

沉淀剂对 Ni-Ce 催化剂催化四氢糠醇选择性加氢开环性能的影响

刘 琪^{1,2}, 李福伟², 孙 鹏¹, 高 广¹, 席永杰¹, 赵泽伦^{1*}, 黄志威^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 低碳催化与二氧化碳利用全国重点实验室 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 生物基呋喃化合物制备高值含羟基聚酯单体是绿色化学领域的研究热点, 其中非贵金属催化剂对 C—O 键断裂的选择性和稳定性仍亟待提高. 本文分别以草酸钠 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、碳酸钠 (Na_2CO_3)、氢氧化钠 (NaOH) 和草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备了一系列 Ni-Ce 催化剂, 考察了其在四氢糠醇 (THFA) 氢解开环制 1,5-戊二醇反应中的催化性能. 利用 SEM、XRD、BET、准原位 XPS、Raman 等表征手段, 研究了沉淀剂对催化剂结构的影响, 探究了催化剂结构与氢解性能之间的关系. 结果表明, 以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂的催化剂由于具有较小的粒径尺寸和较高浓度的 Ni-V_o-Ce 物种, 明显优于其他催化剂的催化性能. 在 170 °C, 4 MPa H_2 , 反应 20 h 条件下, 该催化剂在 THFA 氢解反应中对 1,5-戊二醇的选择性和收率分别为 92.8% 和 90.4%. 该催化剂表现出良好的稳定性, 循环套用 5 次未见明显失活.

关键词: Ni-Ce 催化剂; C—O 键氢解; 四氢糠醇; 1,5-戊二醇

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.01.002

1,5-戊二醇是一种重要的有机合成中间体, 广泛应用于医药、聚酯单体、增塑剂及表面活性剂等合成^[1]. 目前工业上生产 1,5-戊二醇主要是采用石油基路线, 即通过戊二酸及其酯类的加氢催化过程得到^[2], 该合成路线原料不可再生, 因此亟需开发绿色高效可持续的 1,5-戊二醇合成路线. 生物质是唯一可再生的有机碳资源, 储量丰富, 来源广泛, 是替代化石能源生产燃料和化学品的理想选择, 其高值化转化利用是当前化学化工领域的研究热点^[3]. 糠醛是农林废弃物中的木质纤维素通过酸水解得到的产物, 已实现万吨级工业生产, 其中我国的糠醛产量占全球的 70% 以上. 通过糠醛及其加氢衍生物糠醇和四氢糠醇 (THFA) 催化转化合成高附加值化学品具有重要的价值和意义^[4-8]. 由于糠醇和 THFA 分子中羟基的空间位阻效应, 阻碍了环醚 C—O 键在催化剂上的吸附, 同时相对于羟甲基的 C—O 键,

醚 C—O 键的键能更高, 因此经环醚 C—O 键选择性加氢断裂制备 1,5-戊二醇仍具有较大挑战. 目前, THFA 加氢开环制 1,5-戊二醇的催化剂主要有以 Ir^[9-10]、Rh^[10-11]、Pt^[12-13] 为代表的贵金属催化剂, 虽显示出较好的选择性, 但存在价格昂贵、稳定差等问题; 而以 Ni^[14-15] 为代表的非贵金属催化剂, 因其储量丰富, 价廉易得而备受关注, 但仍存在活性、选择性低等问题, 因此构建高效断裂 C—O 键的 Ni 基催化剂极具挑战和吸引力^[16].

Ni 基催化剂的催化性能与活性物种的性质密切相关, 通过调控 Ni 基催化剂的制备工艺能够对其活性物种组成及分布的有效调控. 例如 Xue 等^[17] 分别采用共沉淀法和浸渍法制备了 NiMo/Al₂O₃ 催化剂, 结果显示共沉淀法制备的催化剂形成均匀分布的 NiMoO₄ 物种, 相较于浸渍法制备的催化剂表现出更优异的催化性能. 大量研究发现, 在 THFA

收稿日期: 2024-10-23; 修回日期: 2024-12-25.

基金项目: 国家自然科学基金 (22272187, 22102196, 22102193)、甘肃省科技重大专项 (22ZD6GA003, 23ZDFA016)、甘肃省科技计划基础研究创新群体项目 (23JRRA568) 和中国科学院“西部之光”西部青年学者项目 [The National Natural Science Foundation of China (22272187, 22102196, 22102193), the Major Project of Gansu Province (22ZD6GA003, 23ZDFA016), the Basic Research Creative Groups Project of the Science and Technology Plan of Gansu Province (23JRRA568) and the CAS “Light of West China” Program].

作者简介: 刘琪 (1996-), 女, 博士研究生, 主要从事生物质转化的研究. E-mail: liuqi@licp.cas.cn [Liu Qi (1996-), female, doctor degree candidate, engaged in the research of biomass conversion. E-mail: liuqi@licp.cas.cn].

* 通信联系人, E-mail: zzl@licp.cas.cn; zwhuang@licp.cas.cn.

加氢开环反应中, 采用共沉淀法制备的 Ni-M 催化剂^[18-21], 显示出更好的催化活性. 在共沉淀法的制备工艺中, 沉淀剂对催化剂结构调控发挥重要作用, 并进一步影响其催化性能^[22]. 例如, Chen 等^[23]研究发现高浓度的沉淀剂 (Na_2CO_3) 溶液会减弱金属 Ni 和载体之间的强相互作用, 使得催化剂在反应过程中烧结, 并易产生积碳, 从而降低催化剂使用寿命. Yan 等^[24]通过引入 pH 调节剂乙二胺, 发现 pH 值对以草酸为沉淀剂制备的 Ni 催化剂的形貌产生影响. 同时, 由于 CeO_2 表面丰富的氧空位可以吸附含氧官能团, 而且研究发现通过改变制备工艺中的沉淀剂种类, 可以进一步调控 Ni-Ce 催化剂的结构和氧空位结构^[25]. 考虑到生物质分子中含多种类型含氧官能团, 因此本文通过采用不同沉淀剂制备 Ni-Ce 催化剂并调控 Ni-Ce 催化剂的结构和氧空位结构, 进而实现生物基平台分子中含氧官能团的高选择性加氢转化.

