

Ru/SiC 催化乙酰丙酸水相加氢制备 γ -戊内酯

王静茹¹, 董宪姝¹, 樊玉萍¹, 王英勇²

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室 山西 太原 030001)

摘要: 为提高水相体系中催化乙酰丙酸 (LA) 加氢合成 γ -戊内酯 (GVL) 催化剂的水热稳定性和耐酸稳定性, 采用浸渍还原法制备了 Ru 负载量 (以 SiC 的质量计, 下同) 为 3% 的 Ru/SiC 催化剂 (Ru_3/SiC)。采用 TEM、XRD、XPS、 H_2 -TPR 和 H_2 -TPD 对其进行了表征。将 Ru_3/SiC 用于催化 LA 加氢反应, 对比了不同载体负载的 Ru 基催化剂 ($\text{Ru}_3/\text{石墨烯}$ 、 Ru_3/TiO_2 、 Ru_3/ZrO_2 、 Ru_3/SiO_2 和 $\text{Ru}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) 的性能, 考察了反应温度、时间、 H_2 压力、溶剂对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响及其循环稳定性。结果表明, Ru_3/SiC 中的 Ru 纳米粒子 $[(2.2 \pm 0.7) \text{ nm}]$ 主要以 Ru^0 的形式均匀分散在 SiC 表面上。 Ru_3/SiC 表现出更高的催化 LA 加氢反应活性, 在以 LA (4 mmol) 为反应物、去离子水 (10 mL) 为溶剂、50 mg Ru_3/SiC 为催化剂、 H_2 压力 0.2 MPa、反应温度 50 °C、反应时间 2.0 h 的反应条件下, LA 转化率和 GVL 选择性均接近 100%。 Ru_3/SiC 循环 4 次后, 催化活性无明显下降, 其高的催化活性归因于 Ru 与 SiC 之间的 Mott-Schottky 接触促进了载体与金属之间的电子转移, 富电子的 Ru 纳米颗粒有利于 H_2 的解离。

关键词: SiC; Ru; 乙酰丙酸; 催化加氢; γ -戊内酯

中图分类号: TQ235; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 07-1573-07

Ru/SiC catalyzed aqueous hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone

WANG Jingru¹, DONG Xianshu¹, FAN Yuping¹, WANG Yingyong²

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

Abstract: In order to improve the hydrothermal stability and acid resistance of catalyst for the hydrogenation of levulinic acid (LA) into γ -valerolactone (GVL) in aqueous system, Ru/SiC catalyst with 3% Ru (based on the mass of SiC, the same below) (Ru_3/SiC) was prepared by impregnation-reduction method and characterized by TEM, XRD, XPS, H_2 -TPR and H_2 -TPD. The catalytic performances of Ru-based catalysts supported by different carriers ($\text{Ru}_3/\text{graphene}$, Ru_3/TiO_2 , Ru_3/ZrO_2 , Ru_3/SiO_2 and $\text{Ru}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) were evaluated in LA hydrogenation reaction. The influences of temperature, time, hydrogen pressure and solvent on LA hydrogenation catalyzed by Ru_3/SiC were analyzed. The results showed that Ru nanoparticles $[(2.2 \pm 0.7) \text{ nm}]$ in Ru_3/SiC were mainly in the form of Ru^0 and dispersed uniformly on the SiC surface. Ru_3/SiC showed higher catalytic activity for LA hydrogenation with both LA conversion and GVL selectivity close to 100%, under the reaction conditions of LA (4 mmol) as reactant, water (10 mL) as solvent, 50 mg Ru_3/SiC as catalyst, H_2 pressure 0.2 MPa, reaction temperature 50 °C and reaction time 2.0 h. The high catalytic activity of Ru_3/SiC was attributed to the Mott-Schottky contact between Ru and SiC, which promoted the electron transfer between carrier and metal, and the electron-rich Ru nanoparticles were conducive to H_2 dissociation.

Key words: SiC; Ru; levulinic acid; catalytic hydrogenation; γ -valerolactone

收稿日期: 2024-07-04; 定用日期: 2024-07-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.202400537

基金项目: 山西省青年基金项目 (202203021222111); 山西省高等学校科技创新项目 (2022L058)

作者简介: 王静茹 (1993—), 女, 博士, 讲师, E-mail: wangjingru@tyut.edu.cn。

煤、石油、天然气等不可再生化石能源具有不可再生性和稀缺性,过度使用带来的诸多生态环境问题已制约人类的可持续发展。因此,开发和利用新的绿色可持续能源已经迫在眉睫。生物质是地球上唯一的可再生绿色有机碳源,可以作为化石能源的替代品生产各种燃料、化学品和碳基材料,其研究受到了人们的广泛关注^[1-3]。

