

学校编码: 10384
学 号: 20620130153808

分类号 _____ 密级
UDC

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

碳载钌基催化剂在酮羰基加氢中的构效关系研究

Study on the Structure-Property Relationship of Carbon
Supported Ruthenium Based Catalysts in Ketones' Carbonyl
Hydrogenation

杨 昭

指导教师姓名: 陈 秉 辉 教 授

专 业 名 称: 工 业 催 化

论文提交日期: 2017年 月

论文答辩时间: 2017年 月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席:
评 阅 人:

2017 年 08 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

本人声明该学位论文不存在剽窃、抄袭等学术不端行为,并愿意承担因学术不端行为所带来的一切后果和法律责任。

声明人 (签名):

指导教师(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录	
摘 要	I
Abstract	IV
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 典型非均相加氢金属催化剂的简述.....	2
1.2.1 铂基金属催化剂.....	2
1.2.2 钯基金属催化剂.....	2
1.2.3 钌基金属催化剂.....	4
1.2.4 镍基与金基金属催化剂.....	5
1.2.5 多组分金属催化剂.....	6
1.3 羰基的催化加氢研究进展概述.....	6
1.3.1 α, β 不饱和醛酮的羰基选择性加氢制醇.....	6
1.3.2 脂类化合物的羰基催化加氢制醇.....	10
1.3.3 羧酸类化合物的羰基催化加氢制醇.....	11
1.3.4 饱和醛酮的羰基催化加氢制醇.....	12
1.4 非均相金属催化剂的构效关系.....	14
1.4.1 金属颗粒在催化中的尺寸效应.....	14
1.4.2 金属的表面原子组成对催化的影响.....	17
1.4.3 金属表面的价态分布对催化的影响.....	20
1.4.4 金属颗粒的形貌对催化的影响.....	21
1.4.5 多组分金属催化剂表面位点的协同效应.....	23
1.4.6 多相催化中的界面效应.....	25
1.5 加氢催化剂的设计思想.....	27
1.6 本课题的研究目的与主要内容.....	28
参考文献.....	29
第二章 实验部分	39

2.1 实验材料与仪器设备.....	39
2.1.1 化学试剂.....	39
2.1.2 主要仪器设备.....	40
2.2 催化剂的保存.....	41
2.3 催化剂的性能评价.....	41
2.4 催化剂的表征.....	42
2.4.1 透射电子显微镜 (TEM).....	42
2.4.2 X 光电子能谱仪 (XPS).....	42
2.4.3 低能离子散射谱仪 (HS-LEISS).....	43
2.4.4 X 射线粉末衍射 (XRD).....	43
第三章 酮催化加氢中金属钉的尺寸效应.....	45
3.1 引言.....	45
3.2 催化剂的制备.....	46
3.3 结果与讨论.....	46
3.4 本章小结.....	58
参考文献.....	59
第四章 Ru/C 催化剂在酮加氢中的限尺寸协同效应.....	61
4.1 引言.....	61
4.2 催化剂的制备.....	63
4.3 结果与讨论.....	63
4.4 本章小结.....	78
参考文献.....	79
第五章 酮催化加氢中催化剂的表界面多重位点构筑与跨区域协同效应.....	81
5.1 引言.....	81
5.2 实验部分.....	84
5.2.1 催化剂的制备.....	84

5.2.2 催化剂的表征	85
5.2.3 催化剂的活性评价	86
5.3 结果与讨论	87
5.3.1 PtRu/C 催化剂的物理化学性质.....	88
5.3.2 PtRu 合金的形成及其晶型的演变	92
5.3.3 金属颗粒尺寸的变化.....	94
5.3.4 PtRu/C 催化剂的表面组成的变化	100
5.3.5 不同条件的退火处理所造成的金属表面价态分布变化.....	101
5.3.6 不同 Pt/Ru 金属含量比例的 PtRu/C 催化剂的酮加氢催化性能	104
5.3.7 不同条件下的退火处理对 1.5Pt1.5Ru/C 的酮加氢性能的影响	106
5.3.8 PtRu/C 催化剂在酮加氢中的构效关系	108
5.4 本章小结	129
参考文献	130
第六章 总结与展望	137
博士期间论文发表, 专利申请及参加的国际会议	142
致 谢	143

