

文章编号: 0253-2409(2017)07-0817-11

制备溶剂对 NiCoB 非晶态合金催化剂结构及糠醛加氢性能的影响

郭海军^{1,2,3,4,5}, 唐伟超^{1,2,3,4}, 张海荣^{1,2,3,4}, 彭芬^{1,2,3,4}, 王璨^{1,2,3,4},
黄前霖^{1,2,3,4,6}, 熊莲^{1,2,3,4}, 陈新德^{1,2,3,4,*}, 欧阳新平⁵, 邱学青⁵

(1.中国科学院 可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2.广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640;

3.中国科学院 广州能源研究所, 广东 广州 510640;

4.中国科学院 广州能源研究所 盱眙凹土研发中心, 江苏 盱眙 211700;

5.华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640;

6.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用化学还原法在不同单一和复配溶剂体系中制备了一系列 NiCoB 非晶态合金催化剂, 对其液相糠醛加氢性能进行了考察, 并采用 N₂ 吸附-脱附等温线、ICP、FE-SEM、HRTEM、XRD、XPS 等手段进行了表征。结果表明, 在相同反应条件下, 制备溶剂的表面张力、黏度、极性大小和溶解度常数等对 NiCoB 非晶态合金催化剂的组成、形貌和结构及其糠醛加氢反应性能均产生重要影响。由甲醇/乙二醇复配溶剂(MEG, 体积比 1:1) 制备的 NiCoB-MEG 催化剂具有最理想的糠醛液相加氢制糠醇性能, 糠醛转化率达到 96.4%, 糠醇选择性达到 83.49%, 这可归因于甲醇和乙二醇之间的协同作用促进了金属组分的分散和还原。

关键词: 糠醛加氢; 制备溶剂; NiCoB; 非晶态合金催化剂; 糠醇

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

Effects of the preparation solvent on structure and catalytic properties of NiCoB amorphous alloy catalysts for hydrogenation of furfural

GUO Hai-jun^{1,2,3,4,5}, TANG Wei-chao^{1,2,3,4}, ZHANG Hai-rong^{1,2,3,4}, PENG Fen^{1,2,3,4}, WANG Can^{1,2,3,4},
HUANG Qian-lin^{1,2,3,4,6}, XIONG Lian^{1,2,3,4}, CHEN Xin-de^{1,2,3,4,*}, OUYANG Xin-ping⁵, QIU Xue-qing⁵

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

3. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

4. R&D Center of Xuyi Attapulgit Applied Technology, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, China;

5. School of Chemistry & Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

6. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of NiCoB amorphous alloy catalysts were prepared by chemical reduction method in different single and mixed solvent systems and their performance for liquid phase hydrogenation of furfural (FUR) was evaluated. The catalysts were also characterized by N₂ adsorption-desorption, ICP, FE-SEM, HRTEM, XRD and XPS. The results showed that the surface tension, viscosity, polarity and solubility parameter of preparation solvent had important effects on the composition, morphology, structure and the catalytic properties of FUR hydrogenation of the NiCoB amorphous alloy catalyst. The NiCoB-MEG catalyst prepared by the mixed solvent of methanol/ethylene glycol (MEG, volume ratio of 1:1) showed the optimum liquid phase hydrogenation performance of FUR to furfuryl alcohol (FA) with a FUR conversion of 96.4% and a FA selectivity of 83.49%. It can be due to the improvement of dispersion and reduction of metallic components by the synergistic effect between methanol and ethylene glycol.

Key words: hydrogenation of furfural; preparation solvent; NiCoB; amorphous alloy catalysts; furfuryl alcohol

Received: 2017-03-20; Revised: 2017-05-05.

* Corresponding author. Tel/Fax: 020-37213916, E-mail: cxd_cxd@hotmail.com.

The project was supported by the Program of Jiangsu Province Science and Technology (BE2014101), the National Natural Science Foundation of China (21406229) and Guangdong Provincial Key Laboratory Foundation of New and Renewable Energy Research and Development (Y709jh1001).

江苏省科技计划项目 (BE2014101), 国家自然科学基金 (21406229) 和广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室基金 (Y709jh1001) 资助

利用农业废弃物、植物基淀粉和木质纤维素等生物质为原料水解成糖,再通过化学或生化法转化为乙醇、糠醛(FUR)等液体燃料和化学品是高品质开发生物质能的重要途径之一,具有广泛的应用前景^[1-4]。糠醇主要用于生产恒温树脂、耐酸砖、耐腐蚀玻璃纤维、耐腐蚀聚合物混凝土等,也用于制备赖氨酸、维生素C、润滑剂、分散剂等^[5]。糠醛加氢制糠醇,包括气相和液相反应^[6]以及近年兴起的催化转移加氢^[7]。工业上使用Cu-Cr催化剂用于糠醛气相加氢制糠醇,但由于重金属Cr⁶⁺的毒性易对环境造成污染,使学者们对无Cr催化剂的开发进行了大量研究,如Cu、Ni、Co、Ru、Pt、Pd基催化剂^[8-9],Al、Fe、Mn改性Cu-Zn混合氧化物催化剂^[10-13],Cu-MgO基催化剂^[14,15],Ni-(M)-B(M=Fe、Co、La、Ce、Mo)和Co-(M)-B(M=Mo)非晶态合金催化剂^[16-19]。Ni-Co-B非晶态合金催化剂具有优良的糠醛加氢性能。Du等^[20]研究表明,Co/(Co+Ni)物质的量比为0.5的Ni-Co-B催化剂(Ni₁Co₁B)具有最佳的糠醛加氢活性。Shen等^[21,22]通过理论研究,证实这主要归因于Ni与Co双金属间的协同作用。

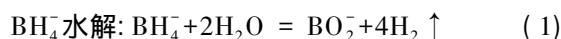
在催化加氢反应中,溶剂是不可或缺的一部分,对于反应速率和产物的选择性调控起着重要作用,主要涉及两方面:一是配制金属前驱体盐溶液所用溶剂;二是反应过程中所用溶剂。柴伟梅等^[23]探讨了水、乙醇及两者的混合物对Co-B非晶态合金催化剂的结构、电子价态和糠醛加氢性能的影响,同时研究了水、甲醇、乙醇、正丙醇等溶剂对Co-Fe-B催化剂结构和性能的影响。结果表明,制备溶剂的改变对催化剂表面电子态的影响并不是很明显,因此,对选择性没有显著的影响;但制备溶剂对催化剂的表面金属态Co的含量有较大的影响,从而明显影响了反应活性,获得的最佳制备溶剂为乙醇。Cheng等^[24]分别采用乙二醇、水和乙二醇/水混合物为溶剂通过化学还原法制备了非晶态纳米铁催化剂,并应用于聚乙二醇-400体系下的Fischer-Tropsch合成(FTS)反应。结果表明,制备溶剂对催化剂的形貌、物相组成和表面性能均产生较大影响,随着溶剂中水量的增加,催化剂表面FeC_x活性物相含量增加,使催化剂活性得到提高,获得的最佳制备溶剂为水。由此可见,选择合适的制备溶剂对于化学还原法制备高性能加氢催化剂至关重要。然而,到目前为止,制备溶剂对NiCoB非晶态合金催化剂结构及其用于糠醛加氢反应性能影响的报道极少。

