

CuZn/Al₂O₃催化 γ -戊内酯加氢制 1,4-戊二醇

刘 强^{a,b} 赵振波^{a*} 张 韶^b 赵凤玉^{b*}(^a长春工业大学化学与生命科学学院 长春 130012;^b中国科学院长春应用化学研究所,电分析化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 生物质利用是缓解能源及环境危机的有效途径。本文利用共沉淀法制备了一系列 CuZn/Al₂O₃ 催化剂,通过电感耦合等离子光谱(ICP)、X射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、二氧化碳程序升温脱附(CO₂-TPD)等表征技术对催化剂的结构及性质进行了表征。重点讨论了还原温度对 CuZn/Al₂O₃ 催化 γ -戊内酯加氢反应催化性能的影响,研究发现还原温度显著影响催化剂的活性和选择性。高温还原有利于 γ -戊内酯加氢生成 1,4-戊二醇,440 °C 还原的 CuZn/Al₂O₃ 催化剂对 1,4-戊二醇的选择性可高达 98%;而 200 °C 还原的催化剂,在相似的转化率下,1,4-戊二醇选择性仅为 71%。结合催化剂的结构分析,高温有利于 ZnO 的还原,促使催化剂表面生成新的活性位点,并改变了催化剂表面的酸碱性,促进了 1,4-戊二醇的生成。

关键词 Cu 基催化剂;戊内酯;戊二醇;还原温度;碱性位;选择性

中图分类号:O643.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2020)11-1285-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2020.11.200109

由于环境污染日益加重及能源日益枯竭,生物质作为唯一的可再生碳源,受到越来越广泛地关注。木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源,通过化学或酶催化水解将其降解为葡萄糖^[1-3],在酸催化剂存在下所得葡萄糖将异构化为果糖^[4]。果糖发生脱水可形成 5-羟甲基糠醛,随后水合为乙酰丙酸^[5]。虽然乙酰丙酸可转化为 γ -戊内酯(GVL)^[6-11],但 GVL 分子具有高稳定性,其加氢转化仍然具有挑战性。以纤维素为原料制备乙酰丙酸再加氢制 GVL 的理论收率可达 90% 以上,所以将其转化为 1,4-戊二醇(1,4-PDO)和 2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)等高附加值的化学品具有重要的意义和应用前景。其中,1,4-PDO 是生产可降解聚酯的重要单体,也是合成香料、润滑剂和其它产品的原料^[12-16];2-MTHF 是一种具有应用前景的生物燃料和燃料添加剂^[17-20]。Cu 基催化剂用于催化 GVL 加氢反应具有较好的催化性能。例如,ZnO、MgO、ZrO₂等金属氧化物载体负载的 Cu 催化剂,可催化 GVL 加氢反应,主要加氢产物为 1,4-PDO^[21-23]。此外,关于 Cu 基双金属催化剂的相关研究也有报道,如 CuNi/Al₂O₃ 催化剂可催化 GVL 制备 2-MTHF^[24]。Cu 催化剂的研究结果表明催化性能与 Cu 负载量成正相关性,如在 Cu/ZrO₂ 催化剂中,Cu 负载量(质量分数)为 10% 时,GVL 转化率为 38%,1,4-PDO 选择性为 97%;当 Cu 负载量提高至 30% 时,GVL 转化率提高至 97%,1,4-PDO 选择性为 99%^[23]。在 230 °C,当使用 CuNi/Al₂O₃ (Cu 负载量为 35%, $n(\text{Ni})/n(\text{Cu})=2$) 催化剂时,2-MTHF 的产率为 64%^[24]。目前,GVL 加氢反应相关的催化剂研究主要集中在贵金属催化剂以及 Cu 基催化剂^[21-23, 25-28]。对于 Cu 基催化剂,为了降低活性金属的含量并提高催化剂的活性和选择性,在催化剂的设计中一般采用引入第二种金属助剂的策略,利用双金属之间的协同作用提高催化剂的活性、选择性和稳定性等催化性能。例如,在 CuCo/Al₂O₃ 催化剂上由乙酰丙酸乙酯催化转化,生成 1,4-PDO 的选择性为 93%,其选择性远远优于 Cu/Al₂O₃ 催化剂的选择性(52%)^[26]。本文利用共沉淀法制备了一系列 CuZn/Al₂O₃ 催化剂,并研究其催化转化 GVL 的性能。主要讨论催化剂的还原温度,以及 Cu/Zn 物质的量比对生成 1,4-PDO 选择性以及催化活性的影响。利用电感耦合等离子光谱(ICP)、X 射线粉末衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、二氧化碳程序升温脱附