Content	
Abstract in Chinese	I
Abstract in English	IV
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Preface	1
1.2 Introduction of the typical heterogeneous metallic catalysts in catalytic hydrogenation	2
1.2.1 Platinum metallic catalysts	2
1.2.2 Palladium metallic catalysts.....	2
1.2.3 Ruthenium metallic catalysts	4
1.2.4 Nickel and Gold metallic catalysts	5
1.2.5 Multi-component metallic catalysts	6
1.3 Research progress on the catalytic hydrogenation of carbonyl group	6
1.3.1 Selective hydrogenation of $\alpha\beta$ -unsaturated aldehydes.....	6
1.3.2 Catalytic hydrogenation of ester.....	10
1.3.3 Catalytic hydrogenation of carboxylic acid	11
1.3.4 Catalytic hydrogenation of saturated aldehydes and ketones	12
1.4 Structure-property relationship for heterogeneous metallic catalysts	14
1.4.1 Effect of the metal particle size	14
1.4.2 Effect of the surface composition	17
1.4.3 Effect of the surface valence distribution	20
1.4.4 Effect of the metal particle shape	21
1.4.5 Synergetic effect on catalysis	23
1.4.6 Role of the interface in catalysis	25
1.5 Catalyst design philosophy for hydrogenation	27
1.6 Research objectives and contents of this study	27
References	29

Chapter 2 Experimental	39
2.1 Materials and apparatus	39
2.1.1 Chemicals.....	39
2.1.2 Instruments and equipments	40
2.2 Storage and preservation of the catalysts	41
2.3 Evaluation of the catalytic performance	41
2.4 Catalyst characterization	42
2.4.1 Transmission electron microscopy (TEM).....	42
2.4.2 X-ray photoelectron spectroscope (XPS).....	42
2.4.3 High-sensitivity low-energy ion-scattering spectrum (HS-LEISS) ...	43
2.4.4 X-ray powder diffraction (XRD).....	43
Chapter 3 Size effect of the Ruthenium particles in ketones hydrogenation	45
3.1 Preface	45
3.2 Catalyst preparation	46
3.3 Results and discussion	46
3.4 Summary	58
References	59
Chapter 4 Size-dependent synergetic effect on ketones hydrogenation	61
4.1 Preface	61
4.2 Catalyst preparation	63
4.3 Results and discussion	63
4.4 Summary	78
References	79
Chapter 5 Construction of the surface/interface multiple sites on PtRu/C and their trans-regional synergy in catalytic hydrogenation of ketones	81
5.1 Preface	81
5.2 Experimental	84

5.2.1 Catalyst preparation.....	84
5.2.2 Catalyst characterization	85
5.2.3 Evaluation of the catalytic performance	86
5.3 Results and discussion.....	87
5.3.1 Physicochemical properties of PtRu/C catalysts.....	88
5.3.2 Evidence of PtRu alloy formation and evolution of crystalline phase.....	92
5.3.3 Variations in metal particle size	94
5.3.4 Variations in surface composition	100
5.3.5 Variations in surface metal valence distributions	101
5.3.6 Effect of the Pt/Ru metal ratio on catalytic performance	104
5.3.7 Effect of annealing treatment on catalytic performance	106
5.3.8 Structure-property relationship of PtRu/C in catalytic ketone hydrogenation	108
5.4 Summary.....	129
References.....	130
Chapter 6 Conclusions and future works.....	137
Publication list during Ph.D.study.....	142
Acknowledgements.....	143

摘要

羰基的加氢反应在工业应用中是一种重要的化学反应路径，是精细化学品有机合成领域中重要的步骤之一，针对羰基官能团的特点去设计开发高效的非均相羰基加氢催化剂，将具有非常广泛的应用范围，同时对非均相羰基加氢催化剂构效关系的揭示也具有重要的理论研究意义，这种催化剂的结构与羰基官能团的催化加氢性能之间的联系可以为有效地开发其他许多羰基化合物的加氢催化剂提供十分重要的基础理论指导和借鉴。本文以酮加氢制醇为探针反应（丙酮加氢制异丙醇、3-戊酮加氢制 3-戊醇、4-庚酮加氢制 4-庚醇），以钌基金属催化剂催化羰基加氢为研究对象，通过构筑催化剂的多重表界面位点以及调控其结构变化，可以达到可控调节并优化其在羰基加氢中催化性能的目的。本文重点揭示并总结了非均相钌基催化剂在羰基加氢中的构效关系，丰富和加深了对非均相羰基催化加氢反应的本质理解，为诸多羰基化合物加氢催化剂的开发提供基础理论支持。主要研究成果如下：

