

催化与分离提纯技术

Ni/SiO₂ 催化剂催化 2-甲基呋喃加氢性能

方姿予, 张炜, 王金鼎, 种思颖, 张雅静*, 王康军*

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以硝酸镍为镍源、酸/碱性硅溶胶为硅源, 采用共沉淀法制备了 2 种 Ni/SiO₂ 催化剂。采用固定床反应器, 评价 Ni/SiO₂ 催化剂对于 2-甲基呋喃 (2-MF) 气相加氢合成 2-甲基四氢呋喃 (2-MTHF) 的反应性能。通过 XRD、N₂ 等温吸附-脱附、H₂-TPR、NH₃-TPD、XPS、FTIR 和 TEM 对催化剂进行了表征。考察了硅溶胶的酸碱性对 Ni/SiO₂ 催化剂结构及性能的影响。结果表明, 以酸性硅溶胶为硅源制备的 Ni/SiO₂ 催化剂以弱酸中心酸量为主且存在中强酸中心, 比表面积、平均孔径大, 因而该催化剂加氢活性和 2-MTHF 的选择性较高。Ni/SiO₂ 催化剂稳定性良好, 在最优反应条件 [温度 90 °C、H₂ 压力 2 MPa、质量空速 4.4 g 2-MF/(g 催化剂·h)、H₂ 与 2-MF 物质的量之比为 4 : 1] 下进行催化剂稳定性测试 (200 h), 2-MF 的转化率达到 99.8%, 2-MTHF 的选择性均保持在 97.5% 左右。

关键词: 2-甲基四氢呋喃; 2-甲基呋喃; 共沉淀法; Ni/SiO₂; 酸性; 催化技术

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 05-1060-07

Catalytic performance of Ni/SiO₂ for 2-methylfuran hydrogenation

FANG Ziyu, ZHANG Wei, WANG Jinding, CHONG Siying, ZHANG Yajing*, WANG Kangjun*

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Ni/SiO₂ catalyst was prepared from coprecipitation of nickel nitrate and acid/alkaline silica sol, characterized by XRD, N₂ isothermal adsorption and desorption, hydrogen temperature-programmed reduction (H₂-TPR), temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), XPS, FTIR and TEM, and evaluated for its catalytic performance for 2-methylfuran (2-MF) gas phase hydrogenation to 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) in a fixed bed reactor. The effect of acidity and alkalinity of silica sol on the structure and performance of the catalyst was also investigated. The results showed that the Ni/SiO₂ catalyst prepared with acidic silica sol possessed more amount of weak acid sites and medium strong acid sites, larger specific surface area and average pore size, which was beneficial for the improvement of catalyst activity and 2-MTHF selectivity. Moreover, Ni/SiO₂ catalyst exhibited good stability. Under the conditions of reaction temperature 90 °C, hydrogen pressure 2 MPa, mass hourly space velocity 4.4 g 2-MF/(g_{cat}·h), molar ratio value of H₂ to 2-MF of 4 : 1 and reaction time 200 h, the conversion of 2-MF reached 99.8%, and the selectivity of 2-MTHF remained about 97.5%.

Key words: 2-methyltetrahydrofuran; 2-methylfuran; co-precipitation method; Ni/SiO₂; acidity and alkalinity; catalysis technology

2-甲基四氢呋喃 (2-MTHF) 是一种重要的医药中间体和新型绿色溶剂。与传统溶剂四氢呋喃 (THF) 相比, 2-MTHF 具有沸点适中、易与水分离、合适的路易斯碱强度等优点, 在有机合成及树

脂生产等领域具有广阔的应用前景^[1-2]。2-MTHF 具有良好的燃烧性, 也可作为汽油的助燃剂使用。当汽油中 2-MTHF 的体积分数达到 60% 以上时, 对发动机性能无影响^[3]。因而, 2-MTHF 的合成研究受到

收稿日期: 2023-05-08; 定用日期: 2023-06-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230372

基金项目: 辽宁省高等学校创新人才支持计划项目 (辽教函[2020]389 号); 辽宁省兴辽英才计划项目 (XLYC1907029); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目 (RC210365)

作者简介: 方姿予 (1997—), 女, 硕士生。联系人: 张雅静 (1979—), 女, 教授, E-mail: zhangyajing@syuct.edu.cn; 王康军 (1979—), 男, 教授, E-mail: angle_79@163.com。

了广泛关注。

目前, 2-MTHF 的合成路线主要包括乙酰丙酸法、内酯法、糠醛法^[4]。在这些方法中, 糠醛法因其原料成本低、来源广泛而受到关注。以糠醛(FUR)为原料加氢制备 2-MTHF 主要有一步法和两步法^[5]。其中, 两步法中以 2-甲基呋喃(2-MF)为中间体来制备 2-MTHF, 是工业上常用的生产路线。在工业生产中, 2-MF 转化为 2-MTHF 主要是在 Pd 基和 Ni 基催化剂的作用下, 通过液相加氢工艺进行^[6]。液相加氢工艺存在反应压力高、安全性差、设备投资高、易产生浆态催化剂分离成本高等问题^[7], 因此, 开展 2-MF 气相加氢合成 2-MTHF 反应的催化剂研究是十分必要的。

关于 2-MF 液相加氢或气相加氢制备 2-MTHF 的催化剂已有文献报道。莫勇等^[8]、李增杰等^[9]分别采用沉淀法和浸渍法制备了 2-MF 液相加氢合成 2-MTHF 的 Cu-Ni 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂。林涛等^[7]、DING 等^[10]、王英文等^[11]、BISWAS 等^[12]分别采用浸渍法、溶胶-凝胶法和蒸氨法制备 2-MF 气相加氢合成 2-MTHF 的 Pd、Ru、Pt 和 Ni/SiO₂ 催化剂。目前, 这些催化剂虽然表现出优异的催化活性, 但还存在一些不足, 如价格昂贵、反应条件苛刻、主产物选择性不高、稳定性不高等, 需要进一步改进和提高。因此, 如何制备高活性、高选择性且高稳定性的 2-MF 加氢催化剂是工业化催化剂研发的重要课题。

