

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170043

Ni/La₂O₂CO₃ 催化剂对山梨醇氢解产物的选择性调控

张涛^{1,2}, 刘琪英¹, 张彩红^{2,3}, 张琦¹, 马隆龙¹

(¹中国科学院广州能源研究所, 可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;

²中国科学技术大学纳米科学技术学院, 江苏 苏州 215123; ³中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用共沉淀法制备了具有协同稳定作用的 Ni/La₂O₂CO₃ 催化剂, 用于山梨醇选择性氢解为小分子醇的研究。采用 X 射线衍射、氢气程序升温还原、CO₂ 程序升温脱附和扫描电镜对催化剂进行了表征。考察了不同配比 Ni、La 的加氢位点和碱性调控对山梨醇氢解产物的影响。结果表明, Ni、La 摩尔比为 2:3 时, 山梨醇转化率达到 98.6%, C₂~C₃ 多元醇的产率达到 43.8%, 催化剂经 2 次反应后对山梨醇的转化率仍高达 90%。探究了催化剂从酸性到碱性调变过程中, 山梨醇氢解的产物分布, 并提出了反应路径。

关键词: 山梨醇; 选择性催化还原; 纳米材料; 加氢; 共沉淀; C₂~C₃ 多元醇

中图分类号: O 643.3

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 06—2359—09

Selective hydrogenolysis of sorbitol on Ni/La₂O₂CO₃ catalysts

ZHANG Tao^{1,2}, LIU Qiyong¹, ZHANG Caihong^{2,3}, ZHANG Qi¹, MA Longlong¹

(¹Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu, China; ³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ni/La₂O₂CO₃ catalysts with different Ni/La ratios were prepared by co-precipitation and the performance was tested in selective hydrogenolysis of sorbitol to C₂—C₃ polyols. The catalysts were characterized by X-ray diffraction(XRD), H₂ temperature-programmed reduction(H₂-TPR), CO₂ temperature-programmed desorption(CO₂-TPD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of hydrogenation and base regulation was investigated by varying the Ni / La ratios. The result shows that the conversion of sorbitol was 98.6% and the yields of C₂—C₃ polyols was 43.8% when the mole ratio of Ni to La is 2:3. After two times of reaction, the catalyst still achieved a sorbitol conversion of 90%. From acidic to alkaline, the products distribution of hydrogenolysis of sorbitol was discussed. The reaction pathway was also proposed based on the experiment results.

Key words: sorbitol; SCR; nanomaterials; hydrothermal; co-precipitation; C₂—C₃ polyols

引 言

化石能源依然是人们在现阶段生产生活主要依靠的能源, 但由于化石能源的不可再生性, 以及

在利用过程中的环境污染, 迫使人们不得不寻找可替代的非化石能源。生物质能作为一种清洁新能源, 由于其来源广泛, 是一种比较理想的替代能源, 一直备受人们关注^[1]。在生物质能源的利用上, 将生

2017-01-10 收到初稿, 2017-02-24 收到修改稿。

联系人: 刘琪英。第一作者: 张涛 (1990—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51376185, 51536009, 51576199)。

Received date: 2017-01-10.

Corresponding author: Prof. LIU Qiyong, liuqy@ms.giec.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China(51376185, 51536009, 51576199).

物质转化为高附加值的化学品, 能够提高能源的合理配置和高效利用, 是生物质能源主要的发展路线之一^[2-4]。而木质纤维素作为一种广泛的生物质来源, 由此展开的一系列的水解产物——单分子多元糖醇, 如山梨醇、葡萄糖、木糖醇等也受到了研究者的青睐。工业上山梨醇一般由淀粉、蔗糖、葡萄糖转化产生, 是一种有潜力的平台化合物^[5-6]。由山梨醇氢解产生的乙二醇、1,2-丙二醇是合成树脂、可降解塑料、防冻剂、化妆品、药物的重要原料^[7-9]。目前合成的小分子二元醇多以石油化工过程中乙烯、丙烯为原料合成, Shell 公司、Degussa 公司都有制备丙二醇的相关报道^[10-12]。

围绕山梨醇加氢脱氧 (HDO) 反应, 生成具有高附加值的小分子醇, 研究主要集中在金属活性位点和碱性位点调控^[13-14]。Ni、Cu、Ru、Pt 是比较常用的金属活性位点^[15-18], 碱性助剂有 Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、CeO₂、La₂O₃、Ba(OH)₂ 等^[9,13,18-20]。Guo 等^[21]报道用 RuWO_x/CNTs 催化剂, 加入 Ca(OH)₂, 得到山梨醇完全转化, 1,2-PDO 和 EG 的总产率达 60.2%。Banu 等^[19]用 Ni-NaY、Pt-NaY 在 6 MPa、220℃、山梨醇的浓度 15%、加入 Ca(OH)₂ 的条件下, 发现 Ni-NaY 氢解山梨醇的主要产物为 1,2-PDO, 而 Pt-NaY 的主要氢解产物为甘油。

但对于催化剂的寿命而言, 加入的碱性助剂稳定性普遍不高, 通常不能二次利用, 不利于工业化生产。在保证催化剂对山梨醇高的转化率和选择性的小分子醇的同时, 催化剂稳定性的提高和制备方法的设计也是山梨醇加氢脱氧的重要研究方向。

Yuan 等^[22]利用 Ce 修饰的 Ni/Al₂O₃ 对山梨醇的加氢脱氧进行了探究, 他们分别用沉积浸渍和共沉淀法进行了对比, 研究发现共沉淀法得到的催化剂在保证选择性和产率的同时, 具有更高的稳定性, 最终得到山梨醇转化率 90% 以上, 小分子二元醇的选择性达到 50%~60%。

最近, Hou 等^[23-24]报道了 Ni-Mg-Al 类水滑石层状结构的固体催化剂, 他们分别用无水研磨方法和并流共沉淀法制备了 Ni-Mg-Al 催化剂, 通过比较, 无水研磨方法得到的催化剂 Ni 的粒径更小、分散度更好, 另外水滑石结构能够提供更多的羟基位点, 活性和稳定性都有所提高, 层状结构固体催化剂受到越来越多研究人员的关注。

本文通过不同酸碱性的催化剂筛选, 并通过 XRD、SEM、H₂-TPR 和 CO₂-TPD 的表征, 初步探

究了弱酸性条件下山梨醇氢解的主要路径, 并且随着酸性减弱, 碱性增强, 分析了各产物的分布。为了提高催化剂的稳定性和简化制备流程, 通过已有文献报道的镧的碳氧化物直接作为催化剂碱性供体, 外层附着片状 NiO, 设计和制备出了 Ni/La₂O₂CO₃ 碱性纳米棒状催化剂, 并对其活性和稳定性进行了探究。

