

文章编号: 1001-3555(2018)05-0415-10

Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化乙酰丙酸加氢制 γ -戊内酯

盖媛媛¹, 李建法¹, 孙瑞霞¹, 张 因^{2*}

(1. 榆林职业技术学院 化学工程系, 陕西 榆林 719000;

2. 山西大学 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了一系列不同 Al₂O₃ 含量的 SiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物, 以该系列复合氧化物为载体, 采用等体积浸渍法制备了 Ni 负载量 15% (重量百分比) 的催化剂, 用于催化乙酰丙酸加氢制 γ -戊内酯。采用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射 (XRD)、H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)、H₂ 程序升温脱附 (H₂-TPD)、NH₃ 程序升温脱附 (NH₃-TPD) 和吡啶吸附红外 (Py-IR) 等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 不同载体催化剂的活性组分分散度及表面酸性质存在明显差异, 显著影响了催化剂吸附、活化 H₂ 与 C=O 键的能力, 进而影响了催化剂的乙酰丙酸加氢活性。其中, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂上的 L 酸中心能够促进 C=O 键的吸附、活化, 与金属 Ni 上的 H₂ 吸附活性位协同作用, 大大提高了乙酰丙酸加氢活性。因此, 具有最多 L 酸中心和丰富 H₂ 吸附活性位的 Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂表现出最高的乙酰丙酸加氢活性, 在 180 °C、4 MPa 氢气压力下, 乙酰丙酸转化率达到 90.5%, 目标产物 γ -戊内酯选择性为 100%。

关键词: 乙酰丙酸; 加氢; γ -戊内酯; Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂; SiO₂-Al₂O₃ 载体; 协同作用

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

乙酰丙酸是一种重要的生物质平台化合物, 可由木质纤维素及农业废弃物等可再生生物质资源, 经酸催化水解制得^[1-2]。以乙酰丙酸为原料, 经加氢可合成 γ -戊内酯、1,4-戊二醇、2-甲基咪唑、戊酸酯等一系列高附加值化学品。其中, γ -戊内酯广泛应用于食品添加剂、燃料添加剂、溶剂、汽油、柴油以及多种化工中间体合成等领域, 是生产可再生燃料和化工产品最具潜力的生物基中间体^[3-4]。

目前, 乙酰丙酸加氢合成 γ -戊内酯的催化剂主要包括贵金属 Ru、Rh、Pt、Pd、Au 基催化剂和非贵金属 Ni、Cu、Co 基催化剂^[5-6]。其中, Ni 基催化剂因其低廉的价格和高的加氢活性受到人们极大的关注。早在 1947 年 Christian 等^[7]曾使用 Raney Ni 催化剂催化乙酰丙酸加氢, 在反应温度为 220 °C 时, γ -戊内酯收率达 94%。孙卓文等^[8]以骤冷骨架镍为催化剂, 以异丙醇为溶剂, 在反应温度 100 °C, 氢气压力 1.5 MPa 的条件下, 获得了 97.4% 的 γ -戊

内酯产率。对催化加氢过程而言, 暴露活性金属比表面积的大小是决定加氢性能的重要因素之一^[9-10], 催化剂载体往往能够通过支撑、分散作用显著改变活性金属比表面积和存在状态。除此之外, 催化剂载体还可直接参与反应分子的吸附、活化过程, 通过与活性组分间的协同效应促进加氢反应的进行。Mohan 等^[11]对比研究了不同载体上负载 Ni 催化剂的乙酰丙酸加氢性能, 发现 Ni/SiO₂ 催化剂表面酸性位点 (包括 B 酸和 L 酸) 的存在可有效促进中间产物 4-羟基戊酸环化脱水生成目标产物 γ -戊内酯, 表现出最佳的加氢活性和 γ -戊内酯选择性。Gupta 等^[12]以多元水滑石 Cu-Ni-Mg-Al 为前驱体制备催化剂用于乙酰丙酸液相加氢, 催化剂 Cu_{0.75}Ni_{0.5}Mg₁Al₁ 在较温和条件下表现出高的催化活性, 以二氧六环为溶剂, 140 °C, 3 MPa 的条件下, 反应 3 h, 乙酰丙酸完全转化且 γ -戊内酯的选择性为 100%。王杰等^[13]以 Ni-Al 类水滑石为前驱体制

收稿日期: 2018-08-11; 修回日期: 2018-09-10.

基金项目: 国家自然科学基金 (21503124), 陕西省教育厅专项科研计划项目 (16JK2256), 榆林市科技计划项目 (2016CXY-16-5) 和榆林市科技计划项目 (2016CXY-26) 资助项目 (National Natural Science Foundation of China (21503124), Special Research Projects of Education Department of Shaanxi Provincial Government (16JK2256), Science and Technology Project of Yulin (2016CXY-16-5) and Science and Technology Project of Yulin (2016CXY-26)).

作者简介: 盖媛媛 (1983-), 女, 博士研究生, 讲师, 多相催化、精细化学品合成 (GE Yuan-yuan (1983-), female, Doctor, Heterogeneous catalysis, Fine chemicals synthesis).

* 通讯联系人, 张因, E-mail: sxuzhy@sxu.edu.cn.

备的催化剂具有高的金属分散度以及丰富的酸性中心,表现出高的乙酰丙酸转化率与 γ -戊内酯选择性.他们^[14]进一步研究发现,与 SiO_2 、 ZrO_2 单一载体相比,以 ZrO_2 - SiO_2 复合物为载体的 Ni/ZrO_2 - SiO_2 催化剂表现出更为优异的乙酰丙酸加氢合成 γ -戊内酯性能,推测这是由于载体中 $\text{Zr}-\text{O}-\text{Si}$ 键的形成,使催化剂表面产生了丰富的酸性中心,提高了乙酰丙酸加氢活性.可见,催化剂载体表面酸性位点的存在有利于目标产物 γ -戊内酯的生成.

