

文章编号: 1001-3555(2007)04-0294-06

镍基催化剂上糠醛选择性加氢合成糠醇

刘琪英, 李 勇, 蔡伟杰, 李 娟, 徐奕德, 中文杰

(中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 采用浸渍法制备了一系列负载的 Ni 催化剂, 用于糠醛选择性加氢反应. 用 XRD、TPR 等手段对 Ni/ γ -Al₂O₃ 样品进行了表征. 结果表明, Ni 负载量在 5 ~ 115% 范围内, 高度分散于载体 γ -Al₂O₃ 表面, Ni 负载量进一步提高到 20%, 则在载体表面聚集成为微晶. 在 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 样品上提高焙烧温度有利于 Ni 的前驱体分解且高度分散于载体表面. Ni²⁺ 与 γ -Al₂O₃ 存在较强的相互作用, 但这种相互作用随着 Ni 负载量的增加而逐渐减弱, 随着焙烧温度的增加而逐渐增强. 与其他载体负载的 Ni 催化剂相比, Ni/ γ -Al₂O₃ 由于其大的表面和适当的表面结构, 在糠醛加氢反应中表现出一定的活性和较高的选择性, 且随着 Ni 负载量的增加, 活性逐渐增强, 但选择性有所下降. 另外催化剂的焙烧温度、还原温度, 反应温度和溶剂对该反应均有较大影响, 采用极性有机溶剂, 适宜的焙烧和还原温度有利于催化剂活性和选择性的提高.

关 键 词: 镍; 三氧化二铝; 浸渍; 糠醛加氢; 糠醇

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

糠醛是呋喃工业的重要原料, 由玉米芯、甘蔗渣等可再生资源提炼而得, 由于糠醛含有不饱和的 C=O 和 C=C 键, 因此其化学性质十分活泼. 糠醛通过催化加氢可制得众多的衍生物. 糠醛分子中的 C=O 键选择性加氢得到的产物糠醇是一种重要的有机中间体, 可用于生产赖氨酸、维生素 B1、各种呋喃树脂、塑料, 还可用作溶剂、增塑剂、分散剂和润滑剂等^[1]. 糠醛催化加氢生产糠醇的工艺分为气相加氢和液相加氢两种, 国内的生产厂家多采用液相加氢工艺. 目前工业上常用的 Cu-Cr 催化剂具有选择性高、活性好等优点^[2, 3], 但由于该催化剂含有有毒物质 Cr, 易对环境造成严重污染, 因此传统的 Cu-Cr 催化剂正面临淘汰. 在保持 Cu-Cr 催化剂高的活性和选择性基础上, 开发无 Cr 的新型催化剂势在必行. 从文献报道的结果来看, 负载的铜催化剂^[4~19]、非晶态镍合金^[10, 11]及改性的非晶态镍合金^[12~15]催化剂、骨架钴^[16]及镍^[17]催化剂和负载的贵金属钨^[18]和铂^[19, 20]等催化剂均表现出较高的活性和选择性. 镍是最常用的加脱氢金属催化剂之一, 其优异的加脱氢性能和较温和反应条件使其不论在工业生产还是在实验室中应用极为广泛. 本文采用传统的浸渍法制备一系列的负载的镍催化

剂, 并考察了其在糠醛选择性加氢制糠醇中的催化性能.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

不同担载量的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂采用浸渍法制备. 制备过程如下: 先将 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶于去离子水中, 以 H₂O: γ -Al₂O₃ 为 10 mL: 1 g 的比例加入 γ -Al₂O₃ (抚顺石化公司催化剂厂, 表面积 298 m²/g), 室温搅拌 12 h, 使其充分吸附, 将所得的浆态物质于 80 °C 蒸干水份, 100 °C 干燥, 500 °C 于马弗炉中焙烧 4 h 即得担载的 Ni/ γ -Al₂O₃ 样品. 10% Ni/MgO、10% Ni/TiO₂、10% Ni/ZrO₂、10% Ni/USY、10% Ni/ α -Al₂O₃、10% Ni/WO_x-ZrO₂ 的制备过程与上述过程相同, 均以 Ni(NO₃)₂·6H₂O 为前驱体制备. α -Al₂O₃ 由 γ -Al₂O₃ 于 1200 °C 焙烧 6 h 而得. WO_x-ZrO₂ 的制备过程如下: 将 2.5 g 焙烧好的 ZrO₂ 加入 25 mL 溶解了 0.519 g 偏钨酸铵的水溶液, 室温搅拌 12 h, 80 °C 蒸干水份, 100 °C 干燥, 800 °C 焙烧 4 h, 得到 WO_x-ZrO₂ 样品.

