

文章编号: 1001-3555(2023)05-0461-12

Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 2-MF 气相加氢合成 2-MTHF 性能研究

方姿予, 张 炜, 谈立美, 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: 2-甲基四氢呋喃 (2-MTHF) 是极具市场潜力的生物燃料、绿色溶剂和化学中间体. 采用浸渍法制备 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 在固定床反应器评价其 2-甲基呋喃 (2-MF) 气相加氢合成 2-甲基四氢呋喃 (2-MTHF) 反应性能. 通过 XRD、N₂ 等温吸附-脱附、H₂-TPR、NH₃-TPD、TEM、H₂ 吸附和 XPS 对催化剂结构和表面性质进行表征, 研究 Ni 负载量、焙烧温度和反应条件对催化剂性能的影响规律. 结果表明: Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 Ni 金属面积、晶粒尺寸、反应温度和压力都会影响 2-MF 的转化率; 孔结构、酸量和反应温度是影响 2-MTHF 选择性的主要原因, 平均孔径大、酸量大和适宜的反应温度有利于提高 2-MTHF 选择性. 400 °C 焙烧的负载量为 15% 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, Ni 金属面积大、晶粒尺寸小、总酸量多, 催化剂表面的金属活性中心与酸性中心协同作用促进了 2-MF 呋喃环上 C=C 加氢生成 2-MTHF, 性能较优. 在 2 MPa、100 °C、WHSV=2.7 h⁻¹、H₂/2-MF=6.4 的条件下, 该催化剂上 2-MF 转化率为 99.8%, 2-MTHF 选择性为 98.0%, 催化剂可以稳定运行 40 h.

关键词: 2-甲基四氢呋喃; 2-甲基呋喃; 气相加氢; Ni/Al₂O₃

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.05.005

随着化石资源日益枯竭, 生物质合成化学品和燃料受到广泛关注. 2-甲基四氢呋喃 (2-MTHF) 是一种生物质衍生物, 可作生物燃料、溶剂和化学中间体^[1]. 作为生物燃料, 2-MTHF 可单独使用, 也可与其他燃料混合使用, 其能量密度略低于汽油, 但比重高于汽油, 等体积下能达到和汽油相似的里程^[2]. 更重要的是, 2-MTHF 与汽油可以在任意比下互溶, 在汽油中的体积混合比例可超过 60% 都不会影响发动机性能, 无腐蚀性, 能在现有燃烧设施中直接应用, 极具市场潜力^[3]. 2-MTHF 沸点适中 (80.2 °C), 疏水 (20 °C, 14 g/100 g H₂O), 具有较强的路易斯碱性, 在格氏、锂化、偶联以及两相反应中作溶剂, 产物选择性高, 且其无遗传毒性、无致突变性, 是新型环保溶剂^[4-5]. 近年来, 2-MTHF 市场供不应求, 价格居高不下, 开发绿色低碳生产路线非常必要. 2-MTHF 主要合成路线包括乙酰丙酸法、内酯法、糠醛法^[6]. 其中, 糠醛法因其原料成本低、来源广泛的优势受到研究者关注.

以糠醛 (FUR) 为原料加氢制备 2-MTHF 有一

步法和两步法两种路线. 一步法即 FUR 在一个反应器或者两段反应器中加氢合成 2-MTHF, Dong 等^[7] 采用铜钼双固体催化剂使糠醛在常压下一步转化得 2-MTHF, 收率 97.1%, 该方法避免了高压、减少了产物分离成本. 两步法是指两个反应器中步完成两个过程: (1) FUR 在 Cu-Cr 或者 Cu/SiO₂ 催化剂上转化为中间品 2-甲基呋喃 (2-MF)/糠醇 (FFA); (2) 2-MF/FFA 在其他催化剂上转化为 2-MTHF. 其中, 两步法中经 2-MF 转化为 2-MTHF 为常用生产路线. 目前, 工业上 2-MF 转化为 2-MTHF 采用液相加氢工艺, Pd 或 Ni 作为催化剂. Pd 催化剂对于呋喃环上 C=C 双键加氢性能优于 Ni 催化剂, 但催化剂成本高. 李增杰等^[8] 采用液相加氢工艺, 考察了 2-MF 在 Ni/Al₂O₃ 催化剂上生成 2-MTHF 的性能, 在 3 MPa、150 °C 下, 25% NiO 负载量催化剂上, 2-MF 转化率为 99.4%, 2-MTHF 的选择性为 97.1%, 连续使用 8 次, 性能稳定, 具备工业化前景. 液相加氢工艺条件由于较高的反应压力和温度对设备要求较高, 且固体催化剂在溶剂中呈浆状, 使用后催化剂

收稿日期: 2023-05-05; 修回日期: 2023-07-12.

基金项目: 辽宁省高等学校创新人才支持计划 (辽教函 [2020]389 号); 辽宁省兴辽英才计划 (XLYC1907029); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划 (RC210365); 沈阳化工大学项目 (LDB2022001)(The project was supported by Liaoning Innovation Talents Program in University (Liao [2020]389); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC1907029); Shenyang Young and Middle-aged Science & Technology Talents Program(RC210365); Shenyang University of Chemical Technology Program (LDB2022001)).

作者简介: 方姿予 (1997-), 女, 硕士研究生 (Fang Zi-yu(1997-), Female, Master candidate).

* 通信联系人, Tel: 024-89383902; E-mail: yjzhang2009@163.com; angle_79@163.com.

分离困难^[9]。相比之下, 2-MF 气相加氢转化为 2-MTHF 工艺能克服上述问题。Biswas 等^[10]研究了贵金属及碱金属催化剂 Ba/Cu/Cr、Cu/Cr/Ni/Zn/Fe、Cu-Ru/C、Pt/C 和 Pd/C 上 2-MF 加氢性能, 结果表明在反应温度较低为 125 °C 时, Pd/C 催化剂对生成 2-MTHF 具有较好的催化活性, 收率达 98%; 而其他 4 种催化剂对呋喃的开环反应均具有较高的活性, 反应的主要产物为 2-戊酮, 而在较高反应温度 250 °C 下, 所有催化剂催化加氢得到的主要产品均为 2-戊酮。林涛等^[11]研究了 Pd/C、Pt/C 和 Ru/C 贵金属催化剂催化 2-MF 加氢气固相反应性能, 在反应温度为 100 °C、反应压力为 3.0 MPa, 质量空速为 0.48 h⁻¹ 及和 H₂ 与 2-MF 的物质的量比为 20 : 1 的条件下, Pd/C 活性高、稳定性好, 稳定运行 100 h, 2-MTHF 收率在 99.9%, 而 Pt/C、Ru/C 催化剂活性随着时间增长逐渐下降, 原因是表面活性位被覆盖造成的。Ding 等^[12]采用溶胶-凝胶法制备了 Ni/SiO₂ 催化剂, 在反应温度为 180 °C、反应压力为 1.6 MPa 及 H₂/2-MF 摩尔比为 10.7 反应条件下, 当 Ni 负载量为 25% 时, 2-MF 的转化率达 98.0%, 2-MTHF 选择性达 86.8%, 催化剂稳定性不足, 反应 8 h 内转化率逐渐降低。王英文等^[13]采用蒸氨法制备了 Ni/SiO₂ 催化剂, 反应温度 160 °C, 压力 1.6 MPa, LHSV(每克催化剂每小时处理 2-MF 的质量) 为 1.6 h⁻¹, 2-MTHF 收率为 95.3%, 反应 15 h 后催化性能开始降低。除了活性组分、制备方法、反应条件, 催化剂的载体性质特别是表面酸性也会影响催化性能。催化剂中的酸性位, 特别是路易斯酸性位具有亲电性, 易与 2-MF 中的 O 原子键合, 促进反应物在催化剂表面吸附^[14]。Liu 等^[15]研究了 1 MPa、180 °C, Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 和 Ni/CeO₂ 催化剂上 2-MF 加氢生成 2-MTHF 的反应性能, 研究结果表明 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, Ni/Al₂O₃ 催化剂上 2-MF 的转化率较低 (81.3%), Ni/CeO₂ 催化剂上 2-MTHF 的选择性较低 (75.3%), Ni/SiO₂ 催化剂性能最佳。γ-Al₂O₃ 是一种亚稳晶体形式, 具有较高表面积、一定的孔容, 成本较低且来源广泛, 常用作催化剂载体, 与 SiO₂ 载体不同, γ-Al₂O₃ 表面具有路易斯酸性 (Al³⁺ 离子) 和 Brønsted (OH⁻ 离子) 位点, 以及路易斯碱性位点 (O²⁻ 离子)^[16]。因此, 本研究制备了 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂, 考察 Ni 含量、焙烧温度和反应条件对 2-MF 气相加氢制 2-MTHF 的性能的影响规律, 并优化了反应条件,