1 实验部分

1.1 样品的制备

1.1.1 Ni/La(OH)₃ 催化剂的制备 Ni/La(OH)₃ 催化剂采用并流共沉淀法制备, 以 Ni(NO₃)₂ 为 Ni 源, La(NO₃)₃ 为 La 源, NaOH 和 Na₂CO₃ 为沉淀剂。方法如下: 配制总浓度为 1 mol·L⁻¹ 的硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O] 和硝酸镧 [La(NO₃)₃·6H₂O] 水溶液 20 ml, 配制 0.8 mol·L⁻¹ NaOH 水溶液 60 ml, 并加入一定量的 Na₂CO₃ 固体, 得到碱溶液。将碱以 1 ml·min⁻¹ 的速率滴入剧烈搅拌的 10 ml 水中至 pH=10 时, 缓慢加入盐溶液使 pH 保持在 10 左右, 继续 80℃ 水浴加热搅拌 30 min, 倒入 100 ml 水热釜中 120℃ 下水热 10 h, 待冷却后过滤洗涤, 100℃ 干燥 12 h, 经研磨得到 Ni(OH)₂/La(OH)₃ 白色粉末。其中, 镍和镧的摩尔比分别为 1:4、2:3、3:2、4:1, $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{La}(\text{OH})_3)=2:1$ 。所得固体经 550℃ 焙烧, 反应前 500℃ 还原 2 h。

1.1.2 Ru/ZrP、Ni/CeO₂-ZrO₂、Ni/La₂O₂CO₃/ZrO₂ 催化剂的制备 Ru/ZrP 的制备方法: 先制备 ZrP, 参照文献[25-26]方法, 称取 ZrOCl₂·8H₂O 3.84 g 和 NH₄H₂PO₄ 3.98 g, 分别溶解于适量蒸馏水中, 然后搅拌状态下以 P/Zr 摩尔比=2:1 混合两溶液, 形成沉淀, 继续搅拌 1 h, 白色沉淀用蒸馏水洗涤, 100℃ 干燥过夜, 最后空气氛围中 400℃ 焙烧 4 h, 得到 ZrP 白色固体。后用等体积浸渍法负载 3% (质量分数) 的 Ru, 100℃ 干燥过夜, 空气中 400℃ 焙烧 4 h, 得到 Ru/ZrP。反应前样品 300℃ H₂ 还原 2 h。

Ni/CeO₂-ZrO₂ 的制备方法: 配制 CeCl₃ 和 ZrOCl₂ 混合溶液, 其中 $c(\text{Ce}^{3+})=c(\text{Zr}^{4+})=0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 剧烈搅拌下缓慢加入 25% 氨水, 至 pH=11.5, 加入的氨诱导沉淀得到棕黄色沉淀, 继续搅拌 1 h, 密封 90℃ 过夜, 去离子水过滤洗涤, 60℃ 干燥过夜, 600℃ 空气中焙烧, 得 CeO₂-ZrO₂。然后用等体积浸渍法负载 10% Ni, 得到 Ni/CeO₂-ZrO₂, 在反应前催化剂 500℃ H₂ 还原 2 h。

Ni/La₂O₂CO₃/ZrO₂ 的制备方法: 参照文献

[27-28], 称取一定量的 ZrO₂ 载体, 浸渍 5% (质量分数) 的碱性前体 La(OH)₃, 100℃ 干燥 8 h, 然后以 3℃·min⁻¹ 升温速率升至 550℃ 空气中焙烧 4 h, 冷却研磨得到 La₂O₂CO₃/ZrO₂。再次采用湿浸渍的方法浸渍 10% (质量分数) 的 Ni(NO₃)₂, 搅拌 4 h, 100℃ 烘干, 3℃·min⁻¹ 升至 550℃ 空气中焙烧 4 h, 冷却研磨, 得 NiO/La₂O₂CO₃/ZrO₂。反应前 500℃ H₂ 还原 2 h。

1.2 样品的表征

XRD 采用荷兰 PANalytical 公司生产的 X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对试样进行物相分析; 采用 CuK_α 射线 (λ=0.15406 nm), 管电压 (靶压) 为 40 kV, 管电流 (靶流) 为 40 mA, 扫描范围(2θ)为 5°~80°。该仪器采用 Peltier 固体探测器, 能量窗口范围 1.72~1.94 V。

采用美国 Quantachrome 公司生产的 SI-MP-10/PoreMaster 33 型全自动独立多站比表面和孔隙度分析仪测定。测试前, 样品在真空条件下 250℃ 脱气 10 h, 以 N₂ 为介质在 -196℃ 的温度下进行吸附。样品的比表面积用标准 BET 方法在相对压力 0.05~0.3 之间计算求得。用 BJH 等效圆柱模型计算孔径分布。

采用日立公司生产的 Hitachi S-4800 场发射扫描电镜 (SEM) 对样品微观表面形貌进行表征, 操作电压 10 kV。样品置于导电胶上调整支架高度后进行测试。

采用美国 Quantachrome 公司的 CHEMBET3000 型化学吸附仪测量催化剂的 H₂ 程序升温还原曲线。催化剂填充量为 20 mg, 400℃ 下 He 气吹扫 40 min 后降低到 50℃, 切换到 5% H₂/N₂ 混合气体保持 1 h, 调整基线运行平稳后进行程序升温还原程序, 升温速率为 10℃·min⁻¹, TCD 检测 H₂ 耗量。同时用联用的质谱仪 (DYCOR 四极质谱仪) 在线检测管路中气流组分变化。

采用日本电子公司生产的 JEM-2100F 型高分辨场发射透射电镜对样品微观形貌进行表征, 并用 EDS 分析各元素分布。

采用美国珀金埃尔默仪器公司 OPTIMA 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP) 对溶液中离子含量进行测定。

1.3 山梨醇氢解产物的选择性调配

向 20 ml 10% 的山梨醇水溶液加入还原处理后的各催化剂 0.4 g, 将上述溶液倒入 100 ml 不锈钢高压反应釜中, 先用 N₂ 排空气, 再通入 4 MPa H₂,

加热温度 220℃, 搅拌速率 500 r·min⁻¹, 反应时间 4 h。

气相产物分析: 本实验反应后气体采用日本岛津公司 2010 气相色谱仪联用进行分析。采用 TDX01 填充柱和 TCD 检测, 用于检测尾气中的 CO、CO₂ 等; 采用 Porapak Q 柱, FID 检测, 用于检测尾气中的烃类。