催化剂载体的结构和性质直接关系到催化剂的催化性能。LIANG 等^[13]制备了 Ni 负载在 Al₂O₃、SiO₂ 和氢型 β 沸石(Hβ40)上形成不同酸/碱位分布的催化剂, 结果表明, 碱性/酸性位点在决定催化活性和反应中间体形成方面具有重要意义。本课题组前期以碱性硅溶胶为载体, 分别采用蒸氨和共沉淀法制备 Ni/SiO₂ 催化剂, 在较小的进料负荷下, 蒸氨法制备的催化剂性能良好^[14]。为实现未来的工业应用, 本文选择较大的 2-MF 进料负荷条件, 采用共沉淀法制备了 Ni/SiO₂ 催化剂, 考察了硅溶胶的酸碱性对催化剂结构和催化性能的影响, 并探究了反应温度、H₂ 与 2-MF 物质的量比(简称氢喃比)及反应压力对催化剂活性以及 2-MTHF 选择性的影响, 最后测试了催化剂的稳定性。采用 N₂ 等温吸附-脱附、XRD、H₂-TPR、NH₃-TPD、TEM、XPS 和 ICP 对 Ni/SiO₂ 进行了结构表征, 为开发高效 2-MF 气相加氢制 2-MTHF 的催化剂提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

酸/碱性硅溶胶(SiO₂), 工业级, 青岛海洋化

工有限公司; 六水合硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (质量分数为 98%), 国药集团化学试剂有限公司; 碳酸钠(Na₂CO₃), 工业级, 潍坊海之源化工有限公司; 2-MF (质量分数为 98%), 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 高纯氮气、氢气, 洪生气体有限公司。

Autosorb-i Q-C 型全自动物理化学吸附仪, 美国康塔公司; D8 Advance 型 X 射线多晶衍射分析仪, 德国 Bruker 公司; Chem BET Pulsar TPR/TPD 型自动化学吸附仪, 美国 Quantachrome 公司; FT-IR-200 型傅里叶变换红外光谱仪, 北京尼高力公司; H-7650 型透射电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; Model Axis Supra 型 X 射线光电子能谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Agilent 725 型电感耦合等离子体发射光谱仪, 美国 Agilent 公司; GC 9720 plus 型气相色谱仪, 浙江福立分析仪器股份有限公司。

1.2 催化剂的制备与表征

共沉淀法制备 Ni/SiO₂ 催化剂过程如下: 称取 11.7 g 的 Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.04 mol Ni) 置于烧杯中, 加入 107 mL 去离子水中, 室温搅拌至完全溶解, 取 28.0 mL 酸性硅溶胶或 23.3 mL 碱性硅溶胶, 均匀滴入其中, 记为溶液 A。取 5.5 g Na₂CO₃ (0.05 mol) 置于烧杯中, 加入 90.5 mL 去离子水中, 室温搅拌至完全溶解, 记为溶液 B。将溶液 A、B 均匀滴加入空的烧杯中, 控制溶液 B 的滴速, 使溶液 pH 保持在 7.0 左右。滴加结束后, 在室温条件下密封搅拌 4 h, 静置老化 1 h。经去离子水多次洗涤抽滤后, 放入烘箱中 120 °C 干燥 12 h, 然后转移至马弗炉中, 经 5 °C/min 升温速率至 600 °C 焙烧 4 h, 即得酸性硅溶胶为硅源制备的 30%Ni/SiO₂-CP-SW 和碱性硅溶胶为硅源制备的 30%Ni/SiO₂-CP-JA 催化剂前躯体(30%为 NiO 的质量分数)。所得前躯体在固定床反应器中, 经体积比 V(N₂): V(H₂)=8:2 的混合气, 由室温以 5 °C/min 的速率升温至 600 °C, 常压还原 4 h, 即得 30%Ni/SiO₂-CP-SW 和 30%Ni/SiO₂-CP-JA 催化剂, 并在 H₂ 气氛下冷却至所需温度进行加氢反应。

N₂ 等温吸附-脱附: 称取 0.05 g 样品在 300 °C 真空脱气处理 3 h, 在液氮温度下吸附, 测得催化剂的比表面积、孔容和孔径。比表面积通过 BET 法得到, 孔体积分布数据由 BJH 法得到, 孔径为平均孔径。XRD: Cu 靶 K_α 射线, 管电压为 50 kV, 管电流为 40 mA, 2θ=10°~90°, 扫描速率为 10 (°)/min。H₂-TPR 测试: 称取 0.05 g 样品装入 U 型石英玻璃管中, 在 400 °C 的 He 气氛预处理 30 min, 温度降至 50 °C, 切换成体积比 V(H₂): V(N₂)=1:9 的标准混合气, 气流量均为 30 mL/min, 以 10 °C/min 的速率升温至 900 °C, 记录样品的 H₂-TPR 图。NH₃-TPD

测试:称取 200 mg 催化剂装入石英玻璃管中,在 550 °C 下通入 He 气吹扫 30 min,降至 50 °C,切换 NH₃ 气吸附 60 min,之后再通入 He 气吹扫样品 1 h,最后以 10 °C/min 升温至 550 °C,记录 TCD 信号,催化剂的酸量直接在 TPR/TPD 化学吸附仪上使用峰面积积分法,结合标准曲线计算得出。XPS 测试:激发源为 Al K_α (hv=1486.6 eV),以 C 1s=284.6 eV 校准数据。TEM 测试:测试电压 200 kV。FTIR 测试:在测量之前,将样品精细研磨,加入 KBr 压片,测量范围 4000~400 cm⁻¹。ICP-OES 测试:催化剂中 Ni 含量直接由电感耦合等离子体发射光谱仪测得。