考察了催化剂的稳定性。15% Ni/Al₂O₃-400 在 100~120 °C、压力在 1.6 或 2 MPa、WHSV=2.7 h⁻¹、H₂/2-MF=6.4 的条件下, 催化上 2-MTHF 的收率均在 97% 以上, 催化剂能稳定运行 40 h, 高于目前文献报道 2-MF 在 Ni 基催化剂上气相加氢制备 2-MTHF 的性能。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂。将氧化铝 (国药集团) 破碎至粒径 0.900~0.450 mm, 500 °C 焙烧 4 h 后进行浸渍。将六水合硝酸镍 (国药集团) 加入去离子水中, 搅拌至完全溶解, 缓慢加入需要质量载体, 搅拌均匀, 浸渍 12 h, 接下来在 120 °C 干燥 12 h 后于马弗炉中焙烧 4 h。分别制备了 NiO 质量分数为 5%、10%、15%、20% 的 NiO/γ-Al₂O₃ 催化剂 (命名为 x% Ni/Al₂O₃-y, x% 表示 NiO 质量分数, y 代表焙烧温度)。

1.2 催化剂结构表征

采用康塔 Autosorb-iQ-C 型全自动物理化学吸附仪进行比表面积和孔结构测定。测试前将催化剂在 300 °C 真空脱气处理 3 h, 在 -196 °C 液氮温度下等温吸附脱附。粉末 X 射线衍射 (XRD) 在布鲁克 D8 Advance X 射线衍射仪上进行, Cu 靶 Kα 线, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 10°~80°。采用康塔 ChemBET Pulsar TPR/TPD 自动化学吸附仪进行氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 测试。0.05 g 催化剂装入 U 型管中, 在 He 气氛下于 400 °C 处理 30 min, 冷却至 50 °C, 通入 10% H₂-N₂ 标准混合气, 以 10 °C/min 的速率升温至 900 °C, 用热导检测器 (TCD) 记录信号。采用上述相同设备进行氨气程序升温脱附 (NH₃-TPD) 测试。0.2 g 催化剂装入 U 型管中, 在 He 气氛下于 550 °C 处理 30 min, 温度降至 50 °C, 通入 NH₃/Ar 吸附 1 h, He 吹扫 1 h, 最后升温至 550 °C, 用热导检测器记录信号。采用 X 射线光电子能谱 (XPS, ThermoES CaLAB 250 Al 靶) 表征催化剂的表面化学状态。采用日本日立公司 H-7650 型透射电子显微镜 (TEM), 通过超声波分散乙醇中的催化剂悬浮液滴在铜网上, 晾干后进行观察和拍照。通过 H₂ 脉冲吸附法进行催化剂的 H₂ 化学吸附, Ni 分散基于 H : Ni_{surface} = 1 : 1 的化学计量计算, 每个镍原子表面积为 6.5×10⁻²⁰ m², 计算金属表面积和镍分散度^[17]。

1.3 催化剂的活性评价

在固定床反应装置上进行 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能评价。将焙烧后催化剂在 15 MPa 压片, 破碎过筛, 取粒径 0.900~0.450 mm 颗粒 1 g, 装入反应管中部, 两端以石英砂填料固定。通入氢氮混合气 (N₂/H₂=4), 以 5 °C/min 速率升温至 600 °C, 还原 4 h。2-MF 由高压微量进样泵进样, H₂ 流量由质量流量计控制。在 100 °C、1.6 MPa、WHSV=2.7 h⁻¹、H₂/2-MF=6.4 的条件下进行催化加氢反应。采用 SP-3420A 气相色谱对产物进行定量分析。KB-1 色谱柱, 柱温程序升温, 范围为 50~250 °C, 进样器为 250 °C, FID 检测器为 270 °C。通过面积修正归一化法进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的性能评价

Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 2-MF 气相加氢性能在高压固定床管式反应器进行。在 1.6 MPa, 100 °C, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 2-MF 气相加氢性能见表 1。2-MF 在 Ni/ γ -Al₂O₃ 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 键断裂再加氢会生成副产物 2-戊酮 (2-PN)、2-戊醇

(2-PL)、戊醇 (1-PL)。根据文献, 产物 2-MTHF 中 C—O 键按照路线 1 断裂, 会生成副产物 1-PL; 按照路线 2 断裂, 会相继生成 2-PN 和 2-PL^[18]。由图 1、表 1 可知, 产物中 2-PL 的选择性均高于 1-PL, 表明 C—O 键主要按照路线 2 断裂, 这是因为线路 2 中 C—O 比路线 1 中 C—O 断裂需要较小的能量势垒, 因此 2-PL 选择性高^[19]。反应过程中 2-PN 的选择性较小, 表明由 2-PN 加氢变成 2-PL 反应速率较快。反应中, 不同分子在一定条件下还会缩合、加氢或分子间重排生成较高碳数分子 (C₁₀ 以上) 副产物, 包含 2-(四氢糠氧基) 四氢吡喃、2-(12-十四呋氧基) 四氢吡喃、2-(糠氧基) 四氢吡喃等。

由表 1 数据可见, 500 °C 焙烧制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 随着 Ni 负载量的增大, 2-MF 的转化率呈现先增大后减小的趋势, 2-MTHF 的选择性逐渐降低。其中, 5%Ni/Al₂O₃-500 催化剂上 2-MF 的转化率只有 50.5%, 但是选择性可达 97.5%, 这表明反应活性位较少时催化剂活性不高, 加氢能力较弱, 这种情况下 2-MF 转化率较低^[20]。20%Ni/Al₂O₃-500 催化剂上的 2-MF 转化率、2-MTHF 选择性均低于 15%Ni/Al₂O₃-500 催化剂, 可能是因为较大 Ni 负载

表 1 催化剂的 2-MF 加氢反应性能^a

Table 1 2-MF Hydrogenation performance of catalysts^a

Catalysts	Conv. ^b /%	Selectivity ^b /%				
		2-MTHF	2-PN	2-PL	1-PL	Others
5%Ni/Al ₂ O ₃ -500	50.5	97.5	0.1	1.2	0.2	1.0
10%Ni/Al ₂ O ₃ -500	82.8	97.2	0.1	1.3	0.3	1.1
15%Ni/Al ₂ O ₃ -500	97.8	95.8	0.1	1.6	0.3	2.2
20%Ni/Al ₂ O ₃ -500	94.8	94.7	0.2	2.3	0.5	2.3
15%Ni/Al ₂ O ₃ -300	99.8	97.1	0.0	2.4	0.4	0.1
15%Ni/Al ₂ O ₃ -400	99.8	97.8	0.0	1.6	0.3	0.3
15%Ni/Al ₂ O ₃ -600	90.6	96.9	0.1	1.5	0.3	1.2

a. Reaction conditions: WHSV, 2.7 h⁻¹; H₂/2-MF, 6.4; catalyst weight, 1.0 g; reaction temperature, 100 °C; H₂ pressure, 1.6 MPa;

b. Conversion and selectivity are averaged at time on stream between 5 and 8 h.