本研究旨在系统研究制备溶剂对NiCoB非晶态合金催化剂的结构及其糠醛加氢反应性能的影响。

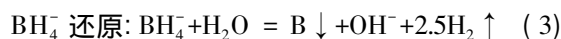
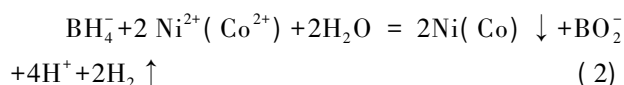
1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用化学还原法制备NiCoB非晶态合金催化剂^[25]:称取2.986g乙酸镍C₄H₆O₄Ni·4H₂O(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)和2.989g乙酸钴C₄H₆O₄Co·4H₂O(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)加入三口烧瓶中,然后加入24mL不同的单一溶剂(包括水、甲醇、乙醇、乙二醇、聚乙二醇-400、异丙醇、正丙醇,分别命名为W、M、E、EG、PEG、isoP、nP)或复配溶剂(包括甲醇/水、乙醇/水、乙二醇/水、甲醇/乙醇、甲醇/乙二醇、乙醇/乙二醇、甲醇/乙醇/乙二醇、甲醇/乙醇/乙二醇/水,分别命名为MW、EW、EGW、ME、MEG、EEG、MEEG、MEEGW,且复配溶剂中各单一溶剂的体积均相同)搅拌一段时间使金属盐充分溶解。然后使用N₂(50mL/min)置换空气30min后,将2.0mol/L的KBH₄(97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)水溶液48mL(含0.2mol/L的NaOH)使用微量蠕动泵(BT100-2J,保定兰格恒流泵有限公司)边搅拌边逐滴滴加至烧瓶中,滴加过程中发生以下三种反应^[26]:



金属离子还原:



为了保证金属离子得到完全还原,所加入的BH₄⁻与金属离子物质的量比为4:1。同时为了防止催化剂制备过程中因金属离子还原所产生的热量聚集而导致催化剂颗粒自燃,将反应烧瓶置于0℃冰水浴中。滴加完后,继续搅拌3h直至金属离子完全还原。所制备的催化剂颗粒经去离子水洗至中性,然后用无水乙醇洗三次,最后保存在无水乙醇中备用。所选用的八种单一溶剂的基本物理参数见表1。由表1可知,不同溶剂的表面张力、黏度、极性大小和溶解度常数等均存在较大的差异。其中,水具有最大的表面张力、极性和溶解度常数,聚乙二醇-400具有最高的黏度。

1.2 催化剂的活性评价

糠醛液相加氢反应在100mL机械搅拌式不锈钢反应釜(YZPR-100(M),上海岩征电子科技有限

公司) 中进行。反应条件为: 5.0 mL 糠醛 (99% , Aladdin) 25.0 mL 无水乙醇和 0.25 g 催化剂, 温度 (100 ± 2.0) °C, 反应氢初压 $p_0(\text{H}_2)$ 为 3.0 MPa, 搅拌速率为 800 r/min。升温前, 使用 N_2 将反应釜内的空气置换四次, 然后用 H_2 置换三次, 并用 H_2 充压至 3.0 MPa。开启搅拌, 转速为 200 r/min, 开始升温至反应温度, 当釜内压力稳定时, 立即调节转速为 800 r/min, 开始计时反应。记录反应前 30 min 釜内压力的变化, 根据理想气体状态方程计算催化剂的质量比活性 R_{H}^m (单位质量金属 Co 和 Ni 的吸氢速率, $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$)。同时, 根据催化剂比表面积计

算催化剂的面积比活性 R_{H}^s (单位面积金属 Co 和 Ni 的吸氢速率, $\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)^[28]。反应 3 h 后, 调节转速为 200 r/min, 降温至室温停止搅拌, 卸压取样。使用 GC 9900 气相色谱仪(北京佳分分析仪器技术有限公司)分析原料和产物组成。色谱条件: 毛细管色谱柱 FFAP(长度 30 m, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm), 氢火焰离子检测器(FID); 柱温采用程序升温, 初温 60 °C, 终温 230 °C, 升温速率 10 °C/min, 检测器温度 250 °C, 进样器温度 230 °C。糠醛转化率和各产物的选择性及产率参照文献计算^[29]。

表 1 不同溶剂的物理参数^[27]
Table 1 Physical parameters of different solvent

Solvent	Surface tension $\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$ (20 °C)	Viscosity $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$ (20 °C)	Polarity	Solubility parameter $\delta/(\text{cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2})$
Water (W)	72.8	1.01	10.2	23.4
Methanol (M)	22.6	0.60	6.6	14.5
Ethanol (E)	22.3	1.18	4.3	12.9
Ethylene glycol (EG)	46.5	20.93	6.9	16.3
Polyethylene glycol (PEG)	57.1	72.80 ^a	— ^b	— ^b
<i>iso</i> -Propanol (<i>iso</i> P)	21.7	2.43	4.3	11.5
<i>n</i> -Propanol (<i>n</i> P)	23.8	2.26	4.0	11.9

^a: detected by NDJ-8S rotational viscometer at 25 °C; ^b: not provided

1.3 催化剂的表征

催化剂的体相组成使用 OPTIMA 8000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, 美国 PerkinElmer 公司)测定, 样品采用浓硝酸(优级纯, 5 mL)/双氧水(30%, 1 mL)混合物于 145 °C 消解 2 h。催化剂的 BET 比表面积(A_{BET})、总孔容(v_{p})、平均孔径(d_{p})及 BJH 孔径分布均通过液氮环境下的 N_2 吸附-脱附在 ASI-QM002-2 型全自动比表面积与孔径分析仪(美国 Quantachrome 公司)上进行测试, 测试前, 催化剂在 80 °C 脱气 6 h。催化剂的物相组成通过 X'pert Pro MPD 型多晶粉末 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司)测试, $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) 靶, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 衍射角 $5^\circ\text{--}80^\circ$, 扫描步长为 $0.02^\circ/\text{步}$ 。催化剂的微观形貌使用 S-4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM, 日本 Hitachi 公司)观察, 工作电压 2.0 kV, 工作电流 9.8 μA 。催化剂的微观形貌和选取电子衍射(SAED)也采用 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 日本 JEOL 公司)拍摄, 操作电压 200 kV。催化剂的表面性能在 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测试, 以

$\text{Al } K\alpha$ 为 X 射线辐射源, 以表面污染碳的 C 1s(结合能为 284.6 eV)为标准进行能量校正。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构参数及组成

表 2 为由不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的织构参数和组成。由表 2 可知, 溶剂的改变对催化剂的织构参数影响较大。由乙二醇为溶剂制备的催化剂 NiCoB-EG 具有最小的比表面积($16.4 \text{ m}^2/\text{g}$)和最小孔容($0.093 \text{ cm}^3/\text{g}$), 但其平均孔径却是最大的(22.8 nm)。催化剂的比表面积和总孔容均按以下顺序逐渐增大: NiCoB-EG < NiCoB-W < NiCoB-M < NiCoB-E < NiCoB-*n*P < NiCoB-*iso*P < NiCoB-PEG。与之相反, 催化剂的平均孔径按上述顺序逐渐减小。就体相组成而言, 催化剂 NiCoB-PEG 具有最高的 B 含量和最低的 Co 含量, 而催化剂 NiCoB-EG 完全相反, 催化剂 NiCoB-E 则介于两者之间。

鉴于水、甲醇、乙醇、乙二醇具有较好的金属盐溶解能力, 且不同溶剂的复配有望表现出较单一溶剂更好的催化剂可调控性, 本研究考察了由水、甲醇、乙醇、乙二醇四种溶剂所组成的不同复配溶剂对

NiCoB 非晶态合金催化剂结构和性能的影响。表 3 为不同复配溶剂制备的 NiCoB 非晶态合金催化剂的织构参数。

表 2 由不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的织构参数和组成

Table 2 Textural parameters and composition of NiCoB catalysts prepared from different single solvent