1.3 催化剂的性能评价

采用固定床反应器对催化剂性能进行评价。将催化剂压片(10 MPa 压力),过筛,筛取粒径 20~40 目颗粒进行活性评价。将 1 g 催化剂装入反应管中间部位,两端以石英砂填料固定。按 1.2 节的还原条件进行还原。催化剂还原后用于 2-MF 加氢合成 2-MTHF 的反应中,在 90 °C、1.6 MPa 的条件下反应 8 h。反应混合物在冷凝器冷凝为液体,每隔 1 h 取液体样品 2 mL 经溶剂(乙醇)稀释后,采用气相色谱进行定性、定量分析,确定原料 2-MF、产物 2-MTHF 和副产物 2-戊醇(2-PL)、2-戊酮(2-PN)、戊醇(1-PL)及其他 C₁₀ 以上分子间缩合产物的出峰位置。色谱条件为:采用毛细管柱(二甲基聚硅

氧烷,KB-1,30 m×0.32 mm×0.50 μm)和火焰离子化检测器,进样器温度为 180 °C,检测器温度为 250 °C,程序升温,将柱温从 50 °C(保持 6 min),以 10 °C/min 的升温速率升至 250 °C。采用校正的面积归一化法进行定量分析^[14]。按式(1)~(2)计算 2-MF 的转化率和 2-MTHF 的选择性:

$$2\text{-MF 转化率} / \% = \frac{\text{反应前}2\text{-MF 物质的量} - \text{反应后}2\text{-MF 物质的量}}{\text{反应前}2\text{-MF 物质的量}} \times 100 \quad (1)$$

$$2\text{-MTHF 选择性} / \% = \frac{\text{生成}2\text{-MTHF 的}2\text{-MF 物质的量}}{\text{反应前}2\text{-MF 物质的量} - \text{反应后}2\text{-MF 物质的量}} \times 100 \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价

2-MF 在 Ni 基催化剂作用下加氢,呋喃环上 C=C 键加氢生成主要产物为 2-MTHF,呋喃环上 C—O 键断裂会生成副产物 2-戊醇(2-PL)、2-戊酮(2-PN)、戊醇(1-PL),这些副产物在一定条件下还会缩合生成 C₁₀ 以上的副产物^[15]。考察在不同反应温度下,硅溶胶的酸碱性对 Ni/SiO₂ 催化性能的影响,结果见表 1。

表 1 Ni/SiO₂ 催化剂在不同反应温度下催化加氢性能^①

Table 1 Catalytic hydrogenation performance of Ni/SiO₂ at different reaction temperatures^①

催化剂	反应温度/°C	转化率/% ^②	选择性/% ^②				
			2-MTHF	2-PN	2-PL	1-PL	其他
30%Ni/SiO ₂ -CP-SW	70	99.5	90.2	0.08	2.0	0.4	7.4
	90	99.6	92.1	0.04	3.5	0.4	4.0
	120	99.2	89.7	0.06	6.1	0.7	3.5
	140	98.0	86.6	0.1	10.7	1.1	1.5
30%Ni/SiO ₂ -CP-JA	70	97.5	68.2	0.1	1.9	0.3	29.5
	90	99.3	84.2	0.2	2.7	0.3	12.5
	120	98.7	84.5	0.3	6.0	0.5	8.7
	140	98.4	85.6	0.1	7.9	0.9	5.5

①反应条件:质量空速 4.4 g 2-MF/(g 催化剂·h)、H₂ 与 2-MF 物质的量比为 4:1、H₂ 压力 1.6 MPa;②转化率和选择性为反应 5~8 h 的平均值。

由表 1 可知,随着反应温度的升高,2-MF 的转化率均呈先增大后减小的趋势。反应温度升高,一方面催化剂活性增加;另一方面,2-MF 加氢为放热反应,反应的化学平衡常数降低。2 个因素共同作用,2-MF 的转化率随温度上升呈先增大后减小的趋势,但变化率不大。但反应温度对产物 2-MTHF 选择性影响比较明显。2-MTHF 的选择性:30%Ni/SiO₂-CP-JA<30%Ni/SiO₂-CP-SW(70 °C 时低 22%,140 °C 时仅低 1%);30%Ni/SiO₂-CP-SW 随

温度升高先增大后减小,而 30%Ni/SiO₂-CP-JA 则是逐渐增大;2 种催化剂对 2-PL 和 1-PL 选择性均随着反应温度升高而增大,表明反应温度越高,C—O 键断裂越多^[16]。当反应温度为 90 °C 时,30%Ni/SiO₂-CP-SW 催化 2-MF 的转化率最高,为 99.6%;2-MTHF 选择性最高,为 92.1%。

2.2 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

不同类型硅溶胶为硅源制备的 Ni/SiO₂ 催化剂,其 N₂ 吸附-脱附等温线及孔径分布如图 1 所示,具

体数据如表 2 所示。根据 IUPAC 分类和图 1 可知, 催化剂展示出 IV 型等温线和 H1 型迟滞环, 表明催化剂具备介孔结构^[17]。从表 2 可以看出, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 催化剂有较大的比表面积、孔容和平均孔径。ICP 表征结果表明, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 中 Ni 的质量分数为 22.6%, 30%Ni/SiO₂-CP-JA 中 Ni 的质量分数为 22.4%, 两者相差不大。30%Ni/SiO₂-CP-SW 催化剂的比表面积较大, 活性组分可充分分散, 有利于催化剂上 2-MF 的转化。另外, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 催化剂具有较大的平均孔径、孔容, 使催化剂对反应物、产物内扩散影响较小, 抑制了副反应的发生, 因而, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 催化剂上 2-MTHF 选择性高于 30%Ni/SiO₂-CP-JA。