为了深入研究沉淀剂种类对 Ni-Ce 催化剂的形貌、结构和对 THFA 加氢开环性能的影响, 我们选用不同种类沉淀剂 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 制备了一系列 Ni-Ce 催化剂, 研究其对 Ni-Ce 催化剂形貌、结构的影响规律, 考察其在 THFA 加氢开环反应中催化性能, 并探究催化剂结构与氢解性能之间的关联, 为 Ni-Ce 催化剂的可控制备提供新思路.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以乙酸铈和乙酸镍为前驱体, 分别以 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 、 NaOH 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备 Ni-Ce 催化剂, 具体合成方法如下. 首先, 将 40 mmol 乙酸镍和 0.25 mmol 乙酸铈溶于 150 mL 超纯水中, 随后以恒定速度滴加 200 mL 沉淀剂水溶液 ($0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 并剧烈搅拌. 将该混合物在室温下继续搅拌 2 h 后转移至水热釜中, 并在 150°C 下水热 24 h. 降至室温后, 蒸馏水洗涤至滤液呈中性. 滤饼在 80°C 下干燥 12 h 后研磨, 所得粉末置于马弗炉中, 以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 400°C , 并在该温度下保持 3 h. 在催化剂活性测试之前, 使用氢氮混合气还原处理催化剂, 其中还原条件为: 5% H_2/N_2 (体积分), $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 350°C , 并保持 3 h. 依据所用沉淀剂, 将所得 Ni-Ce 催化剂分别标记为 Ni-Ce- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、Ni-Ce- Na_2CO_3 、Ni-Ce- NaOH 和 Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 催化剂中 Ni : Ce 的理论摩尔比为 160 : 1.

1.2 催化剂表征

采用 Rigaku SmartLab X 射线衍射仪 (XRD) 测定 XRD 光谱, 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV, 30 mA), 扫描步长 0.02° , 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$. 采用德国 ZEISS Sigma 360 扫描电子显微镜 (SEM) 观察催化剂微观形貌, 采用牛津 Oxford xplere30 进行能谱面扫. 采用 Micromeritics 公司 ASAP 2020 型物理吸附仪测定分析催化剂比表面积和孔结构, 催化剂在 180°C 下真空预处理后, 在 -196°C 下进行 N_2 吸脱附测试. 催化剂的比表面积根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算所得. 采用美国 Thermo Scientific K-Alpha X 射线光电能谱仪 (XPS) 分析催化剂金属价态, 催化剂在 350°C 、5% H_2/N_2 氛围下还原 3 h 后转移到手套箱中, 将样品放置在密封的样品池中, 避免与空气接触. 随后, 将密封的样品池转移到 XPS 分析室, 准原位 XPS 数据于室温下采集. 采用 Horiba LabRAM HR Evolution 仪器获取催化剂 Raman 光谱信息 (激发波长为 325 nm). 采用天津先权 TP5080 化学吸附分析仪进行 H_2 -程序升温还原 (H_2 -TPR) 测试. 采用美国赛默飞 ARL Perform'X 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测试还原前催化剂中的元素含量.

1.3 催化剂活性和稳定性测试

将 THFA (4.9 mmol)、催化剂 (400 mg) 和溶剂 (乙醇 5 mL) 加入到 100 mL 的反应釜中. 反应釜密封后, 用氢气冲洗 6 次后充入 4 MPa 氢气. 将反应釜放入加热套内, 在 170°C 下反应 12 h. 反应结束后, 将反应釜降温. 使用岛津 GC-2014C 气相色谱仪, 采用内标法 (以 1,4-二氧六环为内标) 对产物进行定量分析.

催化剂的稳定性测试: 将 THFA (4.9 mmol)、催化剂 (250 mg) 和溶剂 (乙醇 5 mL) 加入到 100 mL 反应釜中, 用氢气冲洗反应釜 6 次后充入 4 MPa 氢气, 在 170°C 下反应 12 h. 在每次反应结束后, 将反应混合物离心, 移出上清液用于产物定量分析, 所得固体催化剂重新转移到反应釜中, 并加入原料和溶剂进行循环套用实验.

2 结果与讨论

2.1 催化剂组成与结构分析

利用 SEM 研究沉淀剂对 Ni-Ce 催化剂形貌的影响规律. 如图 1(a) 所示, 采用草酸钠制备的 Ni-Ce 催化剂呈现规整棒状结构, 进一步观察发现其由

近立方体型颗粒粘连而成. 而采用碳酸钠或氢氧化钠为沉淀剂制备的 Ni-Ce- Na_2CO_3 (图 1(e)) 催化剂和 Ni-Ce- NaOH (图 1(i)) 催化剂则由不规则颗粒堆叠而成. 相较于 Ni-Ce- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂 (颗粒粒径约为 200 nm), Ni-Ce- Na_2CO_3 和 Ni-Ce- NaOH 催化剂中的颗粒更小, 约为 100 nm. 选用草酸作为沉淀剂所制备的 Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂为颗粒聚集体, 如

图 1(m) 所示, 相较于其它 Ni-Ce 催化剂, 该催化剂颗粒粒径更小 (约 50 nm), 颗粒之间粘连程度更低. 进一步能谱面扫结果 (图 1(d, h, l, p)) 表明在四种催化剂中, Ni 和 Ce 在催化剂表面均匀分布. 据此, 推断沉淀剂的种类对 Ni-Ce 催化剂的颗粒粒径大小及团聚程度有显著影响, 而较小的颗粒尺寸及低的团聚程度有利于更多活性位点的暴露^[26].