Catalyst	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm	Bulk comp.		Surface comp.	
				$w_{\text{atom}} / \%$ ^a	$w_{\text{atom}} / \%$ ^b		
NiCoB-W	23.8	0.131	22.1	Ni _{29.4} Co _{34.2} B _{36.3}	Ni _{67.9} Co _{28.3} B _{3.8}		
NiCoB-M	26.2	0.136	20.8	Ni _{29.0} Co _{34.8} B _{36.2}	Ni _{80.9} Co _{13.6} B _{5.5}		
NiCoB-E	51.0	0.175	13.7	Ni _{29.6} Co _{35.3} B _{35.1}	Ni _{86.9} Co _{9.3} B _{3.8}		
NiCoB-EG	16.4	0.093	22.8	Ni _{30.2} Co _{37.4} B _{32.4}	Ni _{77.9} Co _{18.2} B _{3.9}		
NiCoB-PEG	203.0	0.377	7.4	Ni _{28.1} Co _{30.8} B _{41.1}	Ni _{57.1} Co _{39.0} B _{3.9}		
NiCoB-isoP	152.9	0.362	9.5	Ni _{26.9} Co _{35.7} B _{37.4}	Ni _{63.7} Co _{32.8} B _{3.5}		
NiCoB-nP	85.3	0.249	11.7	Ni _{29.5} Co _{36.1} B _{34.4}	Ni _{64.8} Co _{31.9} B _{3.4}		

^a: detected by ICP; ^b: detected by XPS

表 3 由不同复配溶剂制备的 NiCoB 催化剂的织构参数

Table 3 Textural parameters of NiCoB catalysts prepared from different mixed solvent

Catalyst	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d / nm
NiCoB-MW	13.5	0.093	27.5
NiCoB-EW	15.0	0.074	19.8
NiCoB-EGW	14.9	0.068	18.3
NiCoB-ME	20.1	0.084	16.7
NiCoB-MEG	19.2	0.098	20.4
NiCoB-EEG	12.6	0.056	17.8
NiCoB-MEEG	13.3	0.062	18.8
NiCoB-MEEGW	14.2	0.062	17.3

由表 3 可知,除 NiCoB-MEG 催化剂的比表面积和总孔容介于 NiCoB-M 和 NiCoB-EG 催化剂的比表面积和总孔容(表 2)之间,其他催化剂的比表

面积和总孔容均较由对应的单一溶剂所制备的催化剂显著降低,而平均孔径则呈不同规律的变化。这表明溶剂的复配使催化剂的结构性质得到显著改变,甲醇和乙二醇溶剂之间存在一定的协同作用。NiCoB-MEG 催化剂具有最大的孔容,有利于反应物分子的吸附和扩散。

图 1 为不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布。由 N₂ 吸附-脱附等温线可以看出,各催化剂均呈现了 H1 型滞回环,滞回环大小的变化趋势与催化剂的总孔容类似,且在同一相对压力下,催化剂的 N₂ 吸附-脱附量均与催化剂比表面积的变化趋势一致。由 BJH 孔径分布可以看出,比表面积和总孔容越大的催化剂,具有更丰富的孔道,且位于 3.8 nm 左右的介孔和位于 58 nm 左右的大孔所占比例共同决定了催化剂的平均孔径大小。

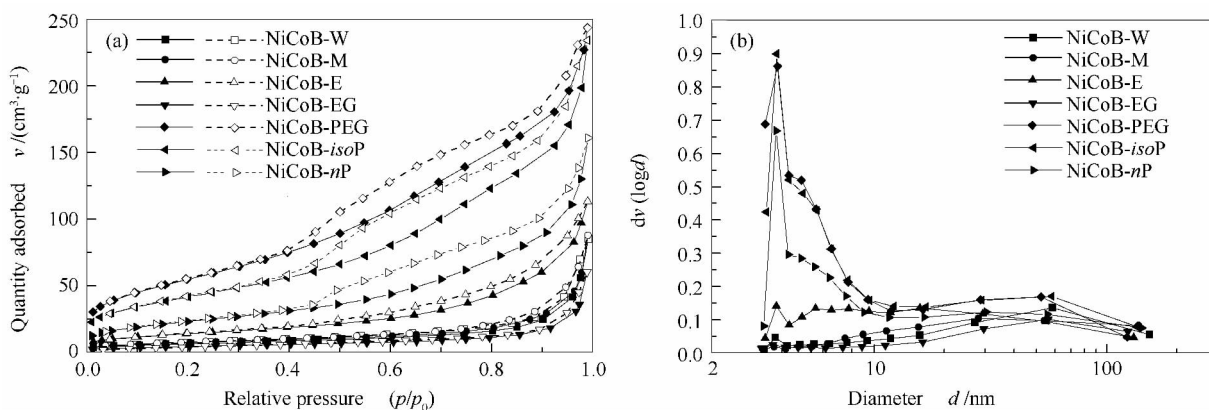


图 1 由不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和 BJH 孔径分布 (b)

Figure 1 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore size distribution (b) of NiCoB catalysts prepared from different single solvent

2.2 催化剂的物相分析

图 2、图 3 分别为由不同单一溶剂和复配溶剂制备的 NiCoB 催化剂的 XRD 谱图。

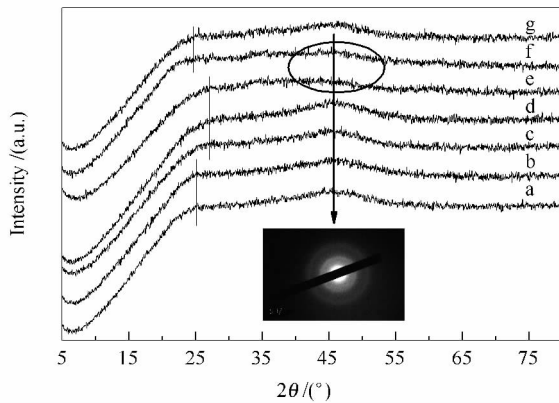


图 2 由不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的 XRD 谱图及 NiCoB-E 催化剂的 SAED 照片

Figure 2 XRD patterns of NiCoB catalysts prepared from different single solvent and the SAED picture of NiCoB-E catalyst

a: NiCoB-W; b: NiCoB-M; c: NiCoB-E; d: NiCoB-EG; e: NiCoB-PEG; f: NiCoB-isoP; g: NiCoB-nP

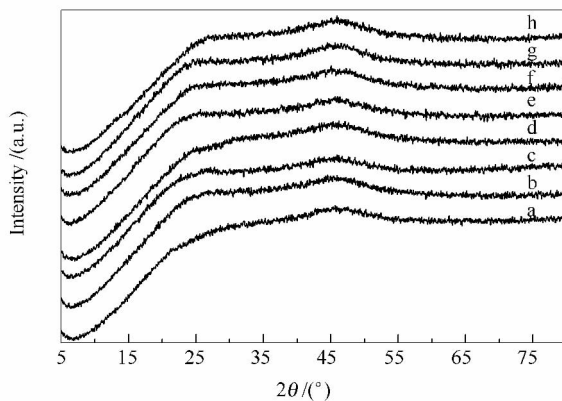


图 3 由不同复配溶剂制备的 NiCoB 催化剂的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of NiCoB catalysts prepared from different mixed solvent

a: NiCoB-MW; b: NiCoB-EW; c: NiCoB-EGW; d: NiCoB-ME; e: NiCoB-MEG; f: NiCoB-EEG; g: NiCoB-MEEG; h: NiCoB-MEEGW

由图 2 可知,使用水和甲醇所制备的催化剂具有相似的非晶态结构,均在 45° 处显示了非晶态合金的特征衍射峰,同时在 25.1° 处显示了 B_2O_3 的弥散衍射峰,与标准 B_2O_3 (JCPDS 06-0297) 特征衍射峰位于 27.8° 相比^[30] 其衍射角明显减小,这是由于其含量较低,且呈无定形所引起的。当使用乙醇、乙二醇和聚乙二醇为溶剂时, B_2O_3 的弥散衍射峰右移,衍射角增大至 27.1° ,且由乙醇和聚乙二醇所制备的催化剂具有更强的 B_2O_3 衍射峰强度。催化剂