木质纤维素是生物质的主要组成部分,乙酰丙酸(LA)是木质纤维素经多步水解反应得到的一种重要的生物质基平台化合物,可用于合成和制备医药、树脂、香料、涂料等高附加值的化学品^[4-5]。通过 LA 及其酯加氢制备的 γ -戊内酯(GVL)也是重要的生物质基平台化合物,具有毒性低、性质稳定、环境友好等特点,可用作可再生生物燃料、汽油添加剂、食品添加剂、食用香精、溶剂以及其他高附加值化学品合成的原料等^[6-8],具有广阔的工业应用前景。LA 在均相催化剂或非均相催化剂的作用下都可以进行加氢反应^[9]。均相催化剂因结构复杂、成本高、反应后难分离等缺点限制了其在工业生产中的应用。非均相催化剂方便回收再利用,其开发受到广泛关注。在 LA 加氢反应中,非贵金属催化剂的活性通常低于贵金属催化剂。MANZER^[10]研究了不同负载型金属催化剂(Ir、Rh、Pd、Ru、Pt、Re、Ni 负载在活性炭、氧化硅、氧化铝载体上)催化 LA 加氢活性,研究发现, Ru/C 的催化活性最高。目前, Ru 基多相催化剂(Ru/ZrO₂、Ru/C 等)也是最常用的催化剂^[11-15]。然而,大多数 LA 加氢制备 GVL 的研究仍是在较高压力(2~5 MPa)、较高温度(>100 °C)或以 1,4-二氧六环或醇类等溶剂为反应介质的条件下进行^[12-14,16-17]。工业上生产 LA 主要是通过纤维素经酸催化水解得到,该过程伴有大量的水产生。水在该过程中既是产物也可以作为溶剂促进反应进行,因此,直接在水相中催化 LA 加氢转化为 GVL 的工艺,可以避免 LA 的分离和纯化,具有绿色环保、降低分离成本等优点^[18]。但非均相加氢催化剂的水热稳定性较差, SERRANO- RUIZ 等^[19]报道了 Ru/C 催化 LA 加氢反应, Ru/C 连续使用 4 次后, LA 的转化率从 99% 降至 42%。WRIGHT 等^[20]对 Ru/C 催化质量分数 50% 的 LA 水溶液加氢反应的稳定性进行了研究,结果发现, Ru/C 催化剂最初能够促进 GVL 的定量合成,但催化剂明显失活, LA 的转化率从 90% 降至 68%,并在其他贵金属催化剂催化反应中也观察到类似的失活现象^[21]。因此,如何开发高效、稳定的催化剂用于 LA 水相加氢制备 GVL 仍是极大的挑战。载体的性质对催化剂的活性和稳定性有很重要的影响。LA 是一种酸性物质,而目前研究使用的催化剂载体主要是金属氧化物载

体,如 Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 等,以及各种碳材料,如碳纳米管、石墨烯等,在高反应温度下,这些载体在酸性环境中会发生不同程度的腐蚀,使载体上的 Ru 组分脱落,这是导致 Ru 基催化剂活性降低的主要原因之一。SiC 在酸性和碱性环境中都非常稳定,即使在苛刻的反应条件下也具有良好的抗耐性,且 SiC 具有机械强度高、导电导热性好等优点,是一种优良的 *n* 型半导体,将其用作 LA 加氢催化剂载体可能会具有一些独特的优势。

本文拟采用高比表面积 SiC 为载体,通过浸渍还原法制备 Ru/SiC 催化剂。对比其他载体负载的 Ru 基催化剂用于 LA 加氢制备 GVL,考察同等条件下催化剂的性能。以期在温和条件下制备 GVL 以及生物质可再生资源的高效转化提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

RuCl₃·3H₂O (AR)、LA (AR)、异丙醇 (AR)、1,4-二氧六环 (AR)、环己烷 (AR)、苯 (AR)、TiO₂ (GR)、ZrO₂ (GR)、SiO₂ (GR)、Al₂O₃ (GR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司;无水乙醇、二甲亚砜(DMSO), AR, 天津市风船化学试剂科技有限公司;甲醇、乙腈, AR, 天津市四友精细化学品有限公司;石墨烯, GR, 中国科学院山西煤炭化学研究所。

WGHX-50 mL 型高压反应釜, 西安太康生物科技有限公司; SCION SQ 456 型单四极杆气质联用仪(GC-MS)、 TENSOR 27 型傅里叶变换红外漫反射光谱仪(FTIR), 德国 Bruker 公司; JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; D-max/RB-2500 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 Rigaku 公司; AXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 日本 Shimadzu 公司; TP-5080 型化学吸附仪, 天津市先权工贸发展有限公司; TriStar II 3020 型全自动比表面积与孔隙度分析仪、ASAP 2020 比表面积及孔隙分析仪, 美国麦克仪器公司; WP-UP-IV-20 超纯水制水机, 四川沃特尔水处理设备有限公司。