我们通过调变载体 SiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物中的 Al_2O_3 含量,对 Ni/SiO_2 - Al_2O_3 催化剂的活性组分存在形态、表面酸性质等进行调控,系统研究催化剂乙酰丙酸加氢性能随催化剂活性组分存在形态、表面酸性质变化的演变规律,深入探讨催化剂表面酸性中心在乙酰丙酸加氢合成 γ -戊内酯反应中发挥的作用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备不同 Al_2O_3 含量的 SiO_2 - Al_2O_3 载体.称取计量比的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和正硅酸乙酯(TEOS)溶于60 mL无水乙醇,于353 K水浴搅拌、回流1 h,加入一定量氨水调节pH在6.0~7.0之间,生成凝胶后在相同温度下老化24 h.凝胶经353 K干燥12 h,以 $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率升温至773 K,焙烧3 h,得到 SiO_2 - Al_2O_3 复合物载体,标记为 SiO_2 - $x\text{Al}_2\text{O}_3$,其中 x 为 Al_2O_3 在 SiO_2 - Al_2O_3 复合氧化物中的质量分数.

以上述 SiO_2 - Al_2O_3 复合物为载体,六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为镍源,采用等体积浸渍法制备 Ni/SiO_2 - Al_2O_3 催化剂.经浸渍后的催化剂前体,在393 K干燥3 h,673 K焙烧3 h,即得镍负载量为15% (重量百分数)的催化剂,标记为 Ni/SiO_2 - $x\text{Al}_2\text{O}_3$.为便于比较,分别以纯 SiO_2 和 Al_2O_3 为载体制备了 Ni/SiO_2 和 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂.所有催化剂用 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 H_2 经823 K还原3 h后进行活性评价.

1.2 乙酰丙酸加氢性能评价及产物分析

催化剂活性评价在不锈钢高压釜中进行,取所需量的粒径为0.28~0.45 mm的催化剂、1.67 g乙酰丙酸和40 mL水加入反应釜中,充氢气至所需压力,待高压釜加热至反应温度时,开启搅拌器开始计时反应,搅拌转速为 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.降温后卸压,

反应产物用Agilent 7890A型气相色谱仪进行分析,毛细管色谱柱($\varphi 0.32 \text{ mm} \times 25 \text{ m}$),固定液为5%甲基苯硅酮,柱温353-473 K, FID检测器.

1.3 催化剂的表征

X射线衍射(XRD)测试采用Bruker D8 Advance型X射线衍射仪,使用Cu靶, K_α 辐射,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速率 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

N_2 物理吸附测定在Micromeritics公司ASAP 2020型自动物理吸附仪上进行.样品预先在423 K高真空脱气处理5 h,然后在77 K下进行 N_2 的吸附-脱附测定,由BET方程计算样品的比表面积.

H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)在自制装置上进行.将30 mg(粒径0.28~0.45 mm)催化剂置于石英管中,通入5% H_2 -95% N_2 混合气(流量 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$),待基线平稳后,程序升温至1073 K, TCD检测耗 H_2 量.

H_2 程序升温脱附(H_2 -TPD)表征采用Micromeritics公司AutochemII型化学吸附仪进行.称取催化剂(粒径0.28~0.45 mm) 0.1 g置于石英管中,通 H_2 气升温至723 K还原1 h,然后在氩气气氛下降至室温吸附 H_2 2 h.用氩气吹扫至质谱(HIDEN modelQIC-20)信号基线平稳后,以氩气为载气进行程序升温脱附(载气流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$),用质谱分析仪在线检测 H_2 脱附量.

NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)表征采用Micromeritics公司AutochemII型化学吸附仪进行.称取催化剂(粒径0.28~0.45 mm) 0.1 g置于石英管中,在 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 氩气下降温至673 K,以除去表面吸附杂质,恒温吹扫至信号基线平稳.降至373 K吸附 NH_3 2 h.用氩气吹扫至质谱(HIDEN modelQIC-20)信号基线平稳后,以氩气为载气进行程序升温脱附(载气流速 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$),用质谱分析仪在线检测 NH_3 脱附量.

Py-IR表征在BrukerTensor27傅立叶红外光谱仪上测定.20 mg样品自支撑片在423 K, $6.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 条件下原位处理3 h,降温至303 K吸附吡啶后,经473 K抽真空至 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$.记录探针分子的特征振动谱.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 N_2 物理吸附表征

表1列出了还原后 Ni/SiO_2 - Al_2O_3 以及 $\text{Ni}/$

表 1 不同载体负载 Ni 基催化剂的织构参数

Table 1 Texture parameters of catalysts prepared with different supports

Catalysts	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm	Ni ⁰ Average particle size/nm
Ni/SiO ₂	50	0.10	7.9	36.74
Ni/SiO ₂ -5Al ₂ O ₃	425	1.49	13.4	18.49
Ni/SiO ₂ -8Al ₂ O ₃	478	0.82	6.3	14.36
Ni/SiO ₂ -10Al ₂ O ₃	384	0.59	5.5	16.48
Ni/SiO ₂ -30Al ₂ O ₃	247	0.51	7.3	19.10
Ni/Al ₂ O ₃	166	0.26	5.4	10.18

SiO₂、Ni/Al₂O₃ 催化剂的织构参数. 由表中数据可知, 不同载体制备催化剂的比表面积有较大差异, Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 具有最高的比表面积, 达 478 m² · g⁻¹, Ni/SiO₂ 最小, 仅为 50 m² · g⁻¹. Ni/SiO₂-Al₂O₃ 的比表面积和孔容远大于 Ni/SiO₂ 和 Ni/Al₂O₃, 随着 Al₂O₃ 含量的增加, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 呈现比表面积先增加后减少、平均孔径先减小后增大、孔容则持续减小的趋势. 这一结果进一步表明, SiO₂ 中适量 Al₂O₃ 的引入可以有效增加催化剂的孔隙结构, 而过量 Al₂O₃ 的引入则导致催化剂比表面积、孔容和孔径的减小.