2020-04-15 收稿,2020-04-30 修回,2020-06-09 接受

通讯联系人:赵振波,教授;Tel:0431-85716671;E-mail:1710229261@qq.com;研究方向:催化材料

共同通讯联系人:赵凤玉,研究员;Tel:0431-85262410;E-mail:zhaofy@ciac.ac.cn;研究方向:多相催化

(CO₂-TPD)等技术对催化剂的结构及性质进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

拟薄水铝石购自淄博森驰精细化工有限公司(纯度99.9%);无水碳酸钠(Na₂CO₃),分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;三水合硝酸铜(Cu(NO₃)₂·6H₂O)购自上海麦克林生化科技有限公司,分析纯;六水合硝酸锌购自广东西陇化工有限公司,分析纯;H₂(99.999%)购自巨洋气体有限公司;Ar(99.999%)购自巨洋气体有限公司;联苯,化学纯,购自国药集团化学试剂有限公司;γ-戊内酯(C₅H₈O₂),化学纯,购自上海阿拉丁生化科技有限公司;1,4-戊二醇(C₅H₁₂O₂),化学纯,购自上海阿拉丁生化科技有限公司;2-甲基四氢呋喃(C₅H₁₀O),化学纯,购自上海阿拉丁生化科技有限公司;1,4-二氧六环(C₄H₈O₂),化学纯,购自上海阿拉丁生化科技有限公司。GVL、1,4-PDO、2-MTHF和1,4-二氧六环均购自上海阿拉丁生化科技有限公司,无需进一步进行纯化和预处理。

不锈钢高温反应釜(西安太康仪器有限公司);AU120型电子天平(日本SHIMADZU公司);OTF-1200X-S型管式炉(沈阳科晶自动化设备有限公司);CJJ-931型六连磁力搅拌器(江苏金坛大地自动化仪器厂);TGL-16C型高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂);电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);GC-14C型气相色谱(GC,日本SHIMADZU公司);Thermo iCAP 6300型等离子体发射光谱仪(ICP,美国赛默飞世尔科技有限公司);Micromeritics Autochem II 2920型化学吸附仪(美国麦克仪器公司);D8 Brucker GADDS型X射线粉末衍射仪(XRD,德国Bruker AXS公司);JEM-2010型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社)。

1.2 催化剂制备

通过共沉积法制备了负载型双金属CuZn/Al₂O₃催化剂。Zn的负载量($m(\text{Zn}):m(\text{Al}_2\text{O}_3)$)固定为15:100,Cu的负载量 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 在0.3~1.5的范围内变化。首先,准确称取10.6g无水Na₂CO₃并溶于含100mL去离子水的圆底烧瓶中,配制1mol/L的Na₂CO₃溶液,并将一定量的γ-Al₂O₃分散在其中。将所需量的Cu(NO₃)₂·3H₂O和Zn(NO₃)₂·6H₂O溶于8mL去离子水中,在70℃水浴中,逐滴滴入分散有γ-Al₂O₃的Na₂CO₃溶液中并同时搅拌3h。所得浆液在80℃下干燥过夜,在空气气氛中450℃煅烧3h。在活性测试之前,将制得的样品用H₂在适宜的还原温度(200~440℃)下还原2h。单金属Cu/Al₂O₃催化剂的制备:固定 $m(\text{Cu}):m(\text{Al}_2\text{O}_3)=10:100$,将一定量的γ-Al₂O₃和所需量的Cu(NO₃)₂·3H₂O加入4mL去离子水中,并在70℃水浴中,逐滴滴入分散有γ-Al₂O₃的Na₂CO₃溶液中,同时保持搅拌3h。将所得混合浆液在80℃下干燥12h然后在空气气氛中450℃煅烧3h。单金属Zn/Al₂O₃催化剂的制备:固定 $m(\text{Zn}):m(\text{Al}_2\text{O}_3)=15:100$,所有制备过程与Cu/Al₂O₃催化剂一致,除了将前驱体Cu(NO₃)₂·3H₂O替换成Zn(NO₃)₂·6H₂O。