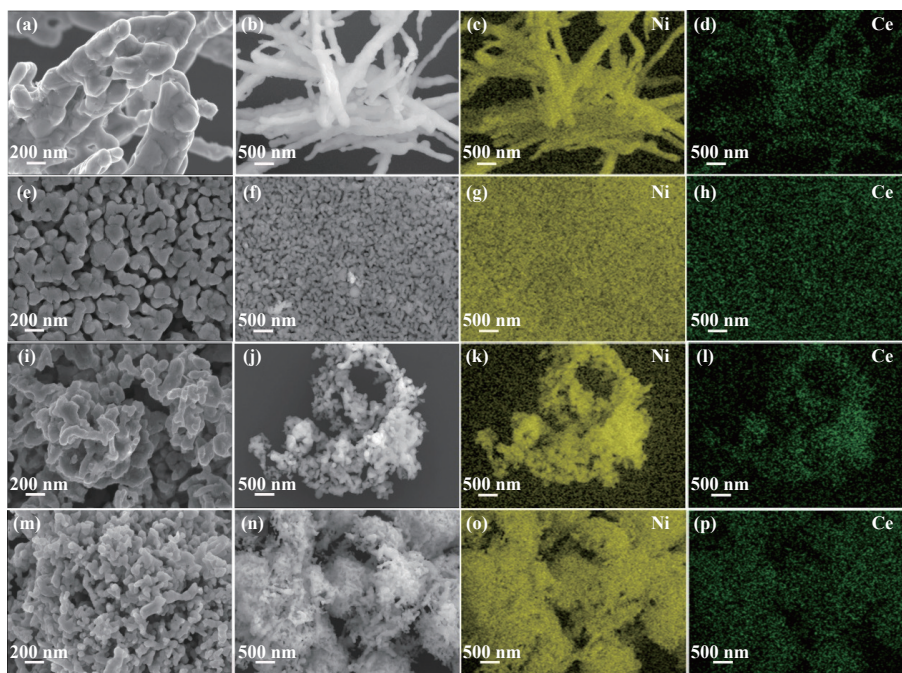


图 1 Ni-Ce- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂 (a-d)、Ni-Ce- Na_2CO_3 催化剂 (e-h)、Ni-Ce- NaOH 催化剂 (i-l) 和 Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂 (m-p) 的 SEM 图和元素分布图

Fig.1 The SEM images and EDS elemental mapping of Ni-Ce- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ catalyst (a-d), Ni-Ce- Na_2CO_3 catalyst (e-h), Ni-Ce- NaOH catalyst (i-l) and Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ catalyst (m-p)

通过 N_2 吸-脱附实验研究不同沉淀剂制备 Ni-Ce 催化剂的物理织构信息. 如图 2(a) 所示, 四种催化剂的 N_2 等温吸脱附曲线为 II 型曲线, 且未观察到明显的回滞环, 这表明催化剂中存在大孔或为无孔结构. Ni-Ce- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、Ni-Ce- Na_2CO_3 、Ni-Ce- NaOH 和 Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂的比表面积分别为 5、3、1 和 $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 其中以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为沉淀剂制备的催化剂具有最大的比表面积, 结合 SEM 结果, 推测主要原因是其具有较小的颗粒粒径. 进一步利用 XRD 对 Ni-Ce 催化剂物相结构进行了表征. 如图 2(b) 所示, 还原前不同沉淀剂制备的催化剂中均出现了明显的 NiO 衍射峰, 说明还原前的样品中 Ni 物种主要以 NiO 存在, 且没有观察到明显的 CeO_2 的衍射峰. 在图 2(c), 四种 Ni-Ce 催化剂的 XRD 图谱 2θ 在 44.5° 、 51.8° 和 76.4° 处均有 3 个特征衍射峰, 分

别归属于金属 Ni(PDF#04-0850) 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面^[27-28], 表明还原后催化剂中 Ni 物种主要以金属 Ni 形式存在. 根据 Scherrer 公式算得 Ni-Ce- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、Ni-Ce- Na_2CO_3 、Ni-Ce- NaOH 和 Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂中的 Ni^0 的粒径大小分别是 94、78、57 和 51 nm (表 1), 其中 Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂中 Ni 的晶粒尺寸最小, 与 SEM 结果一致. 另外, XRD 图谱中并未观察到 CeO_2 的特征衍射峰, 表明催化剂中的 CeO_2 具有小的晶粒尺寸或者以非晶相形式存在. 结合 SEM 电镜结果, 可以推断 CeO_2 团簇均匀分散在 Ni 的表面.

通过 H_2 -TPR 研究了不同沉淀剂制备的 Ni-Ce 催化剂的金属-载体相互作用. 如图 3(a) 所示, H_2 -TPR 曲线显示 Ni-Ce- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、Ni-Ce- Na_2CO_3 、Ni-Ce- NaOH 和 Ni-Ce- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 催化剂均只出现一个氢

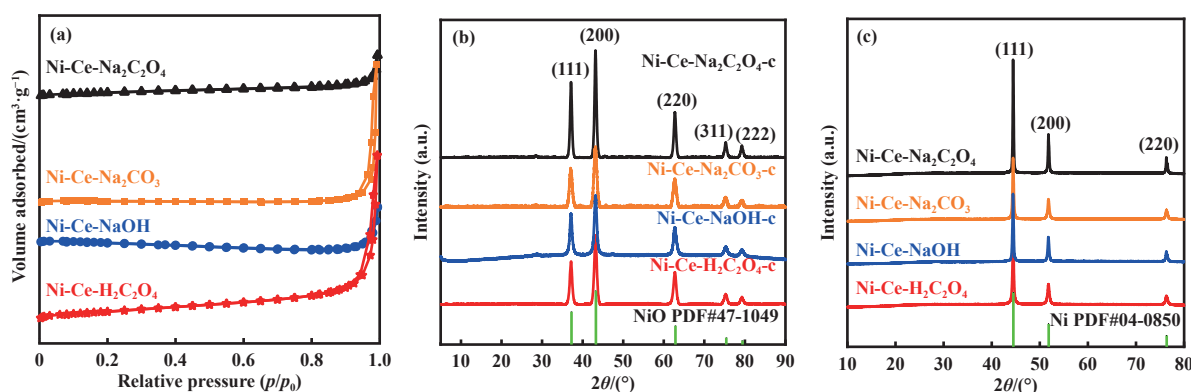


图 2 催化剂 Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 的 (a) N₂ 吸-脱附等温线曲线;

(b) 催化剂还原前和 (c) 还原后的 XRD 谱图

Fig.2 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms curves, XRD patterns of Ni-Ce-Na₂C₂O₄, Ni-Ce-Na₂CO₃, Ni-Ce-NaOH, and Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalysts (b) before and (c) after reduction

表 1 Ni-Ce 催化剂物化性质

Table 1 Structural property of the Ni-Ce catalysts

Catalyst	S_{BET}^a (/m ² ·g ⁻¹)	V_{Pore}^b (/m ³ ·g ⁻¹)	D_{Crys}^c /nm	w(Oxidation-state) ^d /%	
				NiO	CeO ₂
Ni-Ce-Na ₂ C ₂ O ₄	5	16	94	98.2	0.83
Ni-Ce-Na ₂ CO ₃	3	67	78	95.3	1.33
Ni-Ce-NaOH	1	32	57	97.6	1.56
Ni-Ce-H ₂ C ₂ O ₄	12	20	51	97.6	1.45

a. S_{BET} , BET surface area; b. V_{Pore} , Total pore volume;

c. D_{Crys} , Crystallite size was calculated using the Scherrer formula;

d. w(Oxidation-state), Element mass fraction of the calcined catalyst was determined by XRF.