液相产物分析: 液体产物采用高效液相色谱仪 (Waters 2695 HPLC) 分析。采用 SH1011 分离柱, 柱温度 45℃, 检测器采用折光示差 (RID-2414) 和可见紫外联用检测器。流动相为 0.005 mol·L⁻¹ 的硫酸溶液, 流量为 0.50 ml·min⁻¹。产物分析方法采用外标法定量。

山梨醇转化率以及主要产物 (EG、glycerol 和 1, 2-PG) 选择性按照式(1)、式(2)计算

$$X = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

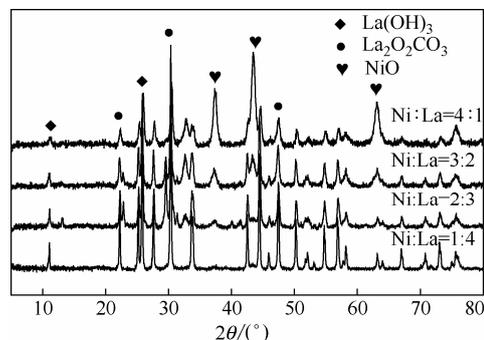
$$S(i) = \frac{n_i M_0}{6(\rho_0 - \rho_1)} \times 100\% \quad (2)$$

定量计算基于碳摩尔量守恒计算。

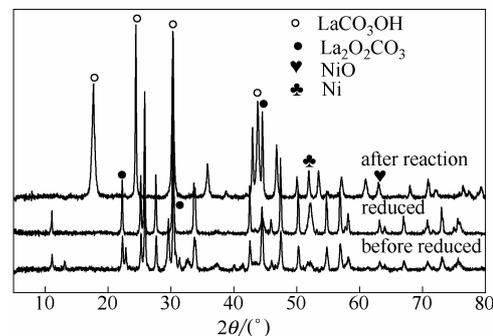
2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

从图 1 XRD 谱图中可以看出, 在不同摩尔比的



(a) NiO/La₂O₂CO₃ (Ni:La=1:4, 2:3, 3:2, 4:1)



(b) 550℃ calcined NiO/La₂O₂CO₃ (Ni:La=2:3)

图 1 样品的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of samples

Ni、La 调控过程中, 经 550°C 焙烧还原处理的催化剂主要表现为碳酸化的氧化镧, 这主要可能由 $\text{La}(\text{OH})_3$ 在空气中焙烧结合 CO_2 反应产生; 当 Ni、La 比为 1:4 时, XRD 未能检测到 NiO 的峰, 是因为 NiO 能够较均匀地分散在 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 表面, 随着 Ni 含量的增加, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的峰逐渐减弱, NiO 的峰逐渐增强。500°C 还原后的催化剂 NiO 还原为单质 Ni, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 晶相未发生较明显变化。而经过一次反应过后的 Ni-La 比为 2:3 催化剂上主要为 LaCO_3OH , 这可能是由于催化剂放置过程中缓慢吸收空气中的 H_2O 所引起, LaCO_3OH 的峰强度高, 可知催化剂的结构发生了变化, 晶格化程度高, 另外未反应的 Ni-La 比 2:3 催化剂 NiO 峰强度不明显, 反应过后的峰强度有所增强, 可以推测 NiO 出现了

团聚。

图 2(a)~(d)分别为 Ni、La 比为 1:4、2:3、3:2、4:1 时的催化剂的 SEM 图, 为了比较还原前后的催化剂形貌变化, 加入还原后的 Ni、La 比为 2:3 的 SEM 图 2(e)。由图可以看到, 在 Ni-La 比 1:4 时, NiO 主要以自身团聚的形式依附在 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 纳米棒上。Ni-La 比为 3:2、4:1 时随着 Ni 的含量增加, NiO 会产生大量的团聚, 造成 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 表面的碱性得不到释放。只有在 Ni、La 比为 2:3 时, NiO 能够比较均匀地分布于纳米棒状 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的表面, 并且由于其片层扦插结构并不会影响 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 的碱性的释放, 这也是导致 Ni-La 比为 2:3 时的催化剂对山梨醇氢解实验转化率和目标产物最优的主要原因。还原后的催化剂外层金属 Ni 聚集成纳米颗

