

文章编号:1000-2367(2023)04-0062-08

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2023.04.008

# ZrO<sub>2</sub> 改性 SAPO-34 负载 Ru 催化加氢解聚褐煤模型化合物的研究

杜青攀<sup>a</sup>, 冀红顺<sup>a</sup>, 陈博<sup>a</sup>, 刁智俊<sup>b</sup>, 张娟<sup>a</sup>, 赵思佳<sup>b</sup>

(西北大学 a.化工学院;b.城市与环境学院,西安 710069)

**摘要:**采用无溶剂法合成 SAPO-34 分子筛,然后使用浸渍法制备金属氧化物改性复合载体 MO<sub>x</sub>-SAPO-34,并在此基础上合成双功能催化剂 Ru/MO<sub>x</sub>-SAPO-34.利用 X-射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电子显微镜(TEM)、吡啶吸附红外光谱(Py-IR)、氨气-程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)及其他手段对催化剂进行了结构和酸性表征.以一系列含 C-O 键的化合物作为褐煤的模型化合物,考察不同金属氧化物改性的催化剂 Ru/MO<sub>x</sub>-SAPO-34 加氢解聚 C-O 键的反应活性.结果表明,经具有丰富 Lewis 酸 ZrO<sub>2</sub> 改性所得到的双功能催化剂 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 表现出更优异的加氢解聚 C-O 键性能.

**关键词:**加氢解聚;褐煤;金属氧化物;C-O 键;模型化合物

**中图分类号:**TQ530

**文献标志码:**A

相比于高阶煤,褐煤具有热值低、含水量大、单位碳排放量大以及含氧量高的特点,不适合用作工业动力燃料<sup>[1]</sup>.然而,褐煤在我国乃至世界的煤炭储量中占据相当大的比例,因此有关褐煤的开发和利用受到研究人员的日益关注.

众所周知,褐煤有机大分子的“结构单元”主要由化学反应活性较高的弱共价桥键连接而成,这为温和条件下高效“裁剪”褐煤弱共价键进而从褐煤直接获取芳香化学品提供了可能.迄今为止,有关褐煤有机质中弱共价桥键解聚方面的研究主要集中在如何有效地切断含氧桥键<sup>[2]</sup>,而加氢解聚是能够有效“裁剪”褐煤有机大分子中含氧桥键的方法之一.

连接褐煤有机大分子“结构单元”的含氧桥键主要以 4-O-5、 $\alpha$ -O-4、 $\beta$ -O-4 及  $\alpha$ -O- $\gamma$  4 种类型存在,其中 4-O-5 醚键反应性较弱,难解聚.因此,通常将含有 4-O-5 类型醚键的二苯醚选作模型化合物用于褐煤相关反应性的研究<sup>[3]</sup>.对含 4-O-5 醚键模型化合物的加氢解聚反应研究中,贵金属 Ru 表现出优异的催化活性<sup>[4]</sup>.SHAO 等<sup>[5]</sup>在 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 上负载活性金属 Ru 用于木质素的加氢解聚,结果表明该催化剂能够完全去除木质素中的含氧官能团.CHEN 等<sup>[6]</sup>在 ASA-TiO<sub>2</sub> 复合材料上浸渍 Ru 制备了双功能加氢解聚催化剂,结果显示 Lewis 酸显著影响 4-O-5 醚键的加氢解聚反应性.同时,DIAO 等<sup>[7]</sup>利用一系列非晶态 Ni-Ru 磷化物加氢解聚木质素相关模型化合物,进一步证实源自 Lewis 酸的总酸量与加氢解聚产率呈显著线性关系.

催化剂载体表面的酸性是影响加氢解聚选择性的一个重要因素.金属氧化物因其自身的酸碱特性常被用作催化剂或改性催化剂,最具代表性的金属氧化物有二氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)、氧化钴(CoO)、氧化铁(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、氧化镍(NiO)、三氧化钼(MoO<sub>3</sub>)、三氧化钨(WO<sub>3</sub>)和氧化锌(ZnO)等<sup>[8-10]</sup>.TONG 等<sup>[11]</sup>将共沉淀法制备的

收稿日期:2022-12-25;修回日期:2023-02-17.

基金项目:国家自然科学基金(21875186);陕西省自然科学基金基础研究计划(2019JM-259);陕西省科学技术厅工业攻关基金资助项目(2014K10-10).

作者简介:杜青攀(2000-),男,四川广元人,西北大学硕士研究生,主要研究方向为生物质及煤转化,E-mail:1492824173@qq.com.

通信作者:陈博,E-mail:bochen@nwnu.edu.cn.

ZnO-ZrO<sub>2</sub> 与水热法制备的改性分子筛(MeSAPO-34, Me 为 Zn, Zr, Mn)进行物理结合,用于 CO<sub>2</sub> 直接加氢制备轻质烯烃.结果表明,通过向 SAPO-34 分子筛结构中掺杂不同金属的策略可以调节催化剂的酸性,能够限制二次加氢反应并优化目标产物的选择性.ZHONG 等<sup>[12]</sup>通过机械化学法合成了 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双功能催化剂用于煤焦油模型化合物苾的催化裂解.相比于 ZrO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,复合载体 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不仅比表面积和孔容有所提升,而且酸性增强明显,从而提高了苾的裂解效率.

