al₂O₃载体也通过相同的方法制备得到.如表1所示,Al₂O₃与以

上三种MgO-Al₂O₃复合氧化物具有相似的比表面积(309~384 m²/g),而MgO的比表面积仅约为它们的一半(163 m²/g).这表明在MgO-Al₂O₃复合氧化物中Al₂O₃组分起到了支撑复合氧化物结构、分散MgO的作用.在另一方面,根据CO₂程序升温脱附实验的结果,Al₂O₃表面没有明显的中等强度的碱性位,而随着MgO-Al₂O₃复合氧化物中Mg/Al比例的提高,载体表面的碱性位密度逐渐增加.至载体为纯的MgO时,载体表面的碱性位密度达到最高(5.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$).载体碱性位密度随载体中Mg/Al比例的变化规律表明MgO-Al₂O₃复合氧化物的碱性位主要来自于MgO组分的贡献,即与Mg²⁺键连的O²⁻具有Lewis碱的性质^[20].特别的,Di Cosimo等发现将适量金属Cu引入MgO-Al₂O₃复合氧化物的表面不影响氧化物表面的碱性位^[21].因此,Cu/MgO-Al₂O₃催化剂与其载体具有相似的碱性位密度,这有助于定量调控Cu/MgO-Al₂O₃催化剂的碱性位密度.

表1 MgO-Al₂O₃复合氧化物、MgO和Al₂O₃载体的体相Mg/Al原子比、比表面积及碱性位密度

Table 1 Bulk Mg/Al atomic ratios, surface areas and densities of basic sites for MgO-Al₂O₃ composite oxides, MgO and Al₂O₃

Support	Bulk Mg/Al atomic ratio ^a	Surface area ^b /(m ² ·g ⁻¹)	Density of basic sites ^c /($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)
Al ₂ O ₃	—	320	0.2
MgO-Al ₂ O ₃ (1/1)	1.2	384	1.2
MgO-Al ₂ O ₃ (3/1)	3.3	350	2.6
MgO-Al ₂ O ₃ (4/1)	4.0	309	3.1
MgO	—	163	5.8

^a Bulk Mg/Al atomic ratios were obtained from inductively coupled plasma analysis; ^b surface areas were determined by N₂ physisorption; ^c densities of basic sites were determined by CO₂ temperature programmed desorption.

2.2 高分散铜/镁铝复合氧化物催化剂的制备及性质

在制备出具有相似比表面积和碱性可调的MgO-Al₂O₃复合氧化物的基础上,我们需要实现金属铜在这些载体上的均匀分散.水溶液等溶液浸渍法是日前最为常用的负载型催化剂制备方法之一.然而当碱性氧化物作为载体时,如MgO和MgO-Al₂O₃复合氧化物等,水溶液与氧化物接触后呈碱性,这使得水溶液中的金属阳离子会迅速转化为氢氧化物沉淀而无法均匀吸附在载体表面,导致最终得到的金属粒子聚集严重.这种情况在以Cu²⁺为金属源时表现得非常明显^[12].在这里,Cu/MgO-Al₂O₃催化剂选择通过乙酸铜的乙醇溶液来进行制备以取代常用的水溶液,实现金属Cu在碱性载体表面的高度分散.如图1所示,在金属Cu负载量为2~6 wt%的范围内,Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1)催化剂的X射线衍射图只呈现出立方相MgO特征衍射峰($2\theta=36.9^\circ, 42.9^\circ, 62.3^\circ$),而没有金属Cu对应的衍射峰.这暗示金属Cu在MgO-Al₂O₃ (3/1)载体上呈高度分散状态.与之相反,

在使用乙酸铜的水溶液来进行浸渍时, 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂上可以明显观测到金属 Cu (200) 晶面的特征衍射峰 ($2\theta = 50.4^\circ$)。根据 N₂O 化学吸附实验的结果, 在金属 Cu 负载量为 2~6 wt% 的范围内, Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂的 Cu 分散度约为 0.83 (表 2), 即在金属 Cu 高度分散的情况下, 催化剂表面 Cu 粒子的分散程度基本不受金属 Cu 负载量的影响。而对于使用水溶液浸渍法得到的 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂, 其金属 Cu 的分散度却只有 0.14。以上实验结果表明使用乙醇溶液浸渍法有效地实现了金属 Cu 在 MgO-Al₂O₃ 载体上的高分散。此外还注意到, 水与 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物的相互作用会带来 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物的重构, 使得在水溶液中浸渍后催化剂的表面积相比于新鲜载体显著下降, 而乙醇与 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物的相互作用要小得多, 使得乙醇溶液浸渍法可以让载体更好地保持原有的复合氧化物结构。