1. 制备了不同金属颗粒尺寸以及不同金属表面 RuO_2 位点比例含量的 Ru/C 催化剂用于丙酮催化加氢。研究表明，金属 Ru 的尺寸以及 Ru/C 表面的 RuO_2 物种的含量比例对丙酮加氢的转化率均起到重要影响。

Ru/C 催化剂在酮加氢中表现出了金属颗粒的尺寸效应，酮加氢的 TOF 随着金属 Ru 颗粒尺寸的增大而增大，这种结构敏感性是由于羰基底物分子与氢气分子之间在金属颗粒表面的竞争吸附所造成的。相对于小尺寸金属颗粒，较大的金属颗粒拥有较低的高配位不饱和表面原子位点的比例，会带来相对较弱的反应物分子的化学吸附强度，从而有利于两种底物分子之间在金属表面的均匀分布和加氢反应速率的提高。

催化剂表面的 RuO_2 物种可以和金属态的 Ru 位点分工协同， RuO_2 具备对羰基的缔合吸附能力，金属 Ru 拥有对氢气的解离吸附能力，二者的协同在理论上可以对丙酮加氢的活性提高产生积极影响，但是本文中 Ru 与 RuO_2 在催化中的协同受到了金属颗粒尺寸的限制（Ru 与 RuO_2 的协同效应对丙酮催化加氢的活性可以起到正积极作用，也可以起到负面消极作用，取决于 Ru 颗粒的尺寸大小）。

在小尺寸金属颗粒表面， RuO_2 的出现及其量的增多有利于丙酮加氢活性的提高，相反地是，在大尺寸金属颗粒表面， RuO_2 的出现及其量的增多会造成丙酮加氢活性的下降。这种限尺寸协同效应的发生归因于两种底物分子在 Ru/C 催化剂表面的竞争吸附，是一种新的非均相催化协同作用机制。

2. 合成炭黑负载的 PtRu 合金催化剂并研究其羰基催化加氢性能。炭黑负载的具有表界面多重位点的 PtRu 合金催化剂可以在丙酮加氢反应中表现出较高的催化活性，催化剂的表面组成可以通过在合成过程中不同比例的金属前躯体的添加来达到有效调控，丙酮加氢的活性和选择性可以通过调节金属颗粒表面的 Pt 原子位点和 Ru 原子位点的比例分布达到可控地调节和优化。一个适当的金属表面原子组成 (1.5Pt1.5Ru) 可以带来最佳的活性和选择性，这归因于 PtRu 合金颗粒表面两种原子位点在催化过程中对两种反应物分子的吸附活化能力的优势互补。催化剂的退火处理过程对其催化性能起到关键作用，较高的退火温度可以导致酮加氢中较高的 TOF，其归因于颗粒尺寸随着退火温度的提高而增大。较大尺寸金属颗粒有利于丙酮加氢中对异丙醇选择性的提高，归因于较大尺寸金属颗粒表面拥有较低比例的高配位不饱和的缺陷位点。催化剂的室温氧化处理过程可以导致催化剂金属颗粒表面的金属氧化物位点的构筑，由此生成的表面正电金属物种（金属氧化物）可以扮演正电位点或路易斯酸位点的角色去有效地活化羰基，催化剂表面的金属位点可以有效地解离吸附氢气分子，这种协同作用有利于酮加氢活性的提高。

异丙醚的生成与金属颗粒表面高配位不饱和的 Pt 原子缺陷位及其在表面的存在比例有关，这种缺陷位点可以在氧化处理过程中被氧原子优先地覆盖而形成金属氧化物位点，抑制了异丙醚的生成，从而导致催化剂在丙酮加氢中对异丙醇选择性的提高。

氮气气氛退火后的催化剂表现出优越的酮加氢活性，归因于金属颗粒与碳载体之间紧密的界面接触，这种在氮气气氛退火后形成的界面区域位点可以扮演对羰基分子有效吸附活化的催化位点角色。对 PtRu/C 催化剂的活性位点类型做了总结和讨论（存在三种类型的活性位点。类型一：金属态合金位点。类型二：表面金属氧化物位点。类型三：纳米颗粒与炭黑的界面位点。），氮气气氛退