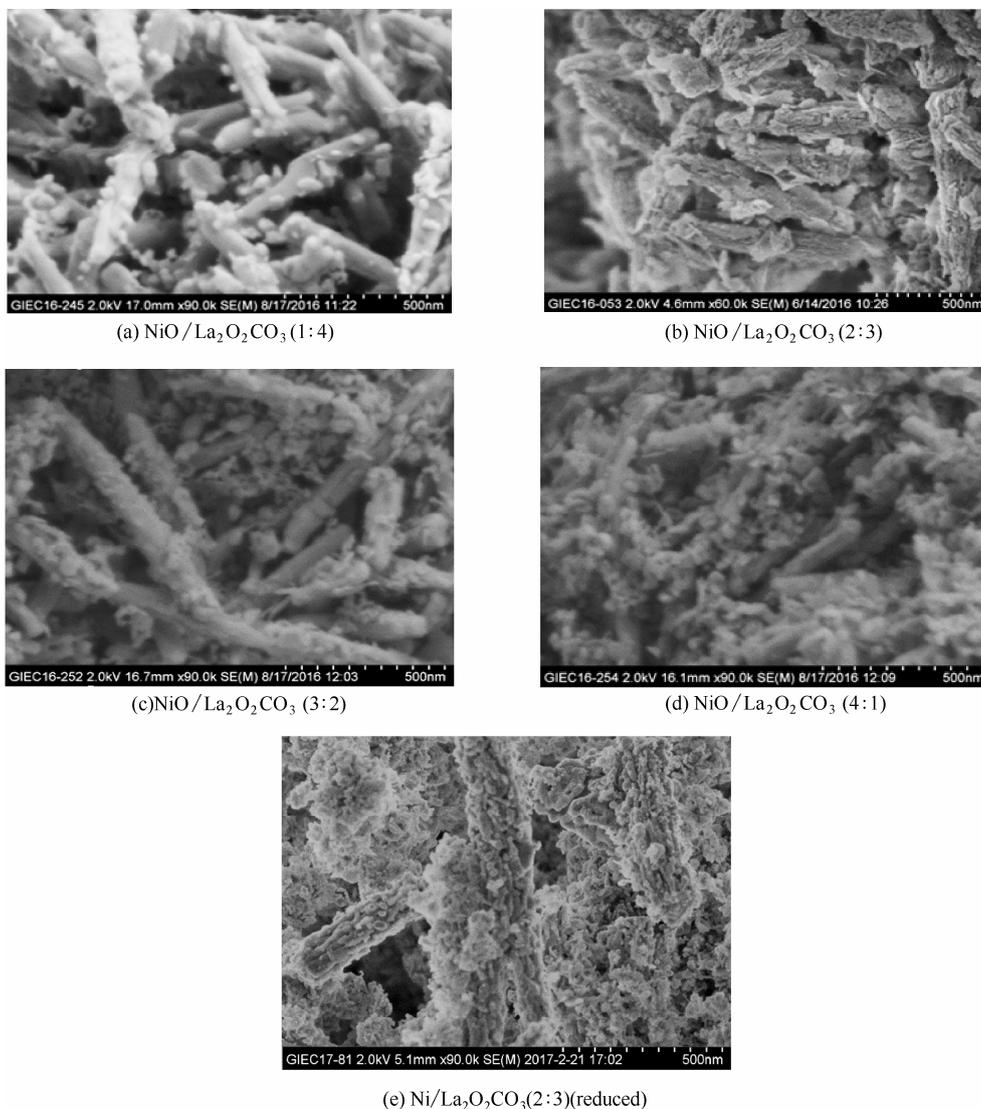


图 2 样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM micrographs of samples

粒, 而 La₂O₂CO₃ 主体部分并未发生太大变化, 仍然保持纳米棒状。

由图 3 可以看到在透射电镜下观察到催化剂呈纳米棒状结构, 这与 SEM 观察到的相同, 通过 EDS 图可以看到 Ni 原子和 La 原子的分布情况, 以 La₂O₂CO₃ 为主体的纳米棒, 周围较均匀地分布着 NiO, 由于表面的 NiO 呈片状分布导致 Ni 密度分布不均。另外通过 EDS 能谱分析 Ni-La 原子数之比为 11.05/17.35, 基本符合原来设定的 Ni-La 比 2/3, 可知催化剂制备过程中金属离子全部沉淀。

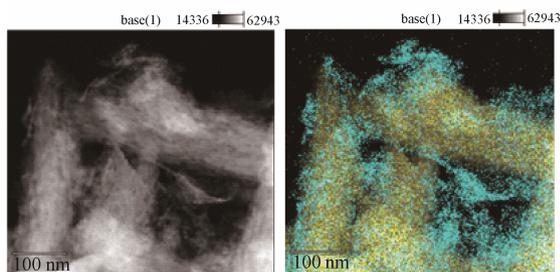


图 3 NiO/La₂O₂CO₃ 的 TEM 图和 Mapping 图
Fig.3 TEM and Mapping of NiO/La₂O₂CO₃ (Ni:La=2:3)
blue—Ni; yellow—La

从催化剂 NiO/La₂O₂CO₃ 的 H₂-TPR 曲线图(图 4) 可以看出, 主要出现 3 个峰, 360、530、630℃。由 XRD 图可以看出, 550℃焙烧之后催化剂主要以 NiO/La₂O₂CO₃ 形式存在, 360℃被认为是 NiO 晶粒还原峰, 530℃被认为是 Ni-La 形成的固溶体 La₂NiO₄ 中 Ni²⁺的还原峰^[29-30], 而单质 NiO 的还原温度为 550℃, 可知催化剂中 NiO 的分散性较好, 导致还原温度下降。630℃则不属于催化剂的还原峰, 可能是产生的其他杂质气体引起的。

图 5 显示了不同配比的 NiO/La₂O₂CO₃ 的 CO₂ 吸附随温度变化曲线。把得到的峰积分成 3 个高斯

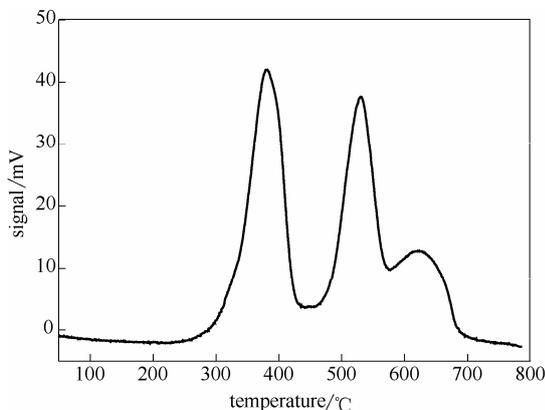


图 4 催化剂 NiO/La₂O₂CO₃ 的 H₂-TPR 图
Fig.4 H₂-TPR profiles of NiO/La₂O₂CO₃

峰, 温度从低到高依次将峰归属为弱碱, 中强碱和强碱峰^[31], 通过对 3 个峰的积分比例计算, 随着 NiO 比例的增加, 强碱峰所占总吸附峰的比例依次为 71.67%、63.1%、52.3%和 22.0%, 呈现强碱性逐渐减弱的趋势; 而相对的弱碱的比例 14.8%、14.1%、22.7%和 40.9%, 中强碱的比例 13.5%、22.7%、25.1%和 37.4%, 二者总量呈现逐渐增加的趋势, 而反应后的催化剂弱碱峰所占比例为 66.8%, 从催化剂对于山梨醇氢解的结果来看, 山梨醇转化率变化与催化剂的中强碱和强碱所占比例之和呈正相关, 由此可以推测催化剂对于山梨醇氢解反应的催化活性主要受催化剂的碱性强弱的影响。

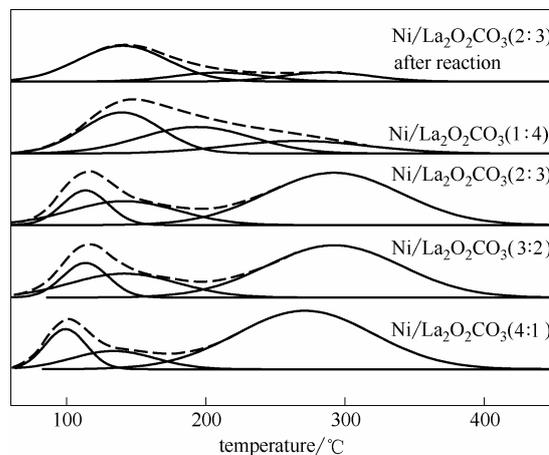


图 5 不同 Ni-La 比的 Ni/La₂O₂CO₃ 的 CO₂-TPD 图
Fig.5 CO₂-TPD profiles of Ni/La₂O₂CO₃ with different Ni/La molar ratio

通过不同配比的 Ni-La 催化剂的比表面积、孔体积、孔径的比较(表 1), Ni-La 比为 2:3 时的催化剂的比表面积最大, 孔径最小, 而此配比的催化剂活性较高, 可知在此环境中, 比表面积越大, 孔径越小, 越有利于山梨醇的转化。

表 1 不同配比 Ni-La 的 NiO/La₂O₂CO₃ 的比表面和孔结构

Table 1 Surface area and pore structure of NiO/La ₂ O ₂ CO ₃ with different Ni/La molar ratio				
Sample NiO/La ₂ O ₂ CO ₃	BET surface area/m ² ·g ⁻¹	Pore volume /cm ³ ·g ⁻¹	Average pore diameter/nm	NiO/Ni grain size ^① /nm
Ni:La=1:4	17.6	0.10	22.1	24.4
Ni:La=2:3	71.8	0.30	16.6	24.5
Ni:La=3:2	31.6	0.34	42.2	23.5
Ni:La=4:1	39.0	0.36	37.0	24.5
Ni:La=2:3(reduced)	50.4	0.29	25.1	21.2(Ni)
Ni:La=2:3(after reaction)	34.6	0.13	16.0	30.1(Ni)

① NiO/Ni crystal size was calculated, depending on crystallographic (111) plane by Scherrer equation.