2.2 催化剂的 XRD 表征

图 1 为还原后 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 以及 Ni/SiO₂、Ni/

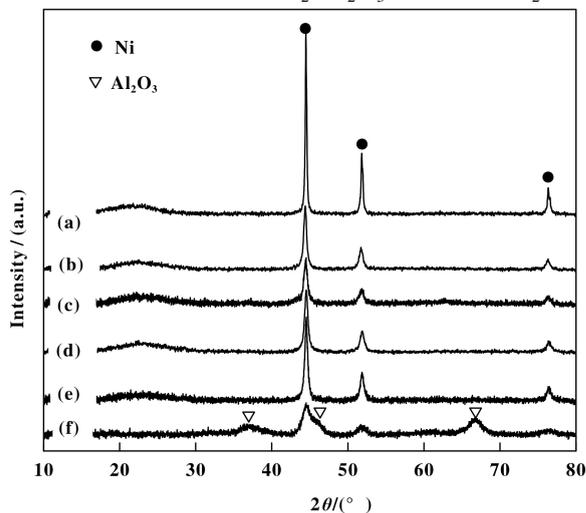


图 1 不同载体负载 Ni 基催化剂的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of catalysts prepared with different supports

a. Ni/SiO₂; b. Ni/SiO₂-5Al₂O₃; c. Ni/SiO₂-8Al₂O₃; d. Ni/SiO₂-10Al₂O₃; e. Ni/SiO₂-30Al₂O₃; f. Ni/Al₂O₃

Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图. 可以看出, 所有 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 以及 Ni/SiO₂ 催化剂均在 15° ~ 30° 的范围内出现的一个宽化的归属为无定形 SiO₂ 的特征衍射峰, 而未出现 Al₂O₃ 的特征峰. 同时, 这些样品在 2 θ = 44.5°, 51.8° 和 76.3° 呈现出对应 Ni(111), Ni(200) 和 Ni(220) 晶面的特征衍射峰 (ICDD, PDF03-065-2865), 未检测到 NiO 特征衍射峰, 说明在实验条件下各催化剂还原比较完全. Ni/Al₂O₃ 催化剂除了 Ni 的特征衍射峰外, 还在 2 θ = 37.6°, 45.8° 和 66.8° 出现归属为 γ -Al₂O₃ (311)、(400) 及 (440) 晶面的衍射峰 (ICDD, PDF00-029-0063).

由图 1 还可以看出, 不同载体负载的 Ni⁰ 物种衍射峰的峰强度及锐化程度存在明显差异. 这说明各催化剂中 Ni⁰ 的晶粒尺寸有较大不同. 根据 Debye-Scherrer 公式, 以 Ni(111) 晶面计算得到的 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 以及 Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 中 Ni⁰ 的平均晶粒尺寸, 结果列于表 1. 可以看出, Ni/Al₂O₃ 表现出最小的 Ni⁰ 晶粒尺寸, 而 Ni/SiO₂ 具有最大的 Ni⁰ 晶粒尺寸. 当在 SiO₂ 中引入 Al₂O₃ 时, 随 Al₂O₃ 含量的增加, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 中 Ni⁰ 晶粒尺寸先减小后增大, Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂具有最小的 Ni⁰ 晶粒尺寸.

2.3 催化剂的 H₂-TPR 表征

图 2 为 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 以及 Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 图. H₂-TPR 谱图中不同温度段的耗氢峰可归属为与载体具有不同程度相互作用的 NiO 物种的还原^[15-17]. 由图可知, Ni/SiO₂ 催化剂主要在 693 和 734 K 出现两个彼此相连的还原峰, 分别归属为体相 NiO 的还原以及与载体有较弱相互作用的 NiO 物种的还原.

Ni/SiO₂-Al₂O₃ 系列催化剂的还原峰发生了明显

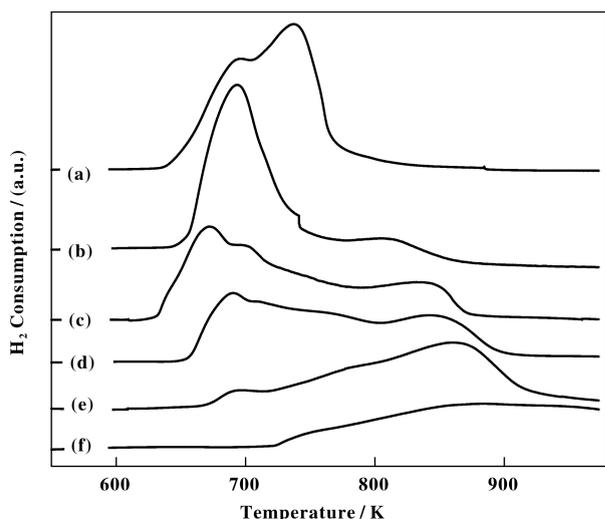


图 2 不同载体负载 Ni 基催化剂的 H_2 -TPR 谱图

Fig.2 H_2 -TPR profiles of catalysts prepared with different supports

a. Ni/SiO₂; b. Ni/SiO₂-5Al₂O₃; c. Ni/SiO₂-8Al₂O₃; d. Ni/SiO₂-10Al₂O₃; e. Ni/SiO₂-30Al₂O₃; f. Ni/Al₂O₃