NiCoB-EG 在 45° 处的衍射峰强度最高,而催化剂 NiCoB-PEG 最低,催化剂 NiCoB-E 则介于两者之间(图 2 插图显示了典型非晶态结构的光环衍射图案)。当聚乙二醇-400 用作溶解金属盐的溶剂时:一方面,其较高的黏度(表 1)导致金属盐的溶解性较差,使得较大的 Co 物种仍以金属盐形式存在,经 BH_4^- 还原后形成氧化态物种,它们能够扮演催化剂载体的角色,从而使催化剂的比表面积和孔容显著增大(表 2);另一方面, BH_4^- 在聚乙二醇中的还原性较差, BH_4^- 分解产生的 B_2O_3 物种因溶解度小,在后期水洗过程中不易被洗掉,从而残留在样品中作为一种载体抑制粒子的团聚,起到分散作用,使比表面积较大^[23]。此外, BH_4^- 在乙醇和乙二醇中的还原性明显低于水和甲醇,导致仅有少部分 BH_4^- 与金属离子反应,大部分还残留在溶液中,从而使得 NiCoB-EG 催化剂的 B 含量最低(表 2)。当使用异丙醇和正丙醇作溶剂时, B_2O_3 的衍射角又减小至 $2\theta = 24.7^\circ$,而在 45° 处的衍射峰强度分别与聚乙二醇和甲醇作溶剂时类似,这种差别可能与它们之间不同的表面张力、黏度和极性大小有关(表 1)。由图 3 可知,不同复配溶剂所制备的 NiCoB 催化剂在位于 45° 处的非晶衍射峰差别不大,但 B_2O_3 物种的弥散衍射峰无论是峰位还是峰强度都存在较大的不同。由甲醇/水和甲醇/乙醇两种复配溶剂制备的催化剂具有最低强度的 B_2O_3 衍射峰强度,说明 BH_4^- 在这两种溶剂中的还原性更好,更有利于非晶态合金的形成,但较强的放热效应也可能会导致催化剂颗粒的团聚。

2.3 催化剂的微观形貌

图 4 为由不同单一溶剂制备的 NiCoB 非晶态合金催化剂的 FE-SEM 照片。

由图 4 可知,由水制备的 NiCoB 催化剂颗粒分布较均匀,但存在少量团聚,这可能是由于水溶剂中还原反应的较强放热引起的。由甲醇、乙醇和乙二醇三种溶剂制备的 NiCoB 催化剂颗粒分布均匀,尤其是甲醇和乙二醇,这与它们较高的溶解度常数(表 1)有关。然而由乙醇制备的催化剂颗粒粒径更大,颗粒之间相互连接且层层堆积,这是由于 B_2O_3 的大量存在所引起的。由聚乙二醇-400、异丙醇和正丙醇制备的 NiCoB 催化剂颗粒呈现出海绵状、蜂窝状、球状等多种形貌,团聚严重,颗粒边界不清晰,尤其是 NiCoB-PEG 催化剂,未观察到完整的球形颗粒,这主要是由于三种溶剂的黏度较大(表 1),不利于金属盐的溶解和 BH_4^- 的还原所引起的。

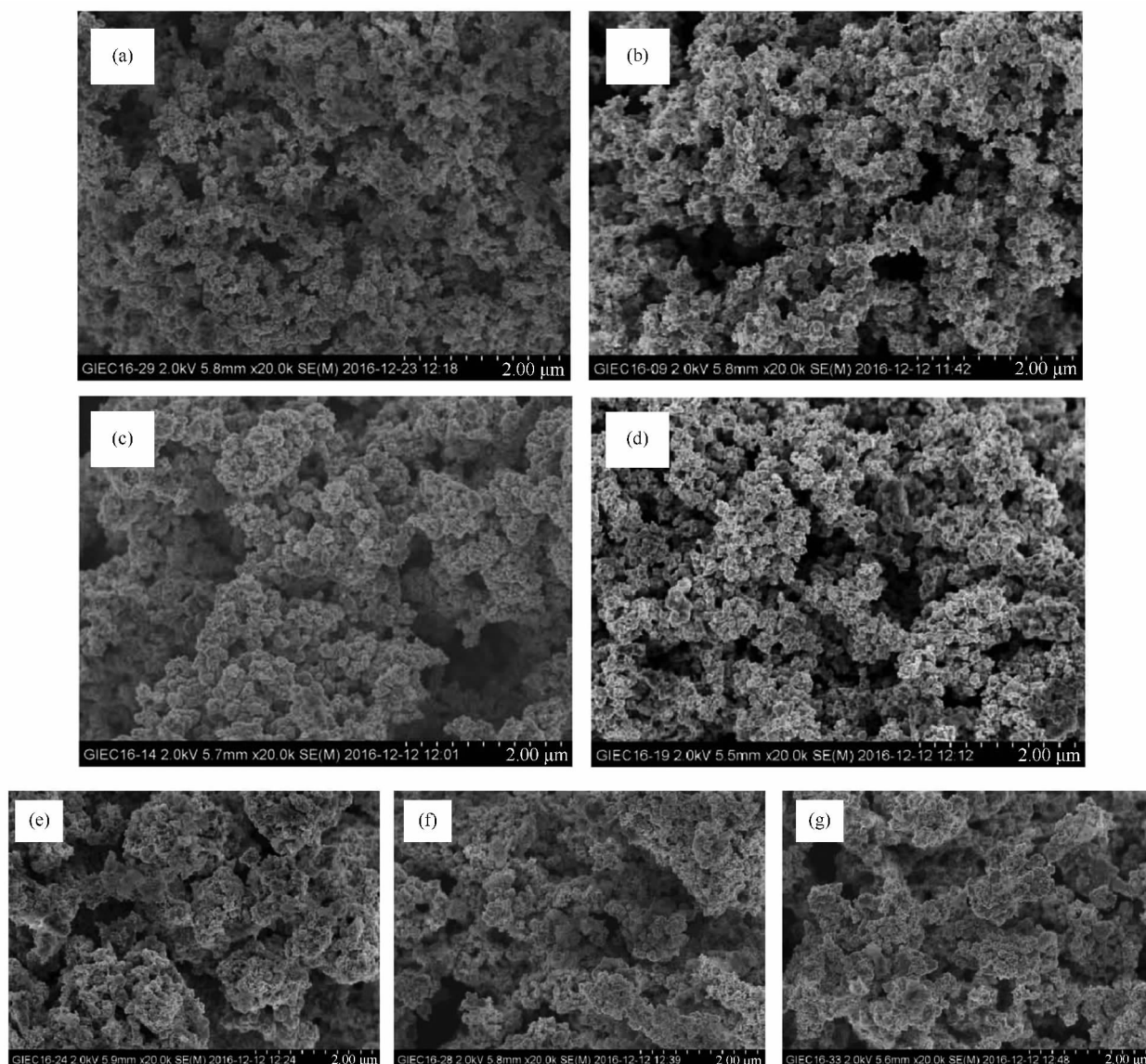


图 4 由不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的 FE-SEM 照片

Figure 4 FE-SEM images of fresh NiCoB catalysts prepared from different single solvent

(a): NiCoB-W; (b): NiCoB-M; (c): NiCoB-E; (d): NiCoB-EG; (e): NiCoB-PEG; (f): NiCoB-isoP; (g): NiCoB-nP

2.4 催化剂的表面元素组成及结构

图 5 为由不同单一溶剂制备的 NiCoB 非晶态合金催化剂的 XPS 谱图。由 Ni 2p 和 Co 2p 可以看出, 催化剂表面金属态 Ni (Ni⁰) 和金属态 Co (Co⁰) 的含量均按以下顺序由高到低变化: NiCoB-EG > NiCoB-W > NiCoB-M > NiCoB-E > NiCoB-nP > NiCoB-isoP > NiCoB-PEG, 这与各催化剂的比表面积变化趋势正好相反。值得注意的是, NiCoB-E 催化剂具有最高表面含量的氧化态 Ni 物种 (Ni²⁺) 和最低表面含量的氧化态 Co 物种 (Co²⁺), 这与表 2 所示的催化剂表面元素组成相一致。此外, 尽管乙二醇具有较高的黏度 (表 1), 但其极性大小和溶解度常数在几种溶剂中仅次于水, 从而使金属盐在乙二醇中得到