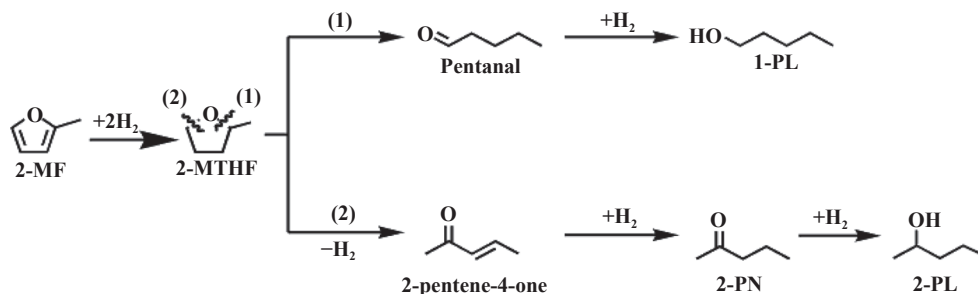


图 1 2-MF 加氢生成 2-MTHF 的反应途径^[17]

Fig.1 Reaction pathway of hydrogenation of 2-MF to 2-MTHF^[17]

量会导致 Ni 分散性变差、Ni 颗粒尺寸增大, 从而降低催化活性^[21]. 焙烧温度同样影响催化剂性能, 15%Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 300、400 °C 焙烧, 催化剂的活性较高, 2-MF 转化率均达到 99.8%; 升高焙烧温度, 2-MF 转化率逐渐下降. 与我们报道的溶胶-凝胶和蒸氨法制备的 Ni/SiO₂ 催化剂相比^[12-13], Ni/ γ -Al₂O₃ 对于 2-MF 加氢活性高且 2-MTHF 选择性高, 性能有较大提升, 这可能与载体性质有关, 将结合催化剂结构表征结果进行讨论.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的物相

γ -Al₂O₃ 载体、焙烧和还原后催化剂的 XRD 谱图见图 2. 在焙烧后催化的 XRD 谱图中, $2\theta=37.4^\circ$ 、

45.5°和 67.3°处的衍射峰归因于 γ -Al₂O₃ 的衍射峰, $2\theta=43.3^\circ$ 和 62.9° 处的衍射峰归因于 NiO^[22]. 在还原后催化剂的 XRD 谱图中, $2\theta=44.6^\circ$ 、 51.5° 和 76.6° 处的衍射峰归因于 Ni 的衍射峰^[23], 分别对应 Ni 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (JCPDS, 04-0850), 这是 NiO 还原后生成 Ni. 催化剂中也可能存在未还原 NiO, 其在 $2\theta=37.2^\circ$ 和 43.3° 的衍射峰与 γ -Al₂O₃ 的色散峰重叠, 从而在 XRD 上无法确认 NiO 是否完全还原为 Ni. Ni 负载量由 5% 变化到 20%, 还原后催化剂中 Ni 的衍射峰强度逐渐增大, 表明 Ni 的晶粒尺寸在增大. 图 2(b) 中, 10%Ni/ γ -Al₂O₃-500 催化剂的 Ni 衍射峰比其他催化剂上要尖锐, 可能是 NiO 的衍射峰与 γ -Al₂O₃ 色散叠加所致. 根据谢乐

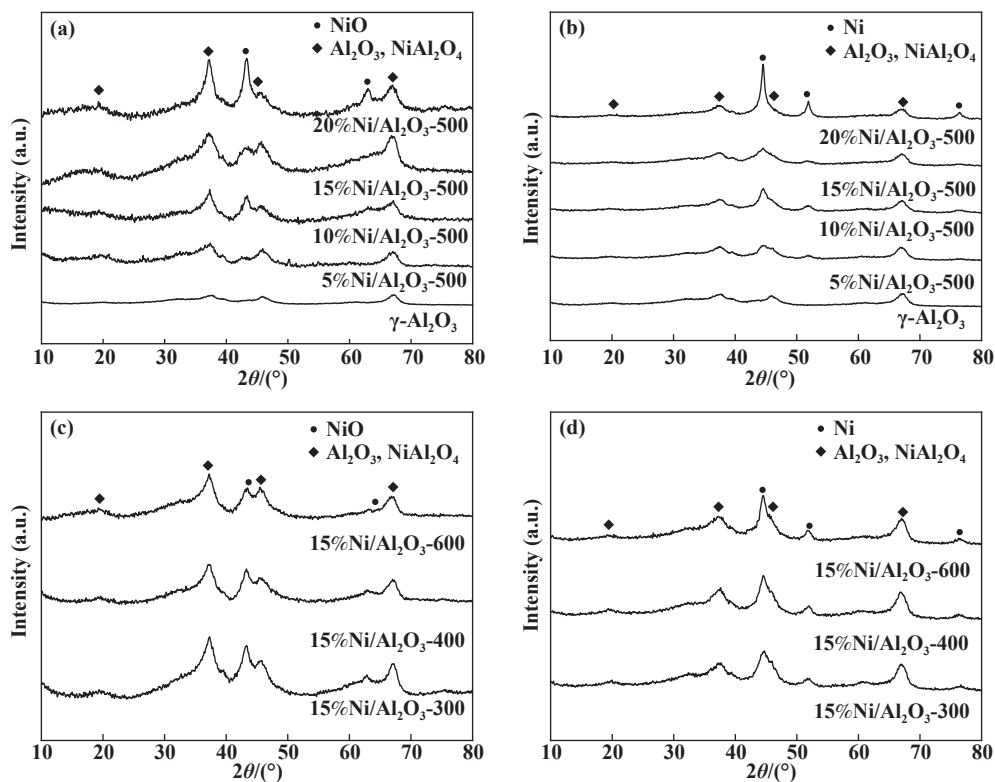


图 2 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图 (a, c) 焙烧后; (b, d) 还原后

Fig.2 XRD Patterns of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts (a, c) after calcination; (b, d) after reduction

公式计算 Ni 晶粒尺寸. 15%Ni 负载量的催化剂, 焙烧温度越高, 还原后催化剂中 Ni 的衍射峰强度越高, 峰形越尖锐, 在 600 °C 焙烧的催化剂, γ -Al₂O₃ 衍射峰强度也上升, 表明焙烧温度升高会导致晶粒尺寸增大. 文献中报道 NiO 较容易与 γ -Al₂O₃ 发生固相反应, 生成 NiAl₂O₄ 尖晶石相^[24], 但从 XRD 谱图中, 很难确定是否存在 NiAl₂O₄ 尖晶石相, 这归因于两个方面: 一方面, NiAl₂O₄ 的衍射峰与 γ -Al₂O₃

峰位置因重叠难以区分; 另一方面, 即使生成 NiAl₂O₄ 相, 如果 NiAl₂O₄ 含量较低, XRD 也无法检测到, 还需要进一步借助其它表征来确定. 15%Ni/ γ -Al₂O₃-300 和 15%Ni/ γ -Al₂O₃-400 催化剂上 Ni 晶粒尺寸较小, Ni 金属面积最大^[25], 这可能其催化活性较高的原因之一.