的变化。Ni/SiO₂-5Al₂O₃ 催化剂中，除了 693 K 处体相 NiO 的还原峰外，在 800 K 以上的温度范围内出现了归属于与载体相互作用较强的 NiO 物种的还原峰。随着 Al₂O₃ 含量的增加，低温还原峰的耗氢量逐渐减少，并逐渐宽化，与高温还原峰呈现连续分布的状态。同时高温还原峰的耗氢量逐渐增加，且峰顶温度逐渐升高。这些变化说明，相较于 SiO₂，SiO₂-Al₂O₃ 与 NiO 具有更强的相互作用。同时这种相互作用程度随着 Al₂O₃ 含量的增加逐渐增强。在 Al₂O₃ 含量达到 30% 时，耗氢峰几乎全部集中在 866 K 处，说明此时催化剂中大部分的 NiO 都与载体存在强的相互作用^[18-19]。Kirumakki^[20] 和 Castaño^[21] 等认为以 SiO₂-Al₂O₃ 为载体时，Ni 基催化剂出现高于 793 K 的还原峰很可能是由于形成了表面硅酸镍/铝酸镍物种。此外，SiO₂-Al₂O₃ 载体与 NiO 之间的相互作用随 Al₂O₃ 含量增加而增强，可能与 SiO₂-Al₂O₃ 表面丰富的酸性中心有关^[22]。

当载体为 Al₂O₃ 时，催化剂的起始还原温度为 724 K，较其余样品高了近 80 K，且温度达到 1000 K 时，仍未还原完全，说明金属与 Al₂O₃ 载体的相互作用明显强于其他载体。结合 XRD 表征中 Al₂O₃ 是以 γ 型存在的结果，我们推测这种强相互作用可能是由于 Ni²⁺ 进入了 γ -Al₂O₃ 的四配位空穴，生成了大量难于还原的无定形类尖晶石结构的镍铝

固溶体^[23-24]。这种 Ni 与载体 Al₂O₃ 的强相互作用能够有效抑制晶粒聚集，很好地解释了 XRD 表征中 Ni/Al₂O₃ 比表面积远小于 Ni/SiO₂-Al₂O₃，却表现出最高的 Ni 物种分散度的原因。

2.4 催化剂的 H_2 -TPD 表征

图 3 为还原后 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 以及 Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 催化剂的 H_2 -TPD 谱图。由图可知，Ni/SiO₂ 仅

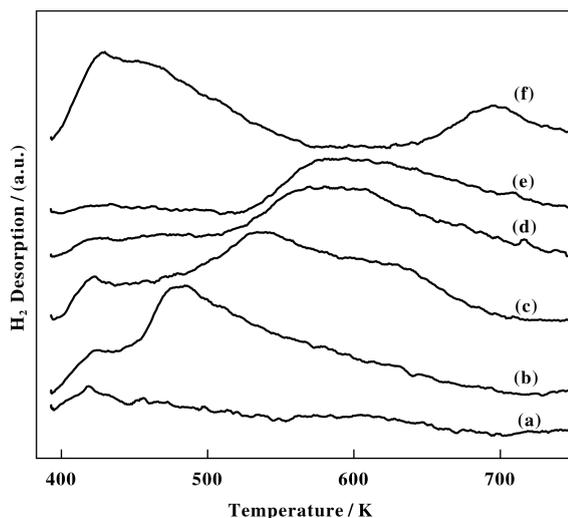


图 3 不同载体负载 Ni 基催化剂的 H_2 -TPD 图

Fig.3 H_2 -TPD profiles of catalysts prepared with different supports

a. Ni/SiO₂; b. Ni/SiO₂-5Al₂O₃; c. Ni/SiO₂-8Al₂O₃; d. Ni/SiO₂-10Al₂O₃; e. Ni/SiO₂-30Al₂O₃; f. Ni/Al₂O₃

在 423 K 左右存在一个微弱的、对应于弱化学吸附 H_2 的脱附峰，这说明 Ni/SiO₂ 对 H_2 的吸附能力较弱。Ni/Al₂O₃ 催化剂则分别在 393~600 K 以及 700 K 附近呈现两个独立的 H_2 脱附峰，这说明 Ni/Al₂O₃ 中存在两种不同的 H_2 吸附中心。以 SiO₂-Al₂O₃ 为载体的 Ni 基催化剂的 H_2 -TPD 谱图与单一载体的催化剂明显不同。Ni/SiO₂-5Al₂O₃ 分别在 423 和 473 K 附近存在两个 H_2 脱附峰，说明存在两种不同的吸附 H_2 活性位。随着 Al₂O₃ 含量的增加，423 K 处的 H_2 脱附峰逐渐减小，Al₂O₃ 含量达 30% 时 423 K 处的 H_2 脱附峰消失，473 K 处的 H_2 脱附峰则随 Al₂O₃ 含量的增加向高温方向显著移动。根据 H_2 脱附峰面积计算得到催化剂吸附氢气活性位由多到少的顺序为：Ni/Al₂O₃ > Ni/SiO₂-5Al₂O₃ \approx Ni/SiO₂-8Al₂O₃ > Ni/SiO₂-10Al₂O₃ > Ni/SiO₂-30Al₂O₃ >> Ni/SiO₂。Ni/Al₂O₃ 催化剂中活性金属 Ni⁰ 具有最高的活性比表面积，即最多的吸附、活化氢气的活性位点，而 Ni/

SiO₂ 催化剂活性比表面最少. Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的吸附、活化氢气活性位点则与 XRD 表征中测得的 Ni 晶粒尺寸的变化规律无相关性. 这可能是由于 SiO₂-Al₂O₃ 复合氧化物表面酸性中心的存在, 改变了活性金属 Ni 物种的电子组态, 进而对其吸附、活化氢气的能力产生影响.

