

Pt/TiH₂ 催化剂上的氢活化及异裂加氢

韩布兴

中国科学院化学研究所, 北京 100190

E-mail: hanbx@iccas.ac.cn

The ionic hydrogenation on the Pt/TiH₂ catalyst

Buxing Han

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

E-mail: hanbx@iccas.ac.cn

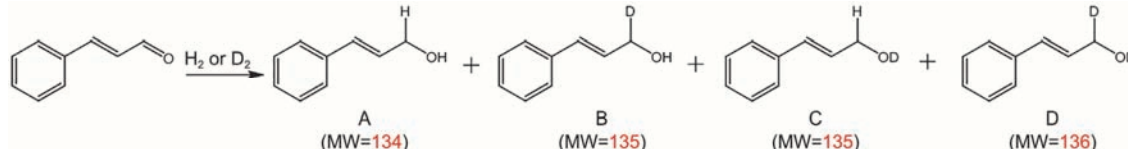
doi: 10.1360/TB-2019-0505

催化加氢是化工生产过程中的重要环节, 被广泛应用于精细化学品、医药、燃料等的合成. 氢气的活化可以通过其均裂或异裂活化实现. 在多相催化中均裂加氢更为普遍, 而氢的异裂需要克服较高能垒, 较难实现. 不过, 在不少加氢反应中氢异裂更有利于极性不饱和基团的加氢^[1,2]. 如何发生氢异裂, 氢异裂的必要条件是什么等问题一直是多相催化加氢反应中研究者感兴趣且具有挑战性的课题.

中国科学院长春应用化学研究所赵凤玉课题组^[3~5]多年来一直从事多相催化加氢反应方面的研究, 在硝基化合物加氢、不饱和醛加氢、生物质氢解、超临界二氧化碳及水等绿色溶剂中的加氢反应等方面取得了一些重要的进展. 最近, 他们^[6]采用具有储氢性能的TiH₂材料作为加氢催化剂载体, 利用同位素实验、原位红外光谱等手段研究

了Pt/TiH₂催化剂上的异裂加氢. 实验结果证明, TiH₂载体在反应中起到氢物种的储存、传递和电荷分离的作用. Pt均裂的活性H能够在载体表层及内部迁移并发生电荷转移, 形成H⁺, H⁻物种, 随后氢物种迁移到催化剂表面完成加氢反应. 该Pt/TiH₂催化剂在肉桂醛(CAL)选择加氢模型反应中表现出独特的催化行为.

在不同氢源H₂/D₂中的系列加氢实验结果证明, 氢物种在TiH₂中存储并参与反应(表1). D₂还原的Pt/TiH₂催化剂在H₂氛围中催化肉桂醛加氢反应时, 产物中可以检测到D的存在. 对于H₂还原的Pt/TiH₂催化剂在D₂氛围中反应, 反应后的Pt/TiH₂催化剂中亦检测到D物种. 此外, H₂还原的Pt/TiH₂在H₂或D₂中呈现截然不同的反应速率; 而D₂还原的Pt/TiH₂, 在H₂或D₂两种气体氛围中催化活性相当, 这是

表1 1%Pt/TiH₂催化剂在不同氢源(H₂/D₂)气氛下催化肉桂醛加氢反应结果^{a)}Table 1 Results of CAL hydrogenation with 1% Pt/TiH₂ catalysts using H₂ and D₂ for CAL hydrogenation and catalyst reduction


Entry	Catalyst	Conversion (%)	Time (h)	Reaction gas	COL (%) ^{b)}	A ^{c)}	B ^{c)}	C ^{c)}	D ^{c)}	STY _{COL} (h ⁻¹) ^{d)}
1	(1.0%Pt/TiH ₂)-150H ₂	49	1	H ₂	93.3	o	x	x	x	343
2		68	4	D ₂	86.6	o	o	x	x	110
3	(1.0%Pt/TiH ₂)-150D ₂	30	0.5	H ₂	88.7	o	o	x	x	399
4		55	1	D ₂	95.2	o	o	x	x	392
5 ^{e)}		31	2	D ₂	96.5	o	o	o	o	112

a) 反应条件: 肉桂醛1 mmol, 异丙醇5 mL, 氢气4 MPa, 温度100℃, 催化剂50 mg. b) 总COL选择性; c) “o”和“x”分别代表检测和未检测到产物; d) STY为催化剂表面每摩尔暴露的铂原子上每小时生成的COL摩尔量; e) 溶剂为环己烷