1.2 催化剂表征

X 射线粉末衍射 (XRD) 测试在日本 Rigaku 公

收稿日期: 2006-09-08; 修回日期: 2006-11-08.

作者简介: 刘琪英, 男, 生于 1975 年, 博士生. E-mail: lqy501@dicp.ac.cn, Tel: 0411-84379251.

司的 D/max-2500/PC 粉末衍射仪上采集, 采用镍过滤的铜 K_{α} ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 射线, 工作电压和电流分别是 40 kV 和 100 mA.

程序升温还原 (TPR) 实验在 TP-5000-II 多用吸附仪上进行. 50 mg (0.450 ~ 10.280 mm) 样品装入 U 形管中, 先于 300 °C 高纯 N_2 (99.999%) 下预处理 30 min, 降至室温后切换至 5% H_2/N_2 (v/v), 流量为 30 mL/min, 待基线平稳后, 以 10 °C/min 上升至 900 °C, 同时用 TCD 检测器记录谱线.

1.3 催化性能评价

在 100 mL 带机械搅拌的不锈钢高压反应釜中进行催化性能评价. 将预先还原好的 1.0 g 催化剂、40 mL 无水乙醇、4 mL 糠醛加入到反应釜中, 通氢气数次以排除其中的空气, 加热升温至预定温度, 通氢气至 1.5 MPa, 开启搅拌, 并开始计时, 不同反应时间的反应料液经采样阀排出收集, 用上海天美科学仪器有限公司生产的 6890F 型气相色谱仪、FID 检测器进行分析, 归一化法定量, 色谱柱为 IN-NOWAX (50 m × 0.2 mm × 0.2 μm) 毛细管柱.

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 列出了不同 Ni 负载量的 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 样

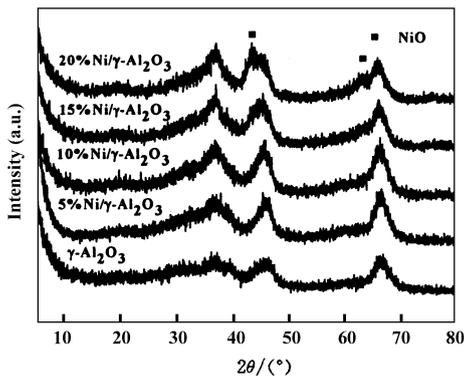


图 1 不同 Ni 负载量的 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of $Ni/\gamma-Al_2O_3$ with various Ni loading

品的 XRD 谱图. 如图所示, 在其负载量在 5% 至 15% 的范围内, $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 样品没有出现对应于 NiO 的特征衍射峰, 而呈现与载体 $\gamma-Al_2O_3$ 相同的无定形的衍射峰, 说明此时 NiO 在载体表面呈高度分散状态, 当 Ni 的负载量达到 20% 时, 在其 XRD 谱图上出现了对应于 NiO 的弥散峰^[21], 表明此时

Ni 在载体表面已开始聚集成微晶. 10% $NiO/\gamma-Al_2O_3$ 样品在不同焙烧温度下的 XRD 谱图见图 2, 可以看出, 未焙烧的样品呈现 Ni-Al 水滑石类的特

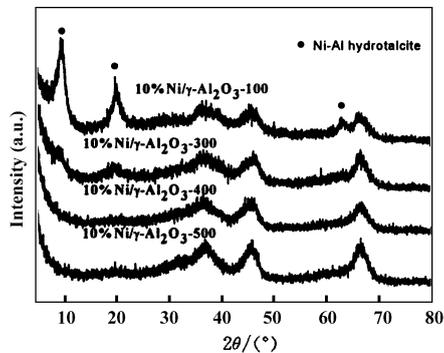


图 2 不同焙烧温度的 10% $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of 10% $Ni/\gamma-Al_2O_3$ at various calcination temperature

征衍射峰^[22], 焙烧温度提高到 300 °C, 仍有部分水滑石类物种存在, 焙烧温度进一步提高到 400 °C 以上, 则完全脱水变成相应的氧化物, 且在载体表面呈高度分散状态.