气还原峰, 分别出现在 357、352、373 和 361 °C 处, 对应于 Ni(II) 物种还原为 Ni(0) 物种^[29]. 结果表明 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂中的 Ni 物种和 Ce 具有适中的金属-载体相互作用. 进一步采用紫外 (325 nm) 拉曼光谱研究催化剂结构, 如图 3(b) 所示, 540~550 cm⁻¹ 间出现的峰归属于掺杂 Ni—O 键的振动吸收^[30]. Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂均在该位置出现了峰, 说明 Ni-Ce 催化剂还原之后表面仍有部分 NiO_x 物种, 并没有被完全还原为金属 Ni. 且与 Ni-Ce-Na₂C₂O₄ 催化剂 (549 cm⁻¹) 相比, Ni-Ce-Na₂CO₃ (548 cm⁻¹)、Ni-Ce-NaOH (542 cm⁻¹) 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ (541 cm⁻¹) 催化剂中的 Ni—O 振动峰依次出现明显红移, 这可能是由于 Ni—O 的配位结构发生了改变^[31]. 在 1 100 cm⁻¹ 出现的振动峰, 归属于 Ni—O 振动的 2LO 2 声子散射模式^[32].

图 3(c) 是不同催化剂的准原位 XPS Ni 2p 图

谱. 结果显示, 还原后的催化剂 Ni 物种主要是以 Ni⁰、NiO 和 Ni²⁺ 的形式存在的^[33]. Ni²⁺ 物种存在于 Ni-Ce 界面, Ni²⁺ 掺杂 CeO₂ 形成的 Ni-V_O-Ce 物种存在与 Ni-Ce 界面^[34]. 利用 Ni²⁺/(Ni⁰+NiO+Ni²⁺) 的比值可以计算 Ni-Ce 催化剂中 Ni²⁺ 物种的相对含量, 其中, Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂的 Ni²⁺/(Ni⁰+NiO+Ni²⁺) 的比值分别为 0.38、0.42、0.49、0.52. 这表明 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂含有的 Ni²⁺ 物种含量最高. 由于 CeO₂ 晶格中的 Ce⁴⁺ 易被还原成 Ce³⁺, 同时伴随着氧空位 (Ce³⁺-V_O) 的形成, 可利用 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 的比值估算 Ce³⁺-V_O 氧空位的相对含量. 如图 3(d) 所示, Ce 3d 图谱主要可以解叠为 10 个峰, 其中红线部分的 4 个峰主要归属于 Ce³⁺ 物种, 蓝线部分的 6 个峰归属于 Ce⁴⁺ 物种. 结果显示, Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂的 Ce³⁺/(Ce³⁺+Ce⁴⁺) 的比值分别为 0.32、0.34、0.37、0.40, 即 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂中含有最高浓度的氧空位 Ce³⁺-V_O 物种. 为了进一步证明该结果, 利用 O 1s 图谱分析 Ni-Ce 催化剂中氧空位含量如图 3(e) 所示, O 1s 图谱可分为 3 个峰, 分别对应晶格氧 (O_{lat}), 与氧空位相关的氧物种 (O_{vac}) 和吸附羟基或水分子的氧物种 (O_{ads})^[35]. 利用 O_{vac}/(O_{lat}+O_{vac}+O_{ads}) 比值计算 Ni-Ce 催化剂中 O_{vac} 的相对含量, Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂中 O_{vac} 相对含量分别为 0.44、0.49、0.51、0.53, 表明 Ni-H₂C₂O₄ 催化剂中含有最高浓度的氧空位. 上述结果表明, 沉淀剂的种类会影响 Ni-Ce 催化剂的表面物种及其价态, 其中以 H₂C₂O₄ 作为沉淀剂能有效促进 Ni-Ce 催化剂中氧空位的形成.

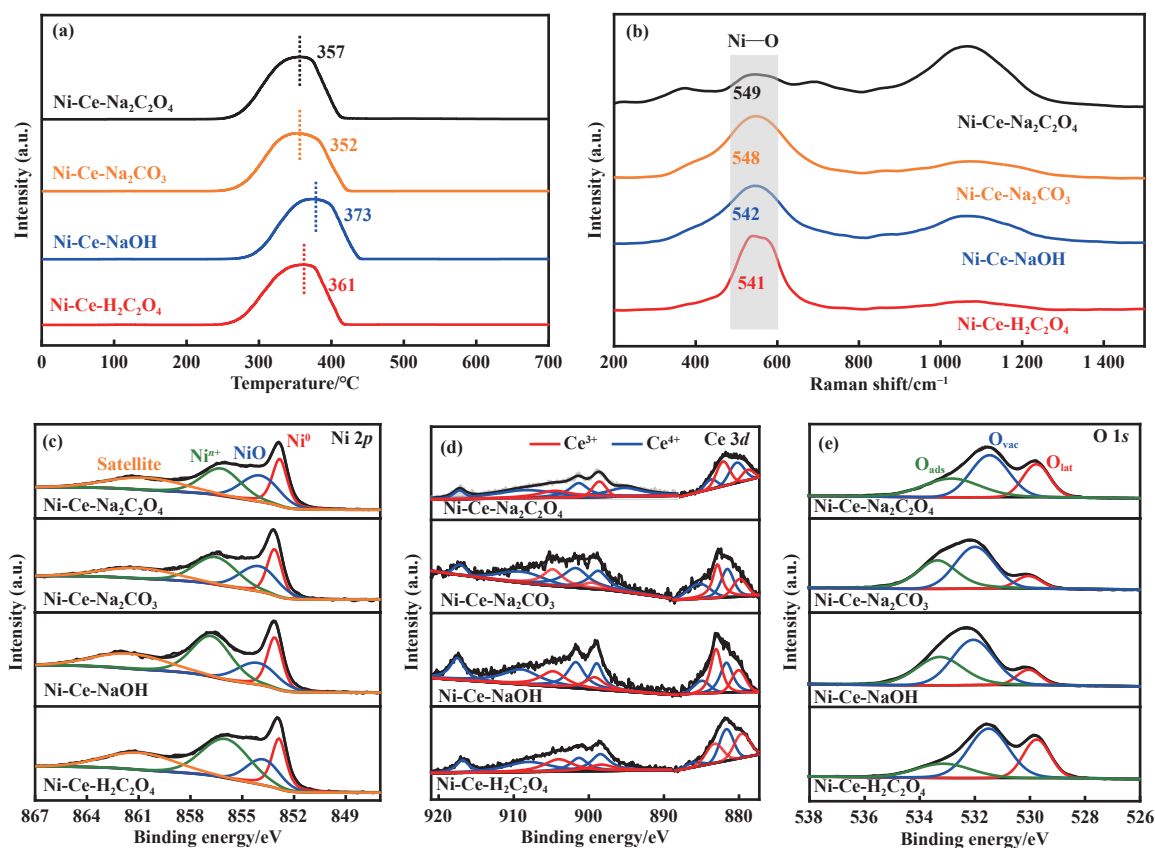


图 3 催化剂 Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 的 (a) H₂-TPR 曲线; (b) Raman 谱图; 准原位 XPS 谱图 (c) Ni 2p, (d) Ce 3d, (e) O 1s