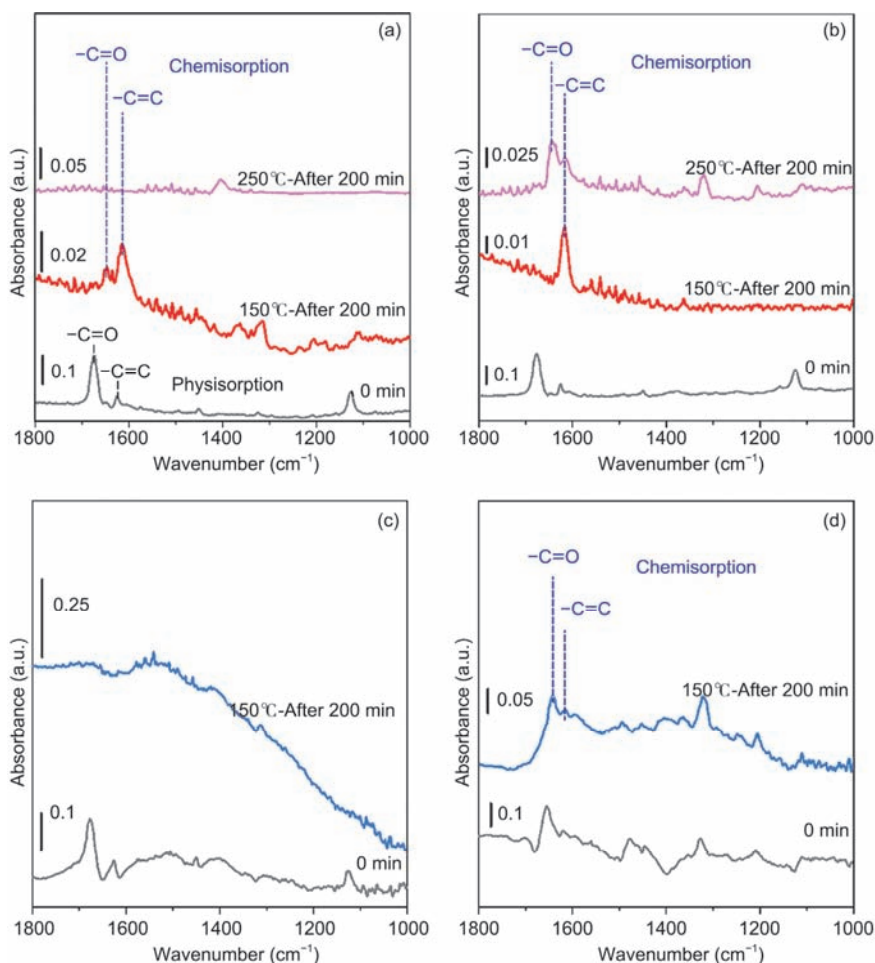


图1 (网络版彩色)肉桂醛在不同载体和催化剂上的原位红外吸附光谱. (a) TiH_2 ; (b) $1.0\%\text{Pt}/\text{TiH}_2\text{-}150\text{H}_2$; (c) TiO_2 ; (d) $1.0\%\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-}150\text{H}_2$
Figure 1 (Color online) *In situ* DRIFT absorption spectra of CAL over (a) TiH_2 , (b) $1.0\%\text{Pt}/\text{TiH}_2\text{-}150\text{H}_2$, (c) TiO_2 , and (d) $1.0\%\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-}150\text{H}_2$

由于H/D在储氢材料中的扩散速率的差异所致. 上述 H_2/D_2 实验中速率差异表明, Pt/TiH_2 催化剂上的肉桂醛加氢反应并非均裂加氢, 而是异裂加氢过程. 此外, Pt/TiH_2 催化剂上的加氢反应速率与 H_2 压力有关(反应级数约为1.2), 进一步证明了该反应过程为异裂加氢过程.