图 3 为还原后不同负载量的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TEM 图. 从图 3 中观察到, 还原后 Ni 颗粒分布

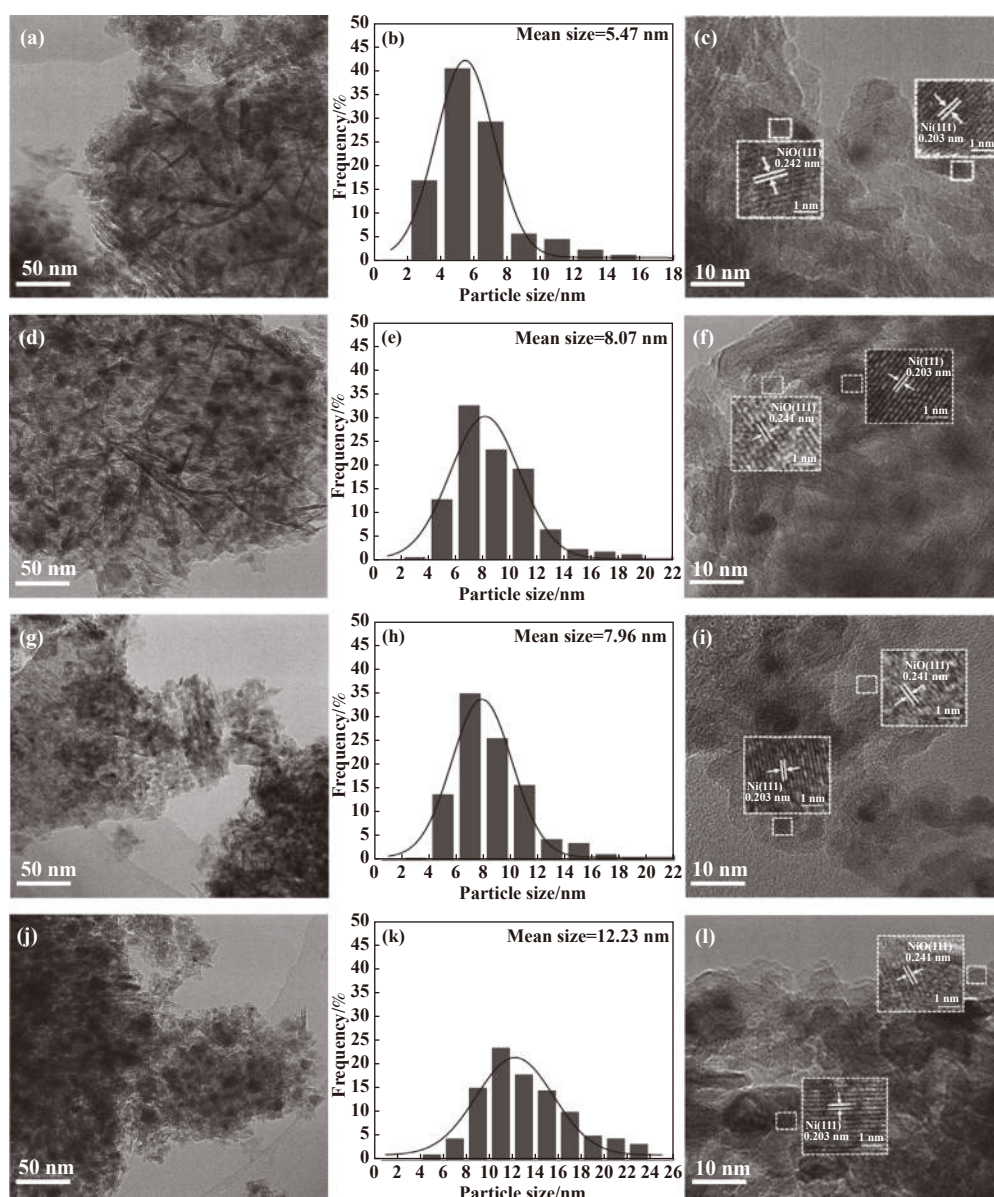


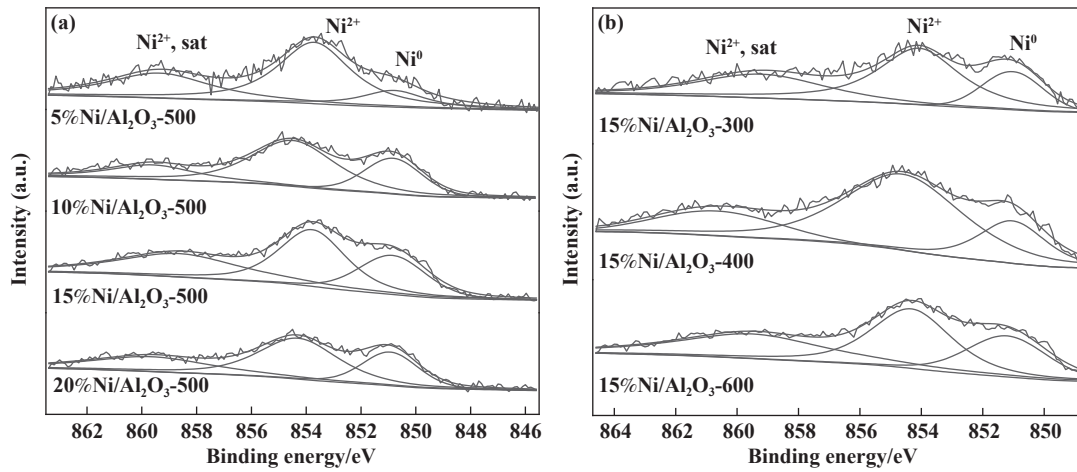
图 3 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 TEM 图像与 HRTEM 图像、粒径分布图与统计粒度分布的高斯拟合曲线: (a,b,c) 5%Ni/ γ -Al₂O₃; (d,e,f) 10%Ni/ γ -Al₂O₃; (g,h,i) 15%Ni/ γ -Al₂O₃; (j,k,l) 20%Ni/ γ -Al₂O₃

Fig.3 TEM And HRTEM images of different Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts and the statistics particle size distribution bar charts with the Gaussian fitted curves: (a,b,c) 5%Ni/ γ -Al₂O₃; (d,e,f) 10%Ni/ γ -Al₂O₃; (g,h,i) 15%Ni/ γ -Al₂O₃; (j,k,l) 20%Ni/ γ -Al₂O₃

均匀, Ni 颗粒尺寸随着 Ni 负载量的增加而增大, Ni 负载量为 10% 和 15% 的催化剂中 Ni 颗粒尺寸接近, 为 8 nm 左右; Ni 负载量为 20% 的催化剂 Ni 颗粒尺寸明显变大, 尺寸较多集中在 12 nm 左右. 在还原后的催化剂 HRTEM 图像中晶格间距为 0.20 nm 的条纹像对应 Ni (111) 晶面. 同时还发现 NiO 的条纹像, 这可能有两个原因, 一个是 NiO 与 γ -Al₂O₃ 载体相互作用较强难以还原, 二是在样品测试中 Ni 重新被氧化变成 NiO. TEM 的表征结果表明: Ni 负载

量较高会导致 Ni 颗粒聚集从而颗粒尺寸较大^[26-27].