火后的催化剂在酮加氢中表现出较高活性的原因在于从金属颗粒表面区域到金属-碳载体界面区域的多重位点间的跨区域协同效应，说明了构筑这种表界面多重位点在酮加氢活性的提高中的积极作用及其必要性。

本文的研究为酮分子中羰基的非均相催化加氢提供基础的理论研究，为其他类型的羰基化合物（例如脂类、羧酸类、醛类等）的加氢催化剂的设计与开发提供借鉴与理论支持。

关键词：正电羰基活化；催化加氢；尺寸效应；协同效应；限尺寸协同效应；跨区域协同

Abstract

Hydrogenation of the carbonyl group is one of the most useful and widely applicable reaction routes and important initial step for organic synthesis. Thus to design and develop an efficient catalyst used in carbonyl hydrogenation has the great practical potentiality. Moreover, revealing the structure-property relationship of the heterogeneous catalyst used in carbonyl hydrogenation is of great theoretical significance, such relationship between the catalysts' structure and its catalytic properties can provide the very important basic theoretical guidance to the rational designation of the efficient catalyst used in many other carbonyl compounds' hydrogenation. Herein, using ketones hydrogenation as the probe reactions (i.e. acetone hydrogenation to isopropanol, 3-pentanone hydrogenation to 3-pentanol, 4-heptanone hydrogenation to 4-heptanol), carbon supported Ruthenium based catalysts were chosen as the main catalysis research object for hydrogenation of the carbonyl group. The catalytic performance of carbonyl hydrogenation can be controllably adjusted and well optimized through the construction of the multiple surface/interface active sites in catalyst and the fabrication of structural transformation per active sites. This study mainly focused on revealing the structure-property relationship of the catalysts used in carbonyl hydrogenation, which could provide the fundamental understanding for the heterogeneous catalytic hydrogenation of carbonyl group and could assist the rational design of the catalyst used in the hydrogenation of many other carbonyl compounds. The main research results are as follows:

1. Carbon black supported ruthenium catalysts (Ru/C) with different Ru particle sizes and varying fractions of surficial RuO₂ are prepared and studied for acetone hydrogenation. The size of Ru particles and the surficial RuO₂ species on the Ru particles are found to affect the acetone conversion.

We found a significant size effect of Ru metal particle on ketones hydrogenation whose TOF increases monodirectionally as the Ru particle size increases. This structure sensitivity is because that the relatively large metal particle has less proportion of highly unsaturated surface sites, which results in relatively weak interaction between the reactants and metal surface and more balanced coverage between the two reactants on metal surface, and thus facilitate ketones catalytic hydrogenation.

Moreover, we also found that the synergistic effect between RuO₂ and metallic Ru could be either positive or negative on the catalytic hydrogenation, depending on the size of the Ru nanoparticles. RuO₂ has the capability for the carbonyl activation, metallic Ru has the capability for the hydrogen dissociation, theoretically their synergy for the different adsorbates activation in catalysis is beneficial to the activity enhancement of acetone

hydrogenation. However, in this study, introduction of surface RuO₂ on the relatively small Ru particles could enhance the catalytic activity whereas those on the relatively large Ru particles decrease the catalytic activity. Such a size-dependent synergetic effect on the catalytic hydrogenation originates from the relative coverages of the two reactants on the catalyst surface according to the Langmuir-Hinshelwood mechanism. The size-dependent synergetic effect (either positive or negative on the catalytic hydrogenation, depending on the size of the Ru particles) that was found in this study, to the best of our knowledge, is a new finding in heterogeneous catalysis.