原位红外光谱研究结果表明(图1), Pt/TiH_2 催化剂上呈现肉桂醛中 $\text{C}=\text{O}$ (1647 cm^{-1})和 $\text{C}=\text{C}$ (1614 cm^{-1})的化学吸附, 在 150°C 氢气吹扫后, $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰消失; 若继续升高温度至 250°C , $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰又再次出现. 由此推断Pt与 TiH_2 界面是 $\text{C}=\text{O}$ 键吸附的活性位, 即 $\text{C}=\text{O}$ 键较强地吸附在金属与载体的界面区域, 且高温可改变这种吸附构型.

在反应过程中Pt与 TiH_2 之间的协同作用对异裂氢物种的形成和异裂加氢反应起到重要作用(图2). 氢气在Pt的表面均裂产生活性氢物种. TiH_2 表层为富含氧原子的 TiO_xH_y 薄层, 活性H物种溢流至 TiO_xH_y , 与Ti物种发生电荷转移形成 H^+ ; 扩散至 TiH_2 层中的活性H形成 H^- 和带有正电荷的氢空穴. 这种双层结构类似于固体受阻路易斯酸碱

对, 能够有效分离并稳定 H^+ 与 H^- . 在加氢反应过程中 H^+ 进攻 $\text{C}=\text{O}$ 键中的O原子, 而 H^- 进攻C原子从而完成加氢过程. 这一关于氢物种在 Pt/TiH_2 催化剂中的活化和迁移、以及异裂加氢的研究结果, 对多相催化加氢、催化新材料领域的研究者具有重要的参考价值.

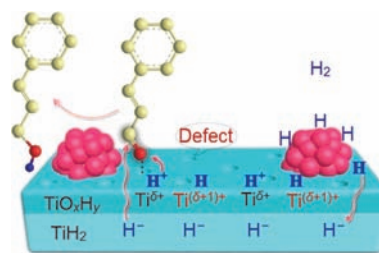


图2 (网络版彩色)肉桂醛在 $(\text{Pt}/\text{TiH}_2)\text{-}150\text{H}_2$ 催化剂上的加氢机理示意图

Figure 2 (Color online) Possible reaction mechanism of hydrogenation of CAL over $(\text{Pt}/\text{TiH}_2)\text{-}150\text{H}_2$ catalyst

参考文献

- 1 Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, et al. Selective hydrogenation of crotonaldehyde to crotyl alcohol over metal oxide modified Ir catalysts and mechanistic insight. *ACS Catal*, 2016, 6: 3600–3609
- 2 Skara G, De Vleeschouwer F, Geerlings P, et al. Heterolytic splitting of molecular hydrogen by frustrated and classical lewis pairs: A unified reactivity concept. *Sci Rep*, 2017, 7: 16024
- 3 Cheng H Y, Zhao F Y. Green synthesis and catalytic hydrogenation in clean and green solvents (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 308–326 [程海洋, 赵凤玉. 清洁溶剂中的绿色合成及催化加氢反应研究. *中国科学: 化学*, 2015, 45: 308–326]
- 4 Cheng H Y, Zhao F Y. Characteristics of CO₂/H₂O green solvent systems and their functions playing in the catalytic hydrogenation (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 2482–2489 [程海洋, 赵凤玉. CO₂/H₂O 绿色溶剂体系的特性及对催化加氢反应的作用. *科学通报*, 2015, 60: 2482–2489]
- 5 Wu Q, Zhang B, Zhang C, et al. Significance of surface oxygen-containing groups and heteroatom P species in switching the selectivity of Pt/C catalyst in hydrogenation of 3-nitrostyrene. *J Catal*, 2018, 364: 297–307
- 6 Wu Q, Zhang C, Arai M, et al. Pt/TiH₂ catalyst for ionic hydrogenation via stored hydrides in the presence of gaseous H₂. *ACS Catal*, 2019, 9: 6425–6434