SAPO-34 分子筛因独特的孔隙结构、易调节酸度以及良好的水热稳定性<sup>[13]</sup>,在许多反应中表现出优异的催化活性.ZHANG 等<sup>[14]</sup>利用 Ni/SAPO-34 催化乙醇脱水制备乙烯,与 HZSM-5 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比,SAPO-34 负载的 Ni 具有更好的催化活性.另外,SINGH 等<sup>[15]</sup>通过比较 SAPO-34 和 SAPO-18 解聚正丁烯制丙烯的催化性能,发现 SAPO-34 具有更好的催化活性和化学稳定性.

因此,本研究采用无溶剂法合成 SAPO-34 分子筛,利用金属氧化物对 SAPO-34 分子筛进行改性,制备了一系列 Ru/MO<sub>x</sub>-SAPO-34 催化剂用于褐煤模型化合物的加氢解聚,考察了不同金属氧化物改性对加氢解聚反应性的影响,并初步探究了含 C—O 键模型化合物的加氢解聚反应路径,发现改性用金属氧化物 ZrO<sub>2</sub> 的 Lewis 酸性以及模型化合物苯环上取代甲基的推电子效应显著影响 C—O 键的加氢解聚反应性.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

异丙醇铝(C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>AlO<sub>3</sub>, 99.8%)、吗啡啉(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO, 99%, AR)、硝酸氧锆(ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O, 99%)、 $\gamma$ -活性氧化铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 酸性, 92%)购自上海麦克林生化科技有限公司;硅酸四乙酯(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, 99%, GC)、硝酸钴(Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 99.99%)、硝酸铈(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 99.99%)、硝酸铬(Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, 99%)购自上海阿拉丁生化科技有限公司;ZSM-5<sup>c</sup> 分子筛(*n*(Si) : *n*(Al) = 18 : 1)、SAPO-34<sup>c</sup> 分子筛购自南开大学化工试剂厂.

### 1.2 催化剂制备

SAPO-34 分子筛的合成:均匀研磨异丙醇铝、磷酸、硅酸四乙酯、氢氟酸和吗啡啉(Morp)(*n*(SiO<sub>2</sub>) : *n*(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) : *n*(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : *n*(HF) : *n*(Morp) = 0.6 : 1.0 : 1.0 : 1.0 : 1.0),将得到的白色粉末转移至水热釜中,于 200 °C 条件下蒸汽辅助结晶 24 h.晶化结束后,所得样品用去离子水洗涤并过滤,然后置于 100 °C 烘箱中干燥 12 h.干燥后的样品在 550 °C 空气中煅烧 6 h,得到 SAPO-34 分子筛.

Ru 基催化剂的制备:取一定量的三氯化钌(RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O)溶于去离子水并超声分散 30 min,然后向其中加入 1 g 载体(即 ZSM-5<sup>c</sup>、SAPO-34<sup>c</sup>、SAPO-34 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).将上述悬浊液于 60 °C 条件下搅拌至溶剂完全挥发,所得产物于 110 °C 烘箱中干燥 12 h 得到催化剂前驱体.各催化剂前驱体经氢气 300 °C 还原 2 h 得到负载型 Ru 基催化剂,如 Ru/ZSM-5<sup>c</sup>、Ru/SAPO-34<sup>c</sup>、Ru/SAPO-34 及 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ru 的质量分数皆为 5%).

MO<sub>x</sub>/SAPO-34 复合载体的制备:将一定量的金属硝酸盐溶于 3 mL 无水乙醇,随后将 1 g SAPO-34 分子筛浸渍于上述溶液中,然后于 45 °C 条件下搅拌至溶剂完全挥发.所得粉末于 550 °C 空气中煅烧 6 h,得到复合载体 MO<sub>x</sub>/SAPO-34.MO<sub>x</sub> 为不同的金属氧化物,即 ZrO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 CeO<sub>2</sub> (金属氧化物 MO<sub>x</sub> 的质量分数为 20%).

Ru/MO<sub>x</sub>-SAPO-34 催化剂的制备:取一定量的三氯化钌(RuCl<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O)溶于去离子水并超声分散 30 min,然后向其中加入 1 g 复合载体,于 60 °C 条件下搅拌至溶剂完全挥发,所得产物于 110 °C 烘箱中干燥 12 h 得到催化剂前驱体.催化剂前驱体经氢气 300 °C 还原 2 h 得到负载型催化剂 Ru/MO<sub>x</sub>-SAPO-34 (Ru 的质量分数为 5%).