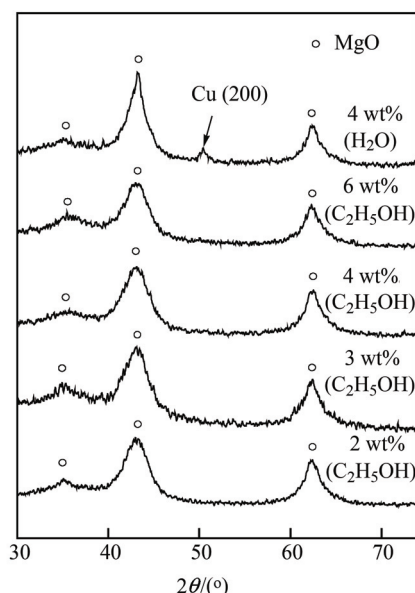


图 1 在 2~6 wt% 金属 Cu 负载量范围内使用乙醇溶液和水溶液浸渍法制备的 Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂的 X 射线衍射图谱

Figure 1 X-ray diffraction patterns for Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) catalysts with 2~6 wt% Cu loadings prepared by impregnation method in ethanol or water as noted in the parentheses

表 2 乙醇溶液和水溶液浸渍法制备的 2~6 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂的比表面积和金属 Cu 分散度

Table 2 Surface areas and Cu dispersions for 2~6 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) catalysts prepared by impregnation in ethanol or water

Cu loading	Solvent	Surface area ^a /(m ² ·g ⁻¹)	Cu dispersion ^b
2 wt%	C ₂ H ₅ OH	297	0.84
3 wt%	C ₂ H ₅ OH	297	0.83
4 wt%	C ₂ H ₅ OH	295	0.83
6 wt%	C ₂ H ₅ OH	281	0.83
4 wt%	H ₂ O	213	0.14

^a Surface areas were determined by N₂ physisorption; ^b Cu dispersions were obtained from N₂O chemisorption-H₂ temperature programmed reduction method.

除了金属 Cu 的分散程度, Cu 粒子表面的脱氢能力是影响催化剂甘油氢解活性的另一个主要因素。后者不仅取决于 Cu 粒子本身的结构, 还受到 Cu 与载体之间相互作用的影响。N₂O 化学吸附-H₂ 程序升温还原是一种表征 Cu 粒子表面脱氢能力的有效手段。在合适的温度范围内, N₂O 会在 Cu 表面解离吸附而形成计量的吸附态氧原子^[22]。进一步通过 H₂ 程序升温还原过程对吸附态氧原子进行滴定时, 氧原子的还原温度体现了 Cu 粒子表面对 H₂ 的解离活化能力。根据我们最近的研究结果, Cu 粒子对 H₂ 的解离活化能力与其脱氢能力相关^[8]。吸附态氧原子的还原温度越低, Cu 粒子表面的 H₂ 解离能力越强, 对应的脱氢能力也越强。图 2 展示了在 Cu 负载量分别为 2, 3, 4 和 6 wt% 时, Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂表面吸附氧原子的 H₂ 程序升温还原图谱。以上 4 个样品上的表面吸附氧原子均在 164 °C 附近呈现单一的还原峰。这暗示 Cu 粒子在 MgO-Al₂O₃ 复合氧化物表面分散均匀, 且具有相似的 H₂ 解离能力和脱氢能力。对比之下, 使用水溶液浸渍法得到的 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 样品具有较低的金属 Cu 分散度, 其对应的表面吸附氧原子还原峰也出现在更高的 175 °C 处。以上结果与我们在研究 Cu-ZnO 二元催化剂的甘油氢解反应催化性能时得到的结论一致, 即粒径小的 Cu 粒子具有更高的 H₂ 解离能力和脱氢能力^[8]。

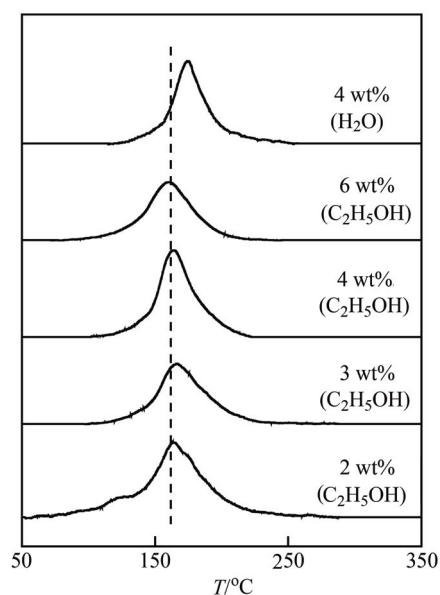


图 2 在 2~6 wt% 金属 Cu 负载量范围内使用乙醇溶液浸渍法和水溶液浸渍法制备的 Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂的 N₂O 化学吸附-H₂ 程序升温还原图谱