表 2 不同催化剂对山梨醇氢解产物的影响

Table 2 Effect of different catalysts on hydrogenolysis products of sorbitol

Catalyst	Sorbitol conversion/%	Yield/%								TOC ^⑤ /%
		Lactic acid	Glycerol	EG	PG	C ₄ ~C ₆ polyols ^①	C ₁ ~C ₃ mono-alcohols ^②	C ₂ ~C ₃ polyols ^③	Gas ^④	
Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ (1:4)	97.5	5.0	3.1	9.9	9.8	16.1	15.6	22.8	9.6	79.6
Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ (2:3)	98.6	4.8	6.2	16.2	21.4	15.2	14.7	43.8	6.1	94.1
Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ (3:2)	85.0	1.2	4.2	11.4	15.7	25.3	15.5	31.3	7.1	94.3
Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ (4:1)	72.2	4.4	10.1	7.8	9.7	31.0	16.1	27.6	5.7	94.8
Ni/La ₂ O ₂ CO ₃ -ZrO ₂	96.8	4.4	11.0	5.7	8.3	32.8	5.6	25.0	7.4	86.4
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	83.5	2.9	2.0	6.1	9.8	25.8	4.4	17.9	6.0	72.1
Ru/ZrP	95.9	--	3.3	2.1	3.4	35.4	3.5	8.8	4.6	66.0

① Includes 2,5-anhydrosorbitol, isosorbide, 1,4-anhydroxylitol, 1,4-anhydroerythritol, etc. ② Methyl alcohol, ethyl alcohol, propyl alcohol.

③ Glycerol, EG and PDO. ④ Mainly CH₄ and CO₂. ⑤ Total organic carbons of aqueous phase.

2.2 不同活性催化剂对山梨醇氢解的产物分析

从表 2 中可以看出, 使用不同 Ni-La 比的催化剂, 随着 Ni-La 比的增加, 山梨醇转化率逐渐降低, 可以推测 La₂O₂CO₃ 对于山梨醇的转化具有决定作用, 即碱性越强山梨醇的转化率越高, 而经 500℃ H₂ 还原后的 Ni 则对于目标产物甘油、EG、PG 有较高的选择性。C₂~C₃ 多元醇的产率是由碱性和活性位点共同作用的结果, 通过 Ni-La 的协同作用, 在 Ni-La 比为 2:3 时获得 C₂~C₃ 多元醇的最高转化率 43.8%。对于 Ni/La₂O₂CO₃-ZrO₂ 催化剂, 由于引入了弱酸性载体 ZrO₂^[32], 反应体系中 pH 降低, 发生质子化反应, 导致 C₄~C₆ 多羟基环状醚产率增加, 而 C₂~C₃ 小分子醇产率减少。Ni/CeO₂-ZrO₂ 则属于酸性催化剂^[33], 从 TOC 可以看到溶液中有有机碳的含量明显下降, 而气体产物为 6%左右, 可知反应产生了一定的无机碳。催化剂 Ru/ZrP 的 TOC 降至 66.0%, 可知积炭更加严重。而积炭附着在催化剂表层, 导致催化剂失活^[34], 从而使山梨醇的选择性氢解受到影响。可知, 对于山梨醇选择性氢解为小分子醇的反应, 碱性介质是反应的必要条件。

2.3 反应条件的优化

从不同的反应温度(图 6)所得产物来看, 目标产物甘油、EG、PDO 的产率呈现先增加后降低的趋势。反应温度 220℃时的最高产率 43%, 而山梨醇的转化率均在 90%以上, 温度较低时催化剂活性较低, 温度升高, 各分子产物逐渐增加, 温度高至 240℃以上, C₄~C₆ 多元醇消失, C₂~C₃ 多元醇也逐渐减少, 最后占比例较高的产物是 C₁~C₃ 一元醇和相产物, 由此可以推测温度过高导致化学平衡右移, 副产物增加, 多元醇进一步氢化, 产生更多的一元醇和 CO₂、CH₄ 等气相产物。

反应时间总体来说对反应的影响不大(图 7),

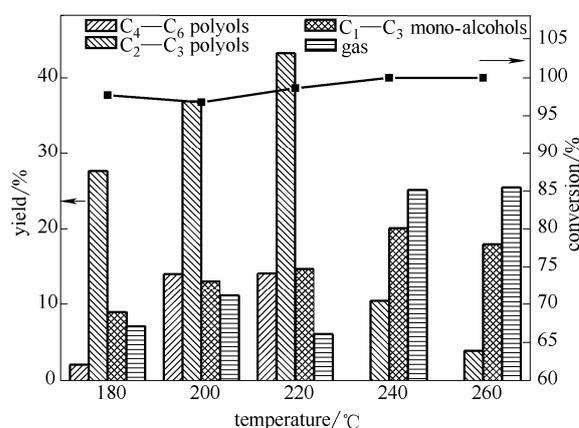


图 6 反应温度对山梨醇氢解产物的影响

Fig.6 Effect of reaction temperature on hydrogenolysis product of sorbitol

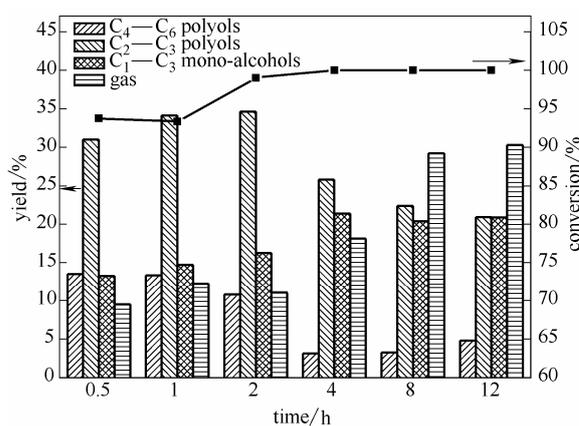


图 7 反应时间对山梨醇氢解产物的影响

Fig.7 Effect of reaction time on hydrogenolysis product of sorbitol

2 h 以前, 目标产物 C₂~C₃ 多元醇的产率变化不大, 而随着反应时间的增加, 山梨醇的转化率增加, 目标产物的产率降低, 继而转化成 C₁~C₃ 的一元醇和相产物, 与之前的温度变化趋势相似, 可以推测