### 1.3 催化剂的表征

X 射线衍射(XRD)分析采用 Rigaku 公司的 Smartlab SE 型 X 射线衍射仪,使用 Cu K $\alpha$ (40 kV 和 40 mA)辐射作为光源,用于表征样品的晶体结构及组成;X 射线光电子能谱(XPS)分析使用 Thermo Scientific 公司的 Escalab 250X 型电子能谱仪,Al K $\alpha$  为射线源,用于表征样品表面物质的价态及组成;氨气-程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)分析使用 AutoChem II 2920 型化学吸附仪,用于表征样品的酸强度及总酸量;透射电

子显微镜(TEM)和能量色散X射线光谱(EDS)分析采用赛默飞公司的FEI Tecnai G2 F20型场发射透射电子显微镜,在200 kV条件下表征催化剂的微观形貌及表面元素分布;吡啶吸附-傅里叶红外光谱(Py-IR)分析采用配备有分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 的MCT检测器的Nicolet Avatar 330傅里叶红外光谱仪,用于表征样品表面的酸类型。

#### 1.4 催化剂性能评价

在25 mL不锈钢反应釜中加入34 mg二苯醚、5 mL去离子水和0.02 g催化剂。用 $\text{N}_2$ 彻底置换反应釜中的空气,随后向釜内充入0.2 MPa  $\text{H}_2$ 和0.6 MPa  $\text{N}_2$ ,在1 000 r/min转速下迅速升温至250  $^\circ\text{C}$ 并反应1 h。反应结束后,将反应釜置于水中迅速冷却至室温,随后用10 mL乙酸乙酯萃取反应混合物,以正十二烷为内标物,采用气相色谱-氢火焰离子检测器(GC-FID)和气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对产物进行定量和定性分析,二苯醚的转化率和液体产物的收率按照下列方程式进行计算,

$$\text{二苯醚的转化率}(\%) = \frac{\text{已反应的二苯醚的物质的量}}{\text{反应前二苯醚的物质的量}} \times 100\%,$$

$$\text{液体产物 } i \text{ 的收率}(\%) = \frac{\text{产物 } i \text{ 中 C 原子的物质的量}}{\text{二苯醚中 C 原子的物质的量}} \times 100\%.$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的XRD和XPS分析

图1为不同金属氧化物改性SAPO-34所得复合载体的XRD图谱。经与标准卡片PDF #47-0630对比,证实通过无溶剂法合成了SAPO-34分子筛。使用金属氧化物对SAPO-34载体进行改性,会导致SAPO-34的结晶度有不同程度地下降,其中 $\text{ZrO}_2$ 改性对SAPO-34分子筛的结晶度影响最为显著<sup>[16]</sup>。但样品在 $2\theta = 9.5^\circ, 12.9^\circ, 16.1^\circ, 20.7^\circ$ 和 $30.7^\circ$ 等位置仍存在明显的SAPO-34的特征衍射峰,表明载体SAPO-34经改性后依然保持CHA笼结构<sup>[17]</sup>。

另一方面,载体SAPO-34经 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 金属氧化物改性后,其XRD图谱上均能找到对应金属氧化物的特征衍射峰,如 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SAPO-34}$ 复合载体XRD图谱所示 $2\theta = 31.3^\circ, 36.8^\circ, 44.8^\circ, 59.3^\circ$ 和 $65.2^\circ$ 等位置的衍射峰归属于 $\text{Co}_3\text{O}_4$ (PDF #74-2120); $\text{CeO}_2/\text{SAPO-34}$ 复合载体的XRD图谱 $2\theta = 28.5^\circ, 33.1^\circ, 47.5^\circ$ 和 $56.3^\circ$ 等位置的衍射峰归属于 $\text{CeO}_2$ (PDF #34-0394); $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$ 复合载体的XRD图谱中 $2\theta = 24.5^\circ, 33.6^\circ, 36.2^\circ, 41.5^\circ, 50.2^\circ, 54.8^\circ$ 及 $63.4^\circ$ 等位置的衍射峰归属于 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (PDF #85-0730)。 $\text{ZrO}_2/\text{SAPO-34}$ 复合载体的XRD图谱上无归属于 $\text{ZrO}_2$ 的特征峰,可能是 $\text{ZrO}_2$ 在SAPO-34分子筛表面高度分散所致<sup>[18]</sup>。 $\text{ZrO}_2/\text{SAPO-34}$ 复合载体的XPS图谱(图2)显示,Zr的3d轨道有两种电子态,其中电子结合能为184.8 eV处的峰归属于 $\text{Zr } 3d_{3/2}$ ,而电子结合能为182.4 eV处的峰则归属于 $\text{Zr } 3d_{5/2}$ ,该结果与文献<sup>[19]</sup>相吻合,表明 $\text{ZrO}_2/\text{SAPO-34}$ 复合载体表面上的Zr以为 $\text{ZrO}_2$ 的形式存在。