Figure 2 N₂O chemisorption-H₂ temperature programmed reduction profiles for Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) catalysts with 2~6 wt% Cu loadings prepared by impregnation method in ethanol or water as noted in the parentheses

乙醇溶液浸渍法不仅可以在 MgO-Al₂O₃ (3/1) 复合氧化物上实现金属 Cu 的高度分散, 该方法还可以扩展至 Al₂O₃, MgO-Al₂O₃ (1/1), MgO-Al₂O₃ (4/1) 和 MgO 等

其它载体. 如图3所示, 在保持Cu的负载量为4 wt%的前提下, Cu在MgO-Al₂O₃ (1/1)和MgO-Al₂O₃ (4/1)复合氧化物上具有与MgO-Al₂O₃ (3/1)上相似的分散度, 分别为0.75和0.80, 即MgO-Al₂O₃复合氧化物中的Mg/Al比例没有显著影响金属Cu的高分散状态. 在纯的MgO载体上, Cu粒子的分散度略降至0.68, 这可能归因于MgO相对较低的比表面积(163 m²/g). 而对于纯的Al₂O₃载体, 尽管Al₂O₃与MgO-Al₂O₃复合氧化物具有相似的表面积(309~384 m²/g), 但Cu粒子在Al₂O₃载体上的分散度仅为0.43, 甚至低于Cu粒子在MgO载体上的分散结果. 这一现象暗示在使用乙醇溶液进行浸渍时, Cu²⁺在MgO表面Lewis碱性位上的强吸附对最终形成的Cu粒子的分散程度和稳定性可能起到了关键的作用. 在另一方面, N₂O化学吸附-H₂程序升温还原实验的结果表明在以上5个铜基催化剂上的吸附态氧原子具有相近的H₂还原温度(164~172 °C, 图3), 因此以上催化剂中Cu粒子的本征脱氢能力相近, 即载体与Cu之间没有强相互作用, 载体组成的改变不会显著影响Cu粒子的d电子态.

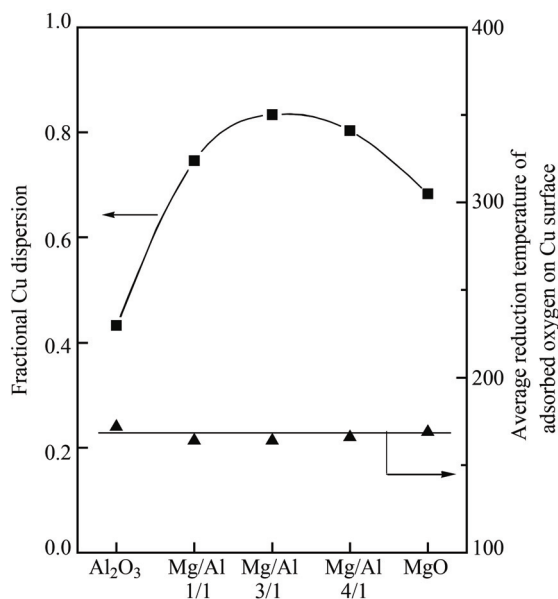


图3 使用乙醇溶液浸渍法制备的4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃(Mg/Al原子比=1/1, 3/1, 4/1), 4 wt% Cu/MgO以及4 wt% Cu/Al₂O₃催化剂的金属Cu分散度和N₂O化学吸附-H₂程序升温还原峰温度

Figure 3 Fractional Cu dispersions and average reduction temperatures in N₂O chemisorption-H₂ temperature programmed reduction measurements for 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al atomic ratio=1/1, 3/1, 4/1), 4 wt% Cu/MgO and 4 wt% Cu/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation method in ethanol

综合以上结果, 我们通过乙醇溶液浸渍法合成出了高分散的Cu/MgO-Al₂O₃复合氧化物催化剂, 并且催化剂中Cu粒子的本征脱氢能力不受金属Cu负载量和载体组成的影响. 进一步考察以上各催化剂的甘油氢解性能将有助于更准确地认识甘油氢解反应中碱性中心与金属中心之间的协同作用.

2.3 高分散铜/镁铝复合氧化物催化剂的甘油氢解性能

保证催化剂结构在反应过程中的稳定是衡量催化剂活性的基本前提. 甘油氢解反应通常在160~220 °C和一定的H₂压力下进行. 选择水作为甘油氢解反应的溶剂时, 反应条件下形成的水热环境对催化剂的稳定性提出了苛刻的要求. 例如, 金属Cu粒子很容易在反应过程中发生聚集^[23]. Bienholz等^[24]在近期发现使用非水溶剂能够有效避免以上问题. 实际上, 在二氧六环^[6]、环丁酮^[6]及醇类^[24]等极性有机溶剂中, 甘油氢解反应同样可以有效地进行. 在这里, 二氧六环被选为甘油氢解反应的溶剂, 一方面用来保持催化剂结构在反应过程中的稳定, 另一方面可以尽量减小MgO-Al₂O₃复合氧化物通过改变溶液pH值而对甘油氢解反应活性带来的影响.