2.2 TPR 结果分析

图 3 列出了不同 Ni 负载量的 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂样品的 TPR 谱图, 从图可看出, 在实验的 Ni 负

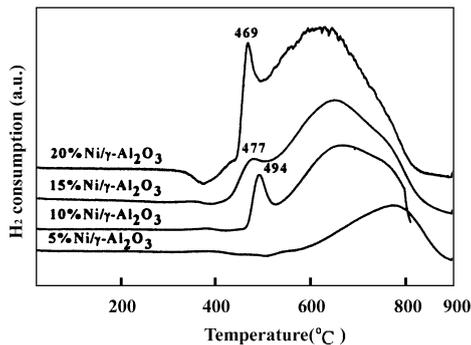


图 3 不同负载量的 $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 样品的 TPR 谱图

Fig. 3 TPR profiles of $Ni/\gamma-Al_2O_3$ with various nickel loadings

载量范围内, 所有样品均在 500 ~ 850 °C 之间出现一较宽的还原峰, 除 5% $Ni/\gamma-Al_2O_3$ 样品外, 在较低的温度范围还出现一较尖锐的还原峰, 随着 Ni 负载量的增加, 这两个还原峰均向低温方向移动. 将 Ni 负载到大面积的 $\gamma-Al_2O_3$ 上经高温焙烧后, 载体与活性组分间存在较强的相互作用, 导致 Ni^{2+} 需在更高的温度下才能被还原, 当 Ni 的负载量较低

(如 5% Ni/ γ -Al₂O₃)时,所有的 Ni²⁺ 均直接与载体接触,这时 Ni²⁺ 可认为近似的处于单层分散状态,因此,在 TPR 谱图上表现为只在较高的温度范围内出现较宽的还原峰,当 Ni 的负载量高于 5% 时,TPR 谱图上还在较低温度出现了 Ni²⁺ 的还原峰,且随着 Ni 负载量的增加,还原峰向低温方向移动,这是因为,负载量的增加,有一部分 Ni²⁺ 并未与载体直接相互作用,而是以微晶的形式依附于直接与载体相互作用的 Ni²⁺,致使其与在载体相互作用较弱,还原温度也就较低,负载量增加的越多,这种效应就越明显,如图 3 所示,其对应于相互作用的还原峰由 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 的 494 °C 下降到 20% Ni/ γ -Al₂O₃ 的 469 °C. 催化剂焙烧温度对其 TPR 行为也有很大影响, Ni²⁺ 与载体的相互作用随着焙烧温度的提高而逐渐增强,如图 4 所示,与高温(如 500 °C)焙烧的样品相比,低温(如 300 °C)焙烧的样品,由于 Ni²⁺ 与载体间相互作用较弱,因此,其还原温度较低. 从图 4 还可以看出,催化剂的焙烧温度在

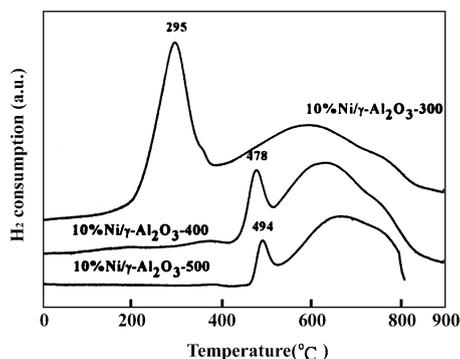


图 4 不同焙烧温度的 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 样品的 TPR 谱图

Fig. 4 TPR profiles of 10% Ni/ γ -Al₂O₃ at various calcination temperatures

400 °C 以上,还原峰位置变化较小,说明 Ni²⁺ 与载体的相互作用变化亦较小.