山梨醇氢解为 C₂~C₃ 多元醇的反应主要为动力学影响,而在热力学作用下,最终产物倾向于小分子一元醇和相产物。可知控制反应时间和反应温度是获得 C₂~C₃ 多元醇的关键。

反应压强和还原温度的影响如图 8、图 9 所示。反应压强小于 4 MPa 时, C₂~C₃ 多元醇的产率趋于稳定,而 C₄~C₆ 多元醇的产率在 3 MPa 时达到最低,这可能是不同碳链的化合物对于 H₂ 的敏感程度不同。就 C₂~C₃ 多元醇的产率而言,当压强大于 4 MPa 时,产率相对减少,而 C₄~C₆ 多元醇的含量则逐渐增加。催化剂还原温度对最终产物的分布影响不明显,随还原温度的升高,山梨醇转化率有所降低,各产物的产率也稍有降低,这可能是由于还原温度过高(500℃以上),引起 La₂NiO₄ 中的 Ni²⁺ 还原为 Ni⁰,导致催化剂自身结构发生变化,从而影响催化效果。这与催化剂 H₂-TPR 峰型相吻合。

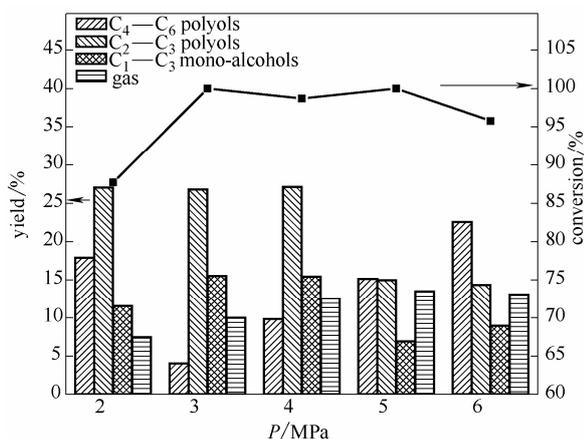


图 8 反应压强对山梨醇氢解产物的影响

Fig.8 Effect of reaction pressure on hydrogenolysis product of sorbitol

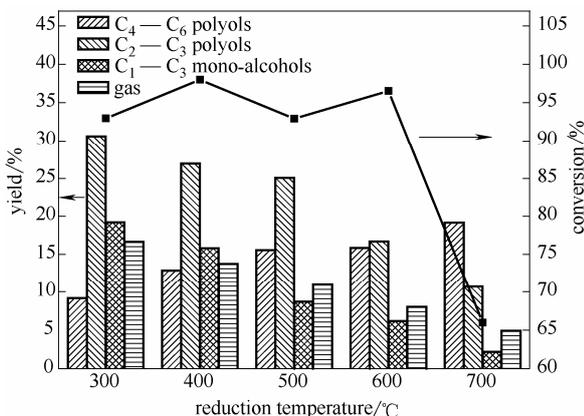


图 9 还原温度对山梨醇氢解产物的影响

Fig.9 Effect of reduction temperature on hydrogenolysis product of sorbitol

2.4 稳定性实验

由图 10 可以看出,随着反应次数的增加,催化剂对山梨醇的催化效果有所降低,经过两次反应,催化剂使山梨醇转化率达 90%,经过 5 次循环之后转化率降至 65%,目标产物 C₂~C₃ 多元醇的选择性由 33%降至 20%左右,最终山梨醇转化率和各产物选择性趋于稳定。由 ICP 测得一次反应后的 Ni 仅损失 1.83%,而催化剂碱性明显减弱,可以推测随着反应次数的增加,催化剂的碱性部分降低,致使山梨醇脱水产物增加,形成比较稳定的环状多羟基醚,从而 C₄~C₆ 多元醇的选择性升高,最终趋于稳定。可以推测山梨醇选择性氢解产物的分布依赖于加氢位点和碱性的协同作用。

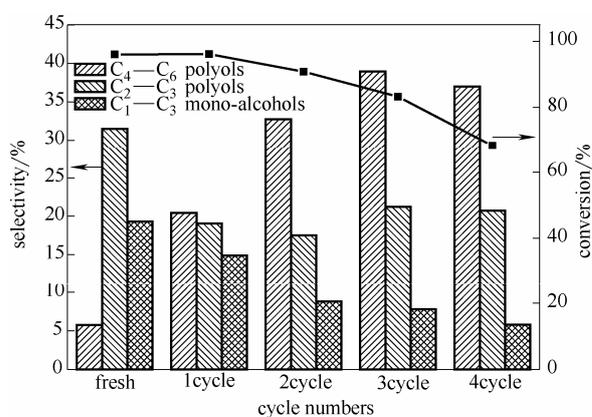


图 10 不同反应次数催化剂对山梨醇氢解产物的影响

Fig.10 Effect of reaction times on hydrogenolysis product of sorbitol

2.5 反应路径的推测

如图 11 所示,由不同催化剂的产物分布可知,在中性和弱酸性水溶液中,由于 H⁺ 含量较多, C₄~C₆ 多羟基化合物在 H⁺ 存在下容易质子化脱水,自身形成较稳定的五元环状醚。C₆ 产物中仅检测到了 2,5-呋-山梨醇和异山梨醇,这主要是因为山梨醇自身脱水形成不稳定的 1,4-呋-山梨醇和相对稳定的 2,5-呋-山梨醇,而 1,4-呋-山梨醇则易继续脱水形成异山梨醇^[35-36],与文献描述相符。对于 C₅ 和 C₄ 产物,检测到 1,4-呋-木糖醇和 1,4-呋-赤藓糖醇,1,4-呋-木糖醇可能是山梨醇 C₃ 位羰基化生成己酮糖,进而断裂端位碳生成木糖醇^[8],木糖醇在酸性条件脱水形成 1,4-呋-木糖醇^[37]; 1,4-呋-赤藓糖醇则是山梨醇通过逆羟醛缩合断裂 C₂~C₃ 键形成 C₄ 和 C₂ 化合物, C₄ 化合物脱水生成 1,4-呋-赤藓糖醇^[38], C₂ 化合物则可能生成 EG。形成的五元环状醚影响了山梨醇氢解过程中 C—C 键的断裂。