我们首先考察了载体组成对Cu/MgO-Al₂O₃催化剂甘油氢解活性的影响(表3). 在约25%的甘油转化率下, 4 wt% Cu/Al₂O₃催化剂具有很低的甘油氢解活性, 其对应的甘油转化速率仅为0.1 mol/mol surface Cu-s. 在载体中引入MgO组分后, 催化剂的活性显著提高. 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (1/1)催化剂的甘油转化速率为1.6 mol/mol surface Cu-s, 是4 wt% Cu/Al₂O₃催化剂的活性的16倍. 进一步增加载体中的MgO含量, Cu/MgO-Al₂O₃催化剂的甘油氢解活性也随之提高. 在所研究的5个催化剂中, 4 wt% Cu/MgO表现出最高的甘油转化速率(2.4 mol/mol surface Cu-s). 尽管以上催化剂的甘油氢解活性随载体的组成发生显著变化, 但是它们对甘油氢解反应的选择性基本相同. 1,2-丙二醇是反应的主产物, 选择性介于90%~94%, 其对应的主要副产物为乙二醇, 选择性保持在5%~8%. 该结果与在水溶液中铜基催化剂对甘油氢解反应的选择性相似. 这暗示将二氧六环代替水作为溶剂并没有改变甘油氢解反应的路径, 甘油在金属Cu催化剂表面脱氢生成甘油醛仍是反应的决速步骤. 考虑到以上催化剂中Cu粒子的本征脱氢活性非常接近, 同时载体表面碱性位密度随MgO-Al₂O₃复合氧化物中Mg/Al比例的提高而增大(表1), 催化剂氢解活性随载体中MgO含量的变化应源自MgO上的碱性中心对甘油脱氢过程的助催化作用. 此外, 在使用4 wt% Cu/Al₂O₃催化剂时额外机械混合一定量的MgO-Al₂O₃ (3/1)复合氧化物并没有改变原有催化剂的活性和选择性, 表明在Cu/MgO-Al₂O₃催化剂中碱性中心通过协同作用直接促进了金属Cu的甘油氢解活性, 而非通过改变反应体系的OH⁻浓度来间接影响甘油的转化速率.

为了进一步证实Cu/MgO-Al₂O₃催化剂中碱性中心与金属中心存在协同效应, 我们考察了金属Cu负载量对Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1)催化剂甘油氢解活性的影响. 如图4所示, 在约25%的甘油转化率下, 随Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1)催化剂中Cu负载量从2 wt%增长到6 wt%, 甘油的转化速率从2.8 mol/mol surface Cu-s下降至1.7 mol/mol surface Cu-s, 而1,2-丙二醇和乙二醇的选择性则没有明

表3 在约25%甘油转化率下4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al 原子比=1/1, 3/1, 4/1), 4 wt% Cu/MgO 和 4 wt% Cu/Al₂O₃ 催化剂的甘油氢解反应速率和选择性^a

Table 3 Reaction rates and selectivities in glycerol hydrogenolysis on 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al atomic ratio=1/1, 3/1, 4/1), 4 wt% Cu/MgO and 4 wt% Cu/Al₂O₃ catalysts at ca. 25% glycerol conversion

Catalyst	Glycerol conversion rate (mol/mol surface Cu-s)	Selectivity/%		
		Propylene glycol	Ethylene glycol	Others ^b
Cu/Al ₂ O ₃	0.1	90.1	7.5	2.4
Cu/MgO-Al ₂ O ₃ (1/1)	1.6	93.7	5.3	1.0
Cu/MgO-Al ₂ O ₃ (3/1)	2.2	93.2	5.1	1.7
Cu/MgO-Al ₂ O ₃ (4/1)	2.2	93.2	5.2	1.6
Cu/MgO	2.4	90.2	6.9	3.0
Cu/Al ₂ O ₃ + MgO-Al ₂ O ₃ (3/1) ^c	0.1	90.0	7.0	3.1

^a Reaction conditions: 50 mL 20 wt% glycerol solution of dioxane, 200 °C, 6.0 MPa H₂, 3 h, ca. 25% glycerol conversion obtained by varying the amount of Cu catalysts; ^b other products mainly include 1-propanol, methanol, CH₄, CO₂ and acetol; ^c a physical mixture of 4 wt% Cu/Al₂O₃ catalysts and MgO-Al₂O₃ (3/1), the content of MgO-Al₂O₃ (3/1) in the mixture is equivalent to that of 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) catalyst used in the reaction.