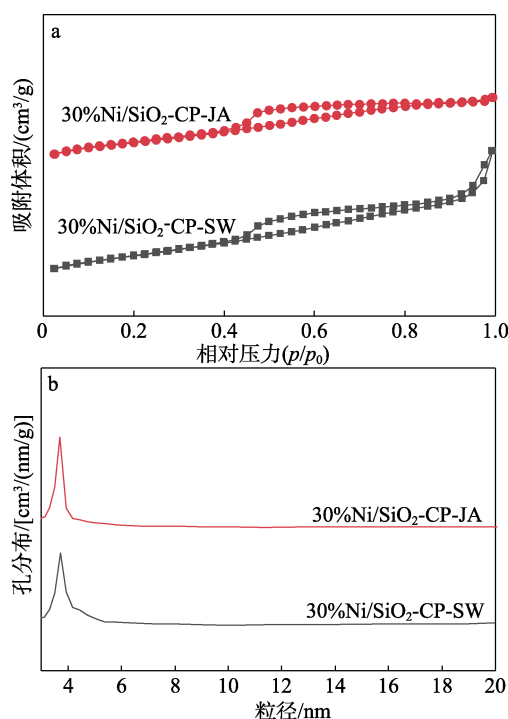


图 1 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和 BJH 孔径分布 (b)

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distributions (b) of catalysts

表 2 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore sizes of catalysts

催化剂	比表面积/(m ² /g)	孔容/(m ³ /g)	平均孔径/nm
30%Ni/SiO ₂ -CP-JA	215.9	0.23	3.9
30%Ni/SiO ₂ -CP-SW	257.9	0.45	6.3

2.3 催化剂的 XRD

不同类型硅溶胶为硅源制备的 Ni/SiO₂ 催化剂在焙烧后及还原后的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2a 可知, 2 θ =37.1°、43.1°和 62.5°处的衍射峰可归属于 NiO 的衍射峰, 2 θ =23.0°处的衍射峰可归属于无

定形 SiO₂ 的衍射峰。由图 2b 可知, 2 θ =44.5°、51.8°和 75.5°处的衍射峰分别对应金属 Ni 的(111), (200) 和(220) 晶面(JCPDS 04-0850), 表明 NiO 经过 H₂ 还原后生成 Ni。但是, 在 2 θ =36.9°和 62.2°处仍然观察到 NiO 微弱的特征衍射峰, 可能是催化剂中存在未能还原的 NiO, 或者在样品测试过程 Ni 被氧化生成的 NiO^[18]。另外, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 在 2 θ =44.5°处的 Ni 衍射峰明显高于 30%Ni/SiO₂-CP-JA, 且峰形略尖锐。一般来说, Ni 衍射峰越尖锐, Ni 结晶度越高, 晶化程度越好^[19]。

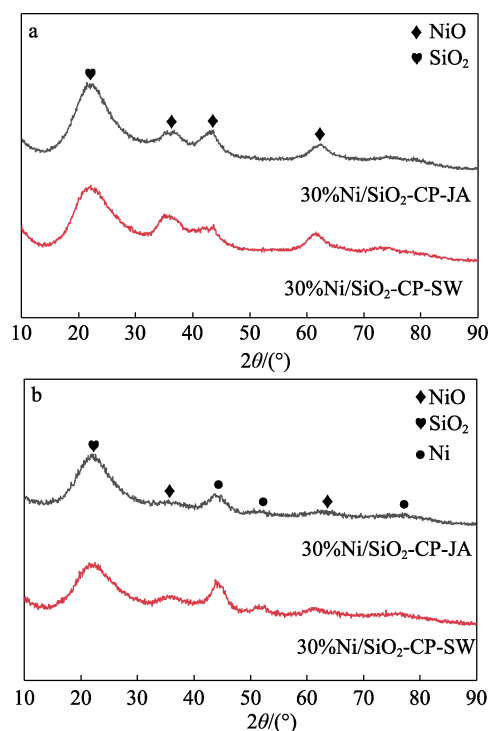


图 2 焙烧后 (a) 和还原后 (b) 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of catalysts after calcination (a) and after reduction (b)

2.4 催化剂的 H₂-TPR

采用 H₂-TPR 测定了 2 种 Ni/SiO₂ 催化剂的还原温度, 结果如图 3 所示。

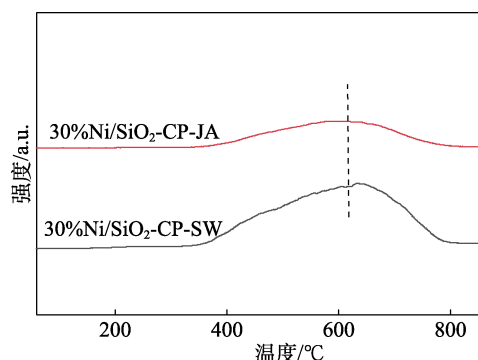


图 3 催化剂的 H₂-TPR 曲线
Fig. 3 H₂-TPR profiles of catalysts

由图 3 可知, 在 400~800 °C 内, 每个催化剂的 TPR 曲线中均存在一个较宽的还原峰, 归因于催化剂中的 NiO 还原为 Ni^[20]。30%Ni/SiO₂-CP-SW 和 30%Ni/SiO₂-CP-JA 催化剂的还原峰位置基本相同, 表明 2 个催化剂中 Ni 与 SiO₂ 的金属-载体相互作用相近; 但 30%Ni/SiO₂-CP-SW 的还原峰面积明显高于 30%Ni/SiO₂-CP-JA, 说明其活性位数量较多。活性位越多, 催化剂的活性越高, 这与性能评价结果一致。

2.5 催化剂的 NH₃-TPD

采用 NH₃-TPD 测定了 2 种 Ni/SiO₂ 催化剂的表面酸性, 结果如图 4、表 3 所示。由图 4 可知, 30%Ni/SiO₂-CP-JA 在 140 °C 左右出现 1 个 NH₃ 脱附峰, 对应其弱酸中心; 而 30%Ni/SiO₂-CP-SW 分别在 140 和 310 °C 出现 2 个脱附峰, 且脱附峰面积较大, 表明该催化剂存在弱酸和中强酸中心, 且酸量较多。催化剂中强酸的强度和酸中心的数量是影响选择性的关键, 两者的比例决定了最终的选择性^[21]。由表 3 可知, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 的酸强度大、酸量多, 因此 2-MTHF 的选择性较高, 这与文献报道^[22]一致。LIU 等^[22]研究了 Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 和 Ni/CeO₂ 催化剂在 1MPa、180 °C 的反应条件下, 2-MF 加氢生成 2-MTHF 的反应性能。结果表明, 2-MF 气相加氢制 2-MTHF 反应中需提供适量的酸性来提高反应性能。