2.5 催化剂的酸性表征

对载体及负载 Ni 后的催化剂进行了 NH₃-TPD 表征, 根据 NH₃ 脱附峰面积计算了样品表面弱酸、中强酸与强酸酸性中心 (脱附峰温度范围分别为 400~523 K, 523~673 K 与 > 673 K)^[25], 结果列于表 2. 由表中数据可以看出, 载体 SiO₂ 无明显酸性

表 2 不同载体及负载 Ni 基催化剂的表面酸性质

Table 2 Surface acidity of different supports and catalysts prepared with different supports

Samples	Total acid amount /(mmol · g ⁻¹)	Weak acid amount /(mmol · g ⁻¹)	Medium acid amount /(mmol · g ⁻¹)	Strong acid amount /(mmol · g ⁻¹)
SiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
SiO ₂ -5Al ₂ O ₃	0.28	0.17	0.10	0.01
SiO ₂ -8Al ₂ O ₃	0.43	0.29	0.13	0.01
SiO ₂ -10Al ₂ O ₃	0.45	0.27	0.15	0.03
SiO ₂ -30Al ₂ O ₃	0.52	0.25	0.22	0.05
Al ₂ O ₃	0.63	0.28	0.21	0.14
Ni/SiO ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ni/SiO ₂ -5Al ₂ O ₃	0.13	0.095	0.035	n.d.
Ni/SiO ₂ -8Al ₂ O ₃	0.34	0.23	0.06	n.d.
Ni/SiO ₂ -10Al ₂ O ₃	0.32	0.24	0.08	n.d.
Ni/SiO ₂ -30Al ₂ O ₃	0.23	0.20	0.03	n.d.
Ni/ Al ₂ O ₃	0.11	0.11	n.d.	n.d.

n.d.: not detected

中心, 载体 SiO₂-Al₂O₃ 表面酸性中心以弱酸和中强酸为主, 同时存在少量强酸中心. 随着 Al₂O₃ 含量的增加, 载体 SiO₂-Al₂O₃ 的总酸量和各强度范围的酸中心数量逐渐增加. 载体 Al₂O₃ 的总酸量和强酸中心数量明显多于载体 SiO₂-Al₂O₃.

与载体相比, 催化剂的酸性质发生了显著变化. 由表 2 数据可以发现, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化剂的弱酸中心有所减少, 中强酸和强酸中心几乎消失, 表明负载过程中 Ni 选择性吸附在载体较强的酸性中心上. 结合载体中强酸和强酸中心数量的变化规律以及前期 TPR 表征中 Ni 与载体相互作用强度的变化规律发现, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 中活性金属 Ni 与载体的相互作用随载体中中强酸、强酸数量增加而增强, 这进一步说明吸附于载体中强酸、强酸中心的 Ni 物种与载体形成了强相互作用.

为了进一步了解负载 Ni 后催化剂的酸类型, 对 Ni 基催化剂进行了 Py-IR 表征. 如图 4 所示, 催

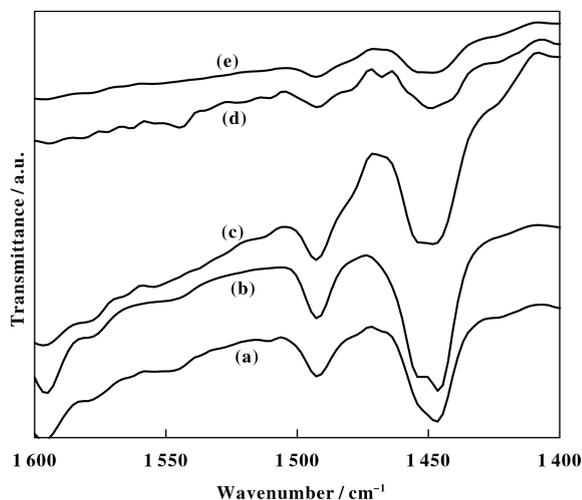


图 4 不同载体负载 Ni 基催化剂的 Py-IR 谱
Fig.4 Py-IR spectra of catalysts supported on different supports

a. Ni/SiO₂-5Al₂O₃; b. Ni/SiO₂-8Al₂O₃; c. Ni/SiO₂-10Al₂O₃; d. Ni/SiO₂-30Al₂O₃; e. Ni/Al₂O₃

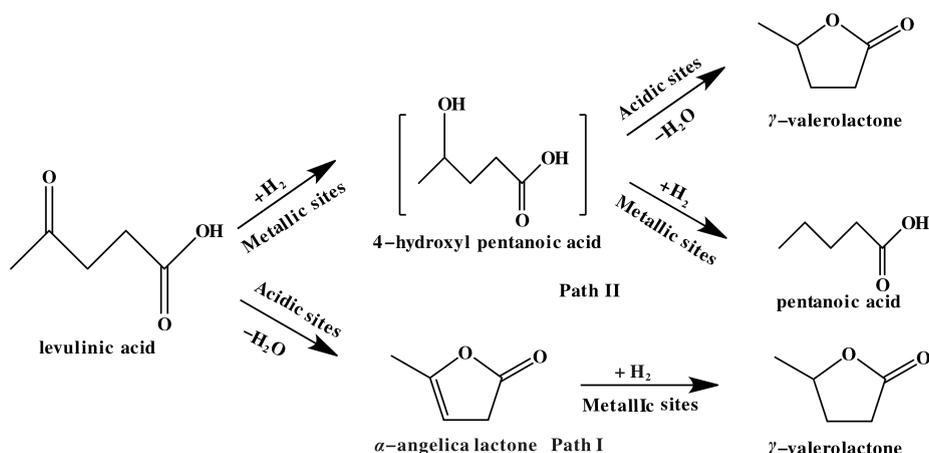
化剂主要存在 1454 cm^{-1} 处 L 酸中心的特征吸收峰, 1545 cm^{-1} 处无明显的 B 酸中心特征峰^[26]. 可见, 催化剂表面均为 L 酸中心.

2.6 催化剂催化乙酰丙酸加氢性能

2.6.1 各催化剂催化乙酰丙酸加氢性能比较 据文献报道, 以水为溶剂时, 乙酰丙酸可经图式 1 中所列的两条反应路径加氢生成 γ -戊内酯. 路径 I 为

乙酰丙酸在酸性中心存在下脱水生成 α -当归内酯, 后者经 $\text{C}=\text{C}$ 键加氢生成 γ -戊内酯; 路径 II 为乙酰丙酸先经 $\text{C}=\text{O}$ 加氢生成 4-羟基戊酸, 后者快速环化脱水生成 γ -戊内酯, 或过度加氢生成戊酸.