显变化. 由于催化剂中 Cu 粒子的本征脱氢活性并没有随金属 Cu 的负载量发生改变, 增加金属 Cu 负载量使催化剂单位表面 Cu 原子活性下降的原因可归结于催化剂表面 Cu 原子可及碱性位点数目的减少. 因此, 分别调变 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂中碱性中心密度和金属中心密度的两组实验均证实了在甘油氢解反应中 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂上的碱性中心跟金属中心协同完成甘油脱氢为甘油醛.

碱性中心和金属中心之间的协同作用可以通过 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂表面碱性位与 Cu 原子的比例进行定量描述. 综合以上两组实验结果于图 5 中, 可以看到 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂的甘油氢解活性随催化剂表面碱性位与 Cu 原子比例的增加而增加, 两者具有很好的相关性. 值得注意的是, Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂的甘油氢解活性随催化剂表面碱性位与 Cu 原子比例的增长趋势在催化剂表面具有高的碱性位与 Cu 原子比例时变缓. 这暗示当催化剂表面的 Cu 粒子周围具有充分的可及碱性位时, 催化剂的甘油氢解活性主要取决于 Cu 粒子本身的脱氢能力.

图 5 中 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂的甘油氢解活性与催化剂表面碱性位与金属 Cu 原子的比例良好相关性暗示不同 Mg/Al 比例的 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂表面具有相同的碱性位点, 即源自与 Mg²⁺键连的 O²⁻离子. 考虑到反应体系中原本残留的少量水以及在甘油氢解反应过程中生成的水均会使 MgO-Al₂O₃ 载体的表面发生羟基化^[25,26]. 因此, 随甘油氢解反应的进行, Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂表面的碱性位点会从 O²⁻离子向羟基(B 碱 OH⁻)

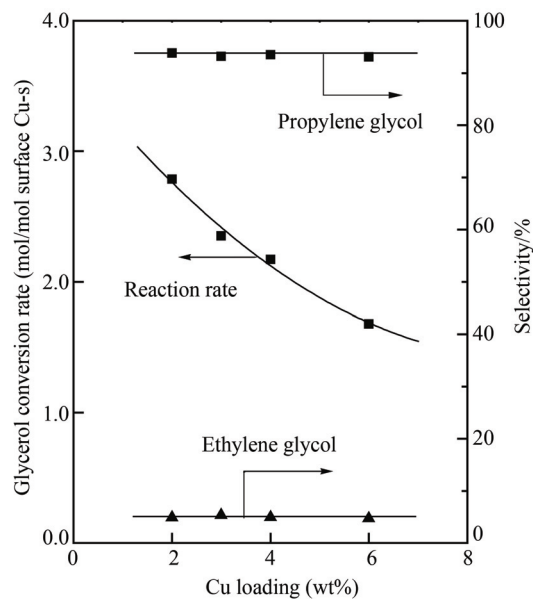


图4 在约25%甘油转化率下, Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1)催化剂中金属 Cu 负载量对甘油氢解反应速率及1,2-丙二醇和乙二醇选择性的影响

Figure 4 Effects of Cu loadings of Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) catalysts on reaction rates and selectivities to propylene glycol and ethylene glycol in glycerol hydrogenolysis at ca. 25% conversion

Reaction condition: 50 mL 20 wt% glycerol solution of dioxane, 200 °C, 6.0 MPa H₂, 3 h, ca. 25% glycerol conversion obtained by varying the amount of Cu-based catalysts

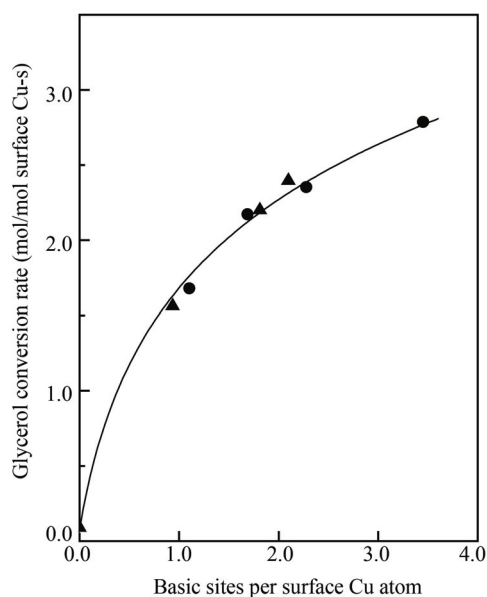


图5 在约25%甘油转化率下, Cu/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al 原子比=1/1, 3/1, 4/1), Cu/MgO 以及 Cu/Al₂O₃ 催化剂表面碱性位点与金属 Cu 原子的比例与甘油氢解反应速率的关联