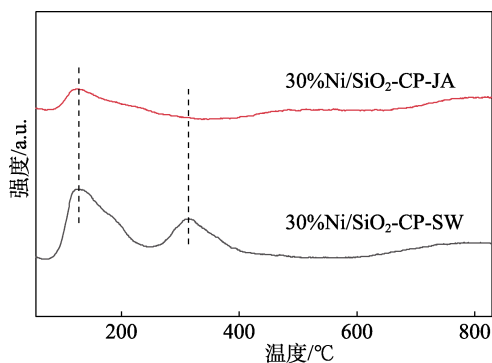


图 4 催化剂的 NH₃-TPD 曲线
Fig. 4 NH₃-TPD curves of catalysts

表 3 催化剂的酸量

Table 3 Acidity amount of different catalysts

催化剂	总酸量/ (mmol/g)	弱酸/ (mmol/g)	强酸/ (mmol/g)
30%Ni/SiO ₂ -CP-JA	0.09	0.09	—
30%Ni/SiO ₂ -CP-SW	0.38	0.25	0.13

2.6 催化剂的 FTIR

催化剂的 FTIR 如图 5 所示。由图 5 可知, 3460 cm⁻¹ 附近为 SiO₂ 表面—OH 的伸缩振动峰; 1640 cm⁻¹ 附近为 H₂O 分子表面 H—O—H 的伸缩振

动峰; 800 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 的对称拉伸振动峰, Si—O—Si 的弯曲振动峰强度: 30%Ni/SiO₂-CP-JA 略强于 30%Ni/SiO₂-CP-SW。1030 cm⁻¹ 处峰归属于 Ni 层状硅酸盐结构的 Si—O 键拉伸振动, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 有略微明显的层状硅酸盐结构, 其比表面积大于 30%Ni/SiO₂-CP-JA。670 cm⁻¹ 处归属于四面体 SiO 结构的 Si—O 拉伸振动峰, 1120 和 470 cm⁻¹ 附近的振动峰归属于催化剂中 Si—O—Si 键的弯曲振动^[23-24]。

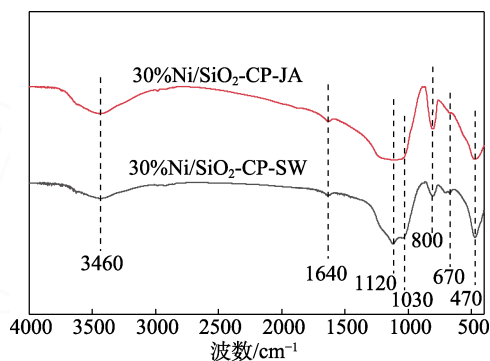


图 5 催化剂的 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra of catalysts

2.7 催化剂的 XPS

利用 XPS 分析了 30%Ni/SiO₂-CP-SW 和 30%Ni/SiO₂-CP-JA 表面的化学结构, 两者的 Ni 2p XPS 谱图如图 6 所示, 各元素原子摩尔分数如表 4 所示。由图 6 可知, 样品在 852.8 eV 左右的峰对应 Ni 的特征峰, 在 855.6 和 862.1 eV 处的 2 个峰分别对应 NiO 中 Ni²⁺ 的特征峰和卫星峰^[25], 表明还原后的催化剂中仍然存在 NiO 物种, 这与 XRD 结果一致。在催化剂表面上 Ni²⁺ 含量较多, 可能是未还原的 NiO, 或者是测试过程 Ni 重新被氧化生成 NiO。在相同的反应条件下, 以焙烧但未还原的催化剂做对比实验, 发现焙烧后的催化剂没有催化活性, Ni⁰ 是催化活性中心。由表 4 可知, 2 种催化剂表面组成接近, 30%Ni/SiO₂-CP-SW 表面 Ni 原子比例略高。

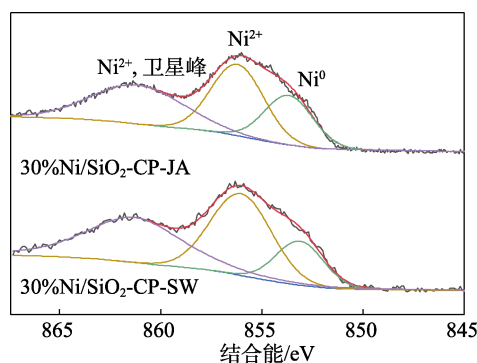


图 6 还原后催化剂的 Ni 2p XPS 谱图

Fig. 6 Ni 2p XPS spectra of catalysts after reduction

表 4 催化剂的表面元素组成

Table 4 Surface elemental compositions of catalyst

催化剂	原子摩尔分数/%		
	Ni	Si	O
30%Ni/SiO ₂ -CP-SW	6.78	28.64	64.58
30%Ni/SiO ₂ -CP-JA	6.61	28.16	65.23

2.8 催化剂的 TEM 图

30%Ni/SiO₂-CP-SW 和 30%Ni/SiO₂-CP-JA 催化剂的 TEM 图和催化剂 Ni 粒径分布图如图 7 所示。由图 7 可知, 2 种催化剂中 Ni 颗粒呈不规则的球形, 分布均匀, 尺寸均一, 尺寸主要集中在 6~8 nm 附近。这说明共沉淀法制备的 Ni/SiO₂ 催化剂, 硅溶胶的酸碱碱性不影响催化剂晶粒尺寸以及形貌。