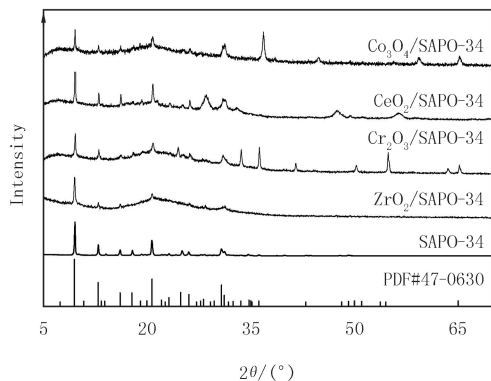


图1 不同金属氧化物改性载体的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of metal oxide-modified supports

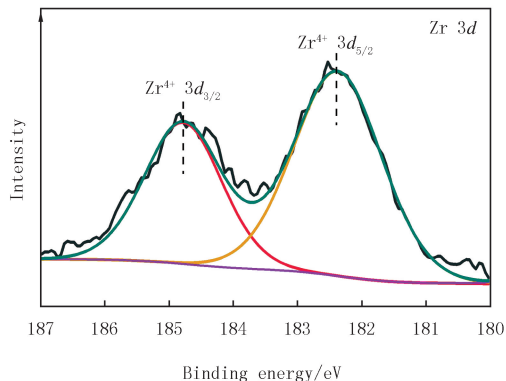


图2  $\text{ZrO}_2/\text{SAPO-34}$ 复合载体的XPS图谱

Fig.2 XPS pattern of  $\text{ZrO}_2/\text{SAPO-34}$



## 2.2 催化剂的微观形貌及元素分析

图 3 为催化剂 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 的元素分布和粒径分析结果,如图 3(a)所示,载体表面上的 Ru 颗粒尺寸均一,平均粒径为(2.8±0.6) nm.图 3(b-d)展示了 Zr 和 Ru 元素在 SAPO-34 分子筛表面上的分布情况,表明 ZrO<sub>2</sub> 和 Ru 颗粒在载体表面分布均匀<sup>[20]</sup>,没有发生明显的团聚,该结果与 ZrO<sub>2</sub>/SAPO-34 的 XRD 分析结果相吻合.

图 4(a)显示,Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂的形貌呈正方体体状,但规整性较差.图 4(b)和图 4(c)为 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂的高分辨 TEM 图,观察到归属于 Ru(100)和 ZrO<sub>2</sub>(101)的晶格条纹,两者对应的晶面间距为 0.205 nm 和 0.295 nm,表明 Ru 在复合载体表面上以单质的形式存在,并且验证了 SAPO-34 分子筛表面的 Zr 物种为 ZrO<sub>2</sub>.

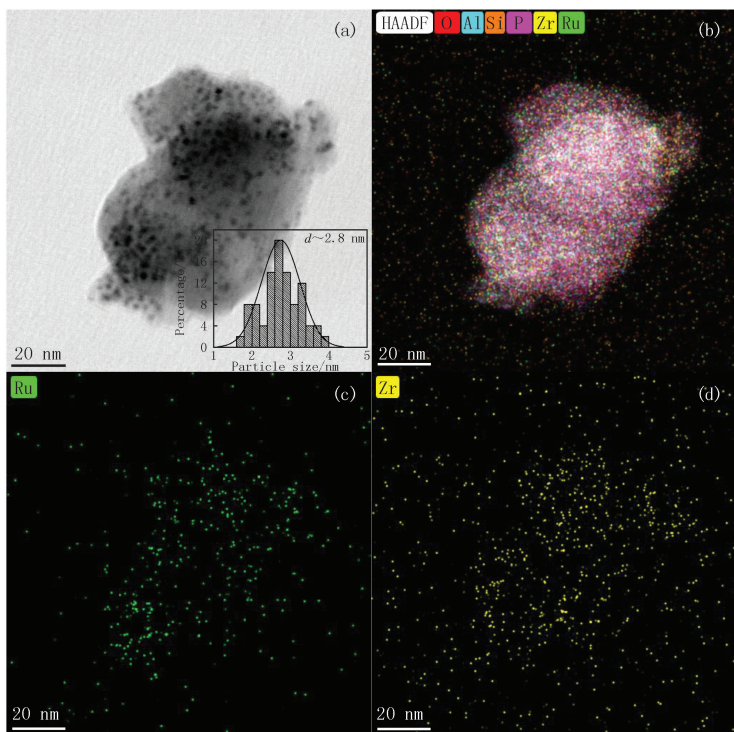


图3 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34催化剂的TEM图(插图为粒径分布图)(a)及EDS元素分布(b-d)  
Fig.3 TEM image(Inset is the particle size distribution)(a) and EDS elemental mappings analysis(b-d) of Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34