为了解乙酰丙酸在所制备催化剂上的加氢反应路径, 我们考察了氮气气氛下催化剂的乙酰丙酸反应性能 (结果列于表 3), 反应结果表明, 在氮气气



图式 1 乙酰丙酸加氢反应路径图

Scheme 1 Reaction scheme for the levulinic acid hydrogenation

表 3 催化剂催化乙酰丙酸加氢性能

Table 3 Catalytic performance of catalysts for levulinic acid hydrogenation

Catalysts	Conversion of LA ^a / %	Selectivity to GVL ^b / %	Yield of GVL / %	Conversion of LA ^c / %
Ni/SiO ₂	27.3	~100	27.3	~0
Ni/SiO ₂ -5Al ₂ O ₃	45.6	~100	45.6	~0
Ni/SiO ₂ -8Al ₂ O ₃	90.5	~100	90.5	~0
Ni/SiO ₂ -10Al ₂ O ₃	85.6	~100	85.6	~0
Ni/SiO ₂ -30Al ₂ O ₃	67.3	~100	67.3	~0
Ni/Al ₂ O ₃	42.0	~100	42.0	~0

Reaction conditions; Reaction temperature: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 4\text{ MPa}$, Catalyst: 0.2 g , Reaction time: 2 h

Levulinic acid: 1.67 g with 40 ml of water as solvent.

a: levulinic acid; b: γ -valerolactone; c: Reaction conditions; Reaction temperature: $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{N}_2} = 4\text{ MPa}$, Catalyst: 0.2 g , Reaction time: 2 h

Levulinic acid: 1.67 g with 40 mL of water as solvent.

氛下, 乙酰丙酸并未转化, 未检测到 α -当归内酯, 或其他乙酰丙酸转化产物, 表明在所制备催化剂表面乙酰丙酸将经路径 II 进行反应. 表 3 列出了反应

温度 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氢气压力 4 MPa 反应条件下各催化剂的评价结果, 由表中数据可知, 各催化剂的目标产物 γ -戊内酯选择性接近 100.0% , 未检测到中间产

物 4-羟基戊酸, 或副产物戊酸. 这可能是由于 γ -戊内酯分子的五元环较为稳定, 当乙酰丙酸加氢生成 4-羟基戊酸后, 4-羟基戊酸快速酯化脱水生成 γ -戊内酯, 未进一步氢解为戊酸.

Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的乙酰丙酸转化率随载体中 Al₂O₃ 含量的增加呈现先增大后减小的趋势. 其中, Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂表现出最高的乙酰丙酸转化率, 达 90.5%. 根据乙酰丙酸加氢路径的分析可以看出, 各催化剂乙酰丙酸转化率或 γ -戊内酯收

率的高低取决于该催化剂 C=O 加氢活性, 换句话说, C=O 加氢活性高低可由乙酰丙酸转化率或 γ -戊内酯收率的高低来表示. 乙酰丙酸转化率/ γ -戊内酯收率越高说明 C=O 加氢活性越高. Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 的乙酰丙酸转化率/ γ -戊内酯收率最高说明其 C=O 加氢活性最高.

2.6.2 反应温度对乙酰丙酸加氢性能的影响 表 4 列出了反应温度对催化剂乙酰丙酸加氢性能影响的数据, 由表中数据可知, 在所考察的反应条件范

表 4 反应温度对催化剂催化乙酰丙酸加氢性能的影响

Table 4 Effects of reaction temperature on the catalytic performance of catalysts for levulinic acid hydrogenation

Catalyst	T/°C	Conversion of LA ^a /%	Selectivity of GVL ^b /%	Yield of GVL / %
Ni/SiO ₂	160	13.2	~100.0	~13.2
	180	27.3	~100.0	~27.3
	200	38.6	~100.0	~38.6
Ni/Al ₂ O ₃	160	23.7	~100.0	~23.7
	180	42.0	~100.0	~42.0
	200	57.9	~100.0	~57.9
Ni/SiO ₂ -8Al ₂ O ₃	160	45.1	~100.0	~45.1
	180	90.5	~100.0	~90.5
	200	100.0	~100.0	~100.0

Reaction conditions: P_{H_2} = 4MPa, Catalyst: 0.2 g, Reaction time: 2 h Levulinic acid: 1.67 g with 40 mL of water as solvent.

a: levulinic acid; b: γ - valerolactone

围内, 未检测到任何副产物生成, 目标产物 γ -戊内酯选择性几乎均为 100.0%. 随反应温度升高, 各催化剂的乙酰丙酸转化率/ γ -戊内酯收率逐渐增大. 当反应温度相同时, Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂上乙酰丙酸转化率最高, Ni/Al₂O₃ 催化剂次之, Ni/SiO₂ 催化剂最低. 关于温度对催化剂催化性能影响的数据表明 Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂具有最高的 C=O 加氢活性, Ni/Al₂O₃ 催化剂次之, Ni/SiO₂ 催化剂最低.

2.6.3 氢气压力对乙酰丙酸加氢性能的影响 为进一步比较各催化剂的乙酰丙酸加氢性能, 表 5 列出了氢气压力对催化剂乙酰丙酸加氢性能的影响, 由表中数据可知, 随着反应压力的升高, 各催化剂的乙酰丙酸的转化率都逐渐上升, 这主要是由于压力升高, 氢气在溶剂中的溶解度增大, 使催化剂表面活化氢的浓度加大. 当氢气压力相同时, Ni/SiO₂-

8Al₂O₃ 催化剂上乙酰丙酸转化率最高, Ni/Al₂O₃ 催化剂次之, Ni/SiO₂ 催化剂最低. 这一数据再次说明 Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂具有最高的 C=O 加氢活性, Ni/Al₂O₃ 催化剂次之, Ni/SiO₂ 催化剂最低. 这与温度影响的考察结果一致.