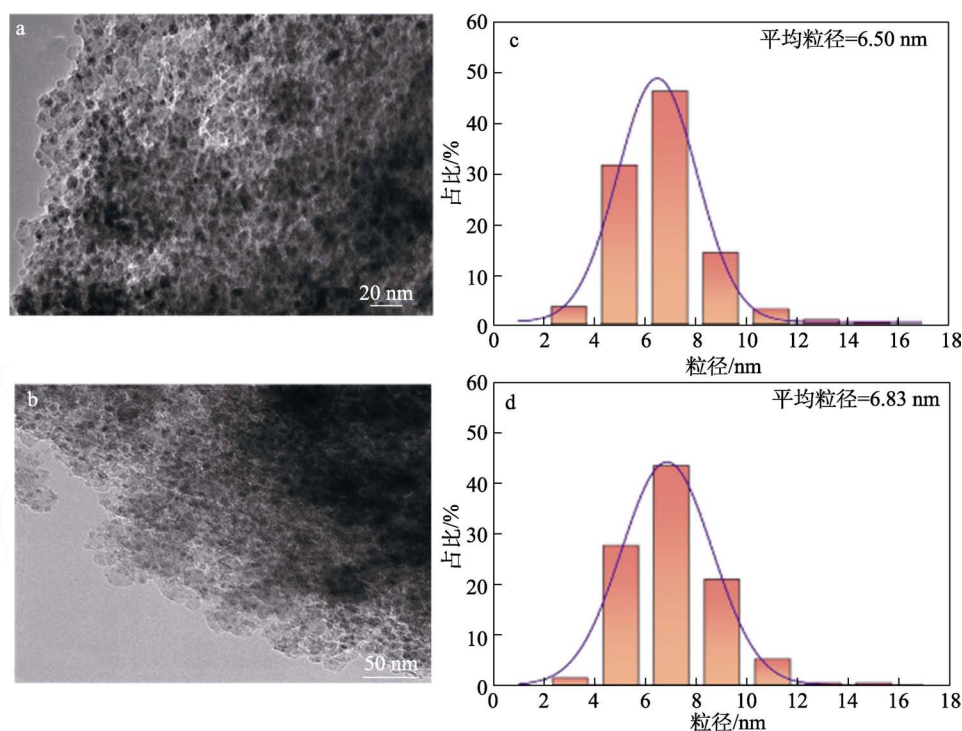
a、c—30%Ni/SiO₂-CP-JA; b、d—30%Ni/SiO₂-CP-SW

图 7 还原后催化剂的 TEM 图、粒径分布图与统计粒度分布的高斯拟合曲线

Fig.7 TEM images of different Ni/SiO₂ catalysts and particle size distribution curves and Gaussian fitting curves of statistical particle size distribution of catalysts after reduction2.9 反应条件对 Ni/SiO₂ 催化剂性能的影响

在 90 °C、1.0 g 催化剂、反应时间 8 h 和 $n(\text{H}_2) : n(2\text{-MF})=4.0 : 1.0$ 的条件下, 考察 30%Ni/SiO₂-CP-SW 在不同反应压力 (1.2~2.4 MPa) 下的催化性能, 结果如表 5 所示。由表 5 可知, 随

着反应压力升高, 2-MF 转化率和 2-MTHF 选择性均先增大后减小, 开环副产物 2-PL 选择性明显减小, 表明适当增加压力有利于反应正向进行, 有利于减小开环副产物生成。因此, 选择 2 MPa 作为最佳反应压力。

表 5 不同反应条件下 30%Ni/SiO₂-CP-SW 的 2-MF 加氢反应性能^①Table 5 Hydrogenation performance of 2-MF over 30%Ni/SiO₂-CP-SW under different conditions^①

质量空速/(g 催化剂·h)	H ₂ 压力/MPa	$n(\text{H}_2) : n(2\text{-MF})$	转化率/% ^②	选择性/% ^②				
				2-MTHF	2-PN	2-PL	1-PL	其他
4.4	1.2	4.0 : 1.0	99.0	90.9	0.08	3.6	0.4	5.2
4.4	1.6	4.0 : 1.0	99.6	92.1	0.04	3.5	0.4	4.0
4.4	1.6	6.0 : 1.0	99.7	94.6	0.07	3.0	0.4	2.0
4.4	1.6	8.0 : 1.0	99.2	95.4	0.2	2.4	0.6	1.4
4.4	2.0	4.0 : 1.0	99.8	95.7	0.03	2.5	0.8	1.0
4.4	2.0	6.0 : 1.0	99.7	95.5	0.06	2.6	0.7	1.1
4.4	2.4	4.0 : 1.0	99.7	94.4	0.01	2.6	0.4	2.5

①反应条件: 反应温度 90 °C; ②转化率和选择性为反应 5~8 h 的平均值。

在 90 °C、1.0 g 催化剂、反应时间 8 h 和反应压力 1.6 MPa 的条件下,考察 30%Ni/SiO₂-CP-SW 催化剂在不同 $n(\text{H}_2) : n(2\text{-MF})$ (4.0 : 1.0~8.0 : 1.0) 下的催化性能(表 5)可知,随着 $n(\text{H}_2) : n(2\text{-MF})$ 逐渐增大,2-MF 转化率呈现先增后减的趋势,开环副产物明显减少,2-MTHF 选择性逐渐增大。1 mol 的 2-MF 加氢生成 2-MTHF,理论上需要 2 mol 的 H₂。采用过量的 H₂ 不仅可加快反应速度,而且在放热反应中有利于释放反应产生的热,避免副反应发生,但是这又会使原料在催化剂上的停留时间较短,不利于原料充分转化。当 $n(\text{H}_2) : n(2\text{-MF})=4.0 : 1.0$ 时,性能最佳。

综上所述,在 90 °C、2 MPa、质量空速 4.4 g 2-MF/(g 催化剂·h)、 $n(\text{H}_2) : n(2\text{-MF})=4.0 : 1.0$ 的条件下,30%Ni/SiO₂-CP-SW 的催化性能最佳,2-MF 的转化率为 99.8%,2-MTHF 的选择性为 95.7%。