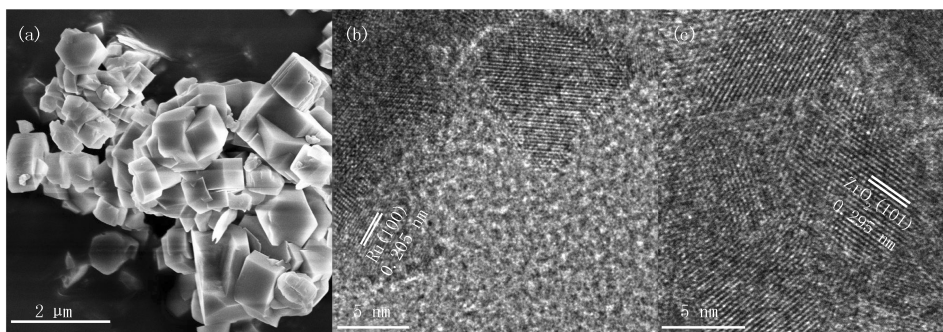


图4 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34催化剂的SEM图(a)及高分辨率TEM图(b,c)  
Fig.4 SEM image(a) and high resolution TEM image(b,c) of Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34

## 2.3 催化剂的酸性及酸量分析

图 5 为 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 和 Ru/SAPO-34 催化剂的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线. Ru/SAPO-34 催化剂出现了两个明显的 NH<sub>3</sub> 脱附峰,其中位于 81 °C 的低温脱附峰归属于弱酸特征峰,而位于 266 °C 的脱附峰则归属于中强酸特征峰<sup>[21]</sup>.与 Ru/SAPO-34 催化剂相比,Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂的低温脱附峰和高温脱附峰均向高温区域偏移.其中低温脱附峰偏移了 15 °C,高温脱附峰偏移了 17 °C,表明 ZrO<sub>2</sub> 的引入提升了 SAPO-34 分子筛的酸强度.另一方面,Ru/SAPO-34 和 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 的总酸量相近(如表 1 所示),分别为 0.91 mmol/g 和 0.87 mmol/g,表明催化剂总酸量并未因 SAPO-34 分子筛表面被 ZrO<sub>2</sub> 覆盖而急剧下降<sup>[22]</sup>.

采用 Py-IR 表征手段分析了 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 和 Ru/SAPO-34 催化剂的酸类型并计算了 Brønsted 酸(BA)与 Lewis 酸(LA)的酸性位浓度比值(BA)/(LA),结果列于表 1.由表 1 可知,Ru/SAPO-34 催化剂的(BA)/(LA)值受温度影响不明显,但 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂的(BA)/(LA)值显著受温度的影响.在 200 °C 时,虽然 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂的(BA)/(LA)值较 Ru/SAPO-34 催化剂更大,但当温度升高至



250 °C, Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂的(BA)/(LA) 值降低为 0.95. 表明经 ZrO<sub>2</sub> 改性后的催化剂 Brønsted 酸受温度的影响较 Lewis 酸显著, 即在 250 °C 条件下 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂可以提供更多的 Lewis 酸性位. 导致该现象的原因可能源于高度分散的 ZrO<sub>2</sub> 与 SAPO-34 分子筛骨架间的相互作用增强了 Lewis 酸性<sup>[23]</sup>.

## 2.4 催化剂性能评价

图 6 对比了无溶剂法合成的 SAPO-34 分子筛与几种商用分子筛负载 Ru 对二苯醚加氢解聚的影响. 相较几种商用分子筛, 无溶剂法合成的 SAPO-34 分子筛负载 Ru 后具有较高的加氢解聚转化率和液体产物收率, 其中加氢解聚转化率达到 99%, 苯的收率达到 44%, 苯酚的收率达到 15%. 在二苯醚的加氢解聚过程中, Lewis 酸位点能与醚氧原子结合从而活化 Ph-O 键, 降低反应能垒<sup>[24]</sup>. 课题组前期的研究发现<sup>[7]</sup>, 拥有最高总酸量但 Lewis 酸量低的 HZSM-5 基催化剂加氢解聚 C-O 键的反应性最低. 因此, Ru/SAPO-34 加氢解聚二苯醚的反应活性可能得益于其较低的(BA)/(LA) 值. 同样, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化活性来自 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上丰富的 Lewis 酸位点<sup>[25]</sup>.

图 7 为复合载体 Ru/MO<sub>x</sub>/SAPO-34 催化加氢解聚二苯醚的产物分布和转化率, 其中 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂具有最佳的加氢解聚二苯醚的活性和产物选择性. 与 Ru/SAPO-34 催化剂相比, Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂的转化率虽稍低, 但苯收率提高了 27%, 苯酚收率降低了 88%. 值得注意的是, 经 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>

改性的催化剂抑制了二苯醚的加氢解聚, 可能的原因是不同金属氧化物对分子筛酸性的影响不同. 例如, CeO<sub>2</sub> 的引入会取代分子筛骨架中的酸性位点, 在高负载量的情况下分子筛的大量酸性位点被中和, 导致分子筛的酸量急剧降低<sup>[26]</sup>; 与 CeO<sub>2</sub> 相似, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与载体发生相互作用后, 也会显著降低载体的酸性<sup>[27]</sup>. 然而, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 并不会对 SAPO-34 分子筛的骨架有明显的影 响, 并且经其改性的复合载体的酸性略有上升<sup>[28]</sup>, 从而有利于二苯醚的加氢解聚, 但 Ru/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SAPO-34 催化加氢解聚二苯醚的活性仍稍逊于 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化剂. 导致上述现象的可能原因是 ZrO<sub>2</sub> 为 Lewis 酸, 几乎不含 Brønsted 酸性<sup>[29]</sup>, 而 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 同时含 Brønsted 酸和 Lewis 酸<sup>[30]</sup>. 结果表明, 经 ZrO<sub>2</sub> 改性的催化剂具有较低(BA)/(LA) 值, 能提供更多的 Lewis 酸性, 进而促进了二苯醚的加氢解聚.