1.2 制备方法

参考文献[22]采用溶胶-凝胶法和碳热还原工艺制备了比表面积为 45.6 m²/g 的立方 SiC(20~40 目)。

采用浸渍还原法制备 Ru 负载 SiC 催化剂。将 200 mg SiC 和 1.23 mL RuCl₃ 水溶液(质量浓度为 10 g/L)分散在 10 mL 无水乙醇中, 室温下搅拌 4 h 得到悬浮液;然后, 将悬浮液加热至 80 °C, 直至液体蒸发完毕得到固体;再将固体置于 100 °C 烘箱

中干燥 5 h, 研磨成粉末, 得到催化剂前驱体; 最后, 在管式还原炉中用体积分数 5% 的 H_2/Ar 还原 (常压、220 °C、2 h) 催化剂前驱体, 即得 Ru 负载量 (以 SiC 质量为基准, 下同) 为 3% 的 Ru/SiC 催化剂, 记为 Ru_3/SiC 。

采用上述相同的制备方法, 固定其他条件不变, 只改变载体为石墨烯、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 , 得到了相同负载量 (3%) 的 Ru 负载石墨烯、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 催化剂, 分别记为 $Ru_3/石墨烯$ 、 Ru_3/TiO_2 、 Ru_3/ZrO_2 、 Ru_3/SiO_2 、 Ru_3/Al_2O_3 。

1.3 表征方法与性能测试

TEM 测试: 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.23 nm。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, K_α 射线波长 0.1541 nm, 扫描速率 4 (°)/min, 扫描范围 $2\theta=2^\circ\sim80^\circ$ 。XPS 测试: 单色化 Al K_α $h\nu=1486.6$ eV, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。催化剂的 H_2 -TPR 和 H_2 -TPD 实验是在化学吸附仪上进行, 根据催化剂的粒径 (20~40 目), 采用热导检测器 (TCD) 检测信号。原位 FTIR 测试: 以单束光模式进行采集, 分辨率 4 cm^{-1} , 波数范围 2000~1000 cm^{-1} , 光谱仪使用有液氮冷却的 MCT-B 检测器。催化剂和载体比表面积是在全自动比表面积与孔隙度分析仪上进行测定, 样品在 300 °C 下真空脱气处理 8 h, 然后在液氮中冷却至 -196 °C, 在比表面积及孔隙分析仪上进行微孔分析, 得到样品的吸、脱附比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法进行计算。

1.4 催化剂性能评价

催化剂活性评价是在 50 mL 不锈钢高压反应釜中进行。将 50 mg 新制备的催化剂加入到反应釜中, 并称取 0.41 mL (4 mmol) LA、10 mL 去离子水加入到反应釜中, 密封反应釜。 H_2 置换 3 次, 然后充入 0.2 MPa H_2 , 设置反应温度为 50 °C, 并在磁力搅拌状态下反应 2.0 h。反应结束后, 待反应釜温度降至室温, 取出反应液, 通过有机滤膜过滤、减压蒸馏后得到产物。

产物用 GC-MS 进行定量分析, 采用外标法计算。色谱柱为 HP-5 毛细管柱 (30 m×25 μm ×0.25 μm), 氦气为载气, 程序升温为: 40 °C 恒温 2 min, 以 10 °C/min 的升温速率升温至 220 °C, 恒温 2 min。LA 转化率 (C_{LA}) 和 GVL 选择性 (S_{GVL}) 按式 (1) 和式 (2) 计算:

$$C_{LA} / \% = \frac{B_{LA} - A_{LA}}{B_{LA}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_{GVL} / \% = \frac{A_{GVL}}{B_{LA} - A_{LA}} \times 100 \quad (2)$$

式中: A_{LA} 为反应后物质的量, mmol; B_{LA} 为反应

前 LA 的物质的量, mmol; A_{GVL} 为生成 GVL 的物质的量, mmol。

1.5 催化反应条件考察实验

按 1.4 节实验方法进行, 以 LA (4 mmol) 为反应物, 在催化剂用量 50 mg 时, 进行 LA 的氢转移反应。通过改变反应温度、 H_2 压力、反应时间和溶剂, 考察了反应条件对催化性能的影响。

1.5.1 反应温度的影响

在以 LA (4 mmol) 为反应物、去离子水 (10 mL) 为溶剂、 H_2 压力 0.2 MPa、反应时间 2.0 h 的条件下, 考察不同反应温度 (25、30、40、50、60 °C) 对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

1.5.2 H_2 压力的影响

在以 LA (4 mmol) 为反应物、去离子水 (10 mL) 为溶剂、反应温度 50 °C、反应时间 2.0 h 条件下, 考察不同 H_2 压力 (0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 MPa) 对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

1.5.3 反应时间的影响

在以 LA (4 mmol) 为反应物、去离子水 (10 mL) 为溶剂、 H_2 压力 0.2 MPa、反应温度 50 °C 的条件下, 考察不同反应时间 (0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h) 对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

1.5.4 反应溶剂的影响

在以 LA (4 mmol) 为反应物、溶剂 10 mL、 H_2 压力 0.2 MPa、反应温度 50 °C、反应时间 2.0 h 的条件下, 考察不同反应溶剂 (去离子水、异丙醇、甲醇、乙醇、1,4-二氧六环、乙腈、DMSO、环己烷、苯) 对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