了较好的溶解和还原。正如上文所述, BH₃ 在乙醇中的还原性明显低于水和甲醇, 而金属 Ni 盐较金属 Co 盐具有更好的溶解度, 导致大量氧化态 Ni 物种残留在样品中, Co 物种则以离子形式分散于乙醇中而在后续水洗过程得以除去。对于其他溶剂所制备的催化剂, 氧化态 Ni 物种的表面含量变化不大, 但氧化态 Co 物种的表面含量存在较大的差别: NiCoB-nP、NiCoB-isoP、NiCoB-PEG 这三种催化剂显著高于其他催化剂。从而进一步证实, 这三种溶剂的高黏度 (表 1) 抑制了 Co 盐的溶解, 使 Co 物种以氧化态形式大量存在于催化剂表面, 提高了催化剂的比表面积和孔容。由 B 1s 可以看出, 与单质 B 的结合能 (187.1 eV) 相比, 所有催化剂的金属态 B

(B°) 的结合能均提高至 (188.0 ± 0.3) eV, 其中, NiCoB-PEG 和 NiCoB-isoP 催化剂最为显著。充分表明 在所有催化剂中 B 均失去部分电子使结合能升高, 而 Ni、Co 获得部分电子而呈富电子态^[31]。催化剂表面金属态 B (B°) 的含量按以下顺序由高到低变化: NiCoB-W > NiCoB-EG > NiCoB-M > NiCoB-nP > NiCoB-E > NiCoB-PEG > NiCoB-isoP; 催化剂表面氧化态 B (B°) 的含量按以下顺序由高到低变化:

NiCoB-PEG > NiCoB-E > NiCoB-M > NiCoB-EG > NiCoB-isoP > NiCoB-nP > NiCoB-W, 这与 XRD 结果一致。由此可见, NiCoB-W 催化剂显示了最好的 BH_4^- 还原能力; 其次为 NiCoB-EG 和 NiCoB-M, 充分说明了水、甲醇和乙二醇这三种溶剂的表面张力、黏度、极性和溶解度常数更适合于 NiCoB 非晶态合金结构的形成。

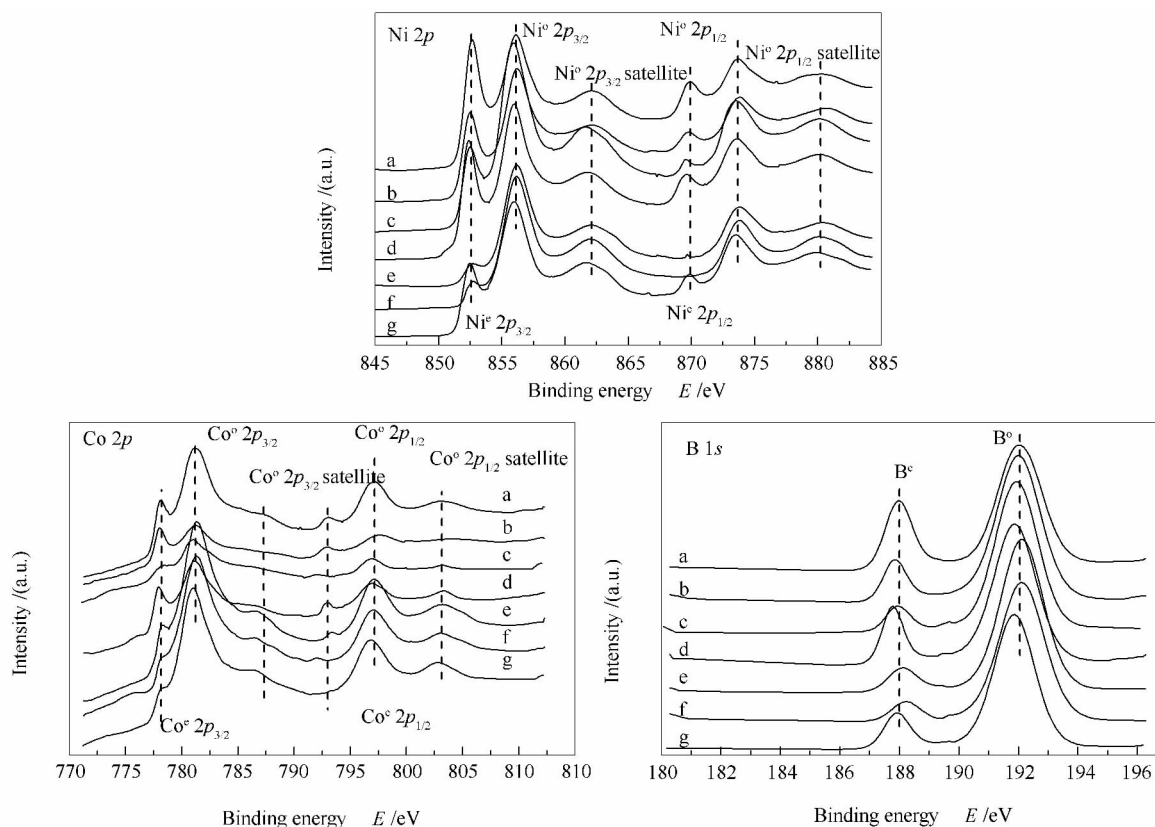


图 5 由不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的 XPS 谱图

Figure 5 XPS spectra of fresh NiCoB catalysts prepared from different single solvent

a: NiCoB-W; b: NiCoB-M; c: NiCoB-E; d: NiCoB-EG; e: NiCoB-PEG; f: NiCoB-isoP; g: NiCoB-nP

2.5 催化剂的糠醛加氢性能

表 4、表 5 分别为由不同单一溶剂和复配溶剂制备的 NiCoB 催化剂的糠醛加氢性能。由表 4 可知, 制备溶剂对 NiCoB 非晶态合金催化剂的吸氢速率、糠醛加氢活性和产物选择性均产生较大影响。由水、甲醇、乙醇和乙二醇制备的四种催化剂具有更高的质量比活性和面积比活性, 尤其是 NiCoB-M 和 NiCoB-EG, 其分别达到 $3.48 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $4.62 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ 。由聚乙二醇、异丙醇和正丙醇制备的催化剂的面积比活性显著降低, 这可归因于这三种催化剂表面 Ni° 和 Co° 含量的显著减少 (图 5)。但可以发现, 催化剂 NiCoB-PEG 具有最高的

糠醛转化率。Shen 等^[21]通过扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 技术对 Ni-Co-B 非晶态合金催化剂进行了表征。他们发现, Ni 含量和结构的无序度均对 Ni-Co-B 催化剂的苯加氢活性产生影响, 而 Co 作为结构助剂促进 Ni-Co-B 非晶态颗粒结构无序度的增加, 当 Ni、Co 含量接近时, Ni-Co 之间的协同作用最有利于 Ni-B 间相互作用的增强以及 Ni-(Ni, Co) 和 Co-(Co, Ni) 间的结合更加无序化, 从而提高加氢活性。由表 2 可知, 所有催化剂中 NiCoB-PEG 具有最接近的 Ni、Co 含量, 这可能是导致该催化剂具有最高糠醛转化率的主要原因。此外, 催化剂 NiCoB-PEG 还显示了最高的四氢糠醇选择性和最

低的糠醇选择性。根据 Liu 等^[32]提出的糠醛加氢反应机理,糠醛经呋喃环上 C=C 双键加氢形成四氢糠醛与糠醛经醛基上 C=O 双键加氢形成糠醇和 2-甲基呋喃是平行竞争反应过程,四氢糠醛和糠醇进一步分别经醛基上 C=O 双键加氢和呋喃环上 C=C 双键加氢形成四氢糠醇。由此可见,对于催化剂 NiCoB-PEG,无论是四氢糠醛,还是糠醇均发生了过度加氢转化为四氢糠醇,这可能是由于 B 向 Ni(Co) 的电子转移因 Ni、Co 含量较低导致电子过