2.3 催化性能评价

2.3.1 载体酸碱性的影响 表 1 比较了几种常见的载体负载的 10% 的镍基催化剂上糠醛选择性

表 1 负载的镍催化剂上糠醛加氢反应^a

Table 1 Furfural hydrogenation over various supported nickel catalysts

Catalyst	Reaction temperature(°C)	Time (h)	Conversion (%)	Product distribution (%)		
				Furfural alcohol	Tetrahydro-furfural alcohol	Others
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃	80	1	4.1	92.0	4.8	3.2
		2	12.0	89.6	5.6	4.8
		3	16.2	90.8	3.7	5.5
10% Ni/ α -Al ₂ O ₃	80	1	12.2	66.3	5.5	28.2
		2	22.7	63.7	4.6	31.7
		3	30.8	60.4	3.5	36.1
10% Ni/ZrO ₂	80	1	33.1	8.3	-	91.7
		2	46.0	11.6	-	88.4
		3	48.7	14.8	-	85.2
10% Ni/TiO ₂	80	1	2.4	100.0	-	-
		2	2.6	100.0	-	-
		3	3.0	100.0	-	-
10% Ni/MgO	80	1	1.4	61.6	14.5	23.9
		2	1.6	57.7	20.3	22.0
		3	1.4	60.8	9.3	29.9
10% Ni/USY	80	1	21.2	3.6	-	96.4
		2	41.3	0.8	-	99.2
		3	44.2	1.1	-	98.9
10% Ni/WO _x -ZrO ₂	80	1	18.4	4.8	-	95.2
		2	40.2	6.0	-	94.0
		3	43.3	7.9	0.4	91.7

a Reaction conditions: furfural, 4 mL; ethanol, 40 mL; reaction pressure, 1.5 MPa; stirring speed, 800 r. p. m.; the catalysts were calcined at 500 °C for 4 h in oven and reduced at 600 °C for 2 h under pure H₂ (99.999%)

加氢的反应结果. 在以醇类为溶剂进行液相加氢反应时,溶液中始终存在溶剂分子中的羟基与反应物

分子中的羰基经脱水而发生的缩醛反应和反应物分子中 C=C 键和 C=O 键的加氢反应的竞争. 在

10%的镍负载的 USY 和 $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ 和 ZrO_2 等酸性载体, 由于其表面存在大量的酸性中心, 加快了有利于缩醛产物生成的反应速率, 从而导致加氢产物糠醇的选择性降低, 如表 1 所示, 在该类载体上, 糠醇的选择性均低于 15%; 而对碱性载体负载的样品 10% Ni/ TiO_2 和 10% Ni/ MgO , 糠醇的选择性则提高到 60% 以上, 而在 10% Ni/ TiO_2 催化剂上糠醇的选择性高达 100%, 这是由于催化剂的碱性环境能够有效抑制缩醛产物的生成, 从而使糠醇的选择性得以提高. 但是, 从表 1 可以看出, 碱性载体负载的 Ni 催化剂的活性均低于 5%, 这可能是由于催化剂载体与活性组分镍在高温焙烧时 Ni^{2+} 扩散进入载体氧化物骨架形成相应的 NiTiO_3 和 NiMg_2O_4 , 从而导致 Ni^{2+} 在实验还原温度下难以被还原成金属态的缘故^[23,24]; 在 10% Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品上, 糠醇的转

化率和选择性分别为 30% 和 60% 左右, 介于酸性和碱性载体之间, 这可能是由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 经高温焙烧处理后, 其表面的大部分羟基脱除, 从而导致其表面酸性位的减少. 在 10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 糠醛的转化率较低, 但糠醇的选择性却高达 90%. 由前面的 TPR 结果可知, Ni^{2+} 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面存在较强的相互作用, 在实验所用的还原温度下, 仍有大量的 Ni^{2+} 未被还原, 而这些 Ni^{2+} 有可能与糠醛的极性基团 $\text{C}=\text{O}$ 存在较强的吸附作用, 从而更利糠醇的生成.