1.6 催化剂稳定性

催化剂的循环使用实验: 以 0.41 mL (4 mmol) LA 为原料、10 mL 去离子水、50 mg Ru_3/SiC 催化剂、在 0.2 MPa H_2 压力、50 °C 下反应 2.0 h。反应结束后, 反应液及催化剂在高速离心机上离心 10 min; 将反应液取出, 用去离子水将固体催化剂洗涤 3 次, 然后用于下次实验。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 TEM 分析

图 1 为 Ru_3/SiC 的 TEM 图和催化剂表面 Ru 纳米粒子的粒径分布图。

从图 1 可以看出, Ru 纳米粒子均匀地分散在 SiC 表面上 (图 1a), 分散在 SiC 载体上的金属 Ru 的晶面间距为 0.202 nm (图 1b), Ru 纳米粒子的平均粒径为 (2.2 ± 0.7) nm (图 1c), 对应于 Ru(101) 晶面^[23], 表明 Ru_3/SiC 中的 Ru 纳米粒子主要以 Ru^0 的形式存在。

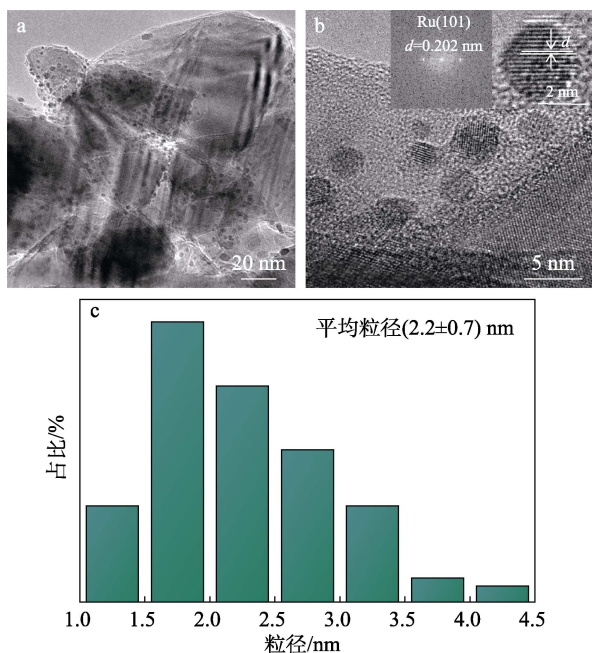


图 1 Ru_3/SiC 在不同放大倍数下的 TEM 图 (a、b) 及 Ru 纳米粒子的粒径分布图 (c)

Fig. 1 TEM images of Ru_3/SiC at different magnifications (a, b) and particle size distribution diagram of Ru nanoparticles (c)

2.1.2 XRD 分析

图 2 为载体 SiC 和 Ru_3/SiC 的 XRD 谱图。

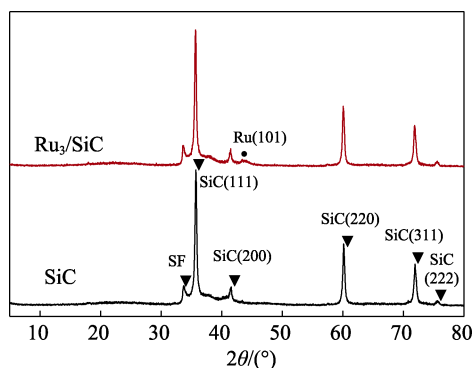


图 2 SiC 和 Ru_3/SiC 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of SiC and Ru_3/SiC

从图 2 可以看出, SiC 显示的强衍射峰对应立方晶型 β -SiC 的衍射峰, 位于 $2\theta=35.7^\circ$ 、 41.4° 、 60.1° 、 71.8° 和 75.6° 分别对应 β -SiC 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面, 表明制备的载体 SiC 具有良好的晶型结构^[24]。 $2\theta=44.0^\circ$ 的弱衍射峰归属于金属 Ru 的特征峰, 对应 Ru(101) 晶面^[25], 这与 TEM 结果一致。

2.1.3 XPS 分析

图 3 为 Ru_3/SiC 的 XPS 谱图。

从图 3 可以看出, 结合能 463.0 eV ($\text{Ru } 3p_{3/2}$) 和 485.3 eV ($\text{Ru } 3p_{1/2}$) 归属于 Ru^0 。由文献^[26]可知, $\text{Ru } 3p_{3/2}$ 和 $\text{Ru } 3p_{1/2}$ 结合能标准值分别为 466.1 和 488.4 eV。