在加氢反应中, 一般认为活性金属是催化剂的加氢中心, 活性金属比表面积越大, 其吸附活化氢气位点也越多, 进而表现出高的加氢活性. 与这一规律不同的是, H₂-TPD 表征结果显示 Ni/Al₂O₃ 与 Ni/SiO₂-5Al₂O₃ 表面吸附活化氢气活性位点分别多于、等于 Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂, 但两催化剂的 C=O 加氢活性均显著低于 Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 催化剂. 根据以上结果, 并结合催化剂的酸性表征结果及前期研究工作^[14], 我们推测除了活性金属 Ni, 催化剂表面的 L 酸中心也参与了 C=O 的加氢过程:

表 5 氢气压力对催化剂催化乙酰丙酸加氢性能的影响

Table 5 Effects of hydrogen pressure on the catalytic performance of catalysts for levulinic acid hydrogenation

Catalyst	Hydrogen pressure/MPa	Conversion of LA ^a /%	Selectivity of GVL ^b /%	Yield of GVL / %
Ni/SiO ₂	2	5.63	~100.0	~5.63
	3	15.8	~100.0	~15.8
	4	27.3	~100.0	~27.3
Ni/Al ₂ O ₃	2	13.4	~100.0	~13.4
	3	21.5	~100.0	~21.5
	4	42.0	~100.0	~42.0
Ni/SiO ₂ -8Al ₂ O ₃	2	32.6	~100.0	~32.6
	3	53.2	~100.0	~53.2
	4	90.5	~100.0	~90.5

Reaction conditions: T = 180 °C, Catalyst: 0.2 g, LA: 1.67 g, Reaction time: 2 h, with 40 mL of water as solvent

a: levulinic acid; b: γ -valerolactone

L 酸中心可能通过吸附 C = O 中 O 原子上的孤对电子使其活化, 与相邻 Ni 金属表面吸附、活化的 H₂ 发生加氢反应, 生成 4-羟基戊酸, 后者快速环化脱水生成 γ -戊内酯。Ni/SiO₂-Al₂O₃ 上乙酰丙酸加氢合成 γ -戊内酯的反应是活性金属 Ni 与 L 酸中心协同作用的结果。

3 结论

研究表明, 在 SiO₂-Al₂O₃ 以及 SiO₂、Al₂O₃ 载体负载的 Ni 基催化剂表面, 乙酰丙酸先经 C = O 加氢生成 4-羟基戊酸, 后者环化脱水生成 γ -戊内酯。在催化剂表面 L 酸中心与活性金属 Ni 中心的协同作用下, C = O 加氢生成相应的 C—OH: L 酸中心通过吸附 C = O 中 O 原子上的孤对电子使其活化, 与相邻 Ni 金属表面吸附、活化的 H₂ 发生加氢反应生成 C—OH。具有最多 L 酸中心和丰富 H₂ 吸附活性位的 Ni/SiO₂-8Al₂O₃ 显示出了最高的乙酰丙酸转化率/ γ -戊内酯收率。

参考文献:

[1] Wang Jing-tuo (王京拓), Zhang Ming-hui (张明慧). Catalytic reactions of levulinic acid as a biomass-derived platform molecule(乙酰丙酸生物质基平台分子的催化反应研究进展) [J]. *Petrochem Technol(China)* (石油

化工), 2016, **45**(5): 513–520.

- [2] Lin Lu (林鹿), He Bei-hai (何北海), Sun Run-cang (孙润仓), *et al.* High-value chemicals from lignocellulosic biomass(木质生物质转化高附加值化学品) [J]. *Process Chem* (化学进展), 2007, **19** (7/8): 1206–1276.
- [3] a. Yuan Jing(袁静). New efficient copper-based catalytic systems for reductive transformation of bio-derived platform molecules(生物质平台化合物高效还原转化的铜基催化新体系研究) [D]. Doctoral desertion of Fudan University(复旦大学博士学位论文), 2014.
b. Zhao Ze-lun(赵泽伦), Gao Guang(高广), Sun Peng(孙鹏), *et al.* RANEY © Ni catalyzed transfer hydrogenation of triacetic acid lactone(RANEY © Ni 催化三乙酸内酯氢转移反应的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2018, **32**(3): 205–210.
- [4] Bozell J J, Moens L, Elliott D C, *et al.* Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products [J]. *Res Conserv Recy*, 2000, **28**(3): 227–239.
- [5] Tang Xing(唐兴), Hu Lei(胡磊), Sun Yong(孙勇), *et al.* Conversion of biomass to novel platform chemical γ -valerolactone by selective reduction of levulinic acid(生物质基乙酰丙酸选择性还原制备新型平台化合物 γ -戊内酯) [J]. *Process Chem* (化学进展), 2013, **25**(11): 1906–1914.
- [6] Long Xiang-dong(龙向东), Li Ze-long(李泽龙), Gao