Figure 5 Relationship between reaction rates and basic sites per surface Cu atom on Cu/MgO-Al₂O₃ (Mg/Al atomic ratio=1/1, 3/1, 4/1), Cu/MgO and Cu/Al₂O₃ catalysts in glycerol hydrogenolysis at ca. 25% conversion. Reaction condition: 50 mL 20 wt% glycerol solution of dioxane 200 °C, 6.0 MPa H₂, 3 h, ca. 25% glycerol conversion obtained by varying the amount of Cu-based catalysts; (▲) data from Table 3 for the Cu catalysts with different basic sites and (●) data from Figure 4 for Cu catalysts with different Cu loadings

转变. 对 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂稳定性的考察结果表明, 在经过四次反应循环后, 催化剂的甘油氢解反应活性和选择性没有显著变化(图 6). 我们推测催化剂表面的羟基化在反应的初始阶段就已经发生, 因此在催化剂表面上与 Mg²⁺键连的羟基是催化剂上实际参与甘油氢解反应的碱性中心.

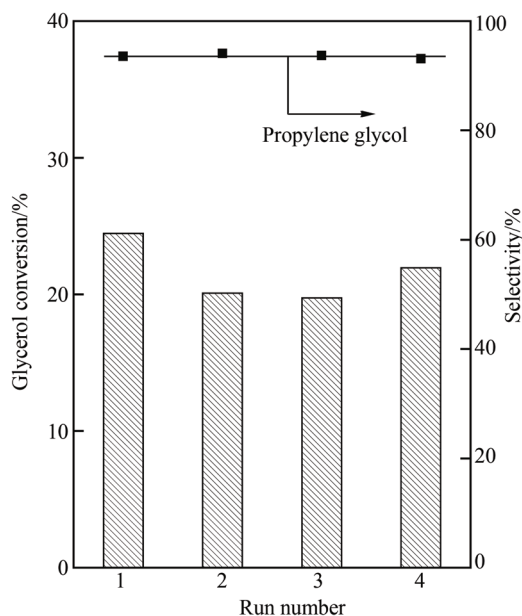


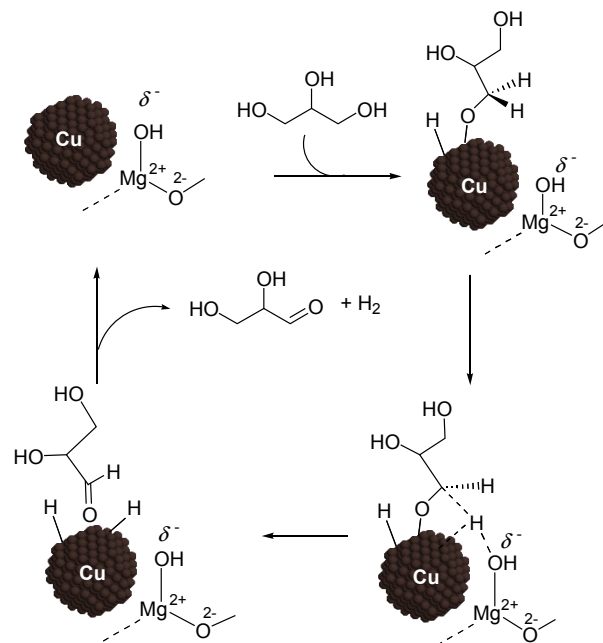
图 6 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) 催化剂在 200 °C 下二氧六环溶剂中的甘油氢解活性和 1,2-丙二醇选择性的四次循环反应结果

Figure 6 Glycerol conversions and propylene glycol selectivities of the four recycling runs on 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) catalyst in glycerol hydrogenolysis in dioxane at 200 °C
Reaction condition: 50 mL 20 wt% glycerol solution of dioxane, 200 °C, 6.0 MPa H₂, 4 h, ca. 25% glycerol conversion obtained by varying the amount of 4 wt% Cu/MgO-Al₂O₃ (3/1) catalyst

Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂表面碱性羟基协助金属 Cu 粒子完成甘油脱氢为甘油醛的可能机理如图式 2 所示: 首先, 甘油分子在金属 Cu 表面解离吸附为醇氧基和氢原子. 醇氧基和在金属 Cu 与载体界面处的碱性羟基发生诱导极化作用使醇氧基的 α 位 C—H 键弱化. 得到弱化的醇氧基 α 位 C—H 键在金属 Cu 表面发生断裂并最终生成甘油醛和一分子 H₂.

3 结论

我们通过乙醇溶液浸渍法制备的高分散 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂具有良好的甘油氢解反应活性、1,2-丙二醇选择性和稳定性. 对 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂中碱性中心与金属中心协同作用的研究表明, 在甘油氢解反应中在金属 Cu 与载体界面处与 Mg²⁺键连的碱性羟基可以辅助甘油分子 α 位 C—H 键在金属 Cu 表面的断裂, 从而提高甘油的氢解反应速率. 因此, 提高催化剂表面碱性中心与金属中心的比例对催化剂的甘油氢解活性有促进作用.