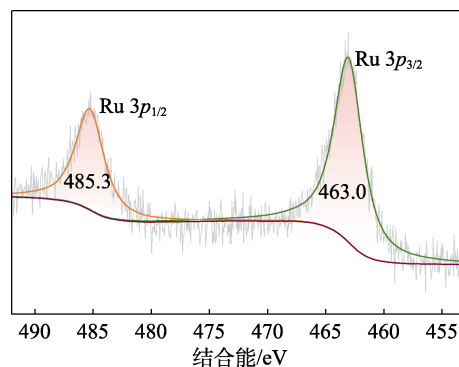


图 3 Ru_3/SiC 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectrum of Ru_3/SiC

图 3 中 SiC 上 Ru 纳米粒子的结合能向低结合能方向偏移, 说明 Ru 纳米粒子表面富电子。这是因为, SiC 是一种 n 型半导体, 其功函数为 4.00 eV, Ru 的功函数为 4.71 eV, 当 Ru 负载在 SiC 表面时, 金属与 SiC 之间存在 Mott-Schottky 接触, 促使 SiC 表面电子向 Ru 纳米粒子转移, 这将在加氢过程中触发氢溢流。

2.1.4 H_2 -TPD 分析

图 4 为载体 SiC 和 Ru_3/SiC 的 H_2 -TPD 曲线。

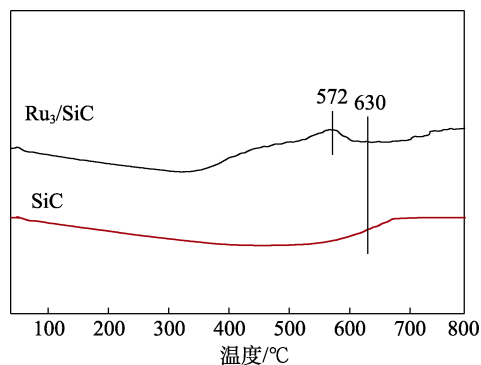


图 4 SiC 和 Ru_3/SiC 的 H_2 -TPD 曲线

Fig. 4 H_2 -TPD profiles of SiC and Ru_3/SiC

从图 4 可以看出, Ru_3/SiC 在 40~60 °C 有一个弱的 H_2 解吸峰, 这可能是由 H_2 的物理吸附或弱化学吸附引起的; 在 350~580 °C 出现 1 个较宽的 H_2 脱附峰, 在 572 °C 时最大, 这是由于, Ru 粒子对 H_2 的解吸。随着温度的继续升高, H_2 脱附速率仍上升, 直至 800 °C, 这可能是由 SiC 表面的氢物种脱附所致^[27-28]。载体 SiC 表面的 H_2 解吸开始于 670 °C 左右, 而 Ru_3/SiC 这个位置的 H_2 解吸降至 630 °C, 且 H_2 脱附显著增加, 表明氢物种与 SiC 表面的相互作用减弱。这主要是由从金属表面溢出的 H_2 在 SiC 表面进行脱附导致的, 表明 H_2 的吸附位点既有金属 Ru, 也有 SiC。

2.2 催化剂性能分析

表 1 为 Ru 负载不同载体催化剂的催化性能。

表 1 Ru 催化剂的性能
Table 1 Performance of Ru catalysts

催化剂	LA 转化率/%	GVL 选择性/%
Ru ₃ /SiC	100	100
Ru ₃ /石墨烯	62	98.2
Ru ₃ /TiO ₂	51	99.1
Ru ₃ /ZrO ₂	50	98.3
Ru ₃ /Al ₂ O ₃	47	99.2
Ru ₃ /SiO ₂	32	97.3

从表 1 可以看出,在相同反应条件下,Ru₃/SiC 具有最好的催化活性,LA 转化率和 GVL 选择性均达到 100%。

表 2 为不同载体的 BET 比表面积和功函数^[23]。

表 2 不同载体的 BET 比表面积和功函数
Table 2 BET specific surface area and work function of different supports

项目	载体					
	石墨烯	SiC	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
功函数/eV	4.60	4.00	4.51~5.62	4.76	5.22	5.52
比表面积/(m ² /g)	390.8	45.6	15.9	27.7	279.4	300.6

从表 2 可以看出,载体的比表面积对催化活性有一定的影响,如石墨烯的比表面积最大(390.8 m²/g),其催化活性比 TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、SiO₂ 载体要好。但与比表面积更大的 Al₂O₃ (279.4 m²/g)、SiO₂ (300.6 m²/g) 载体相比,具有中等比表面积的 SiC (45.6 m²/g) 制备的 Ru₃/SiC 活性最高,说明金属与载体之间的电子相互作用是影响其催化活性的主要因素。催化剂活性和金属/载体之间的功函数差有一定的对应关系。Ru 的功函数是 4.71 eV,当载体的功函数越大,即金属与载体之间的功函数差越大,催化剂的活性越差。SiC 具有最低的功函数(4.00 eV),因此,Ru₃/SiC 具有更高的活性,而 Al₂O₃ (5.22 eV)、SiO₂ (5.52 eV) 的功函数高于 Ru 的功函数,因此,Ru₃/Al₂O₃ 和 Ru₃/SiO₂ 催化活性较差。结合催化剂的表征结果,SiC 载体与 Ru 之间存在相互作用,Ru 和 SiC 之间的 Mott-Schottky 接触能够促使 SiC 表面的电子向 Ru 转移,富电子的 Ru 有利于 H₂ 在 Ru 纳米粒子表面的解离,同时解离的氢溢流到 SiC 表面,这些溢流氢能够与 SiC 表面的 Si 原子键合,活化周围的惰性表面,使之成为催化活性表面,且能够较容易地在 SiC 表面迁移^[27],最终提高了 Ru₃/SiC 的催化活性。