2. 3. 2 不同 Ni 负载量的 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上糠醛选择性加氢 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品, 负载 Ni 后对糠醇表现出约 90% 的高选择性. 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体进一步考察了 Ni 负载量对其活性和选择性的影响. 如表 2 所示, 随着 Ni 负载量的增加, 该类催化剂的活

表 2 不同负载量的 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上糠醛加氢反应^a

Table 2 Furfural hydrogenation over Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with various nickel loadings

Catalyst	Reaction temperature (°C)	Time (h)	Conversion (%)	Product distribution (%)		
				Furfural alcohol	Tetrahydro-furfural alcohol	Others
5% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	1	4.9	84.4	4.5	11.1
		2	7.7	85.5	2.6	11.9
		3	10.4	86.7	1.8	11.5
10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	1	4.1	92.0	4.8	3.2
		2	12.0	89.6	5.6	4.8
		3	16.2	90.8	3.7	5.5
15% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	1	8.4	79.6	5.5	14.9
		2	21.6	73.7	5.0	21.3
		3	27.6	78.7	4.5	16.8
20% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	1	17.9	80.6	7.1	12.3
		2	37.9	81.4	5.7	12.9
		3	52.7	79.4	6.1	14.5

a Reaction conditions are the same as Table 1.

性增加, 在 10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上表现出最高的糠醇选择性, Ni 的负载量过高或过低均使糠醇的选择性降低, 当 Ni 的负载量超过 15% 时, 糠醇的选择性在 80% 左右. 从表 2 还可以看出, 随着 Ni 的负载量增加, 糠醛的完全加氢产物——四氢糠醇的选择性略有增加, 这可能是由于催化剂表面活性中心数量不同造成的, 负载量增加, 表面上活性中心增多, 促使糠醇进一步加氢生成四氢糠醇, 导致糠醇的选择性有所下降.

2. 3. 3 10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备条件对糠醛选择性加氢的影响 在 10% Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 样品上, 考察了焙烧温度、还原温度、反应温度以及溶剂对其催化性能的影响, 结果如表 3 所示. 焙烧温度对该类

催化剂性能影响很大, 随着焙烧温度的增加, 糠醛的转化率下降, 糠醇的选择性有所上升, 如表 3 所示, 500 °C 下焙烧的样品表现出 90% 的糠醇选择性, 同时, 其完全加氢产物四氢糠醇含量稍有上升, 而除此之外的缩醛产物却大大下降. 这是因为随着焙烧温度的升高, Ni^{2+} 与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相互作用增强, 在相同的温度下还原时, 使得镍的还原度减少, 因此导致其活性下降. 同时, 由于 Ni^{2+} 在载体表面的分散度提高, 有可能覆盖其表面的酸性中心, 导致糠醛与溶剂分子经脱水产生的缩醛产物的大大减少.

还原温度对该催化剂也有较大影响, 如表 3 所示, 500 °C 还原 2 h 后, 催化剂的活性大大下降, 对

表3 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂上反应、焙烧及还原温度的影响^aTable 3 Effect of reaction, calcination and reduction temperatures on the furfural hydrogenation over 10% Ni/ γ -Al₂O₃

Catalyst	Reaction temperature(°C)	Time (h)	Conversion (%)	Product distribution (%)		
				Furfural alcohol	Tetrahydro-furfural alcohol	Others
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -100-600-2	80	1	14.4	75.5	2.9	21.6
		2	28.3	86.6	2.7	10.7
		3	36.6	86.4	3.6	10.0
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -300-600-2	80	1	5.1	72.6	8.9	18.5
		2	14.1	78.3	5.0	16.7
		3	19.3	77.8	3.0	19.2
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -400-600-2	80	1	5.6	89.2	4.5	6.3
		2	10.5	85.2	5.6	9.2
		3	13.8	84.9	6.8	8.3
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -500-600-2	80	1	4.1	92.0	4.8	3.2
		2	12.0	89.6	5.6	4.8
		3	16.2	90.8	3.7	5.5
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -500-500-2	80	1	2.8	84.0	-	16.0
		2	4.5	82.1	-	17.9
		3	6.1	81.7	-	18.3
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -100-600-2	120	1	27.0	46.9	1.3	51.8
		2	40.7	50.5	0.8	48.7
		3	51.5	54.6	2.5	42.9
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -500-600-2	120	1	13.6	63.4	1.7	34.9
		2	37.8	61.6	1.2	37.2
		3	41.3	59.9	1.3	38.8
10% Ni/ γ -Al ₂ O ₃ -500-600-2 ^b	120	1	12.8	92.5	4.5	3.0
		2	12.1	92.3	7.2	0.5
		3	17.4	94.7	5.0	0.3

a Reaction conditions are the same as Table 1. The numbers of the samples indicate calcination temperatures(°C), reduction temperatures(°C) and reduction time(h), respectively.

b Cyclohexane used as solvent.