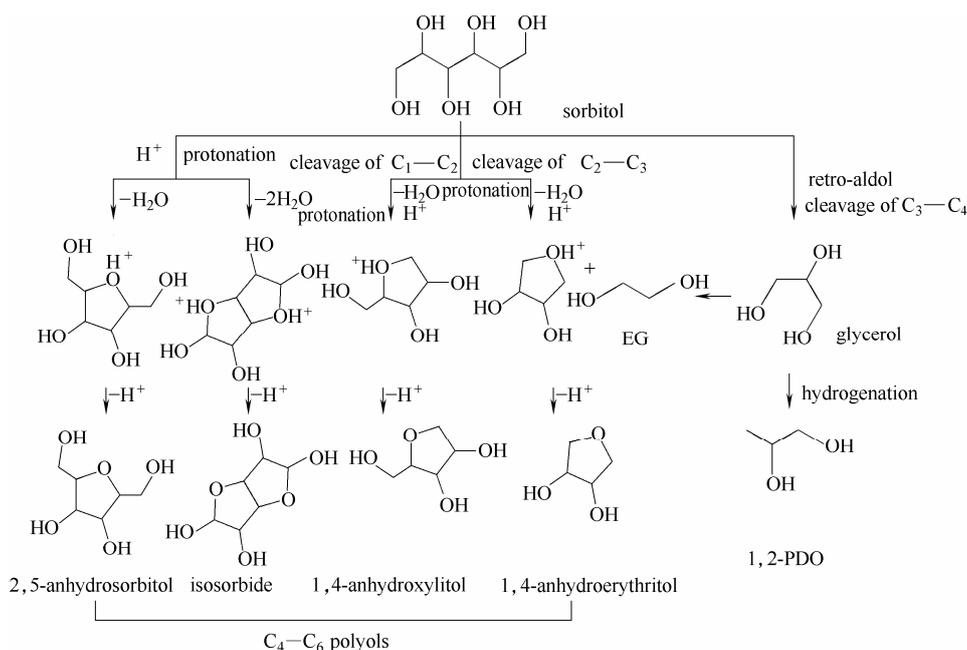


图 11 山梨醇氢解反应路径推测

Fig.11 Prediction of hydrogenolysis pathway of sorbitol

而在碱性水溶液中，主要的产物为 C₂~C₃ 小分子醇。这是由于 H⁺ 含量较低，山梨醇不易质子化成环，使山梨醇在催化剂的作用下脱氢，形成多羟基醛，进一步通过逆羟醛缩合反应，引起 C—C 键的断裂，从而得到甘油，甘油再经进一步氢化生成 PDO 和 EG^[39]。如果催化剂反应活性较高则会引起小分子多元醇的进一步氢解产生甲醇、乙醇、丙醇等小分子一元醇，甚至更进一步生成气态甲烷。而产物中 CO₂ 则可能是逆羟醛缩合过程中端位碳的断裂，经热解产生。反应路径中，C₂~C₃ 多元醇的进一步氢解系反应的副产物，如 C₁~C₃ 单分子醇、CO₂、CH₄ 等，图 11 中不再一一列出。

3 结 论

(1) 通过催化剂的酸碱调配，筛选出能够有效催化山梨醇氢解为 C₂~C₃ 多元醇的碱性催化剂 Ni/La₂O₂CO₃。

(2) 采用共沉淀法成功制备出纳米棒状的 Ni/La₂O₂CO₃ 催化剂，由表征结果可知，还原前该催化剂 Ni 以片状物分布在 La₂O₂CO₃ 表面，分散性好，对山梨醇氢化反应活性高，稳定性较好。

(3) 通过对山梨醇的催化氢化工艺优化，得出在催化剂 Ni-La 摩尔比为 2:3，山梨醇质量分数为 10%，反应温度 220℃，氢气压强 4 MPa，反应时间 4 h 的条件下得到 C₂~C₃ 多元醇的产率最高，达到

43.8%，催化剂经 4 次反应后对山梨醇的选择性氢解仍然显示较高的活性。

符 号 说 明

- M₀ —— 山梨醇的摩尔质量，M₀=180 g·mol⁻¹
- n_i —— 单位体积反应液中产物（EG、glycerol 或 PDO）碳的物质的量，mol
- S(i) —— 目标产物（EG、glycerol 或 PDO）的选择性，%
- X —— 山梨醇转化率，%
- ρ₀ —— 初始的山梨醇溶液浓度，mg·ml⁻¹
- ρ₁ —— 反应后溶液中山梨醇的浓度，mg·ml⁻¹

References

- [1] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chemical Reviews, 2006, **106**(9): 4044-4098.
- [2] SERRANO-RUIZ J C, LUQUE R, SEPULVEDA-ESCRIBANO A. Transformations of biomass-derived platform molecules: from high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing[J]. Chemical Society Reviews, 2011, **40**(11): 5266-5281.
- [3] GALLEZOT P. Conversion of biomass to selected chemical products[J]. Chemical Society Reviews, 2012, **41**(4): 1538-1558.
- [4] KUNKES E L, SIMONETTI D A, WEST R M, et al. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes[J]. Science, 2008, **322**(5900): 417-421.
- [5] 沈宜泓, 王帅, 罗琛, 等. 生物质利用新途径: 多元醇催化合成可再生燃料和化学品[J]. 化学进展, 2007, **19**(2): 431-436.
- SHEN Y H, WANG S, LUO S, et al. Biomass-derived polyols as new bio-platform molecules for sustainable production of fuels and chemicals[J]. Progress in Chemistry, 2007, **19**(2/3): 431-436.