图 4 为催化剂 Ni 2p_{3/2} XPS 谱图, 峰拟合结果总结于表 2 中. 结合能在 851 eV 左右的峰对应 Ni⁰ 的特征峰, 结合能在 854.5 eV 左右的峰对应 NiO 中 Ni²⁺的特征峰, 860.1 eV 左右的峰为 Ni²⁺的卫星峰^[28]. 15%Ni/Al₂O₃-300、15%Ni/Al₂O₃-400 与 15%-Ni/Al₂O₃-600 催化剂中 Ni²⁺的特征峰逐渐向高结合能方向移动, 这可能有两种归因: 一是高温焙烧的催化剂表面存在少量 NiAl₂O₄, 在还原过程中 NiAl₂O₄

图 4 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂还原后 XPS 图Fig.4 XPS Diagram of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts after reduction表 2 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂还原状态 XPS 数据Table 2 XPS Data of reduction state of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts

Catalysts	Ni 2p _{3/2} BE/eV			Ni ⁰ / (Ni ⁰ +Ni ²⁺)	Surface elemental compositions /%		
	Ni ⁰	Ni ²⁺	Ni ²⁺ *		Ni	Si	O
5%Ni/Al ₂ O ₃ -500	850.8	853.5	859.2	0.19	0.57	35.81	63.62
10%Ni/Al ₂ O ₃ -500	850.9	854.5	859.4	0.32	0.67	36.65	62.68
15%Ni/Al ₂ O ₃ -500	850.8	853.9	858.7	0.37	1.90	35.47	62.63
20%Ni/Al ₂ O ₃ -500	851.0	854.1	860.1	0.33	1.80	36.28	61.92
15%Ni/Al ₂ O ₃ -300	851.0	854.0	859.3	0.26	0.96	35.11	63.93
15%Ni/Al ₂ O ₃ -400	851.1	854.3	860.3	0.24	1.09	34.96	63.95
15%Ni/Al ₂ O ₃ -600	851.0	854.2	859.9	0.39	2.48	36.74	60.78

相没有被还原成 Ni, 文献报道 NiAl₂O₄ 中 Ni²⁺ 的 2p_{3/2} 的特征峰在 856.2 eV; 二是催化剂的 Ni 物种和载体之间的相互作用增强^[29].

表 2 总结了各个催化剂的表面元素组成. 可以看出, 20%Ni/Al₂O₃-500 和 15%Ni/Al₂O₃-600 催化剂中可能存在较多 NiAl₂O₄ 物种. 文献报道, 在 450 °C 煅烧的 Ni/Al₂O₃ 催化剂中的所有表面 Ni 都形成

NiAl₂O₄ 物种, 直到单层饱和完成, 超过该阈值覆盖范围, 过量的 Ni 原子开始在镍-氧化铝界面上形成 NiO 物种^[30], 使催化剂活性降低. 为了进一步明确催化剂表面 Ni 活性位情况, 采用 H₂ 脉冲法表征催化剂 Ni 的分散度及 Ni 金属面积, 结果见表 3. 结果表明在 300、400 °C 焙烧, 负载量为 15% 的催化剂具有较大的 Ni 金属面积, 这是其性能良好的原因;

表 3 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂的织构性质Table 3 Textural properties of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts

Catalysts	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V/(cm ³ ·g ⁻¹)	D _{pore} /nm	d _{Ni} ^a /nm	Ni Dispersion/%	S _{Ni} /(m ² ·g ⁻¹ _{cat})	d _{Ni} ^b /nm
5%Ni/Al ₂ O ₃ -500	173.9	0.48	5.4	14	9.9	2.5	13.0
10%Ni/Al ₂ O ₃ -500	156.2	0.43	5.6	15	10.1	4.6	12.0
15%Ni/Al ₂ O ₃ -500	135.3	0.39	5.4	12	8.7	6.6	8.5
20%Ni/Al ₂ O ₃ -500	129.7	0.38	5.4	14	6.6	6.2	9.0
15%Ni/Al ₂ O ₃ -300	143.4	0.40	5.8	13	9.6	7.2	7.8
15%Ni/Al ₂ O ₃ -400	139.8	0.39	6.8	13	9.7	7.2	7.8
15%Ni/Al ₂ O ₃ -600	134.3	0.41	5.8	24	7.7	5.9	10.0

a. Calculated by XRD; b. Obtained by H₂ adsorption

600 °C 焙烧的负载量为 15% 的催化剂 Ni 金属面积小. 结合表 1 催化剂性能, 可以看出催化剂的活性与 Ni 的金属面积相关, Ni 金属面积越大, 催化剂活性越高.

2.2.2 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积、孔径和孔容

采用 BJH 法分析平均孔径结果见表 3, 催化剂孔径均主要集中分布在 5~7 nm 范围之间, 表明催化剂均具有介孔结构^[31]. 从表 3 中可以看到, 随着催化中 Ni 负载量的增加, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积和孔容呈逐渐减小的趋势. 比表面积下降可能是由于载体 γ -Al₂O₃ 中的孔隙填充了 Ni 物种, 堵塞了孔道, 从而降低比表面积和孔体积. Ni 负载量越大, 覆盖载体表面越多, 比表面积和孔容下降是合理的^[8]. 催化剂的比表面积随着焙烧温度的升高而减小, 可能是由于氧化铝载体的一些小孔隙的破坏所致^[32]. 15%Ni/Al₂O₃-400 催化剂 BJH 平均孔径最大. 孔径大, 有利于反应物和产物扩散, 减少内扩散过程对反应的影响, 进而减少一些副反应发生, 这可能是该催化剂上 2-MTHF 选择性能较好的原因之一.

2.2.3 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR

不同催化剂的 H₂-TPR 见图 5, 分峰结果总结在表 4 中. Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 400~800 °C 的范围内存在 3 个明显的还原峰. 研究表明, 400~500 °C 左右的还原峰 (α 峰) 归因于与 Al₂O₃ 载体相互作用较弱的 NiO 颗粒或者是分散较好的小的 NiO 颗粒的还原; 500~600 °C 左右的还原峰 (β 峰) 归因于与 Al₂O₃ 载体相互作用较强的 NiO 颗粒或者是较大的 NiO 颗粒的还原^[33]; 在 600~800 °C 左右的还原

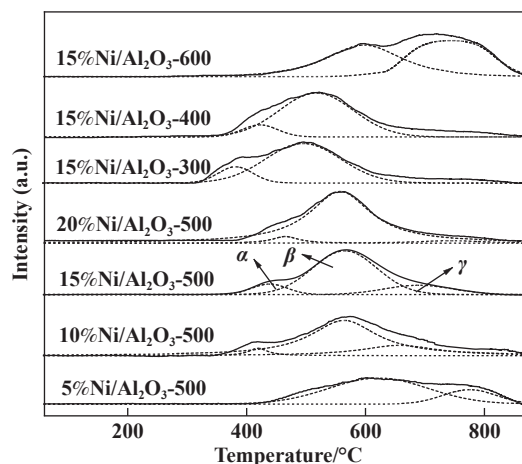


图 5 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.5 H₂-TPR Profiles of Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts

峰 (γ 峰) 可能是催化剂中少量的 NiAl₂O₄ 的还原峰. 随着 Ni 负载量的增加, α 峰的峰顶温度向较低的温度移动, 表明较高的金属负载诱导了具有较弱金属-载体相互作用的分散 NiO 物种的形成^[34]. 随着焙烧温度升高, 还原峰位置逐渐向高温移动, 这归因于 NiO 晶粒尺寸变大/金属-载体相互作用增强, 这与 XRD 表征结果一致. 15%Ni/Al₂O₃-600 催化剂上 γ 峰比例最大, 这是在高温焙烧条件下 Ni²⁺ 进入 Al₂O₃ 表面的四面体或八面体空位, 形成 NiAl₂O₄ 尖晶石物种, 而 NiAl₂O₄ 比 NiO 难以还原, 所以高温还原峰位向高温偏移. 形成 NiAl₂O₄ 尖晶石物种, Ni 会向着催化剂体相内扩散, 导致载体表面 Ni 物种的减少, 从而导致催化剂反应活性降低^[35-36].