2.3 催化条件优化

2.3.1 反应温度的影响

图 5 为反应温度对 Ru₃/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

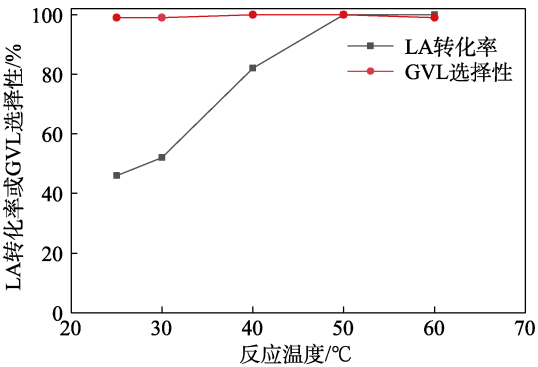


图 5 反应温度对 Ru₃/SiC 催化 LA 加氢反应的影响
Fig. 5 Effect of reaction temperature on Ru₃/SiC catalyzed LA hydrogenation reaction

从图 5 可以看出,在考察的温度范围内,Ru₃/SiC 催化 LA 加氢反应的目标产物 GVL 的选择性很高,但 LA 的转化率随着反应温度的升高而逐渐增大,从 25 °C 的 46% 到 40 °C 的 82%,直至 50~60 °C 时,LA 的转化率达到并稳定在 100%,表明反应温度主要影响 LA 的转化率。

2.3.2 H₂ 压力的影响

图 6 为 H₂ 压力对 Ru₃/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

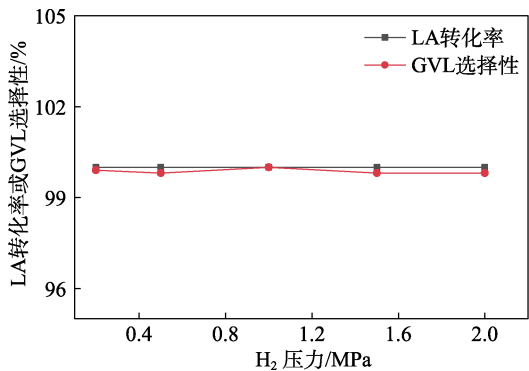
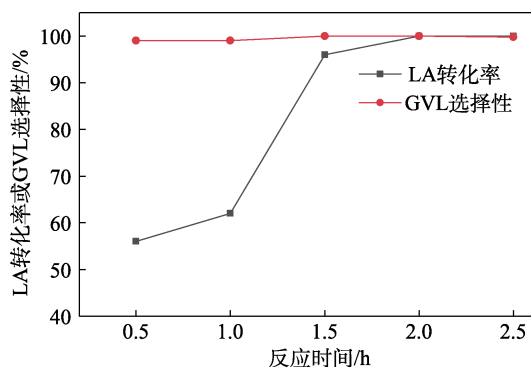


图 6 H₂ 压力对 Ru₃/SiC 催化 LA 加氢反应的影响
Fig. 6 Effect of H₂ pressure on Ru₃/SiC catalyzed LA hydrogenation reaction

从图 6 可以看出,H₂ 压力对反应的影响不大,在考察的 H₂ 压力范围内,LA 转化率和 GVL 选择性都能达到约 100%。相较于其他文献^[13-14,17]报道的 LA 催化加氢反应大多数是在较高的 H₂ 压力(2~5 MPa)下进行,SiC 作为载体的 Ru₃/SiC 具有一定的优势。

2.3.3 反应时间的影响

图 7 为反应时间对 Ru₃/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

图 7 反应时间对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响Fig. 7 Effect of reaction time on Ru_3/SiC catalyzed LA hydrogenation reaction

从图 7 可以看出,随着反应时间的延长,LA 转化率逐渐增大,GVL 的选择性一直保持在 100% 左右。反应 2.0 h 后,LA 转化率达到 100%。此后继续延长反应时间,反应收率几乎不变。

2.3.4 反应溶剂的影响

表 3 为反应溶剂对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响。

表 3 溶剂对 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的影响Table 3 Effect of solvent on Ru_3/SiC catalyzed LA hydrogenation reaction