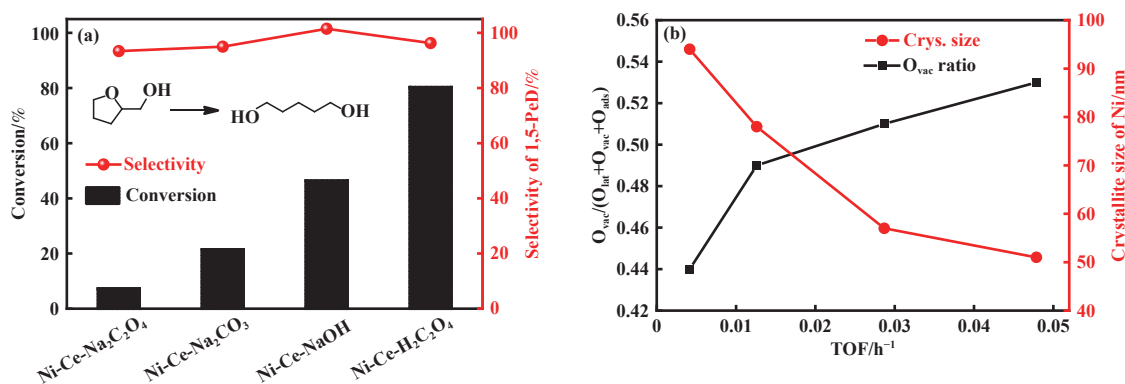
Fig.3 (a) H₂-TPR profiles; (b) Raman spectra; Quasi *in-situ* XPS spectra of (c) Ni 2p, (d) Ce 3d, and (e) O 1s of Ni-Ce-Na₂C₂O₄, Ni-Ce-Na₂CO₃, Ni-Ce-NaOH and Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalysts

2.2 催化剂性能

图 4(a) 为不同沉淀剂制备的 Ni-Ce 催化剂催化 THFA 加氢开环制备 1,5-戊二醇的反应性能结果, 结果显示在 170 °C, 4 MPa H₂ 的条件下反应 12 h, Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂的催化活性呈现递增趋势, 其中 1,5-戊二醇收率分别为 6.8%、20.4%、47.1% 和 77.4%, Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂的反应性能显著高于其他催化剂, 其中 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂的 1,5-戊二醇收率是 Ni-Ce-Na₂C₂O₄ 催化剂的 11.4 倍. 结合上述表征结果, 可以推断 Ni 颗粒粒径尺寸以及界面 Ni-V_o-Ce 物种含量与 THFA 氢解活性密切相关. 将不同催化剂的 TOF 值与 Ni 粒径大小和氧空位浓度进行关联, 如图 4(b) 所示, 随着 Ni 粒径的减小, 催化剂的 TOF 值增大, 推测是因为较小的 Ni 粒径可暴露更多催化位点, 从而提高催化剂催化性能; 同时, 随着氧空位浓度的增加, 催化剂的 TOF 值增大, 表明增加氧空位数量可提高催化活性, 这主要是因

为氧空位的亲氧性促进了其对反应物的吸附与活化^[36]. 较小的 Ni 颗粒粒径尺寸有利于活性金属的分散和活性物种的形成, 同时更多的界面 Ni-V_o-Ce 物种增强对 THFA 的吸附和活化, 二者协同促进 H₂ 活化和 C—O 键氢解断裂.

为了进一步探究其反应路径, 我们对最优催化剂进行了动力学研究, 考察了 H₂ 压力、反应温度及反应时间等因素对催化性能的影响规律. 如图 5(a) 所示, 随着 H₂ 压力从 1 MPa 增加到 4 MPa, THFA 的转化率从 60.5% 增加到 80.3%, 其中 1,5-戊二醇的产率也从 59.8% 增加到 77.4%, 该结果表明 H 物种在反应过程中起重要作用. 当 H₂ 压力继续增加到 5 MPa 时, THFA 的转化率略微增加到 84.1%, 此时 1,5-戊二醇选择性为 92.1%, 说明在高压条件下, 催化剂表面 H 物种吸附饱和. 进一步考察了反应温度对 THFA 加氢开环的影响, 如图 5(b) 所示, 随着温度从 130 °C 升到 170 °C, 发现 THFA 的转化率从 24.5% 迅速增加到 80.3%, 1,5-戊二醇的收率也

图 4 (a) Ni-Ce-Na₂C₂O₄、Ni-Ce-Na₂CO₃、Ni-Ce-NaOH 和 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂在四氢糠醇氢解开环的催化活性;(b) 关联 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂 TOF 值与 Ni 粒径尺寸及氧空位Fig.4 (a) The catalytic activity of Ni-Ce-Na₂C₂O₄, Ni-Ce-Na₂CO₃, Ni-Ce-NaOH and Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalysts for THFA hydrogenolysis ring-opening; (b) Relationship between TOF value and crystallite size of Ni or oxygen vacancy concentration of Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalyst

从 17.8% 增加到 77.4%, 当进一步提高反应温度为 180 °C 时, THFA 的转化率增加到 93.3%, 但是 1,5-戊二醇的收率和选择性分别下降至 72.4% 和 77.6%, 可能是由于反应温度升高, 生成了少量的正丁醇、 γ -戊内酯和 1,4-戊二醇等副产物, 导致目标产物 1,5-戊二醇的选择性下降. 图 5(c) 为 THFA 转化率及 1,5-戊二醇收率与反应时间的关系. 实验结果表明, 随着反应时间的延长, THFA 的转化率逐渐增

加, 随着反应时间延长到 20 h, THFA 的转化率达到 97.4%, 同时反应过程中 1,5-戊二醇的选择性始终保持在 92% 以上, 这表明 1,5-戊二醇经由 THFA 直接氢解生成. 根据以上结果, 提出了可能的反应机理, 如图 6 所示, 首先 THFA 分子通过氧空位吸附到 Ni-Ce 催化剂表面, H₂ 通过表面的金属 Ni 活化解离, 形成的 H 活性物种进攻 THFA 分子, 最后形成目标产物 1,5-戊二醇.