- Guang(高广), *et al.* Recent advances in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone(乙酰丙酸催化加氢制备 γ -戊内酯的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(4): 384-392.
- [7] Manzer L E. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer [J]. *Appl Catal A Gener*, 2004, **272**(1): 249-256.
- [8] Sun Zhuo-wen(孙卓文). Selective hydrogenation of cinnamaldehyde and levulinic acid(肉桂醛与乙酰丙酸选择性加氢的研究)[D]. Master dissertation of Dalian University of Technology (大连理工大学硕士学位论文), 2014.
- [9] a. Hengst K, Schubert M, Carvalho H W P, *et al.* Synthesis of γ -valerolactone by hydrogenation of levulinic acid over supported nickel catalysts [J]. *Appl Catal A Gener*, 2015, **502**(1): 18-26.
b. An Juan-juan(安娟娟), Wang Shun(王顺), Wang Shan-min(王善民), *et al.* Hierarchical porous Ni/SAPO-5 catalysts of hydrogenation from naphthalene to decalin(多级孔 Ni/SAPO-5 萘加氢制十氢萘催化剂) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(5): 438-445.
- [10] a. Hengst K, Ligthart D A J M, Doronkin D E, *et al.* Continuous synthesis of γ -valerolactone in a trickle-bed reactor over supported nickel catalysts [J]. *Ind Engineer Chem Res*, 2017, **56**(10): 2680-2689.
b. Li Gui-xian(李贵贤), Li Qiang(李强), Zeng Xiao-liang(曾晓亮), *et al.* Preparation of Ru/NaY nanoparticle catalysts by microemulsion method for catalytic hydrogenation of hydroquinone(微乳法制备纳米 Ru/NaY 催化剂及其催化对苯二酚加氢) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(4): 316-324.
- [11] Al-shaal M G, Wright W R H, Palkovits R. Exploring the ruthenium catalysed synthesis of γ -valerolactone in alcohols and utilisation of mild solvent-free reaction conditions [J]. *Green Chem*, 2012, **14**(5): 1260-1263.
- [12] Gupta S S R, Kantam M L. Selective hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over Cu/Ni hydrotalcite-derived catalyst [J]. *Catal Today*, 2018, **309**: 189-194.
- [13] Wang Jie(王杰). Study on the preparation、characterization of Ni-Al₂O₃ catalysts and catalytic performance for hydrogenation of Levulinic acid (Ni-Al₂O₃ 催化剂的制备、表征及催化乙酰丙酸加氢性能研究) [D]. Master desertion of Shanxi University (山西大学硕士学位论文), 2018.
- [14] Wang Jie(王杰), Zhang Yin(张因), Guo Jian-jian(郭健健), *et al.* Synthesis of γ -valerolactone by catalytic hydrogenation of levulinic acid over Ni/ZrO₂-SiO₂ catalyst (Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂催化乙酰丙酸加氢合成 γ -戊内酯) [J]. *J Chem Indus* (化工学报), DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180027.
- [15] Xiong J, Chen J X, Zhang J Y. Liquid-phase hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene over supported nickel catalysts [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**(3): 345-350.
- [16] Jasik A, Wojcieszak R, Monteverdi S, *et al.* Study of nickel catalysts supported on Al₂O₃, SiO₂ or Nb₂O₅ oxides [J]. *J Mol Catal A-Chem*, 2005, **242**(1/2): 81-90.
- [17] Wu W H, Xu J, Ohnishi R. Complete hydrodechlorination of chlorobenzene and its derivatives over supported nickel catalysts under liquid phase conditions [J]. *Appl Catal B Environ*, 2005, **60**(1/2): 129-137.
- [18] Bertero N M, Trasarti A F, Apesteguia C R, *et al.* Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon [J]. *Appl Catal A Gener*, 2011, **394**(1/2): 228-238.
- [19] Yoshioka C M N, Jordao M H, Zanchet D, *et al.* A new activation process of bimetallic catalysts and application to the *n*-hexane isomerization [J]. *Appl Catal A Gener*, 2009, **355**(1/2): 20-26.
- [20] Kirumakki S R, Shpeizer B G, Sagar G V, *et al.* Hydrogenation of Naphthalene over NiO/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Structure-activity correlation [J]. *J Catal*, 2006, **242**(2): 319-331.
- [21] Castaño P, Pawelec B, Fierro J L G, *et al.* Enhancement of pyrolysis gasoline hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts [J]. *Fuel*, 2007, **86**(15): 2262-2274.
- [22] Regenhardt S A, Meyer C I, Garetto T F, *et al.* Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance [J]. *Appl Catal A Gener*, 2012, **449**(1): 81-87.
- [23] de Bokx P K, Wassenberg W B A, Geus J W. Interaction of nickel ions with a γ -Al₂O₃ support during deposition from aqueous solution [J]. *J Catal*, 1987, **104**(1): 86-98.
- [24] Chen Y, Zhang L F. Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides [J]. *Catal Lett*, 1992, **12**(1/3): 51-62.
- [25] Hosseinpour N, Mortazavi Y, Bazaryi A, *et al.* Synergetic effects of Y-zeolite and amorphous silica-alumina as

main FCC catalyst components on triisopropylbenzene cracking and coke formation [J]. *Fuel Process Technol.*, 2009, **90**(2): 171–179.

synthesis conditions on the porous texture and acidity of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with a low Al proportion [J]. *Langmuir*, 2000, **16**(2): 530–536.

[26] Pierre A C, Hernandez C. Influence of the Sol-Gel acidic

Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -valerolactone Catalyzed by $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

GE Yuan-yuan¹, Li Jian-fa¹, SUN Rui-xia¹, ZHANG Yin^{2*}

(1. Department of Chemical Engineering, Yulin Vocational and Technical College, Yulin 719000, China;

2. Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: A series of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite oxides with different Al_2O_3 content were prepared by sol-gel method. $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts with 15% Ni loading were then prepared via impregnation method and were applied to the selective hydrogenation of levulinic acid. The catalysts were characterized by N_2 physisorption, X-ray diffraction (XRD), H_2 temperature-programmed reduction ($\text{H}_2\text{-TPR}$), H_2 temperature-programmed desorption ($\text{H}_2\text{-TPD}$), NH_3 temperature-programmed desorption ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) and IR spectra of pyridine adsorption (Py-IR). The results showed that the adsorption and activation capability for H_2 and $\text{C}=\text{O}$ were effectively influenced by supports. Especially, the adsorption and activation of $\text{C}=\text{O}$ bonds were enhanced by the L acid sites on $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. As a result, the activity for levulinic acid hydrogenation was significantly affected by synergistic effect of L acid sites and active Ni sites. $\text{Ni/SiO}_2\text{-8Al}_2\text{O}_3$ catalyst with the most L acid centers and abundant H_2 adsorption sites showed the highest catalytic activity for levulinic acid hydrogenation. The conversion of levulinic acid reached 90.5% and the selectivity for target product γ -valerolactone was 100%, under 180 °C and 4 MPa hydrogen pressure.

Key words: levulinic acid; hydrogenation; γ -valerolactone; $\text{Ni/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst; $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ support; synergistic effect