1.3 催化反应

GVL催化转化反应在50mL不锈钢高压反应釜中进行,采用磁力搅拌,搅拌速率为600r/min。反应过程操作如下:在高压釜中加入2mmolGVL、100mg催化剂和10mL1,4-二氧六环溶剂。在反应之前,反应器用常压H₂置换5次,清除反应釜中的空气,随后通过高压阀导入H₂至4MPa,在200r/min的速率搅拌下预热。反应温度达到200℃,将搅拌速率提高至600r/min,开始记录反应时间。当反应完成后,停止搅拌,将反应器在冰水浴中冷却至室温,然后将反应混合物取出,并通过离心分离将固体催化剂与液相反应混合物进行分离。反应混合物用气相色谱(Shimadzu,14C)进行分析和定量,分析条件:用联苯作为内标物,毛细管柱(Restek Stabilwax 30m×0.53mm×1μm)和氢火焰检测器(FID),转化率(C)按照式(1)计算:

$$C = \frac{n_0 - n_1}{n_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,C为底物转化率(%), n_0 为底物的初始的物质的量(mmol), n_1 为未转化的底物的物质的量(mmol)。

选择性(S)按照式(2)计算为:

$$S = \frac{n_2}{n_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中, S 为产物选择性(%), n_2 为生成某一产物的物质的量(mmol), n_3 为已转化的底物物质的量(mmol)。

2 结果与讨论

2.1 催化性能

本文利用共沉淀法制备了几种具有不同 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 比值的催化剂,并考察还原温度对催化性能的影响。对于制备的 $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 0.3$)、 $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 0.7$) 和 $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($n(\text{Cu})/n(\text{Zn}) = 1.5$) 催化剂,ICP 结果如表 1 所示。结果表明,CuZn/Al₂O₃ 催化剂中实际负载量与理论值无明显差别。在 200 °C 和 4 MPa H₂ 的反应条件下,对如上催化剂在 GVL 加氢反应的催化活性和选择性进行了对比和讨论。实验结果证实:在反应条件下生成的主要产物为 1,4-PDO 和 2-MTHF,未检测到其它产物的生成(图 1)。表 2 给出了不同 Cu/Zn 比例在不同还原温度下反应 2 h 的转化率和选择性。在双金属 $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上(Entries 1-4),当还原温度为 200 °C 时,GVL 转化

表 1 ICP 测定负载在 Al₂O₃ 载体的 Cu 和 Zn 物种的质量分数

Table 1 Mass fraction of Cu and Zn species loaded on the Al₂O₃-supported catalysts measured by ICP

Entry	Catalyst ^a	Loading		
		$w(\text{Cu})/\%$ ^b	$w(\text{Zn})/\%$ ^b	$n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$
1	$\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.5	13.5	0.3
2	$\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	8.5	13.1	0.7
3	$\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16.7	10.3	1.6

a. $m(\text{Zn}):m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 15:100$; b. the mass percent measured by ICP.

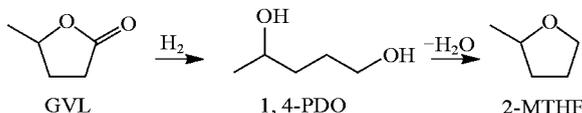


图 1 GVL 加氢制 1,4-PDO 和 2-MTHF 的反应路径。

Fig. 1 The reaction path of GVL hydrogenation to 1,4-PDO and 2-MTHF

表 2 CuZn/Al₂O₃ 催化剂上 GVL 转化的结果

Table 2 Results of transformation of GVL over CuZn/Al₂O₃ catalysts

Entry	Catalyst	Reduction temperature/°C	Conversion/%	Selectivity/%	
				1,4-PDO	2-MTHF
1	$\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	68	71	29
2	$\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	280	74	62	38
3	$\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	360	72	87	13
4	$\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	440	62	98	2
5	$\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	89	82	18
6	$\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	280	90	72	28
7	$\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	360	89	89	11
8	$\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	440	83	91	9
9	$\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	92	61	39
10	$\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	280	92	62	38
11	$\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	360	89	87	13
12	$\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	440	88	87	13

Reaction conditions: 0.1 g catalyst, 10.0 mL 1,4-dioxane, 2.0 mmol GVL, 200 °C, 4 MPa H₂, 2 h.