糠醇的选择性也有所下降,而缩醛产物的含量则有较大上升,这可能是还原温度过低,有部分 Ni²⁺ 未被还原所造成的。

另外,当反应温度提高到 120 °C,催化剂的活性有较大上升,但同时也使其对糠醇的选择性有较大下降。这是因为,反应温度增加,不仅提高了加氢反应的速率,同时也提高了缩醛产物的反应速率。

当在非极性的有机物环己烷中反应时,该催化剂表现出较低的活性,这可能是由于环己烷不利于溶解极性基团 C=O 所致,可见极性溶剂有利于该反应活性的提高,此外由于没有缩醛产物的存在,致使其糠醇选择性也有所提高。

3 结 论

采用浸渍法制备的一系列固体氧化物负载的 Ni 催化剂,并考察了其在糠醛选择性加氢中的性能。结果发现,与其他载体负载的 Ni 催化剂相比,10% Ni/ γ -Al₂O₃ 样品呈现适宜的活性和较高的糠醇选择性。XRD 物相结果表明,当 Ni 的负载量在 5%

~15% 范围内, Ni²⁺ 活性组分在 γ -Al₂O₃ 载体上呈高度分散状态, Ni 的负载量进一步提高到 20%, 则在载体表面聚集成 NiO 微晶, 此时 Ni²⁺ 已不处于高度分散状态, 随着焙烧温度的增加, Ni 前驱体在载体表面逐渐分解相应的氧化物物种且呈高度分散状态。随着 Ni 的负载量增加, Ni²⁺ 与载体的相互作用减弱, 而焙烧温度的增加则使其相互作用增加。在糠醛的选择加氢反应中, Ni 的负载量增加导致其活性增加, 对糠醇的选择性在 10% Ni/ γ -Al₂O₃ 上有约 90% 的最大值。催化剂焙烧温度增加, 由于 Ni²⁺ 与 γ -Al₂O₃ 的相互作用增加, 导致其活性下降, 但选择性增加。催化剂还原温度和反应温度增加, 致使其活性增加, 选择性下降。此外, 在非极性的有机溶剂如环己烷中反应, 该类催化剂表现出的活性较低, 而糠醇的选择性略有提高。

参考文献:

- [1] (化学工业部科学技术情报研究所编 化工产品手册)(下册)[M], 北京: 化学工业出版社, 1985
- [2] Rao R, Dandekar A, Baker R T K, et al. *J. Catal.* [J], 1997, **171**: 406 ~ 419