- [6] 周日尤, 伍玉碧. 我国山梨醇工业的现状与发展[J]. 现代化工, 2000, **20**(9): 49-51.
ZHOU R Y, WU Y B. Current situation and development of sorbitol's production and application in China[J]. Modern Chemical Industry, 2000, **20**(9): 49-51.
- [7] LEO I M, GRANADOS M L, FIERRO J L G, *et al.* Sorbitol hydrogenolysis to glycols by supported ruthenium catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, **35**(5): 614-621.
- [8] JIN X, SHEN J, YAN W, *et al.* Sorbitol hydrogenolysis over hybrid Cu/CaO-Al₂O₃ catalysts: tunable activity and selectivity with solid base incorporation[J]. ACS Catalysis, 2015, **5**(11): 6545-6558.
- [9] HOFFER B W, CREZEE E, DEVRED F, *et al.* The role of the active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of D-glucose to D-sorbitol[J]. Applied Catalysis A: General, 2003, **253**(2): 437-452.
- [10] 刘琪英, 廖玉河, 石宁, 等. 生物质多元醇选择性催化氢解制小分子二元醇研究进展[J]. 化工进展, 2013, **32**(5): 1035-1042.
LIU Q Y, LIAO Y H, SHI N, *et al.* A review on small molecular diols production by catalytic hydrogenolysis of biomass derived polyols[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2013, **32**(5): 1035-1263.
- [11] CHE T M, WESTFIELD N J. Production of propanediols from glycerol: US4642394[P]. 1987-02-10.
- [12] MARIS E P, DAVIS R J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2007, **249**(2): 328-337.
- [13] ZHANG J, LU F, YU W, *et al.* Effects of alkaline additives on the formation of lactic acid in sorbitol hydrogenolysis over Ni/C catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, **37**(1): 177-183.
- [14] ZHANG J, LI J, WU S B, *et al.* Advances in the catalytic production and utilization of sorbitol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, **52**(34): 11799-11815.
- [15] LIU H, HUANG Z, XIA C, *et al.* Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over silica dispersed copper catalysts prepared by a precipitation-gel method[J]. ChemCatChem, 2014, **6**(10): 2918-2928.
- [16] ZHAO L, ZHOU J, CHEN H, *et al.* Carbon nanofibers supported Ru catalyst for sorbitol hydrogenolysis to glycols: effect of calcination[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010, **27**(5): 1412-1418.
- [17] ZHANG Q, JIANG T, LI B, *et al.* Highly selective sorbitol hydrogenolysis to liquid alkanes over Ni/HZSM-5 catalysts modified with pure silica MCM-41[J]. ChemCatChem, 2012, **4**(8): 1084-1087.
- [18] SUN J, LIU H. Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on Ni/C and basic oxide-promoted Ni/C catalysts[J]. Catalysis Today, 2014, **234**(10): 75-82.
- [19] BANU M, SIVASANKER S, SANKARANARAYANAN T M, *et al.* Hydrogenolysis of sorbitol over Ni and Pt loaded on NaY[J]. Catalysis Communications, 2011, **12**(7): 673-677.
- [20] ZHANG J, LU F, YU W, *et al.* Selective hydrogenative cleavage of C—C bonds in sorbitol using Ni-Re/C catalyst under nitrogen atmosphere[J]. Catalysis Today, 2014, **234**(10): 107-112.
- [21] GUO X, GUAN J, LI B, *et al.* Conversion of biomass-derived sorbitol to glycols over carbon-materials supported Ru-based catalysts[J]. Scientific Reports, 2015, **5**: 16451.
- [22] YE L, DUAN X, LIN H, *et al.* Improved performance of magnetically recoverable Ce-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for aqueous-phase hydrogenolysis of sorbitol to glycols[J]. Catalysis Today, 2012, **183**(1): 65-71.
- [23] DU W, ZHENG L, LI X, *et al.* Plate-like Ni-Mg-Al layered double hydroxide synthesized *via* a solvent-free approach and its application in hydrogenolysis of D-sorbitol[J]. Applied Clay Science, 2016, **123**: 166-172.
- [24] DU W C, ZHENG L P, SHI J J, *et al.* Production of C₂ and C₃ polyols from D-sorbitol over hydrotalcite-like compounds mediated bi-functional Ni-Mg-AlO_x catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2015, **139**: 86-90.
- [25] WEINGARTEN R, CONNER W C, HUBER G W. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst[J]. Energy & Environmental Science, 2012, **5**(6): 7559-7574.
- [26] LIAO Y, LIU Q, WANG T, *et al.* Zirconium phosphate combined with Ru/C as a highly efficient catalyst for the direct transformation of cellulose to C₆ alditols[J]. Green Chemistry, 2014, **16**(6): 3305-3312.
- [27] CAO X, ZHANG Q, JIANG D, *et al.* Sorbitol hydrogenolysis to glycols over basic additive promoted Ni-based catalysts[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015, **28**(3): 338-344.
- [28] WANG F, SHI R, LIU Z Q, *et al.* Highly efficient dehydrogenation of primary aliphatic alcohols catalyzed by Cu nanoparticles dispersed on rod-shaped La₂O₃CO₃[J]. ACS Catalysis, 2013, **3**(5): 890-894.
- [29] RUCKENSTEIN E, HU Y H. Interactions between Ni and La₂O₃ in Ni/La₂O₃ catalysts prepared using different Ni precursors[J]. Journal of Catalysis, 1996, **161**(1): 55-61.
- [30] SUTTHIUMPORN K, KAWI S. Promotional effect of alkaline earth over Ni-La₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄: role of surface oxygen species on H₂ production and carbon suppression[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, **36**(22): 14435-14446.
- [31] SHI R, WANG F, LI Y, *et al.* A highly efficient Cu/La₂O₃ catalyst for transfer dehydrogenation of primary aliphatic alcohols[J]. Green Chemistry, 2010, **12**(1): 108-113.
- [32] HENGNE A M, RODE C V. Cu-ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone[J]. Green Chemistry, 2012, **14**(4): 1064-1072.
- [33] GUTIÉRREZ-ORTIZ J I, DE RIVAS B, LÓPEZ-FONSECA R, *et al.* Catalytic purification of waste gases containing VOC mixtures with Ce/Zr solid solutions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, **65**(3): 191-200.
- [34] WOLF E E, ALFANI F. Catalysts deactivation by coking[J]. Catalysis Reviews Science and Engineering, 1982, **24**(3): 329-371.
- [35] YAMAGUCHI A, HIYOSHI N, SATO O, *et al.* Sorbitol dehydration in high temperature liquid water[J]. Green Chemistry, 2011, **13**(4): 873-881.
- [36] FLECHE G, HUCHETTE M. Isosorbide. Preparation, properties and chemistry[J]. Starch - Stärke, 1986, **38**(1): 26-30.
- [37] SZAFRANEK J, WIŚNIEWSKI A. Gas-liquid and high-performance liquid chromatographic analyses of the acid-catalyzed dehydration reaction of xylitol[J]. Journal of Chromatography A, 1980, **187**(1): 131-143.
- [38] YAMAGUCHI A, MURAMATSU N, MIMURA N, *et al.* Intramolecular dehydration of biomass-derived sugar alcohols in high-temperature water[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, **19**: 2714-2722.
- [39] TAJVIDI K, HAUSOUL P J C, PALKOVITS R. Hydrogenolysis of cellulose over Cu-based catalysts—analysis of the reaction network[J]. ChemSusChem, 2014, **7**(5): 1311-1317.