2. A series of Carbon black supported PtRu alloy catalysts were synthesized and their catalytic properties of carbonyl hydrogenation were studied. Remarkable efficient and highly selective acetone hydrogenation at room temperature has been achieved via heterogeneous catalytic process in the presence of carbon supported Pt-Ru nano-alloy particles. The surface composition can be adjusted by adding the different proportion of the respective precursor quantity of Pt and Ru in the synthesis. Both the activity and selectivity can be controllably regulated and well optimized by adjusting the atomic scale distribution of surface Pt and Ru sites, a proper ratio between Pt atom and Ru atom on the catalyst surface can bring the optimal activity and selectivity (1.5Pt1.5Ru/C). Annealing treatment of the Pt-Ru nano-alloy catalyst were found to influence the catalytic performance significantly. Higher annealing temperature can bring the higher TOF due to the particle diameter increase, particles with larger size favor the selectivity to isopropanol due to the less highly unsaturated surface defect sites than smaller ones. Oxidation treatment can lead to the construction of new sites on the surface, the resultant electropositive atoms (oxidized metal species) on the NPs surface can act as electrophilic or Lewis acid sites for the adsorption and activation of carbonyl and the metallic surface sites can produce the dissociative hydrogen species, such synergy facilitate the catalytic activity enhancement.

Isopropyl ether generation is related to the Pt atoms located at the highly unsaturated defect sites and its proportion on the surface, which can be covered by oxidized metal species through surface oxidation treatment and bring the resultant catalytic selectivity (isopropanol) increase.

The samples annealed in N₂ demonstrated most superior catalytic performance is related to the intimate interfacial contact between the metal particles and the carbon support, the resultant interfacial active sites could act as electrophilic sites in carbonyl activation. All the types of reactive sites in catalyst were finally summarized and discussed (Three types of active sites were existed in the PtRu/C samples. Type I: surface metallic alloy sites. Type II: surface metal oxide sites. Type III: metal-carbon interface sites). The remarkable catalytic

performance of the samples annealed in N₂ shown in this study is due to the significant trans-regional multiple synergetic behavior between the NPs surface region and the metal-carbon interface region, indicating the positive effect and the necessity of surface/interface multiple sites construction on the catalytic activity enhancement.

Our study provides fundamental understanding for the heterogeneous catalytic hydrogenation of ketones and could assist the rational design of the catalyst used in the hydrogenation of carbonyl compounds including the esters, carboxylic acid, aldehydes, and etc.

Keywords: Catalytic Hydrogenation; Electrophilic C=O Activation; Size Effect; Synergetic Effect; Size-dependent Synergetic Effect; Trans-regional Synergy.

第一章 绪论

1.1 引言

催化加氢是一大类重要的催化反应，在药物中间体以及饱和有机烃类等的制备中更是占有重要的地位。均相催化加氢体系中由于催化剂高度地分散于反应体系中，相间传递小，反应条件一般比较温和，活性和选择性往往比非均相的要高。但是均相催化剂的最大问题是催化剂与反应物/产物的分离，不仅有回收催化剂的成本问题，催化剂还有可能残留于产物而使产物纯度下降。相对而言，非均相催化剂只要不是溶解式的流失（这样的催化剂一般不能工业化），基本不存在催化剂的分离回收等问题。非均相催化剂的工业化基本要求是：需要达到较高的活性，对目标产物尽可能高的选择性和周期运行的稳定性（至少催化剂的本质结构要有长周期的稳定性，如催化剂的失活可以是结焦但不能是本质结构的改变而永久失活）。

羰基的加氢反应在工业应用中是一种重要的化学反应路径，是精细化学品有机合成领域中重要的步骤之一，例如：不饱和醛酮的羰基选择性加氢制不饱和醇，生物质中的羰基化合物的加氢精制，脂类化合物的加氢制醇，羧酸类化合物的羰基加氢等诸多领域中，均为工业上重要的加氢反应。针对羰基官能团的特点去设计开发高效的非均相羰基加氢催化剂，将具有重要的应用价值和非常广泛的应用范围。

由于羰基加氢反应在诸多工业应用合成领域中的关键角色，对非均相羰基加氢催化剂构效关系的揭示具有重要的理论研究意义，这种催化剂的结构与羰基官能团的加氢性能之间的联系可以为有效地开发其他更多羰基化合物的加氢催化剂提供十分重要的基础理论指导和借鉴。非均相金属催化剂的催化性能与其结构有着本质地关联，不同的催化剂结构可以导致其不同的催化性能。例如金属催化剂的颗粒尺寸效应、多金属组分催化剂的表面原子组成的影响、金属催化剂的表面价态分布的影响、多金属组分位点之间的协同作用、催化剂的界面效应等诸多构效关系都是影响催化剂的催化性能的重要因素。对于羰基加氢催化剂的设计，首先需要基于对羰基官能团的结构本质上的理解和把握，进而针

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库