2.10 催化剂的稳定性

在最优的反应条件,即反应温度 90 °C、2 MPa、质量空速 4.4 g 2-MF/(g 催化剂·h)、 $n(\text{H}_2) : n(2\text{-MF})=4.0 : 1.0$ 的条件下,考察 30%Ni/SiO₂-CP-SW 催化剂的稳定性,结果如图 8 所示。由图 8 可以看出,在反应 20 h 以内,2-MF 转化率和 2-MTHF 选择性略有上升。在反应 20 h 以后,反应体系逐渐稳定。反应 20~200 h,2-MF 的转化率均保持在 99.8% 左右,2-MTHF 的选择性保持在 95.7% 左右,表明催化剂稳定性良好。与本研究组报道的溶胶-凝胶和蒸氨法制备的 Ni/SiO₂ 催化剂相比,在较大质量空速条件下,2-MF 加氢反应活性高、2-MTHF 选择性高、催化剂稳定运行时间长^[11]。

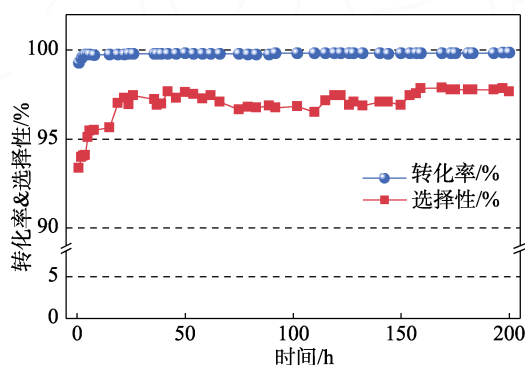


图 8 催化剂的稳定性

Fig. 8 Stability of catalyst

3 结论

以硝酸镍为镍源,酸/碱性硅溶胶为硅源,采用共沉淀法制备了 2 种 Ni/SiO₂ 催化剂,应用于 2-MF 气相加氢合成 2-MTHF 的反应。硅溶胶的酸碱性对 Ni/SiO₂ 催化 2-MF 气相合成 2-MTHF 的性能影响较

大,以酸性硅溶胶为硅源制备的 Ni/SiO₂ 催化剂提供了较强的催化剂酸中心、较多的酸性位数量、较大的比表面积和平均孔径,进而提高了催化剂的活性和 2-MTHF 的选择性。催化剂在最优反应条件〔温度 90 °C、H₂ 压力 2 MPa、质量空速 4.4 g 2-MF/(g 催化剂·h)、H₂ 与 2-MF 物质的量比为 4.0 : 1.0〕下,反应 200 h 内性能稳定,2-MF 的转化率达到 99.8%,2-MTHF 的选择性均保持在 95.7% 以上,该催化剂有一定的工业应用前景。

参考文献:

- [1] MARISCAL R, MAIRELES-TORRES P, OJEDA M, *et al.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(4): 1144-1189.
- [2] HOANG A T. 2-Methylfuran (MF) as a potential biofuel: A thorough review on the production pathway from biomass, combustion progress, and application in engines[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2021, 148: 111265.
- [3] JIMÉNEZ-GÓMEZ C P, GARCÍA-SANCHO C, CECILIA J A, *et al.* 2-MeTHF[M]. Elsevier: *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, 2021: 75-98.
- [4] ZHENG R (郑睿), SHEN J F (沈健芬). Progress in synthesis and application of 2-methyltetrahydrofuran [J]. *Fine Chemical Intermediate (精细化工中间体)*, 2009, 39(2): 4.
- [5] ZHANG Z L, ZHANG Z W, ZHANG X B, *et al.* Single pot selective conversion of furfural into 2-methylfuran over a Co-CoO_x/AC bifunctional catalyst[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 612: 155871.
- [6] SCHOLZ D, AELLIG C, HERMANS I. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis for reductive upgrading of furfural and 5-(hydroxymethyl) furfural[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(1): 268-275.
- [7] LIN T (林海), WAN K R (万克柔), CHENG J (程杰), *et al.* Study on 2-methylfuran hydrogenation catalyst[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2018, 47(6): 26-27, 31.
- [8] MO Y (莫勇), WANG G W (王贵武), CHEN Q W (陈茜文), *et al.* Preparation of 2-methyl tetrahydrofuran by 2-methylfuran hydrogenation to Ru.Zn.Cu/SiO₂ composite catalyst[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology (中南林业科技大学学报)*, 2013, 33(6): 140-144.
- [9] LI Z J (李增杰), HUANG Y H (黄玉辉), ZHU M (朱明), *et al.* Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyl tetrahydrofuran[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2018, 46(1): 54-58.
- [10] DING F, ZHANG Y J, YUAN G J, *et al.* Synthesis and catalytic performance of Ni/SiO₂ for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015: 1-6.
- [11] WANG Y W (王英文), ZHANG Y J (张雅静), WANG K J (王康军), *et al.* Preparation of Ni/SiO₂ by ammonia evaporation method for synthesis of 2-MTHF from 2-MF hydrogenation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2021, 49(1): 97-103.
- [12] BISWAS P, LIN J H, KANG J, *et al.* Vapor phase hydrogenation of 2-methylfuran over noble and base metal catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 475: 379-385.
- [13] LIANG C, ZHANG L, ZHENG Y, *et al.* Methanation of CO₂ over nickel catalysts: Impacts of acidic/basic sites on formation of the reaction intermediates[J]. *Fuel*, 2020, 262: 116521.
- [14] TAN L M (谈立美). Study on preparation and reaction performance of the catalysts for the vapor hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran[D]. Shenyang: Shenyang University of Chemical Technology (沈阳化工大学), 2022.