剩所引起的(图 5)。根据表 5 中不同复配溶剂制备的催化剂的加氢结果可以看出,催化剂 NiCoB-MEEG 具有最高的吸氢速率,催化剂 NiCoB-MEEGW 具有最高的糠醇选择性,催化剂 NiCoB-EEG 具有最高的糠醛转化率和四氢糠醇选择性,而综合起来看,催化剂 NiCoB-MEG 具有最好的糠醛加氢制糠醇性能。这些结果体现了不同溶剂在制备 NiCoB 非晶态合金催化剂过程中具有一定的协同作用。

表 4 由不同单一溶剂制备的 NiCoB 催化剂的糠醛加氢反应性能

Table 4 Hydrogenation results of furfural over the NiCoB catalysts prepared from different single solvent^a

Catalyst	Δp^b /MPa	R_H^m ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_M^{-1}$)	R_H^i ($\text{mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	x_{FUR} /mol%	s /% ^c		
					2-MF	THFA	FA
NiCoB-W	0.10	28.5	1.20	92.6	0.28	17.37	82.34
NiCoB-M	0.32	91.1	3.48	98.6	0.32	23.29	76.38
NiCoB-E	0.13	76.5	1.50	93.1	0.12	22.20	77.68
NiCoB-EG	0.27	75.7	4.62	92.2	0.33	15.65	84.01
NiCoB-PEG	0.08	23.3	0.11	99.6	0.25	33.46	66.29
NiCoB-isoP	0.05	14.3	0.09	99.2	0.32	25.62	74.06
NiCoB-nP	0.02	5.7	0.07	85.3	0.06	14.05	85.89

^a: reaction conditions: furfural (5 mL), ethanol (25 mL), catalyst (0.25 g), $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 3.0\text{ MPa}$, stirring rate = 800 r/min, 3 h;

^b: the drop of H_2 pressure within the first 0.5 h reaction;

^c: 2-MF: 2-methylfuran, THFA: tetrahydrofurfuryl alcohol, FA: furfuryl alcohol

表 5 由不同复配溶剂制备的 NiCoB 催化剂的糠醛加氢反应性能

Table 5 Hydrogenation results of furfural over the NiCoB catalysts prepared from different mixed solvent^a

Catalyst	Δp^b /MPa	x_{FUR} /mol%	s /% ^c		
			2-MF	THFA	FA
NiCoB-MW	0.28	93.6	0.23	19.59	80.18
NiCoB-EW	0.25	92.7	0.14	19.93	79.93
NiCoB-EGW	0.31	93.5	0.24	17.03	82.72
NiCoB-ME	0.32	97.0	0.25	21.81	77.93
NiCoB-MEG	0.43	96.4	0.16	16.34	83.49
NiCoB-EEG	0.50	99.5	0.98	26.82	72.20
NiCoB-MEEG	0.55	93.2	0.17	16.71	83.12
NiCoB-MEEGW	0.30	87.9	0.40	15.17	84.43

^a: reaction conditions: furfural (5 mL), ethanol (25 mL), catalyst (0.25 g), $t = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 3.0\text{ MPa}$, stirring rate = 800 r/min, 3 h;

^b: the drop of H_2 pressure within the first 0.5 h reaction;

^c: 2-MF: 2-methylfuran, THFA: tetrahydrofurfuryl alcohol, FA: furfuryl alcohol

为了进一步说明溶剂复配对 NiCoB 非晶态合金催化剂结构和性能的促进作用,对 NiCoB-MEG 催化剂进行了 ICP、FE-SEM、HRTEM、XPS 等表征,结果见图 6-图 8。

ICP 结果表明, NiCoB-MEG 催化剂的体相组成为 $\text{Ni}_{34.7}\text{Co}_{34.7}\text{B}_{30.6}$ 。与表 2 中 NiCoB-M 和 NiCoB-EG 催化剂的组成相比, Ni、Co 总含量增加, B 含量减少,且 Ni/Co 原子比与理论值 1.0 一致,这有利于

Ni-Co 间协同作用的增强。由图 6 可知, NiCoB-MEG 催化剂颗粒分布均匀, 颗粒之间相互连接, 大量小颗粒均匀分散在团簇上。图 7 的 HRTEM 图像

进一步证实了这点, 这些小颗粒的形成可归因于 Ni-(Ni, Co) 和 Co-(Co, Ni) 间的结合更加无序化, SAED 图像显示该催化剂具有良好的非晶态结构。

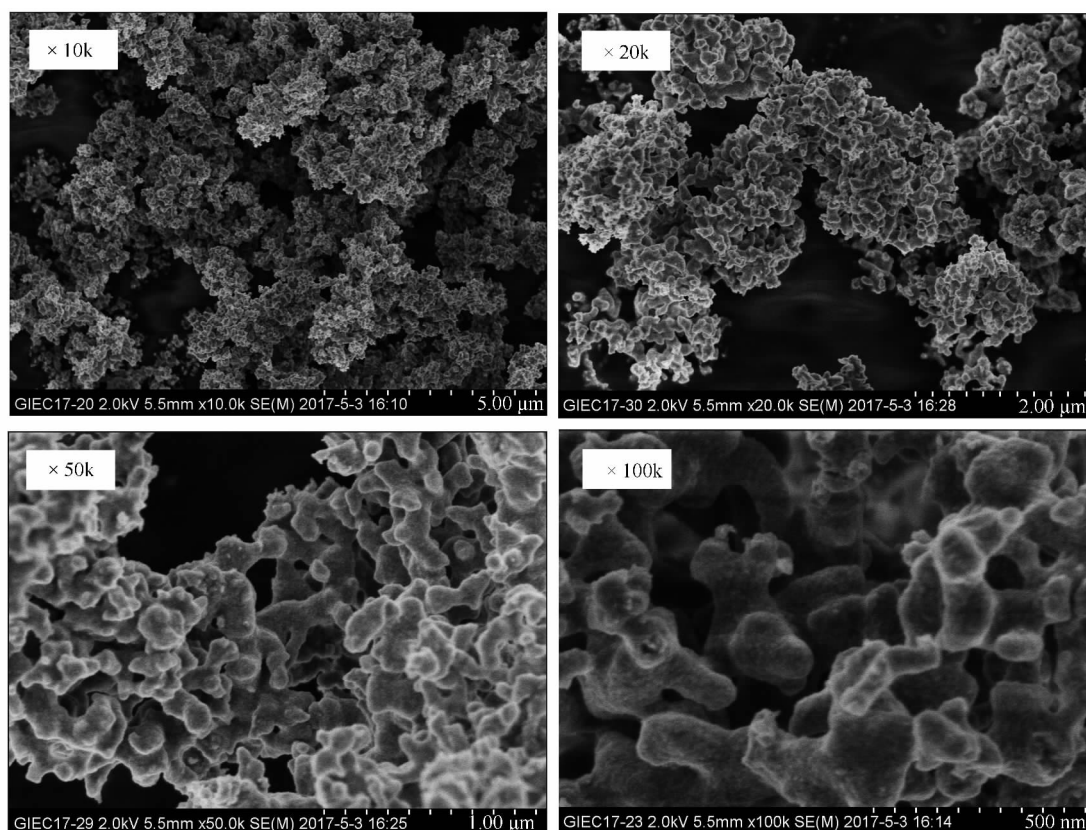


图 6 NiCoB-MEG 催化剂在不同放大倍数下的 FE-SEM 照片

Figure 6 FE-SEM images of fresh NiCoB-MEG catalyst with different magnification times