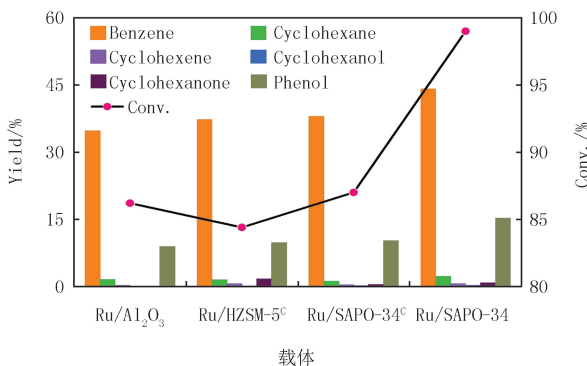


图6 载体对二苯醚加氢解聚的影响

Fig. 6 Effect of supports on hydrogenolysis of diphenyl

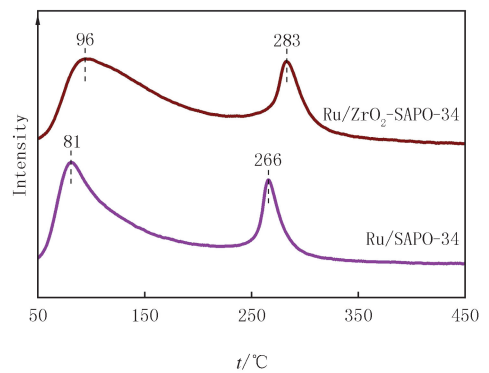


图5 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34和Ru/SAPO-34的NH<sub>3</sub>-TPD谱图

Fig. 5 NH<sub>3</sub>-TPD profiles of Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 and Ru/SAPO-34

表 1 催化剂的(BA)/(LA)值及总酸量

Tab. 1 Total amount of (BA)/(LA) and acid for catalysts

Catalyst	(BA)/(LA)		C <sub>Acid</sub> /(mmol · g <sup>-1</sup> )
	200 °C	250 °C	
Ru/SAPO-34	1.34	1.26	0.91
Ru/ZrO <sub>2</sub> -SAPO-34	1.66	0.95	0.87

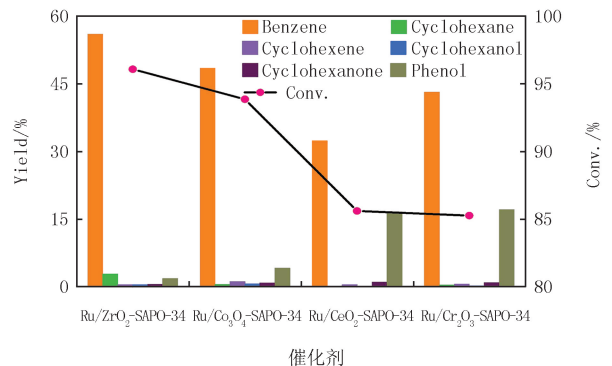


图7 不同催化剂加氢解聚二苯醚

Fig. 7 Hydrogenolysis of diphenyl ether over different catalysts

## 2.5 二苯醚加氢解聚路径探究

表 2 列举了模型化合物 C—O 键的解离能,表 3 为 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化加氢解聚不同模型化合物的反应结果.由表 3 结果和表 2 解离能数据可推测,对于二苯醚、二苈醚及对二甲苯基醚等结构对称的模型化合物,Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 首先直接解聚 C—O 键,生成芳烃化合物及相应的酚类或醇类化合物;随后,酚类化合物继续脱羟基生成芳烃和部分加氢副产物<sup>[7]</sup>.不对称模型化合物的加氢解聚反应行为与其 C—O 键解离能密切相关,苈基苯基醚 2 号位的解离能大于 1 号位,表明 1 号位的 C—O 键应优先解聚,生成苯酚和甲苯,与实际反应结果一致;同样,苯甲醚中 2 号位 C—O 键的解离能大于 1 号位,加氢解聚反应也趋向于在 1 号位发生继而生成甲苯.另外,对比二苯醚/对二甲苯基醚以及苯酚/对甲酚两组结果发现,当模型化合物苯环上存在取代甲基时,其加氢解聚反应性仅为相应无取代甲基模型化合物的一半,转化率的显著差别主要源于甲基推电子效应增强了 C—O 键的解离能<sup>[31]</sup>.