表 4 催化剂还原峰温度及峰面积分布

Table 4 Reduction temperature and peak area distribution of different catalysts

Catalysts	α		β		γ	
	T/°C	Fraction /%	T/°C	Fraction /%	T/°C	Fraction /%
5%Ni/Al ₂ O ₃ -500	—	—	602	70.3	785	29.7
10%Ni/Al ₂ O ₃ -500	421	13.2	563	71.1	651	15.7
15%Ni/Al ₂ O ₃ -500	459	10.7	563	71.2	702	18.1
20%Ni/Al ₂ O ₃ -500	472	9.8	563	75.7	756	14.5
15%Ni/Al ₂ O ₃ -300	402	23.6	498	76.4	—	—
15%Ni/Al ₂ O ₃ -400	453	19.2	528	80.8	—	—
15%Ni/Al ₂ O ₃ -600	—	—	593	36.8	720	63.2

2.2.4 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD

采用 NH₃-TPD 表征方法测定催化剂表面酸位点的数量和强度. Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 见图 6. 如图所示, 各催化剂均在 160 °C 左右出现第一

个明显的 NH₃ 脱附峰, 归属于催化剂表面弱酸中心; 在 500~750 °C 出现第二个 NH₃ 脱附峰, 表明催化剂表面存在强酸中心. 可以看出, 载体 γ -Al₂O₃ 只有弱酸中心, 随着负载 Ni 量逐渐增大, 催化剂的弱酸

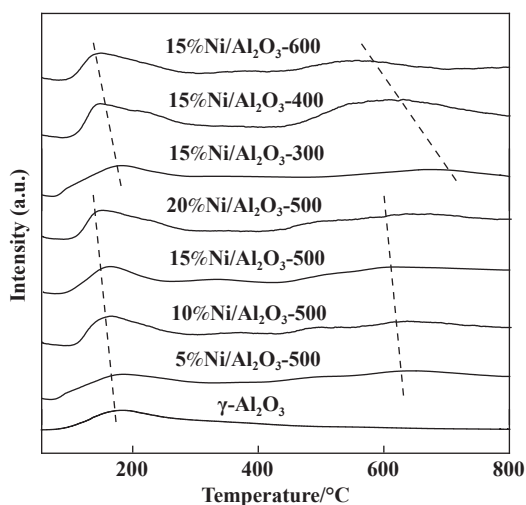


图 6 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂的 NH_3 -TPD 图
Fig.6 NH_3 -TPD Curves of Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts

性中心逐渐向低温方向发生偏移,表明催化剂的弱酸中心强度减弱,这可能是金属 Ni 组分覆盖、阻断、调和 Al_2O_3 载体上的酸性位所致^[37]. 对 NH_3 -TPD 曲线进行面积积分,得到催化剂表面酸量与不同表面酸性中心的比例,结果见表 5. 焙烧温度升高,还原后催化剂的弱酸中心和强酸中心都向低温移动,表明表面酸性强度降低,这是焙烧温度的升高导致催化剂脱水程度的提高, Al_2O_3 发生了二羟基化反应,消除了 Brønsted 酸位,酸度逐渐降低^[38]. 15%Ni/ Al_2O_3 -400 催化剂总酸量较大,酸性强度适中,在加氢反应中,适当数量的酸位有利于吸附和活化具有吸电子基团的反应物,存在适量酸性位特别是与金属 Ni 活性位位置邻近的酸性位,会因 Ni 与酸性位的协同作用提高催化剂的活性^[39].

表 5 NH_3 脱附峰温度及峰面积分布

Table 5 NH_3 Desorption peak temperature and peak area distribution

Catalysts	Total acid amount ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Weak acid sites		Strong acid sites	
		T/ $^{\circ}\text{C}$	Fraction /%	T/ $^{\circ}\text{C}$	Fraction/%
γ - Al_2O_3	14.4	184	100.0	—	—
5%Ni/ Al_2O_3 -500	12.7	177	41.6	614	58.4
10%Ni/ Al_2O_3 -500	12.0	167	43.8	612	56.2
15%Ni/ Al_2O_3 -500	11.2	166	36.2	608	63.8
20%Ni/ Al_2O_3 -500	9.4	150	35.1	606	64.9
15%Ni/ Al_2O_3 -300	11.6	186	41.0	662	59.0
15%Ni/ Al_2O_3 -400	15.7	175	33.0	608	67.0
15%Ni/ Al_2O_3 -600	8.6	147	45.7	546	54.3

2.2.5 反应条件对 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂性能的影响

由表 6 可见, 1.6 MPa、70 $^{\circ}\text{C}$, 15%Ni/ Al_2O_3 -400 催化剂上 2-MF 转化率只有 91.2%, 随着反应温度的升高, 2-MF 的转化率增大, 2-MTHF 的选择性先增后减, 副产物 2-PL 的选择性随着反应上升而增大, 这表明温度是影响 2-MTHF 开环生成副产物的主要因素. 反应温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 在压力为 0.8~2 MPa 下, 催化剂活性都很高, 2-MF 转化率大于 99%; 压力在 0.4 MPa, 催化剂活性受到明显影响, 2-MF 转化率不足 50%. 一般来说, 在加氢过程中, 较高的压力有利于高反应速率也有利于化学平衡. 在本研究中, 2-MF 的转化率随压力的增加而增加, 2-MTHF 的选择性略增, 表明压力对催化剂的活性影响较大, 对选择性影响小. 压力为 2.0 MPa, 温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 15%Ni/ Al_2O_3 -400 的催化性能最优, 2-MF 转化率为

表 6 不同反应条件下 2-MF 加氢反应性能^a

Table 6 Hydrogenation performance of 2-MF under different reaction conditions^a

P /MPa	T / $^{\circ}\text{C}$	Conv. ^b /%	Selectivity ^b /%				
			2-MTHF	2-PN	2-PL	1-PL	Others
0.4	100	49.6	97.7	0.1	1.6	0.4	0.2
0.8	100	99.3	97.6	0.0	1.9	0.4	0.1
1.6	70	91.2	97.1	0.0	1.3	0.6	1.0
1.6	100	99.8	97.8	0.0	1.6	0.3	0.3
1.6	110	99.8	97.5	0.0	2.2	0.3	0.0
1.6	120	99.8	96.5	0.0	3.0	0.5	0.0
2.0	100	99.8	98.0	0.0	1.6	0.3	0.1
2.0	110	99.8	97.6	0.0	2.1	0.3	0.0
2.0	120	99.8	97.4	0.0	2.3	0.3	0.0

a. Reaction conditions: WHSV, 2.7 h^{-1} ; H_2 /2-MF, 6.4; catalyst weight, 1.0 g;

b. Conversion and selectivity are averaged at time on stream between 5 and 8 h.

99.8%, 2-MTHF 选择性为 98.0%。反应在 100~120 °C, 压力在 1.6~2.0 MPa, 催化上 2-MTHF 的选择性均在 97% 以上, 表明催化剂性能良好。与文献中蒸氨法制备的 Ni/SiO₂ 催化剂相比^[13], 浸渍法制备的 Ni/Al₂O₃ 催化剂活性高, 最佳反应温度相对低, 避免高温导致 C—O 键断裂生成副产物^[40-41], 提高了 2-MTHF 的选择性, 这可能与载体表面酸性有关, Al₂O₃ 作为载体酸量较多。

2.2.6 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的稳定性

在 2 MPa、100 °C、WHSV=2.7 h⁻¹、H₂/2-MF=6.4 条件下, 对 15%Ni/Al₂O₃-400 催化剂进行 40 h 活性评价, 结果见图 7。催化剂可以稳定连续反应 40 h, 2-MF 转化率大于 99.0%, 2-MTHF 的选择性高于 98.0%, 说明催化剂的稳定性较好, 比本实验组前期研究的 Ni/SiO₂ 催化剂性能、稳定性都明显提高^[13]。制备不同批次催化剂进行考察, 仍得到较好的催化性能, 重复性良好。