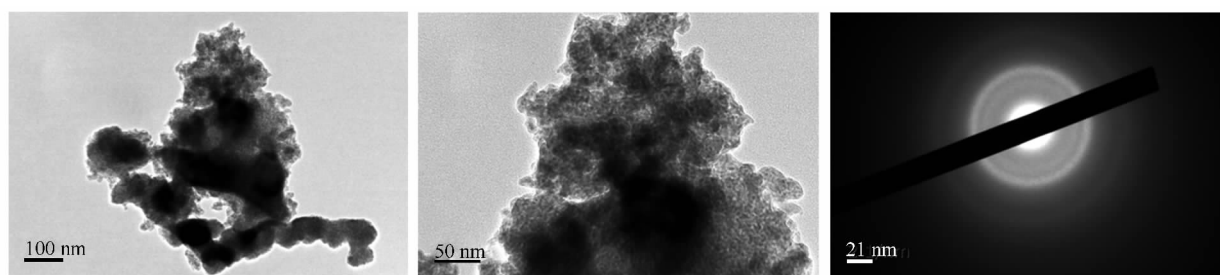


图 7 NiCoB-MEG 催化剂的 HRTEM 照片和 SAED 照片

Figure 7 HRTEM images and SAED picture of fresh NiCoB-MEG catalyst

图 8 为 NiCoB-M、NiCoB-MEG 和 NiCoB-EG 三种催化剂的 XPS 对比谱图。由图 8 可知, 三种催化剂的表面元素价态均为 Ni^0/Ni^+ 、 Co^0/Co^+ 和 B^0/B^+ , 它们的表面含量变化顺序为: NiCoB-MEG > NiCoB-EG > NiCoB-M。前面提到, 甲醇和乙二醇溶剂之间存在的协同作用使 NiCoB-MEG 催化剂的比表面积和总孔容介于 NiCoB-M 和 NiCoB-EG 催化剂的比表面积和总孔容(表 2)之间。此外, NiCoB-

MEG 催化剂的 Ni、Co 总含量较 NiCoB-M 和 NiCoB-EG 催化剂更高, 且 NiCoB-MEG 催化剂与两种单一溶剂制备的催化剂相比中还显示了最高的 Ni^0 和 Co^0 表面含量。综合以上分析可以得出, 甲醇和乙二醇溶剂之间存在的协同作用促进了金属盐的溶解及其与 BH_4^- 的还原反应, 从而使催化剂 NiCoB-MEG 具有理想的糠醛加氢活性和糠醇选择性。

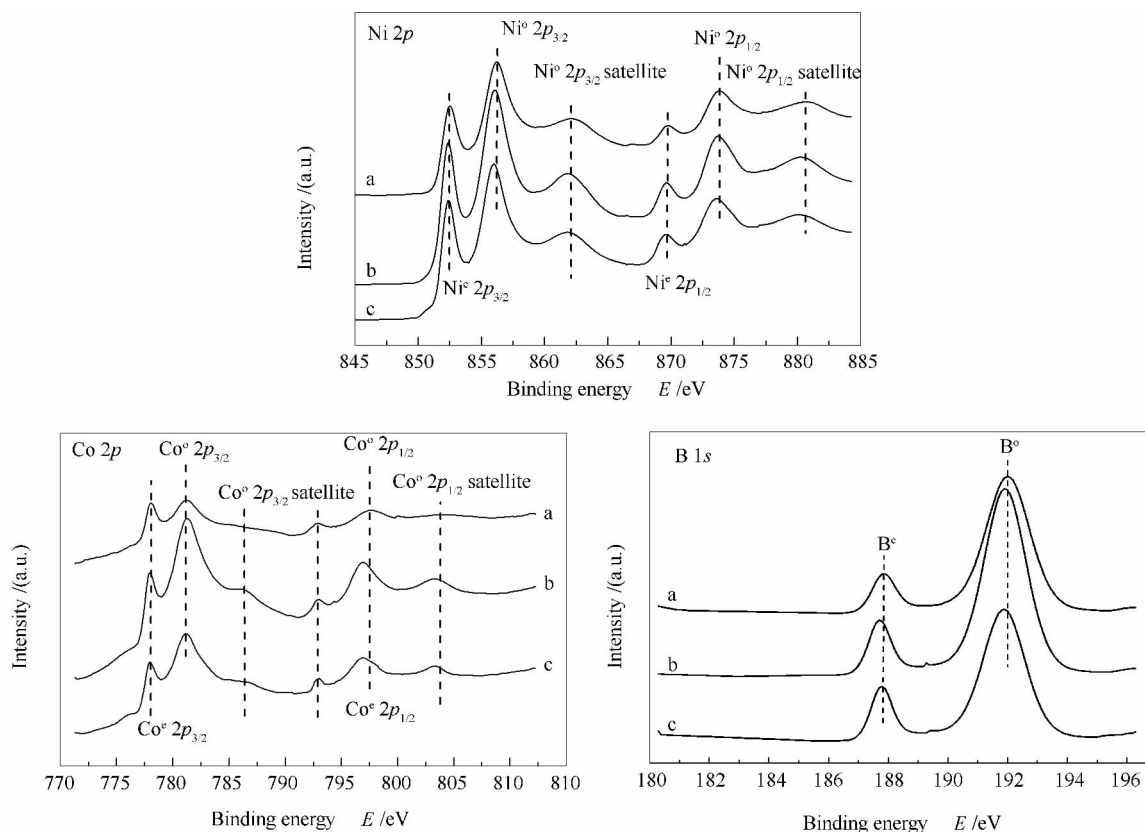


图 8 NiCoB-M (a)、NiCoB-MEG (b) 和 NiCoB-EG (c) 催化剂的 XPS 谱图

Figure 8 XPS spectra of fresh NiCoB-M (a), NiCoB-MEG (b) and NiCoB-EG (c) catalysts

3 结论

制备溶剂对 NiCoB 非晶态合金催化剂的结构和性能均产生重要影响,主要表现在:制备溶剂的表面张力、黏度、极性大小和溶解度常数等对金属离子的溶解和 BH_4^- 的还原能力产生影响,从而影响到非晶态合金催化剂的组成、形貌和结构,并对催化剂的吸氢速率、糠醛加氢活性和产物选择性产生影响。

不同溶剂的复配使催化剂的糠醛加氢性能得到进一步改善,这主要归因于溶剂之间的协同作用促进了金属盐的溶解及其与 BH_4^- 的还原反应。综合来看,由甲醇/乙二醇复配溶剂制备的催化剂具有最好的糠醛加氢制糠醇性能,糠醛转化率达到 96.4%,糠醇选择性达到 83.49%。

参考文献

- [1] STÖCKER M. Biofuels and biomass-to-liquid fuels in the biorefinery: Catalytic conversion of lignocellulosic biomass using porous materials [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, **47**(48): 9200–9211.
- [2] HAGHIGHI MOOD S, HOSSEIN GOLFESHAN A, TABATABAEI M, SALEHI JOUZANI G, NAJAFI G H, GHOLAMI M, ARDJMAND M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment [J]. *Renewable Sustainable*, 2013, **27**: 77–93.
- [3] CAI C M, ZHANG T, KUMAR R, WYMAN C E. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2014, **89**(1): 2–10.
- [4] AZADI P, INDERWILDI O R, FARNOOD R, KING D A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review [J]. *Renewable Sustainable*, 2013, **21**: 506–23.
- [5] SRIVASTAVA S, SOLANKI N, MOHANTY P, SHAH K A, PARIKH J K, DALAI A K. Optimization and kinetic studies on hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over SBA-15 supported bimetallic Copper-Cobalt catalyst [J]. *Catal Lett*, 2015, **145**(3): 816–823.
- [6] MARISCAL R, MAIRELES-TORRES P, OJEDA M, S DABA I, L PEZ GRANADOS M. Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels [J]. *Energ Environ Sci*, 2016, **9**(4): 1144–1189.
- [7] WANG F, ZHANG Z. Catalytic transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol over Magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @HAP catalyst [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, **5**(1): 942–947.
- [8] FULAJTAROVA K, SOTAK T, HRONEC M, VAVRA I, DOBROCKA E, OMASTOVA M. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd-Cu catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2015, **502**: 78–85.
- [9] 刘琪英, 李勇, 蔡伟杰, 李娟, 徐奕德, 申文杰. 镍基催化剂上糠醛选择性加氢合成糠醇 [J]. *分子催化*, 2007, **21**(4): 294–299. (LIU Qi-ying, LI Yong, CAI Wei-jie, LI Juan, XU Yi-de, SHEN Wen-jie. Selective hydrogenation of furfural to furfural alcohol over nickel-