(下转第 1075 页)

- media[J]. ACS Catalysis, 2012, 2(9): 2022-2028.
- [23] YANG Y, HU C W, ABU-OMAR M M. Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in biphasic media via xylose isomerization to xylulose[J]. ChemSusChem, 2012, 5(2): 405-410.
- [24] LUO Y P, LI Z, LI X L, *et al.* The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review[J]. Catalysis Today, 2019, 319: 14-24.
- [25] SUYUDITOMO G, KARIMAH I, HARAHA P A F P, *et al.* Techno-economic analysis of furfural purification process from hydrothermal hydrolysis products of oil palm empty fruit bunches using distillation and extraction methods[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 749: 012046.
- [26] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, *et al.* Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[J]. Laboratory Analytical Procedure, 2008, 1617(1): 1-16.
- [27] LUO Y D, LI Y, CAO L M, *et al.* High efficiency and clean separation of eucalyptus components by glycolic acid pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2021, 341: 125757.
- [28] SASAKI M, FANG Z, FUKUSHIMA Y, *et al.* Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39: 2883-2890.
- [29] WANG Y Y, CAO X F, ZHANG R C, *et al.* Evaluation of xylooligosaccharide production from residual hemicelluloses of dissolving pulp by acid and enzymatic hydrolysis[J]. RSC Advances, 2018, 8: 35211-35217.
- [30] QIU Z, AITA G M, WALKER M S. Effect of ionic liquid pretreatment on the chemical composition, structure and enzymatic hydrolysis of energy cane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 251-256.
- [31] SONIA A, PRIYA DASAN K. Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibrils obtained from *Hibiscus sabdariffa*[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 668-674.
- [32] JI W C, SHEN Z M, WEN Y J. A continuous hydrothermal saccharification approach of rape straw using dilute sulfuric acid[J]. BioEnergy Research, 2014, 7(4): 1392-1401.
- [33] BUJANG N, RODHI M N M, MUSA M, *et al.* Effect of dilute sulfuric acid hydrolysis of coconut dregs on chemical and thermal properties[J]. Procedia Engineering, 2013, 68: 372-378.
- [34] HSU T C, GUO G L, CHEN W H, *et al.* Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13): 4907-4913.
- [35] MOSIER N, WYMAN C, DALE B, *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6): 673-686.
- [36] SEKKAL M, DINCQ V, LEGRAND P, *et al.* Investigation of the glycosidic linkages in several oligosaccharides using FT-IR and FT Raman spectroscopies[J]. Journal of Molecular Structure, 1995, 349: 349-352.
- [37] REN J L, SUN R C, LIU C F. Etherification of hemicelluloses from sugarcane bagasse[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(6): 3301-3308.
- [38] LONG Y F, RUAN L, LYU X Y, *et al.* TG-FTIR analysis of pyrolysis reduction by major biomass components[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(10): 1691-1697.
- [39] UBANDO A T, CHEN W H, ONG H C. Iron oxide reduction by graphite and torrefied biomass analyzed by TG-FTIR for mitigating CO_2 emissions[J]. Energy, 2019, 180: 968-977.
- [40] CAO S, AITA G M. Enzymatic hydrolysis and ethanol yields of combined surfactant and dilute ammonia treated sugarcane bagasse[J]. Bioresource Technology, 2013, 131: 357-364.
- [41] HUA D R, WU Y L, LIU Y F, *et al.* Preparation of furfural and reaction kinetics of xylose dehydration to furfural in high-temperature water[J]. Petroleum Science, 2015, 13(1): 167-172.
- [42] HANSEN C M. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient[M]. Copenhagen: Danish Technical Press, 1967.
- [43] HANSEN C M. Hansen solubility parameters: A user's handbook[M]. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [44] ROCHA G J M, ANDRADE L P, MARTÍN C, *et al.* Simultaneous obtaining of oxidized lignin and cellulosic pulp from steam-exploded sugarcane bagasse[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 147: 112227.
- [45] YANG G S, ZHOU Y, ZHANG H H, *et al.* Preparation and characterization of dissolving pulp and lyocell fibers from corncob[J]. Cellulose, 2023, 30(8): 4841-4853.

(上接第 1066 页)

- [15] WITZKE M E, ALMITHN A, CONRAD C L, *et al.* Mechanisms and active sites for C—O bond rupture within 2-methyltetrahydrofuran over Ni, Ni_{12}P_5 , and Ni_2P catalysts[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(8): 7141-7157.
- [16] KONG X, ZHU Y F, ZHENG H Y, *et al.* Ni nanoparticles inlaid nickel phyllosilicate as a metal-acid bifunctional catalyst for low-temperature hydrogenolysis reactions[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10): 5914-5920.
- [17] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [18] RIPIN D H B, VETELINO M. 2-Methyltetrahydrofuran as an alternative to dichloromethane in 2-phase reactions[J]. Synlett, 2003, 2003(15): 2353-2353.
- [19] PEYROVI M H, ROSTAMIKIA T, PARSAFARD N. Competitive hydrogenation of benzene in reformat gasoline over Ni supported on SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, and Al_2O_3 catalysts: Influence of support nature[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(11): 11432-11439.
- [20] ASHOK J, KATHIRASER Y, ANG M L, *et al.* Ni and/or Ni-Cu alloys supported over SiO_2 catalysts synthesized via phyllosilicate structures for steam reforming of biomass tar reaction[J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 5(9): 4398-4409.
- [21] YARIPOUR F, SHARIATINIA Z, SAHEBDELFAH S, *et al.* The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified γ -alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design[J]. Fuel, 2015, 139: 40-50.
- [22] LIU P, SUN L, JIA X, *et al.* Efficient one-pot conversion of furfural into 2-methyltetrahydrofuran using non-precious metal catalysts[J]. Molecular Catalysis, 2020, 490: 110951.
- [23] SUN K (孙凯), ZHANG X Y (张小雨), ZHANG L (张琳), *et al.* Influence of acid and alkaline silica sol on the performance of Cu/Zn/Al slurry catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2015, 43(10): 1221-1229.
- [24] ZHANG C X, YUE H R, HUANG Z Q, *et al.* Hydrogen production via steam reforming of ethanol on phyllosilicate-derived Ni/SiO₂: Enhanced metal-support interaction and catalytic stability[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013, 1(1): 161-173.
- [25] HE Q, LI P, FANG W G, *et al.* High-efficiency hydrogenation of methyl furoate to valuable methyl tetrahydrofuran-2-carboxylate over Ni-SiO₂ catalysts with high Ni content and dispersion[J]. Catalysis Letters, 2023, 153(2): 398-407.