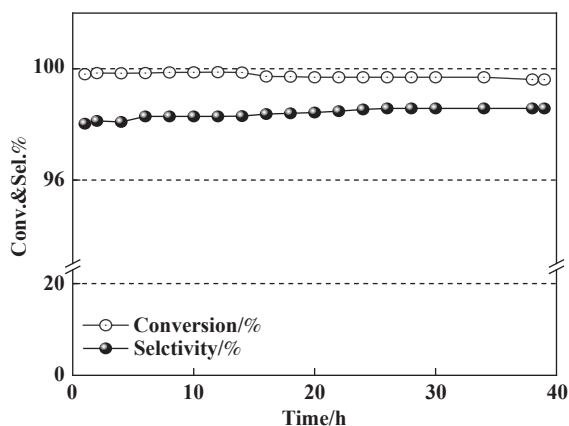


图 7 15%Ni/Al₂O₃-400 催化剂的稳定性

Fig.7 Stability test of 15%Ni/Al₂O₃-400

3 结论

采用浸渍法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 用于 2-MF 气相加氢合成 2-MTHF 反应。研究表明, 随着催化剂 Ni 负载量的增加, 2-MF 的转化率先增加后减小, 这与 Ni 金属分散度、面积、晶粒尺寸有关, Ni 金属分散度及面积越大、晶粒尺寸越小, 催化剂活性越高。焙烧温度升高, 催化剂 Ni 金属面积减小、晶粒尺寸增大, 酸性减弱。催化剂的孔结构、酸性和反应温度是影响 2-MTHF 选择性的主要原因, 平均孔径大有利于减少内扩散的影响从而抑制副反应, 提高 2-MTHF 选择性; 总酸量较大, 酸性强度适中,

适当的负载量与焙烧温度会因 Ni 与酸性位的协同作用提高催化剂的活性; 反应温度上升导致呋喃环 C—O 断裂再加氢生成 2-PL 和 1-PL, 降低 2-MTHF 选择性。结果表明, 在反应温度 100~120 °C, 反应压力 1.6~2 MPa 时, 15%Ni/Al₂O₃-400 的催化性能最优, 2-MTHF 的收率均在 97% 以上, 催化剂活性可稳定 40 h。未来研究应改进 Ni/ γ -Al₂O₃ 制备工艺, 提高 Ni 金属面积, 优化孔结构, 调控酸性, 将提升 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂工业应用潜力。

参考文献:

- [1] a. Mariscal R, Maireles-Torres P, Ojeda M, *et al.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels[J]. *Energ Environ*, 2016, **9**(4): 1144–1189.
b. Zhong Wen-rui(钟文锐), Liu Hui-li(刘慧利), Liu Huan(刘欢), *et al.* Characterization of the composition and molecular size distribution of lignin pyrolysis bio-oil(木质素热解生物油组成成分与分子尺寸分布特性分析)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(2): 151–163.
c. Tian Jing(田静), Sun Wei(孙伟). Advances in biomimetic asymmetric oxidation catalyzed by N₄ metal complexes(四氮金属配合物仿生催化不对称氧化研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(1): 73–93.
- [2] Hoang A T, Pham V V. 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 Energ Rev*, 2021, **148**: 111265.
- [3] a. Jiménez-Gómez C P, García-Sancho C, Cecilia J A, *et al.* 2-MeTHF[M]. Green sustainable process for chemical and environmental engineering and science: Elsevier, 2021: 75–98.
b. Ren Shen-yong(任申勇), Huang Zhi-gang(黄志岗), Sun Hua-yang(孙华阳), *et al.* Preparation of highly selective hydrocracking/hydroisomerization catalyst for n-Hexadecane by tuning porosity and acidity of SAPO-11 (通过调变 SAPO-11 的孔道和酸性制备高选择性加氢裂化/异构化催化剂)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(6): 534–546.
c. Fang Dong-xu(房东旭), Liu Zhi-xi(刘智熲), Jiang Zhi(江治). Microwave catalysis for energy and environment: A review(能源与环境应用中的微波催化研究进

- 展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 456–466.
- d. Yang Jian(杨 坚), Li Xue-mei(李雪梅), Zhang Jia(张 佳), *et al.* Reductive amination of biomass-derived 2-hydroxytetrahydropyran to 5-amino-1-pentanol over bimetallic Ni-Fe/Al₂O₃ catalysts(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]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2022, **36**(2): 118–128.
- [4] a. Aycock D F. Solvent applications of 2-methyltetrahydrofuran in organometallic and biphasic reactions[J]. *Org Process Res Dev*, 2007, **11**(1): 156–159.
- b. Shen Hai-yu(申海玉), Zhao Hua-hua(赵华华), Yang Jian(杨 建), *et al.* Progresses in the application of MOFs in selective hydrogenation of unsaturated aldehydes(MOFs 在不饱和醛选择加氢中的应用研究进展)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2021, **35**(6): 571–582.
- [5] Serrano-Ruiz J C, Pineda A, Balu A M, *et al.* Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels[J]. *Catal Today*, 2012, **195**(1): 162–168.
- [6] Tan Li-mei(谈立美), Zhang Ya-jing(张雅静), Wang Kang-jun(王康军), *et al.* Research progress in the catalytic hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran (2-甲基呋喃催化加氢合成 2-甲基四氢呋喃研究进展)[J]. *Contemp Chem Ind* (当代化工), 2021, **50**(8): 1915–1917+1923.
- [7] Dong F, Zhu Y, Ding G, *et al.* One - step conversion of furfural into 2 - methyltetrahydrofuran under mild conditions[J]. *ChemSusChem*, 2015, **8**(9): 1534–1537.
- [8] Li Zeng-jie(李增杰), Hang Yu-hui(黄玉辉), Zhu Ming(朱 明), *et al.* Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran (Ni/Al₂O₃催化 2-甲基呋喃加氢制 2-甲基四氢呋喃性能的研究)[J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2018, **46**(1): 54–58.
- [9] Jackson S D, Canning A S, Vass E M, *et al.* Carbon laydown associated with furan hydrogenation over palladium/zirconia[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(22): 5489–5494.
- [10] Biswas P, Lin J H, Kang J, *et al.* Vapor phase hydrogenation of 2-methylfuran over noble and base metal catalysts[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2014, **475**: 379–385.
- [11] Lin Tao(林 涛), Wan Ke-rou(万克柔), Cheng Jie(程 杰), *et al.* Study on the hydrogenation catalyst of 2-methylfuran(2-甲基呋喃加氢催化剂的研究)[J]. *Shandong Chem Ind* (山东化工), 2018, **47**(6): 26–27+31.
- [12] Ding F, Zhang Y, Yuan G, *et al.* Synthesis and catalytic performance of Ni/SiO₂ for hydrogenation of 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran[J]. *J Nanomater*, 2015, **2015**: 1–6.
- [13] Wang Ying-wen(王英文), Zhang Ya-jing(张雅静), Wang Kang-jun(王康军), *et al.* Preparation of Ni/SiO₂ by ammonia evaporation method for synthesis of 2-MTHF from 2-MF hydrogenation(蒸氨法制备 Ni/SiO₂ 催化剂及其在 2-MF 加氢制 2-MTHF 反应中的应用)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2021, **49**(1): 97–103.
- [14] Gilkey M J, Panagiotopoulou P, Mironenko A V, *et al.* Mechanistic insights into metal lewis acid-mediated catalytic transfer hydrogenation of furfural to 2-methylfuran[J]. *ACS Catal*, 2015, **2015**: 3988–3994.
- [15] Liu P, Sun L, Jia X, *et al.* Efficient one-pot conversion of furfural into 2-methyltetrahydrofuran using non-precious metal catalysts[J]. *Mol Catal*, 2020, **490**: 110951.
- [16] Busca G. Silica-alumina catalytic materials: A critical review[J]. *Catal Today*, 2020, **357**: 621–629.
- [17] Zhang C, Zhu W, Li S, *et al.* Sintering-resistant Ni-based reforming catalysts obtained via the nanoconfinement effect[J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(82): 9383–9385.
- [18] Daolai Sun, Takashi Saito, Shota Otsuka, *et al.* Selective hydrogenation of γ -valerolactone to 2-methyltetrahydrofuran over Cu/Al₂O₃ catalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2019, **590**: 117309.
- [19] Simmie J M. Kinetics and thermochemistry of 2,5-dimethyltetrahydrofuran and related oxolanes: Next next-generation biofuels[J]. *J Phys Chem A*, 2012, **116**(18): 4528–4538.
- [20] Kong X, Zhu Y, Zheng H, *et al.* Ni nanoparticles inlaid nickel phyllosilicate as a metal-acid bifunctional catalyst for low-temperature hydrogenolysis reactions[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(10): 5914–5920.
- [21] Li F, Cao B, Ma R, *et al.* Performance of Cu/TiO₂-SiO₂ catalysts in hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Can J Chem Eng*, 2016, **94**(7): 1368–1374.
- [22] Gao Xian-long(郜宪龙), Mo Wen-long(莫文龙), Ma Feng-yun(马凤云), *et al.* Effect of grinding ball size on the performance of Ni-Al₂O₃ catalyst for the hydrogenation of 1, 4-butynediol to 1, 4-butenediol(焙烧温度对 1,4-丁炔二醇加氢制 1,4-丁烯二醇 Ni-Al₂O₃ 催化剂性能影响)[J]. *Appl Chem Ind* (应用化工), 2020, **49**(1): 78–84.