图式 2 Cu/MgO-Al₂O₃ 催化剂载体表面碱性羟基协助甘油在金属 Cu 粒子上脱氢为甘油醛的可能机理

Scheme 2 Proposed reaction mechanism of glycerol dehydrogenation to glyceraldehyde on Cu/MgO-Al₂O₃ catalysts with the assistance of basic hydroxyl groups on the supports

4 实验部分

4.1 催化剂的制备

MgO-Al₂O₃ 复合氧化物通过共沉淀法制备^[19]. 按所需的 Mg/Al 原子比(1/1, 3/1, 4/1), 将 Mg(NO₃)₂·6H₂O 与 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解于 40 mL 水中配成混合盐溶液, Mg²⁺和 Al³⁺的总浓度保持 0.15 mol/L 不变. 将 NaOH 和 Na₂CO₃ 分别按照 0.34 和 0.060 mol/L 浓度配成 40 mL 混合碱溶液. 电磁搅拌下将盐溶液和碱溶液同时缓慢滴入 20 mL 去离子水中, 保持溶液 pH 值在 9~10 之间. 盐溶液滴加完毕后, 继续搅拌过夜陈化, 减压过滤, 洗净抽干, 于 110 °C 烘箱中干燥过夜, 制得镁铝水滑石前体. 研磨后于 400 °C 管式炉中空气气氛下焙烧 4 h, 获得镁铝复合氧化物, 按 Mg/Al 比例分别标记为 MgO-Al₂O₃ (1/1), MgO-Al₂O₃ (3/1) 和 MgO-Al₂O₃ (4/1), 元素分析测试结果表明所制得复合氧化物中实际 Mg/Al 比例与理论投料量一致. MgO 与 Al₂O₃ 亦以同样方法制得.

Cu/MgO-Al₂O₃ 复合氧化物催化剂以及相应的 Cu/MgO 和 Cu/Al₂O₃ 催化剂均通过乙醇溶液浸渍法制备. 根据所需金属铜负载量将乙酸铜超声溶解于一定量的乙醇中, 加入载体, 搅拌过夜, 用旋转蒸发器快速移除乙醇溶剂. 110 °C 下干燥过夜, 并在 400 °C 管式炉中空气气氛下焙烧 4 h, 反应前于 350 °C, 含 20% H₂ 的 N₂ 与 H₂ 的混合气氛下还原 3 h.

4.2 催化剂的表征

催化剂晶相结构通过多晶 X 射线衍射获得. 衍射工

作电压 40 kV, 工作电流 100 mA, 狭缝宽度为 0.5°, 扫描速度 8 (°)/min, 扫描范围 10°~80°.

催化剂比表面积通过 N_2 物理吸附方法测定. 样品首先在 120 °C 下真空脱气 4 h 至真空度低于 0.67 Pa, 然后在液氮温度 (-194.8 °C) 下用 N_2 物理吸附进行测量, 最后结果采用 BET 模型计算得到.

载体表面的碱性位密度通过 CO_2 程序升温脱附方法进行测定^[20]. 取 0.1 g 经 400 °C 焙烧后的样品装于 U 型石英样品管. 在室温下通入流速为 40 mL/min 的纯 CO_2 气体处理样品 0.5 h. 之后在室温下以 40 mL/min He 吹扫样品至无 CO_2 脱附, 再以 10 °C/min 的速率从室温升到 800 °C. CO_2 脱附量通过热导检测器检测并定量.

催化剂中金属 Cu 粒子的分散度以及脱氢能力的比较通过 N_2O 化学吸附- H_2 程序升温还原方法获得^[8]. 通常取 40 mg 的样品用 0.3 g 120 目石英砂稀释后装入内径为 6 mm 的石英反应管中, 在流速为 40 mL/min 的 5% H_2/He 气流下以 10 °C/min 的速率从室温升到 450 °C 对样品原位还原. 冷却至室温后以 N_2 进行吹扫, 然后在 50 °C、流速为 40 mL/min 的 5% N_2O/Ar 气流中处理 0.5 h. 接下来再冷却样品至室温, 以 N_2 进行吹扫残余的 N_2O , 以同样方式进行一次 H_2 程序升温还原以滴定催化剂表面所吸附的 O 原子. 整个过程中消耗的 H_2 使用热导检测器检测和定量. N_2O 在金属 Cu 表面上的分解和吸附可表示为: $2Cu(s) + N_2O \rightarrow N_2 + Cu_2O(s)$. 样品中 Cu 的分散度 = $2 \times$ 第二次 H_2 消耗量 / 第一次 H_2 消耗量.