- based catalysts[J]. *J Mol Catal (China)* ,2007 ,**21**(4) : 294-299.)
- [10] VILLAVERDE M M ,BERTERO N M ,GARETTO T F ,MARCHI A J. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts[J]. *Catal Today* ,2013 ,**213**: 87-92.
- [11] VILLAVERDE M M ,GARETTO T F ,MARCHI A J. Liquid-phase transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol on Cu-Mg-Al catalysts[J]. *Catal Commun* ,2015 ,**58**: 6-10.
- [12] 曲莎莎,陈霄榕. 制备条件对新型糠醛加氢催化剂性能的影响[J]. *分子催化* ,2009 ,**23**(3) : 222-227.
(QU Sha-sha ,CHEN Xiao-rong. The effect of preparation conditions on the new catalyst performance for hydrogenation of furfural[J]. *J Mol Catal (China)* ,2009 ,**23**(3) : 222-227.)
- [13] 黄玉辉,任国卿,孙蛟,王重庆,陈晓蓉,梅华. 沉淀剂对 CuZnAl 催化剂糠醛气相加氢制糠醇选择性的影响[J]. *燃料化学学报* ,2016 ,**44**(6) : 726-731.
(HUANG Yu-hui ,REN Guo-qing ,SUN Jiao ,WANG Chong-qing ,CHEN Xiao-rong ,MEI Hua. Effect of precipitant on the performance of CuZnAl catalysts in the gas phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *J Fuel Chem Technol* ,2016 ,**44**(6) : 726-731.)
- [14] GHASHGHAEE M ,SADJADI S ,SHIRVANI S ,FARZANEH V. A novel consecutive approach for the preparation of Cu-MgO catalysts with high activity for hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Catal Lett* ,2017 ,**147**(2) : 318-327.
- [15] 孙蛟,任国卿,黄玉辉,陈晓蓉,梅华. 焙烧温度对 CuMgAl 催化剂催化糠醛气相加氢制糠醇性能的影响[J]. *燃料化学学报* ,2017 ,**45**(1) : 43-47.
(SUN Jiao ,REN Guo-qing ,HUANG Yu-hui ,CHEN Xiao-rong ,MEI Hua. Effect of calcination temperature on the catalytic performance of CuMgAl catalysts for furfural gas phase selective hydrogenation to furfuryl alcohol[J]. *J Fuel Chem Technol* ,2017 ,**45**(1) : 43-47.)
- [16] DENG J F ,LI H ,WANG W. Progress in design of new amorphous alloy catalysts[J]. *Catal Today* ,1999 ,**51**(1) : 113-125.
- [17] LI H ,WEI W ,ZHAO Y ,LI H. Chapter 4. Preparation and catalytic applications of amorphous alloys[J]. *Catal* ,2015 ,**27**: 144-186.
- [18] 石秋杰,李小玉,杨静,李俊俊. 改性海泡石和 γ -Al₂O₃ 负载 Ni-B-Mo 合金催化糠醛液相加氢制糠醇[J]. *精细化工* ,2008 ,**25**(2) : 159-162.
(SHI Qiu-jie ,LI Xiao-yu ,YANG Jing ,LI Zhi-jun. Ni-B-Mo amorphous alloy catalyst loaded on modified sepiolite and γ -Al₂O₃ for liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Fine Chem* ,2008 ,**25**(2) : 159-162.)
- [19] 石秋杰,雷经新,李小玉. 复合载体及其制备方法对非晶态 Ni-B 合金催化剂性能的影响[J]. *分子催化* ,2007 ,**21**(5) : 433-437.
(SHI Qiu-jie ,LEI Jing-xin ,LI Xiao-yu. Effects of the composite support and its preparation methods on properties of Ni-B amorphous alloy catalyst[J]. *J Mol Catal (China)* ,2007 ,**21**(5) : 433-437.)
- [20] DU C H ,ZHAO Y ,SUN D. A Co-promoted Ni-B amorphous nanoalloy catalyst for liquid phase hydrogenation of furfural to furfural alcohol [C]// SHI Y G ,ZUO J L. *Environmental Biotechnology and Materials Engineering* ,Pts 1-3. 2011 ,**183-185**: 2322-2326.
- [21] SHEN B ,WEI S ,FANG K ,DENG J-F. EXAFS study on ultrafine Ni-Co-B amorphous catalysts[J]. *Appl Phys A* ,1997 ,**65**(3) : 295-299.
- [22] SHEN B ,FANG Z ,FAN K ,DENG J F. Theoretical study on the structure and catalytic activity of Ni-Co-B amorphous alloy [J]. *Acta Chim Sin(Chin Ed)* ,1999 ,**57**: 366-371.
- [23] 柴伟梅,骆红山,李和兴. 不同溶剂体系制备的 Co-B 催化剂应用于糠醛选择性加氢制备糠醇[J]. *上海师范大学学报: 自然科学版* ,2005 ,**34**(2) : 87-90.
(CHAI Wei-mei ,LUO Hong-shan ,LI He-xing. Solvent effects in preparing Co-B catalyst and its application in the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *J Shanghai Normal Univ (Nat Sci)* ,2005 ,**34**(2) : 87-90.)
- [24] CHENG X F ,WU B S ,YANG Y ,XIANG H W ,LI Y W. Fischer-Tropsch synthesis in polyethylene glycol with amorphous iron nanocatalysts prepared by chemical reduction in various solvents[J]. *J Mol Catal A: Chem* ,2010 ,**329**(1/2) : 103-109.
- [25] LUO H S ,LI H I ,ZHUANG L. Furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over a novel Ni-Co-B amorphous alloy catalyst[J]. *Chem Lett* ,2001 ,**30**(5) : 404-405.
- [26] SHEN J Y ,LI Z Y ,YAN Q J ,CHEN Y. Reactions of bivalent metal ions with borohydride in aqueous solution for the preparation of ultrafine amorphous alloy particles[J]. *J Phys Chem* ,1993 ,**97**(32) : 8504-8511.
- [27] 化工引擎. 化工溶剂 [DB/OL]. <http://www.chemyq.com/chemyq/chemical.asp>.
- [28] LI H ,CHAI W M ,LUO H S ,LI H X. Hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Co-B amorphous catalysts prepared by chemical reduction in variable media[J]. *Chin J Chem* ,2006 ,**24**(12) : 1704-1708.
- [29] SHARMA R V ,DAS U ,SAMMYNAIKEN R ,DALAI A K. Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol[J]. *Appl Catal A: Gen* ,2013 ,**454**: 127-136.
- [30] KANG D ,LEE J W. Enhanced methane decomposition over nickel-carbon-B₂O₃ core-shell catalysts derived from carbon dioxide[J]. *Appl Catal B: Environ* ,2016 ,**186**: 41-55.
- [31] 骆红山,庄莉,李和兴. 超细 Ni-B 非晶态合金催化糠醛液相加氢制备糠醇[J]. *分子催化* ,2002 ,**16**(1) : 49-54.
(LUO Hong-shan ,ZHUANG Li ,LI He-xing. Preparation of furfuryl alcohol via liquid phase furfural hydrogenation over the ultrafine Ni-B amorphous alloy[J]. *J Mol Catal (China)* ,2002 ,**16**(1) : 49-54.)
- [32] LIU B J ,LU L H ,WANG B C ,CAI T X ,KATSUYOSHI I. Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids[J]. *Appl Catal A: Gen* ,1998 ,**171**: 117-122.