- [3] Zhao Xiu-bo (赵修波), Jiang Xin (蒋新), Zhou Hong-jun (周红军). *Indust. Catal. (China) 工业催化 [J]*, **13**(10): 47 ~ 50
- [4] Seo G, Hakze C. *J. Catal. [J]*, 1981, **67**: 424 ~ 429
- [5] Wu J, Shen Y M, Liu C H, *et al. Catal. Commun [J]*, 2005, **6**: 633 ~ 637
- [6] Nagaraja B M, Siva Kumar V, Shasikala V, *et al. Catal. Commun [J]*, 2003, **4**: 287 ~ 293
- [7] Zheng H Y, Zhu Y L, Bai Z Q, *et al. Green Chem. [J]*, 2006, **8**: 107 ~ 109
- [8] Hao X Y, Zhou W, Wang J W, *et al. Chem. Lett. [J]*, 2005, **34**: 1 000 ~ 1 001
- [9] Rao Rajeev S, Baker R Terry K, Vannice M Albert. *Catal. Lett. [J]*, 1999, **60**: 51 ~ 57
- [10] Luo Hong-shan (骆红山), Zhuang Li (庄莉), Li He-xing (李和兴). *J. Mol. Catal. (China) 分子催化 [J]*, 2002, **16**(1): 49 ~ 54
- [11] Lee S P, Chen Y W. *Ind. Eng. Chem. Res. [J]*, 2001, **40**: 1 495 ~ 1 499
- [12] Liaw B J, Chiang S J, Tsai C H, *et al. Appl. Catal. A: Gener. [J]*, 2005, **284**: 239 ~ 246
- [13] Chen X F, Li H X, Luo H S, *et al. Appl. Catal. A: Gener. [J]*, 2002, **233**: 13 ~ 20
- [14] Li H X, Luo H S, Li J, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem. [J]*, 2003, **203**: 267 ~ 275
- [15] Li H X, Zhang S Y, Luo H S. *Mater Lett. [J]*, 2004, **58**: 2 741 ~ 2 746
- [16] Peng Ge (彭革), Zhao Feng-yu (赵凤玉), Li Guo-an (李国安). *Petrolchem. Technol. (石油化工) [J]*, 1997, **26**(6): 353 ~ 357
- [17] Liu B J, Lu L H, Wang B C, *et al. Appl. Catal. A: Gener. [J]*, 1998, **171**: 117 ~ 122
- [18] Yin Jing-bo (尹静波), Chen Xue-si (陈学思), Zhang Long (张龙), *et al. Chem. J. Chin. Univer. (高等学校化学学报) [J]*, 2002, **23**(7): 1 363 ~ 1 366
- [19] Marinelli T B L W, Ponca V, Raab C G, *et al. Stud. Surf. Sci. Catal. [J]*, 1993, **78**: 195 ~ 202
- [20] Kijeński J, Winiarek P, Paryczak T, *et al. Appl. Catal. A: Gener. [J]*, 2002, **233**: 171 ~ 182
- [21] Li Y, Zhang B C, Xie X W, *et al. J. Catal. [J]*, 2006, **238**: 412 ~ 424
- [22] Obalová L, Jirátová K, Kovanda F, *et al. J. Mol. Catal. A: Chem. [J]*, 2006, **248**: 210 ~ 219
- [23] Hadjiivanov K, Mihaylov M, Abadjieva N, *et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans. [J]*, 1998, **94**: 3 711 ~ 3 716
- [24] Requies J, Cabrero M A, Barrio V L, *et al. Appl. Catal. A: Gener. [J]*, 2005, **289**: 214 ~ 223

Selective Hydrogenation of Furfural to Furfural Alcohol over Nickel Supported γ -Al₂O₃ Catalysts

LIU Qi-ying, LI Yong, CAI Wei-jie, LI Juan, XU Yi-de, SHEN Wen-jie

(State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Nickel supported on various metallic oxides was prepared by impregnation method, and used for selective hydrogenation of furfural to furfural alcohol in a 100 mL stainless steel autoclave lined with quartz glass with mechanical stirrer. The Ni/ γ -Al₂O₃ samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Temperature-Programmed Reduction (TPR). It was found that nickel could disperse highly on the surface of γ -Al₂O₃ within the nickel loadings of 5 ~ 15% and aggregate over 20% Ni/ γ -Al₂O₃. The increase of calcination temperatures promoted the dispersion of nickel through decomposes of nickel hydroxides to nickel oxides. Results of TPR indicated the existence of strong interactions between the metal and support, and the interactions decreased with the increase of nickel loadings. Moreover, the calcination temperatures could promote the interactions due to the highly dispersion of nickel at higher calcined temperature. Some activity and high selectivity to furfural alcohol was found in hydrogenation of furfural over 10% Ni/ γ -Al₂O₃ because of the large surface and appropriate surface structures of γ -Al₂O₃. In addition, hydrogenation of furfural in nonpolar solvent such as cyclohexane exhibited higher selectivity to furfural alcohol comparing to ethanol, due to the elimination of acetals between the reaction of furfural and ethanol.

Key words: Nickel; γ -Al₂O₃; Incipient wetness impregnation; Furfural; Furfural alcohol