4.3 甘油氢解反应

甘油氢解反应在 100 mL 高压反应釜中进行, 反应釜转速为 800 r/min. 典型的操作过程如下, 在反应釜中加入 50 g 20 wt% 甘油的二氧六环溶液及一定量预还原过的催化剂. 用 H_2 置换掉高压釜内的空气, 在 200 °C 和 6.0 MPa H_2 压力下进行反应. 反应结束后, 离心分离催化剂及液相产物. 反应液相产物通过气相色谱的氢离子火焰检测器进行检测. 色谱柱为毛细管柱 AT-Aquawax (30 m $\times$ 0.25 mm ID $\times$ 0.25 μ m). 采用正丁醇作为一元醇及羟基丙酮等低沸点产物的外标、1,4-丁二醇作为二元醇及甘油等高沸点产物的外标来分别计算相应产物的收率. 反应产物的碳平衡基本保持在

(100 $\pm$ 5)% 的范围内. 反应产物的选择性按照碳原子的选择性来进行计算^[27]. 催化剂的活性以单位时间内催化剂单位表面 Cu 原子上的甘油分子转化数目来进行评价.

References

- [1] Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. *Science* **2006**, *311*, 484.
- [2] Schlaf, M. *Dalton Trans.* **2006**, *39*, 4645.
- [3] Shen, Y.; Wang, S.; Luo, C.; Liu, H. *Prog. Chem.* **2007**, *19*, 431. (沈宜泓, 王帅, 罗琛, 刘海超, 化学进展, **2007**, *19*, 431.)
- [4] Zhou, C.; Beltramini, J. N.; Fan, Y.; Lu, G. Q. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 527.
- [5] Behr, A.; Eilting, J.; Irawadi, K.; Leschinski, J.; Lindner, F. *Green Chem.* **2008**, *10*, 13.
- [6] Chaminand, J.; Djakovitch, L.; Gallezot, P.; Marion, P.; Pinel, C.; Rosier, C. *Green Chem.* **2004**, *6*, 359.
- [7] Wang, S.; Liu, H. *Catal. Lett.* **2007**, *117*, 62.
- [8] Wang, S.; Zhang, Y.; Liu, H. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1100.
- [9] Huang, Z.; Cui, F.; Kang, H.; Chen, J.; Zhang, X.; Xia, C. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5090.
- [10] Huang, Z.; Cui, F.; Kang, H.; Chen, J.; Xia, C. *Appl. Catal. A* **2009**, *366*, 288.
- [11] Huang, Z.; Cui, F.; Xue, J.; Zuo, J.; Chen, J.; Xia, C. *Catal. Today* **2012**, *183*, 42.
- [12] Yuan, Z.; Wang, L.; Wang, J.; Xia, S.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. *Appl. Catal. B* **2011**, *101*, 431.
- [13] Vila, F.; Granados, M. L.; Ojeda, M.; Fierro, J. L. G.; Mariscal, R. *Catal. Today* **2012**, *187*, 122.
- [14] Lahr, D. G.; Shanks, B. H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 5467.
- [15] Maris, E.; Davis, R. J. *Catal.* **2007**, *249*, 328.
- [16] Feng, J.; Wang, J.; Zhou, Y.; Fu, H.; Chen, H.; Li, X. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1274.
- [17] Yuan, Z.; Wu, P.; Gao, J.; Lu, X.; Hou, Z.; Zheng, X. *Catal. Lett.* **2009**, *130*, 261.
- [18] Yuan, Z.; Wang, J.; Wang, L.; Xie, W.; Chen, P.; Hou, Z.; Zheng, X. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 7088.
- [19] Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu, M.; Iglesia, E.; Apesteguía, C. R. *J. Catal.* **1998**, *178*, 499.
- [20] Díez, V. K.; Apesteguía, C. R.; Di Cosimo, J. I. *J. Catal.* **2003**, *215*, 220.
- [21] Di Cosimo, J. I.; Torres, G.; Apesteguía, C. R. *J. Catal.* **2002**, *208*, 114.
- [22] Bond, G. C.; Namijo, S. N. *J. Catal.* **1989**, *118*, 507.
- [23] Montassier, C.; Dumas, J. M.; Granger, P.; Barbier, J. *Appl. Catal. A* **1995**, *121*, 231.
- [24] Bienholz, A.; Schwab, F.; Claus, P. *Green Chem.* **2010**, *12*, 290.
- [25] Rao, K. K.; Gravelle, M.; Valente, J. S.; Figueras, F. J. *Catal.* **1998**, *173*, 115.
- [26] Liu, H.; Min, E. *Green Chem.* **2006**, *8*, 657.
- [27] Miyazawa, T.; Kusunoki, Y.; Kunimori, K.; Tomishige, K. *J. Catal.* **2006**, *240*, 213.

(Lu, Y.)