- [23] Liao Zheng-jiang(廖正江), Lei Qin(雷琴), Zhang Xian-ming(张贤明), *et al.* Mesoporous Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrodeoxygenation of methyl laurate: Effect of Al₂O₃ structure and physical phase(介孔 Ni/Al₂O₃ 催化剂用于月桂酸甲酯加氢脱氧: Al₂O₃ 结构和物相的影响)[J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2022, **51**(7): 737–742.
- [24] Hu Xian-hui(胡贤辉), Wang Xing-jun(王兴军), Xu Chao(徐超), *et al.* Effect of precipitating agents on the performance of nickel-based methanation catalysts(沉淀剂对镍基甲烷化催化性能的影响)[J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2012, **40**(4): 430–435.
- [25] Liu Hong-mei(刘红梅), Xu Xiang-ya(徐向亚), Feng Jing(冯静), *et al.* Autothermal reforming of methane to synthesis gas reaction over Ni/Al₂O₃ catalyst (Ni/Al₂O₃ 催化剂上甲烷自热重整合成气反应)[J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2016, **45**(2): 149–155.
- [26] Sani L A, Wang C, Zhang M, *et al.* Methanation of CO₂ over Yb-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Solution Combustion[J]. *Energ Fuel*, 2022, **36**(10): 5360–5374.
- [27] Takai Y, Ueno A, Kotera Y. Particle size of nickel in nickel–alumina catalysts and its effects on propene hydrogenation[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1983, **56**(10): 2941–2944.
- [28] Zhang S, Ying M, Yu J, *et al.* Ni_xAl_{1-x}O_{2- δ} mesoporous catalysts for dry reforming of methane: The special role of NiAl₂O₄ spinel phase and its reaction mechanism[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2021, **291**: 120074.
- [29] Zhang H, Dong J, Qiao X, *et al.* In-situ generated highly dispersed nickel nanoclusters confined in Mg Al mixed metal oxide platelets for benzoic acid hydrogenation[J]. *J Catal*, 2019, **372**: 258–265.
- [30] Meng F, Li X, Li M, *et al.* Catalytic performance of CO methanation over La-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in a slurry-bed reactor[J]. *Chem Eng J*, 2017, **313**: 1548–1555.
- [31] Heracleous E, Lee A F, Wilson K, *et al.* Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Structural characterization and reactivity studies[J]. *J Catal*, 2005, **231**(1): 159–171.
- [32] Cychosz K A, Guillet-Nicolas R, García-Martínez J, *et al.* Recent advances in the textural characterization of hierarchically structured nanoporous materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, **46**(2): 389–414.
- [33] Kwon Y, Eichler J E, Mullins C B. NiAl₂O₄ as a beneficial precursor for Ni/Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane[J]. *J CO₂ Util*, 2022, **63**: 102112.
- [34] Xu Y, Du X H, Li J, *et al.* A comparison of Al₂O₃ and SiO₂ supported Ni-based catalysts in their performance for the dry reforming of methane[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2019, **47**(2): 199–208.
- [35] Park J H, Hong E, An S H, *et al.* Reductive amination of ethanol to ethylamines over Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. *Korean J Chem Eng*, 2017, **34**: 2610–2618.
- [36] Meng K, Qi Y, Wen L U, *et al.* Effect of calcination temperature on characteristics and performance of Ni/MgO catalyst for CO₂ reforming of toluene[J]. *Chin J Catal*, 2012, **33**(9/10): 1508–1516.
- [37] Zhang Shu-juan(张淑娟), Zhang Fu-xiang(章福祥), Li Lan-dong(李兰冬), *et al.* Effect of calcination temperature on propane selective reduction nitric oxide over Ni-Al₂O₃ catalysts(Ni-Al₂O₃ 催化剂焙烧温度对丙烷催化还原NO反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2006, **20**(5): 446–448.
- [38] Adnan M A M, Phoon B L, Julkapli N M. Mitigation of pollutants by chitosan/metallic oxide photocatalyst: A review[J]. *J Clean Prod*, 2020, **261**: 121190.
- [39] de Andrade Schaffner R, Schwengber C A, Kowalski R L, *et al.* Dry reforming of methane: Effect of different calcination temperatures of Al₂O₃ and Mg-Al₂O₃ supports on Ni catalysts[J]. *Can J Chem Eng*, 2022, **100**(11): 3345–3356.
- [40] Song W, Liu Y, Baráth E, *et al.* Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols[J]. *Green Chem*, 2015, **17**(2): 1204–1218.
- [41] Wang G H, Hilgert J, Richter F H, *et al.* Platinum–cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Nat Mater*, 2014, **13**(3): 293–300.

Preparation of Ni/ γ -Al₂O₃ and Their Catalytic Performance for 2-MF Gas Phase Hydrogenation

FANG Zi-yu, ZHANG Wei, TAN Li-mei, CHONG Si-ying, ZHANG Ya-jing*, WANG Kang-jun*
(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF) is a biofuel, green solvent and chemical intermediate with great market potential. Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst was prepared by impregnation method, which was used for the gas phase hydrogenation of 2-methylfuran (2-MF) to 2-methyltetrahydrofuran (2-MTHF). The structure of the catalyst was characterized by XRD, N₂ isothermal adsorption-desorption, H₂-TPR, NH₃-TPD, TEM, H₂ adsorption and XPS, and the Ni loading, calcination temperature and reaction conditions were investigated. The results show that Ni metal area, grain size, reaction temperature and pressure of Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst will affect the conversion of 2-MF. Pore structure, acid content and reaction temperature are the main factors affecting the selectivity of 2-MTHF. Large average pore size, large acid content and suitable reaction temperature are beneficial to improve the selectivity of 2-MTHF. The Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst with a loading of 15% calcined at 400 °C has large Ni metal area, small grain size and large total acid content. The synergistic effect of metal active center and acid center on the surface of the catalyst promotes the hydrogenation of C=C on the 2-MF furan ring to 2-MTHF, which has better performance. Under the conditions of 2 MPa, 100 °C, WHSV=2.7 h⁻¹ and H₂/2-MF=6.4, the conversion of 2-MF is 99.8% and the selectivity of 2-MTHF is 98.0%. The catalyst can run stably for 40 hours.

Key words: 2-methyltetrahydrofuran; 2-methylfuran; impregnation method hydrogenation; Ni/Al₂O₃ catalyst