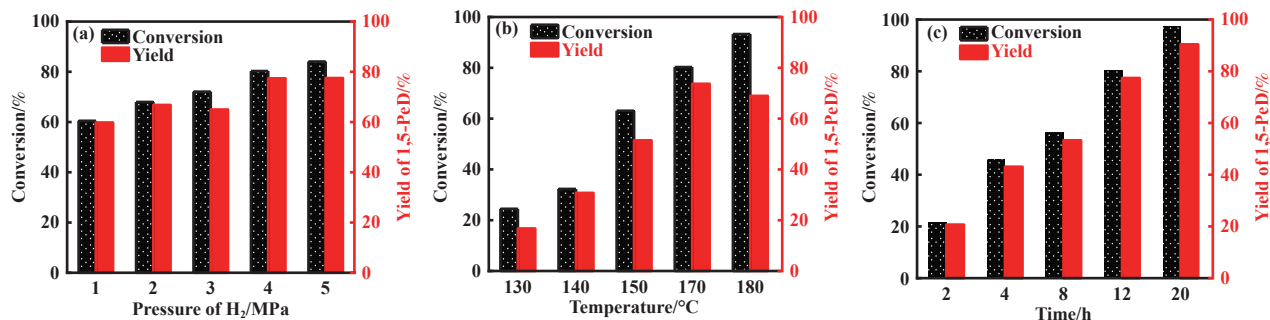
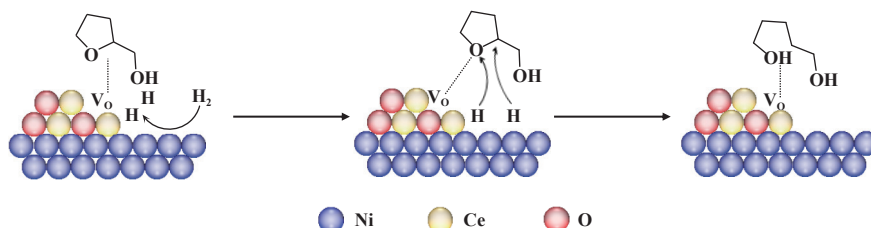
图 5 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂在 THFA 加氢开环反应中反应参数对性能的影响: (a) H₂ 压力; (b) 反应温度; (c) 反应时间Fig.5 Effects of the reaction parameters of THFA hydrogenation ring-opening reaction over Ni-Ce- H₂C₂O₄ catalyst:(a) H₂ pressure; (b) Reaction temperature; (c) Reaction timeReaction conditions: 400 mg catalyst, 4.9 mmol THFA, 5 mL ethanol, (a) 170 °C, 12 h; (b) 4 MPa H₂, 12 h; (c) 170 °C, 4 MPa H₂

图 6 Ni-Ce 催化 THFA 加氢开环到 1,5-戊二醇机理示意图

Fig.6 Proposed reaction process of THFA hydrogenation ring opening to 1,5-pentanediol over Ni-Ce catalysts

图 7(a) 展示了催化剂的稳定性, Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂循环使用 5 次过程中, 并未观察到催化活性的明显下降. 为进一步考察催化剂的结构稳定性, 我们对循环之后的催化剂进行了 XRD 和 SEM 表征, 如图 7(b) 所示, 循环之后的催化剂存在的主要物相仍是金属 Ni. 通过谢乐公式计算得到 Ni 的晶粒尺寸

大小为 59 nm, 与反应前催化剂相比, 其晶粒尺寸未发生显著改变. 图 7(c,d) 分别是 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 新鲜催化剂和循环之后的催化剂的 SEM 对比, 结果显示, 反应后的催化剂颗粒尺寸未见明显增大. 上述结果表明该催化剂在四氢糠醇加氢开环反应中具有良好的稳定性.

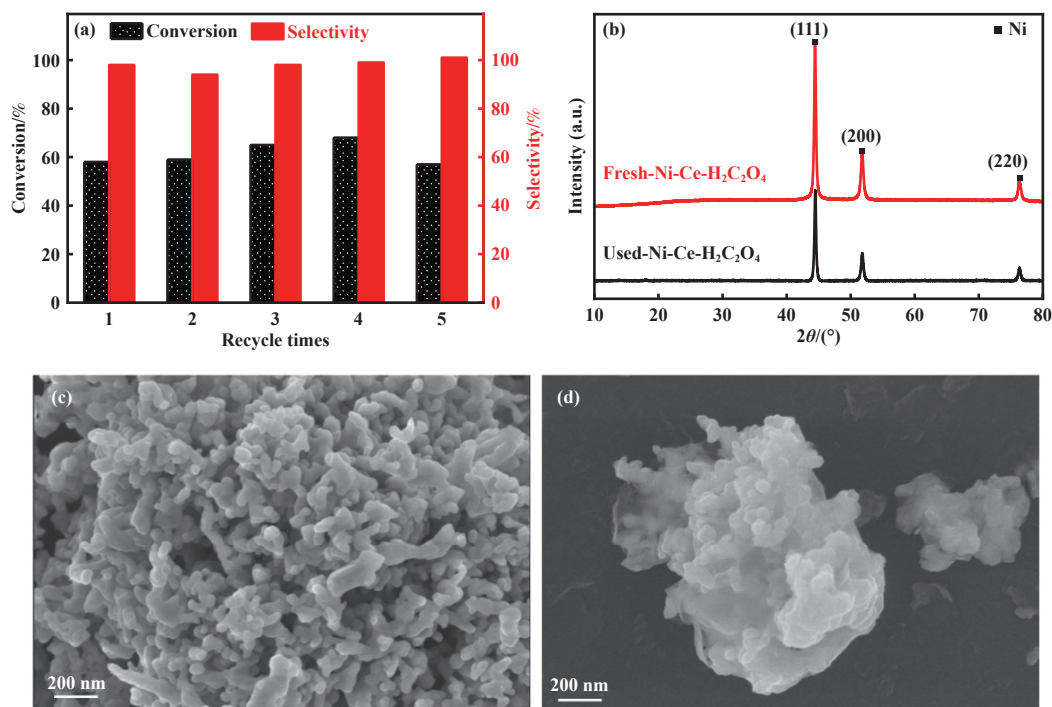


图 7 (a) Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化四氢糠醇开环到 1,5-戊二醇的循环稳定性测试; (b) 反应前后催化剂的 XRD 对比图;