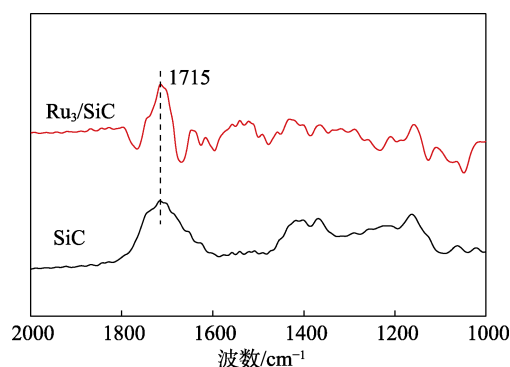
溶剂	LA 转化率/%	GVL 选择性/%
去离子水	100	100
异丙醇	61	99.7
无水乙醇	35	99.6
甲醇	8	99.8
二氧六环	6	99.8
乙腈	2	99.2
DMSO	<1	100
环己烷	<1	100
苯	<1	100

从表 3 可见,以去离子水为溶剂, Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的 LA 转化率和 GVL 选择性均为最高 (100%)。使用其他溶剂时,GVL 选择性保持在 99.2%~100%,差异不大,但 LA 转化率差异较大。质子溶剂,如异丙醇 (LA 转化率 61%)、无水乙醇 (LA 转化率 35%) 等有利于反应进行。这可能是因为,一方面,质子溶剂的氢原子参与了 LA 中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的加氢,降低了反应能垒,从而提高了加氢活性^[28-29];另一方面,LA 是一种酸性物质,酸性悬浮液中的水分子可以解离出 OH^- 和 H^+ ,在 SiC 表面形成 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{Si}-\text{OH}$,SiC 表面的羟基物种有利于进行加氢反应^[30-31]。醇类虽然也含有 $-\text{OH}$,但难以得到 OH^- ,因此,醇作为溶剂反应活性没有水好,也表明使用 SiC 载体在水相加氢反应中具有一定的优势。

综上所述,优化后的反应条件为:以 LA (4 mmol) 为反应物、去离子水 (10 mL) 为溶剂、50 mg Ru_3/SiC 为催化剂、 H_2 压力 0.2 MPa、反应温度 50 $^\circ\text{C}$ 、反应时间 2.0 h。此条件下的 LA 转化率和 GVL 选择性均接近 100%。

2.4 反应物吸附分析

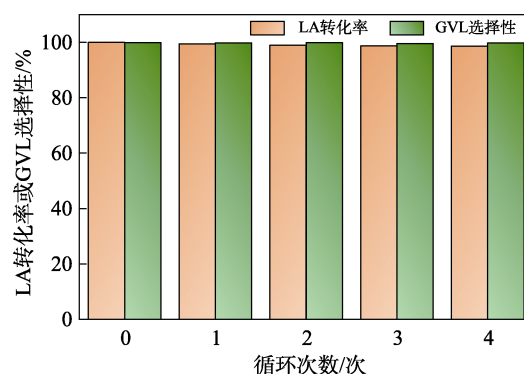
图 8 为 LA 在 SiC 和 Ru_3/SiC 表面吸附的原位 FTIR 谱图。

图 8 LA 在 SiC 和 Ru_3/SiC 表面吸附的原位 FTIR 谱图Fig. 8 *In situ* FTIR spectra of LA adsorbed on SiC and Ru_3/SiC

从图 8 可以看出,1715 cm^{-1} 附近为 LA 中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, $\text{C}=\text{O}$ 键的吸收峰在载体 SiC 和 Ru_3/SiC 上几乎不发生偏移,表明 LA 的吸附主要发生在 SiC 表面。同时溢流的氢可以与 LA 在 SiC 表面发生反应,极大地促进 LA 加氢反应的进行。

2.5 催化剂稳定性分析

图 9 为 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的稳定性考察结果。

图 9 Ru_3/SiC 催化 LA 加氢反应的稳定性Fig. 9 Stability of LA hydrogenation reaction catalyzed by Ru_3/SiC

从图 9 可以看出,经过 4 次循环反应,催化剂活性没有明显下降,LA 转化率降至 98.6%,GVL 选择性约 100%,表明 Ru_3/SiC 具有较高的稳定性。这主要是由于 Ru 纳米颗粒在 SiC 表面具有良好的分散性且不容易团聚。

3 结论

通过浸渍还原法制备了 Ru 负载量为 3% 的 Ru₃/SiC 催化剂, 将其用于催化 LA 加氢反应合成 GVL。

(1) Ru₃/SiC 上, Ru 纳米粒子 (约 2.2 nm) 均匀分散在 SiC 表面。与其他载体负载的 Ru 基催化剂 (Ru₃/石墨烯、Ru₃/TiO₂、Ru₃/ZrO₂、Ru₃/SiO₂ 和 Ru₃/Al₂O₃) 相比, Ru₃/SiC 表现出更高的活性

(2) Ru₃/SiC 催化 LA 加氢反应优化条件为: 以 LA (4 mmol) 为反应物、去离子水 (10 mL) 为溶剂、50 mg Ru₃/SiC 为催化剂、H₂ 压力 0.2 MPa、反应温度 50 °C、反应时间 2.0 h。此条件下的 LA 转化率和 GVL 选择性均接近 100%。