表 2 模型化合物 C—O 键的解离能<sup>[32]</sup>

Tab. 2 Dissociation energy of C—O bond<sup>[32]</sup>

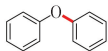
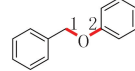
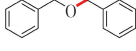
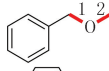
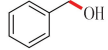





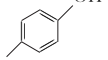




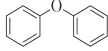
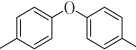
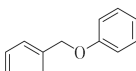
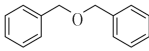



Compound	Dissociation energy/(kJ · mol <sup>-1</sup> )	Compound	Dissociation energy/(kJ · mol <sup>-1</sup> )
	329.1		①220.2; ②400.7
	284.3		①286.4; ②322.8
	321.1		419.9
	450.5		

表 3 不同模型化合物反应结果

Tab. 3 Reaction results of different model compounds over Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34

Reactant	Conv./%	Yield/%							
									
	99.0	56.0	—	1.8	—	2.8	0.5	0.5	0.6
	47.5	—	21.0	—	10.5	—	—	—	—
	100	22.3	39.0	10.2	—	1.2	1.1	0.9	1.4
	98.9	—	67.2	—	—	—	—	—	—
	100	—	52.0	—	—	—	—	—	—
	95.8	61.9	—	—	—	3.1	0.5	0.5	—
	45.0	—	10.2	—	—	—	—	—	—

## 3 结 论

制备了多种金属氧化物改性 Ru/SAPO-34 催化剂,并用于含 C—O 键煤模型化合物的加氢解聚反应.改性用金属氧化物的 Lewis 酸性能显著促进 C—O 键的加氢解聚/脱氧,经 ZrO<sub>2</sub> 改性得到的 Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化活性最佳.在 250 °C、0.2 MPa H<sub>2</sub> 条件下,Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34 催化加氢解聚二苯醚的苯收率达到 56.0%,且苯酚收率仅为 1.8%.模型化合物苯环上甲基推电子效应能够增强芳醚键能,导致模型化合物的加氢

解聚反应性显著降低.

## 参 考 文 献

- [1] WANG L Y, XU Y L, JIANG S G, et al. Imidazolium based ionic liquids affecting functional groups and oxidation properties of bituminous coal[J]. *Safety Science*, 2012, 50(7): 1528-1534.
- [2] CONG X S, ZONG Z M, LI M, et al. Enrichment and identification of cyclized hopanoids from Shengli lignite[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 399-403.
- [3] JIANG W, CAO J P, ZHU C, et al. Selective cleavage of lignin-derived diphenyl ether C—O bond over weakly acidic Ni/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 295: 120635.
- [4] XIN Y Y, ZHENG Z X, LUO Z C, et al. The influence of pore structures and Lewis acid sites on selective hydrogenolysis of guaiacol to benzene over Ru/TS-1[J]. *Green Energy & Environment*, 2022, 7(5): 1014-1023.
- [5] SHAO Y, XIA Q N, DONG L, et al. Selective production of arenes via direct lignin upgrading over a niobium-based catalyst[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 16104.
- [6] CHEN B, LI L, DIAO Z J, et al. Catalytic hydrogenolysis of diphenyl ether over Ru supported on amorphous silicon-aluminum-TiO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(5): 621-627.
- [7] DIAO Z J, HUANG L Q, CHEN B, et al. Amorphous Ni-Ru bimetallic phosphide composites as efficient catalysts for the hydrogenolysis of diphenyl ether and lignin[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124489.
- [8] LI R, SHAHBAZI A, WANG L J, et al. Graphite encapsulated molybdenum carbide core/shell nanocomposite for highly selective conversion of guaiacol to phenolic compounds in methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 528: 123-130.
- [9] CAO Y L, WANG J W, LI Q F, et al. Hydrolytic hydrogenation of cellulose over Ni-WO<sub>3</sub>/SBA-15 catalysts[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(8): 943-949.
- [10] TAI Z J, ZHANG J Y, WANG A Q, et al. Temperature-controlled phase-transfer catalysis for ethylene glycol production from cellulose[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(56): 7052-7054.
- [11] TONG M L, GAPU CHIZEMA L, CHANG X N, et al. Tandem catalysis over tailored ZnO-ZrO<sub>2</sub>/MnSAPO-34 composite catalyst for enhanced light olefins selectivity in CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 320: 111105.
- [12] ZHONG M, ZHAI J, XU Y, et al. Catalytic cracking of coal-tar model compounds over ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under steam atmosphere[J]. *Fuel*, 2020, 263: 116763.
- [13] HUANG Y, WANG L, SONG Z N, et al. Growth of high-quality, thickness-reduced zeolite membranes towards N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation using high-aspect-ratio seeds[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(37): 10993-10997.
- [14] ZHANG X, WANG R J, YANG X X, et al. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116(1/2/3): 210-215.
- [15] SINGH A K, KONDAMUDI K, YADAV R, et al. Uniform mesoporous silicoaluminophosphate derived by vapor phase treatment: its catalytic and kinetic studies in hydroisomerization of 1-octene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(48): 27961-27972.
- [16] VARZANEH A Z, TOWFIGHI J, MOHAMADALIZADEH A. Comparative study of naphtha cracking over SAPO-34 and HZSM-5; effects of cerium and zirconium on the catalytic performance[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 107: 165-173.
- [17] YU L M, ZHONG Q, ZHANG S L. Research of copper contained SAPO-34 zeolite for NH<sub>3</sub>-SCR DeNO<sub>x</sub> by solvent-free synthesis with Cu-TEPA[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 234: 303-309.
- [18] LI X F, SHEN B J, XU C M. Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 375(2): 222-229.
- [19] ZHOU H P, SHEN Y, XI J Y, et al. ZrO<sub>2</sub>-nanoparticle-modified graphite felt: bifunctional effects on vanadium flow batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(24): 15369-15378.
- [20] LI X C, GUO T Y, XIA Q N, et al. One-pot catalytic transformation of lignocellulosic biomass into alkylcyclohexanes and polyols[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 4390-4399.
- [21] LIANG T Y, CHEN J L, QIN Z F, et al. Conversion of methanol to olefins over H-ZSM-5 zeolite: reaction pathway is related to the framework aluminum siting[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(11): 7311-7325.
- [22] RAHIMI N, KARIMZADEH R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: a review[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 398(1/2): 1-17.
- [23] KOKURYO S, TAMURA K, MIYAKE K, et al. Zr-doped SAPO-34 with enhanced Lewis acidity[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(8): 3838-3843.
- [24] YAO G, WU G J, DAI W L, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds over bi-functional Ru/H-Beta under mild conditions[J]. *Fuel*, 2015, 150: 175-183.
- [25] 赵国利, 王少军, 凌凤香, 等.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面结构的红外光谱研究[J]. *当代化工*, 2012, 41(7): 661-663.