(c) 反应前和 (d) 反应后催化剂的 SEM 对比图

Fig.7 (a) Recycle test of Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalyst in the reaction from THFA to 1,5- pentanediol; (b) XRD patterns of fresh and used Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalyst; SEM images of the (c) fresh and (d) used Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalyst

3 结论

采用 Na₂C₂O₄、Na₂CO₃、NaOH 和 H₂C₂O₄ 等不同沉淀剂通过共沉淀法制备了具有不同形貌和结构的 Ni-Ce 催化剂, 其中 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂在生物基 THFA 加氢开环制 1,5-戊二醇的反应中表现出最优的催化反应性能, 该催化剂的 1,5-戊二醇的收率是 Ni-Ce-Na₂C₂O₄ 催化剂的 11.4 倍. 通过 SEM、XRD、准原位 XPS、H₂-TPR 等一系列表征手段对 Ni-Ce 催化剂进行结构表征, 并结合催化性能分析, 推测 Ni-Ce-H₂C₂O₄ 催化剂的高活性归因于其最小的 Ni 粒径尺寸和最高浓度的氧空位 Ni-V_O-Ce. 同时, 该催化剂也表现出较好的稳定性, 循环使用 5 次未见活性明显下降.

参考文献:

- [1] Kurniawan R G, Karanwal N, Park J, *et al.* Direct conversion of furfural to 1,5-pentanediol over a nickel-cobalt oxide-alumina trimetallic catalyst[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2023, **320**: 121971.
- [2] 邓佳慧, 刘毅, 张良清, 等. 生物质基平台化合物催化转化制备戊二醇 [J]. *化学进展*, 2024, **36**(7): 1061–1087. [Deng J H, Liu Y, Zhang L Q, *et al.* Catalytic transformation of biomass-based platform compounds to pentanediols[J]. *Prog Chem*, 2024, **36**(7): 1061–1087.]
- [3] Zhu J L, Yin G C. Catalytic transformation of the furfural platform into bifunctionalized monomers for polymer synthesis[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**: 10058–10083.
- [4] 高芳芳, 陈静, 黄志威, 等. 生物质基呋喃衍生物选择氢解制备戊二醇和己二醇研究进展 [J]. *分子催化*, 2018, **32**(3): 276–293. [Gao F F, Chen J, Huang Z W,

- et al.* Recent advances in the selective hydrogenolysis of biomass-based furan derivatives to pentanediols and hexanediol[J]. *J Mol Catal (China)*, 2018, **32**(3): 276–293.]
- [5] Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K. Catalytic reduction of biomass-derived furanic compounds with hydrogen[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**: 2655–2668.
- [6] Chen S, Wojcieszak R, Dumeignil F, *et al.* How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5-hydroxymethyl-furfural[J]. *Chem Rev*, 2018, **118**(22): 11023–11117.
- [7] Li N, Zong M H. (Chemo)biocatalytic upgrading of biobased furanic platforms to chemicals, fuels, and materials: A comprehensive review[J]. *ACS Catal*, 2022, **12**(16): 10080–10114.
- [8] Wu J, Gao G, Li J L, *et al.* Efficient and versatile CuNi alloy nanocatalysts for the highly selective hydrogenation of furfural[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, **203**: 227–236.
- [9] Pholjaroen B, Li N, Huang Y Q, *et al.* Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over vanadium modified Ir/SiO₂ catalyst[J]. *Catal Today*, 2015, **245**: 93–99.
- [10] Chen K Y, Mori K, Watanabe H, *et al.* C—O bond hydrogenolysis of cyclic ethers with OH groups over rhenium-modified supported iridium catalysts[J]. *J Catal*, 2012, **294**: 171–183.
- [11] Gondre C, Meille V, Ouali M, *et al.* Investigation of the bifunctionality of catalysts based on Rh associated with an oxophilic promoter in the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol[J]. *J Catal*, 2024, **430**: 115305.
- [12] Kuang B F, Zhang Q, Fang Y X, *et al.* Ring opening of cyclic ether for selective synthesis of renewable 1,5-pentanediol over Pt/WO₃@SiO₂ catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, **59**(20): 9372–9381.
- [13] Feng S X, Nagao A, Aihara T, *et al.* Selective hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol on Pt/WO₃/ZrO₂ catalysts: Effect of WO₃ loading amount on activity[J]. *Catal Today*, 2018, **303**: 207–212.
- [14] Lee J, Xu Y, Huber G W. High-throughput screening of monometallic catalysts for aqueous-phase hydrogenation of biomass-derived oxygenates[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, **140/141**: 98–107.
- [15] Soghrati E, Kok Poh C, Du Y H, *et al.* C—O hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over Bi - functional nickel - tungsten catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2018, **10**(20): 4652–4664.
- [16] 盖媛媛, 李建法, 孙瑞霞, 等. Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化乙酰丙酸加氢制 γ -戊内酯 [J]. *分子催化*, 2018, **32**(5): 415–424. [Gai Y Y, Li J F, Sun R X, *et al.* Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone catalyzed by Ni/SiO₂-Al₂O₃[J]. *J Mol Catal (China)*, 2018, **32**(5): 415–424.]
- [17] Liu F, Xu S P, Cao L, *et al.* A comparison of NiMo/Al₂O₃ catalysts prepared by impregnation and coprecipitation methods for hydrodesulfurization of dibenzothiophene[J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(20): 7396–7402.
- [18] Al-Yusufi M, Steinfeldt N, Eckelt R, *et al.* Efficient base nickel-catalyzed hydrogenolysis of furfural-derived tetrahydrofurfuryl alcohol to 1, 5-pentanediol[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2022, **10**(15): 4954–4968.
- [19] Rao T U, Suchada S, Choi C, *et al.* Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol in 2-butanol over an equimolar Ni-Cu-Al catalyst prepared by the co-precipitation method[J]. *Energy Convers Manage*, 2022, **265**: 115736.
- [20] Zhao W Q, Bai X W, Lin X R, *et al.* Selective and efficient production of 1, 5-pentanediol from tetrahydrofurfuryl alcohol using Ni-La(OH)₃ catalysts[J]. *Fuel*, 2023, **354**: 129312.
- [21] Zhao Z L, Gao G, Xi Y J, *et al.* Inverse ceria-nickel catalyst for enhanced C—O bond hydrogenolysis of biomass and polyether[J]. *Nat Commun*, 2024, **15**(1): 8444.
- [22] Lee Y H, Kim H M, Jeong C H, *et al.* Effects of precipitants on the catalytic performance of Cu/CeO₂ catalysts for the water-gas shift reaction[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(19): 6380–6389.
- [23] Ye S S, Guo J W, Wang Y B, *et al.* Effect of sodium content on the interaction between Ni and support and catalytic performance for syngas methanation over Ni/Zr-Yb-O catalysts[J]. *Chin J Chem Eng*, 2019, **27**(11): 2705–2711.
- [24] 郭建辉, 谌思磊, 陈小松, 等. 沉淀-转化法制备纤维状复杂草酸镍盐 [J]. *粉末冶金技术*, 2023, **41**(2): 137–142. [Wu J H, Chen S L, Chen X S, *et al.* Preparation of fiber-like complex nickel oxalate by precipitation-transformation method[J]. *Powder Metall Technol*, 2023, **41**(2): 137–142.]
- [25] 王路辉. Ni-CeO₂ 催化剂上水煤气变换和逆水煤气变换反应的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2008. [Wang L H. The study on Ni-CeO₂ catalysts for water-gas shift and reverse water-gas shift reaction[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.]
- [26] Nakagawa Y, Nakazawa H, Watanabe H, *et al.* Total hydrogenation of furfural over a silica-supported nickel catalyst prepared by the reduction of a nickel nitrate precursor[J]. *ChemCatChem*, 2012, **4**(11): 1791–1797.