(3) Ru₃/SiC 较高的催化活性主要归因于 SiC 是一种性能优良的半导体, 当 Ru 负载在 SiC 表面时, 由于金属与载体之间的 Mott-Schottky 接触, 使 SiC 表面的电子向 Ru 纳米粒子转移, 导致 Ru 表面富电子, 提高了 Ru 纳米粒子解离氢的能力, 从而大大提高了 Ru₃/SiC 催化活性。

(4) Ru₃/SiC 循环使用 4 次后, 活性无明显下降。其稳定性归因于 SiC 具有良好的耐酸性和相对较高的比表面积 (45.6 m²/g), 能分散和稳定 Ru 纳米颗粒。

本文制备的 Ru/SiC 在较为温和的反应条件下表现出优良的催化 LA 加氢性能, 具有较好的应用前景。但目前加氢反应仅在 50 mL 高压釜中进行, 未进行放大实验考察。此外, 后续将在对 SiC 基催化剂深入认识的基础上, 拓宽该类催化剂在生物质转化反应中的应用。

参考文献:

- ARMAROLI N, BALZANI V. The future of energy supply: Challenges and opportunities[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46: 52-66.
- HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106: 4044-4098.
- KLASS D L. Biomass for renewable energy and fuels[J]. *Encyclopedia of Energy*, 2004, 1: 193-212.
- YAN K, JARVIS C, GU J, *et al.* Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 51: 986-997.
- SHIVHARE A, KUMAR A, SRIVASTAVA R. An account of the catalytic transfer hydrogenation and hydrogenolysis of carbohydrate derived renewable platform chemicals over non-precious heterogeneous metal catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2020, 13(1): 59-80.
- ALONSO D M, WETTSTEIN S G, DUMESIC J A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15: 584-595.
- ZHU S H, XUE Y F, GUO J, *et al.* Integrated conversion of hemicellulose and furfural into γ -valerolactone over Au/ZrO₂ catalyst combined with ZSM-5[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6: 2035-2042.
- XU R, LIU K, DU H S, *et al.* Falling leaves return to their roots: A review on the preparation of γ -valerolactone from lignocellulose and its application in the conversion of lignocellulose[J]. *ChemSusChem*, 2020, 13: 6461-6476.
- MEHDI H, FÁBOS V, TUBA R, *et al.* Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: From sucrose to levulinic acid, γ -valerolactone, 1,4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes[J]. *Topics in Catalysis*, 2008, 48(1/2/3/4): 49-54.
- MANZER L E. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: A biomass-derived acrylic monomer[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 272(1/2): 249-256.
- LYU J K, RONG Z M, SUN L M, *et al.* Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid into alcohols over nanoporous Ru catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2018, 8: 975-979.
- DUTTA S, YU I K M, TSANG D C W, *et al.* Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 992-1006.
- XIAO Z G, WANG X, ZHAO Z P, *et al.* Hydrodeoxygenation of levulinic acid over Ru-based catalyst: Importance of acidic promoter [J]. *Catalysis Communications*, 2023, 184: 106790.
- MAUMELA M, MARX S, MEIJBOOM R. Heterogeneous Ru catalysts as the emerging potential superior catalysts in the selective hydrogenation of bio-derived levulinic acid to γ -valerolactone: Effect of particle size, solvent, and support on activity, stability, and selectivity [J]. *Catalysts*, 2021, 11: 292.
- WEI X Q, LI W Z, LIU Q Y, *et al.* Pore-scale investigation on multiphase reactive transport for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone with Ru/C catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130917.
- ZHANG Z H. Synthesis of γ -valerolactone from carbohydrates and its applications[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(2): 156-171.
- TANG X (唐兴), LI W L (李伟乐), LIU H (刘淮), *et al.* Progresses in the hydrogenation of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone in aqueous and solvent-free systems[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2385-2392.
- YAN Z P, LIN L, LIU S J. Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over Ru/C catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(8): 3853-3858.
- SERRANO-RUIZ J C, WANG D, DUMESIC J A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(4): 574-577.
- WRIGHT W R H, PALKOVITS R. Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to γ -valerolactone[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1657-1667.
- JIN G Q, GUO X Y. Synthesis and characterization of mesoporous silicon carbide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 60: 207-212.
- MA B, WANG Y Y, GUO X Y, *et al.* Photocatalytic synthesis of 2,5-diformylfuran from 5-hydroxymethylfurfural or fructose over bimetallic Au-Ru nanoparticles supported on reduced graphene oxides [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 552: 70-76.
- WANG J R, WANG Y Y, TONG X L, *et al.* Highly active Ir/SiC catalyst for aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *Catalysis Communications*, 2020, 139: 105971-105975.
- GUO X N, JIAO Z F, JIN G Q, *et al.* Photocatalytic fischer-tropsch synthesis on graphene-supported worm-like ruthenium nanostructures [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(6): 3836-3840.