- ZHAO G L, WANG S J, LING F X, et al. Infrared spectroscopic study of the surface of  $\gamma$ -alumina[J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 41(7): 661-663.
- [26] SEDIGHI M, MOHAMMADI M. CO<sub>2</sub> hydrogenation to light olefins over Cu-CeO<sub>2</sub>/SAPO-34 catalysts: product distribution and optimization[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2020, 35: 236-244.
- [27] YANG M, CUI H T, DANG Q, et al. Preparation and characterization of nano Cr/H-ZSM-5 catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 174/175/176/177: 672-675.
- [28] AMMAR M, CAO Y, HE P, et al. An efficient green route for hexamethylene-1, 6-diisocyanate synthesis by thermal decomposition of hexamethylene-1, 6-dicarbamate over Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZSM-5 catalyst: an indirect utilization of CO<sub>2</sub>[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(12): 1760-1770.
- [29] LIU J G, HE Y R, YAN L L, et al. Nano-ZrO<sub>2</sub> as hydrogenation phase in bi-functional catalyst for syngas aromatization[J]. Fuel, 2020, 263: 116803.
- [30] ZHOU Y W, JIANG Y X, QIN Z Z, et al. Influence of Zr, Ce, and La on Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation at low temperature[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(4): 768-774.
- [31] HE J Y, ZHAO C, MEI D H, et al. Mechanisms of selective cleavage of C-O bonds in di-aryl ethers in aqueous phase[J]. Journal of Catalysis, 2014, 309: 280-290.
- [32] LI L, FAN H J, HU H Q. A theoretical study on bond dissociation enthalpies of coal based model compounds[J]. Fuel, 2015, 153: 70-77.

## Catalytic hydrogenolysis of lignite-related model compounds over Ru supported on ZrO<sub>2</sub>-modified SAPO-34

Du Qingpan<sup>a</sup>, Ji Hongshun<sup>a</sup>, Chen Bo<sup>a</sup>, Diao Zhijun<sup>b</sup>, Zhang Juan<sup>a</sup>, Zhao Sijia<sup>b</sup>

(a. School of Chemical Engineering; b. College of Urban and Environment Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** A series of composite supports MO<sub>x</sub>-SAPO-34 were prepared by impregnating metal oxides onto SAPO-34 molecular sieve, which was synthesized by solvent-free method. And on this basis, bifunctional catalysts Ru/MO<sub>x</sub>-SAPO-34 were fabricated. X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), pyridine adsorption infrared spectroscopy (Py-IR), ammonia-temperature-programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) and other methods were used to characterize the structure and acidity of the prepared catalysts. Using several C—O linkage containing lignite-related model compounds as probe molecules, the reactivity of Ru/MO<sub>x</sub>-SAPO-34 for catalytic hydrogenolysis of C—O linkages was investigated. The results reveal that Ru/ZrO<sub>2</sub>-SAPO-34, a bifunctional catalyst modified by Lewis acid-rich ZrO<sub>2</sub>, presented outstanding catalytic performance for hydrogenolysis of C—O linkage.

**Keywords:** hydrogenolysis; lignite; metallic oxide; C—O linkage; model compound

[责任编辑 赵晓华 陈留院]