- [27] 赵芳, 王长真, 田亚妮, 等. Ni-M/SiO₂ 催化 1,4-丁炔二醇加氢的金属助剂效应 [J]. *分子催化*, 2019, **33**(1): 83–89. [Zhao F, Wang C Z, Tian Y N, *et al.* Metal promoter effect of Ni-M/SiO₂ in hydrogenation of 1,4-butyne diol[J]. *J Mol Catal (China)*, 2019, **33**(1): 83–89.]
- [28] 杨坚, 李雪梅, 张佳, 等. Ni-Fe-Al-O 双金属催化剂在生物质基 2-羟基四氢吡喃还原胺化合成 5-氨基-1-戊醇中的性能研究 [J]. *分子催化*, 2022, **36**(2): 118–128. [Yang J, Li X M, Zhang J, *et al.* Reductive amination of biomass-derived 2-hydroxytetrahydropyran to 5-amino-1-pentanol over bimetallic Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts[J]. *J Mol Catal (China)*, 2022, **36**(2): 118–128.]
- [29] Cui B L, Wang H, Han J Y, *et al.* Crystal-phase-depended strong metal-support interactions enhancing hydrodeoxygenation of m-cresol on Ni/TiO₂ catalysts[J]. *J Catal*, 2022, **413**: 880–890.
- [30] Li Y X, Liu J L, Li S Q, *et al.* Codcoration of phosphate and iron for improving oxygen evolution reaction of layered Ni(OH)₂/NiOOH[J]. *ACS Catal*, 2024, **14**(7): 4807–4819.
- [31] Tang X, Song C Q, Li H B, *et al.* Thermally stable Ni foam-supported inverse CeAlO_x/Ni ensemble as an active structured catalyst for CO₂ hydrogenation to methane[J]. *Nat Commun*, 2024, **15**(1): 3115.
- [32] Luo S J, Li X M, Gao W G, *et al.* An MOF-derived C@NiO@Ni electrocatalyst for N₂ conversion to NH₃ in alkaline electrolytes[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, **4**(1): 164–170.
- [33] Italiano C, Llorca J, Pino L, *et al.* CO and CO₂ methanation over Ni catalysts supported on CeO₂, Al₂O₃ and Y₂O₃ oxides[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2020, **264**: 118494.
- [34] Zhao Z L, Gao G, Xi Y J, *et al.* Selective and stable upgrading of biomass-derived furans into plastic monomers by coupling homogeneous and heterogeneous catalysis[J]. *Chem*, 2022, **8**(4): 1034–1049.
- [35] Ye F H, Zhang S S, Cheng Q Q, *et al.* The role of oxygen-vacancy in bifunctional indium oxyhydroxide catalysts for electrochemical coupling of biomass valorization with CO₂ conversion[J]. *Nat Commun*, 2024, **14**(1): 2040.
- [36] Zhao Z L, Yang C, Sun P, *et al.* Synergistic catalysis for promoting ring-opening hydrogenation of biomass-derived cyclic oxygenates[J]. *ACS Catal*, 2023, **13**(8): 5170–5193.

Effect of Precipitators on Selective Hydrogenation Ring-opening of Tetrahydrofurfuryl Alcohol over Ni-Ce Catalysts

LIU Qi^{1,2}, LI Fuwei², SUN Peng¹, GAO Guang¹, XI Yongjie¹, ZHAO Zelun^{1*}, HUANG Zhiwei^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, State Key Laboratory of Low Carbon Catalysis and Carbon Dioxide Utilization, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The transformation of biomass-based furan compounds to high-valued hydroxy-containing polyester monomer has attracted attention in the fields of green chemistry, and the catalytic selectivity and stability of non-noble metal catalysts in the selective scission of C—O bond needs to be improved. In this work, Ni-Ce catalysts are prepared by co-precipitation method using sodium oxalate (Na₂C₂O₄), sodium carbonate (Na₂CO₃), sodium hydroxide (NaOH), and oxalic acid (H₂C₂O₄) as precipitators, respectively. The structure of catalysts is characterized by SEM, XRD, BET, quasi *in-situ* XPS and Raman. The effects of different precipitants on catalytic performance of Ni-Ce catalysts in the transformation of tetrahydrofurfuryl alcohol (THFA) to 1,5-pentanediol are investigated, and the structure-activity relationship is preliminarily discussed. The Ni-Ce-H₂C₂O₄ catalyst shows higher catalytic activity (the selectivity and yield of 1,5-pentanediol up to 92.8% and 90.4%, respectively) at 170 °C under 4 MPa H₂ for 20 h, which can be attributed to its smaller particle size and higher concentration of Ni-V_o-Ce species. Furthermore, the catalyst shows good stability and can be recycled 5 times.

Key words: Ni-Ce catalyst; C—O bond hydrogenolysis; tetrahydrofurfuryl alcohol; 1,5-pentanediol