率为 68% , 1,4-PDO 选择性为 71% 。当还原温度提高至 360 °C , 转化率略微提高至 72% , 而 1,4-PDO 选择性显著提高至 87% 。进一步提高还原温度至 440 °C 时, 尽管转化率降至 63% , 但 1,4-PDO 选择性进一步提高至 98% 。对于 $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (Entries 5 - 8) , 当还原温度为 200 °C 时, 转化率为 89% , 1,4-PDO 选择性为 82% 。当还原温度提高至 360 °C , 转化率为 90% , 1,4-PDO 选择性提高至 89% 。进一步提高还原温度至 440 °C , 转化率略微降至 83% , 而 1,4-PDO 选择性为 91% 。对于 $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (Entries 9 - 12) , 当还原温度为 200 °C 时, 转化率为 92% , 1,4-PDO 选择性为 61% 。提高还原温度至 360 °C , 转化率为 89% , 1,4-PDO 选择性为 87% 。进一步提高还原温度至 440 °C , 转化率为 88% , 1,4-PDO 选择性为 87% 。综合以上的实验结果, 我们发现一系列 $\text{Cu}_x\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, 还原温度对催化剂的加氢活性和选择性具有显著的影响, 而且随着还原温度的升高, 催化剂的活性先升高后降低, 但是随着 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 比值的增加, 活性降低的速度越来越缓慢; 催化剂对产物 1,4-PDO 的选择性随着还原温度的升高, 呈现出线性增加的趋势, 温度越高 1,4-PDO 的选择性越高, 选择性随温度的变化不依赖于 $n(\text{Cu})/n(\text{Zn})$ 比值。适合的还原温度 (360 °C) 可以获得较高的产物的收率。

2.2 催化剂表征

用 H_2 -TPR 对不同催化剂中金属物种的还原性进行分析。图 2 显示了煅烧后的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和不同 Cu/Zn 比的 $\text{CuZn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的还原性质。对于 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在 165 °C 处观察到显著的 H_2 消耗峰, 该峰可归因为表面 CuO 的还原。对于 $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在 510 °C 观察到宽的 H_2 消耗峰, 认为是 ZnO 的还原所致 (图 2A)。而在 Cu_xZn 两种组分共存的催化剂中, 由于 Cu 物种与 Zn 物种之间的相互作用, 使 CuO 的还原温度提高至 208 °C 左右, 相应地, ZnO 的还原峰中心降至 460 °C 左右, 且在 275 ~ 640 °C 范围内呈现一个宽的 H_2 的消耗峰。此外, 当添加大量的 Cu 时 ($\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$), 则在 165 °C 左右又会出现一个 H_2 消耗峰, 该峰为表面 CuO 的还原 (图 2B)。显而易见, 当 Cu/Zn 比例适当时, Cu 、 Zn 的协同作用较明显, 而当 Cu 过多时会产生多种 Cu 活性物种。综合之前的实验数据并结合 H_2 -TPR 的结果, 我们发现提高还原温度促进了 ZnO 的还原, 进而有利于 1,4-PDO 选择性的提高。此外, 提高还原温度将促进 ZnO 还原成 ZnO_x ($0 \leq x < 2$), 在高的还原温度下 ZnO_x ($0 \leq x < 2$) 能够迁移到 Cu 粒子表面, 形成 CuZn 合金^[29-33]。因此, 推测在 $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中形成了 CuZn 合金, 并且提高还原温度将促使更多的 CuZn 合金形成。

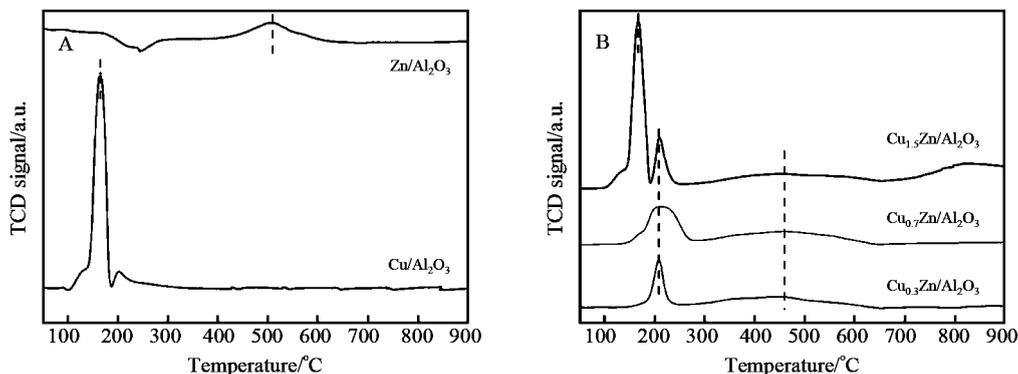


图 2 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}_x\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 曲线

Fig. 2 H_2 -TPR profiles of $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cu}_x\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts

图 3A 给出了未还原的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}_x\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图, 对于 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 在 35.4° 和 38.6° 可以观察到明显的 CuO 的衍射峰。而对于 $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂则无明显衍射峰, 尤其是 $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 其 Cu 负载量与 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂几乎相同, 表明 Zn 物种的添加有利于 Cu 物种的分散。图 3B 是在 200 °C 下还原的 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和在 200 和 440 °C 还原下的 $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图。两种不同还原温度的 $\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂呈现相近的 XRD 结果。其中在 32.2°、36.9°、45.8° 和 66.7° 的宽峰为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体的衍射峰。然而, 并未观察到 Cu 物种及 Zn 物种的衍射峰, 说明二者高度分散在催化剂表面且具有较小的晶粒尺寸。并且, 即使在 440 °C 高的

还原温度下,在催化剂中没有发生明显的晶粒长大。而对于 Cu/Al₂O₃ 催化剂,除 γ -Al₂O₃ 载体的衍射峰外,仍可以观察到明显的 CuO 的衍射峰,表明有一部分 CuO 未被还原。

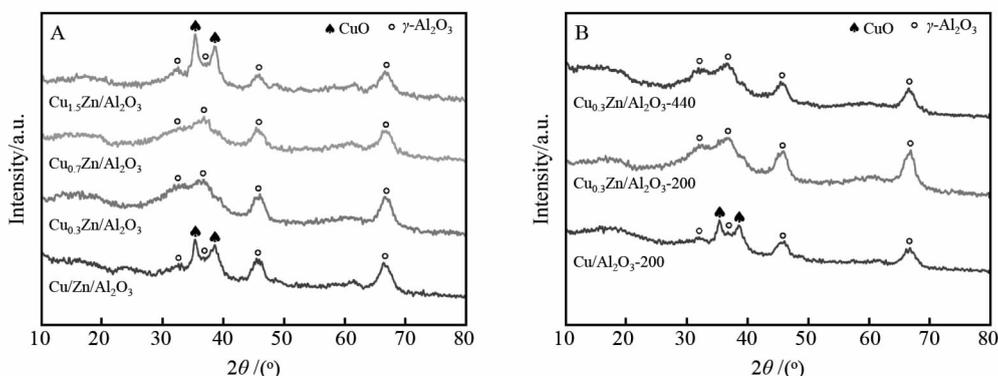


图 3 (A) 未还原的 Cu/Al₂O₃ 和 Cu_xZn/Al₂O₃ 催化剂, (B) 已还原 Cu/Al₂O₃ 和 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 图
Fig. 3 XRD patterns of (A) unreduced Cu/Al₂O₃ and Cu_xZn/Al₂O₃ catalysts and (B) reduced Cu/Al₂O₃ and Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ catalysts

200 °C 下还原的 Cu/Al₂O₃ (图 4A)、200 °C 下还原 (图 4B) 和 440 °C 下还原 (图 4C) 的 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 催化剂的 TEM 结果如图 4.3 所示。可以观察到许多密集堆积的纳米片,这是 γ -Al₂O₃ 的结构特征。同时,没有观察到粒子聚集现象发生,金属粒子均匀分散在催化剂表面,并且粒子粒径较小,尺寸小于 10 nm,这与 XRD 的结果一致。

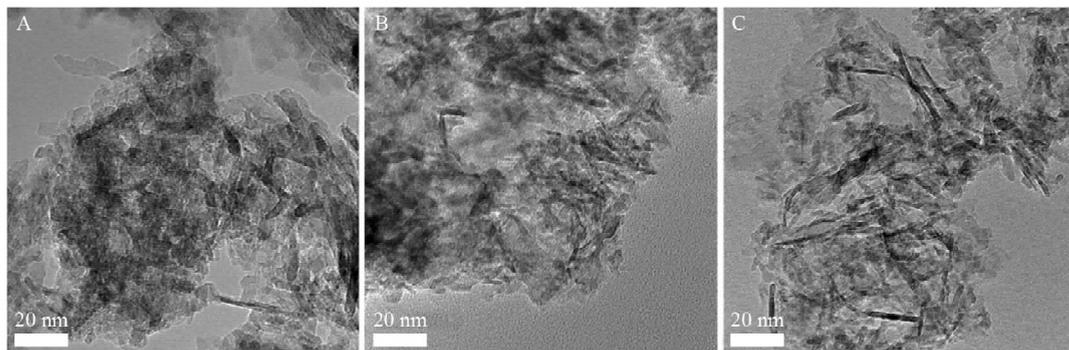


图 4 还原的 Cu/Al₂O₃ (A) 和 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ (B 和 C) 催化剂的 TEM 图

Fig. 4 TEM images of reduced Cu/Al₂O₃ (A) and Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ (B and C) catalysts

对 200 °C 下还原的 Cu/Al₂O₃、Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 和 440 °C 下还原的 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 催化剂进行 CO₂-TPD

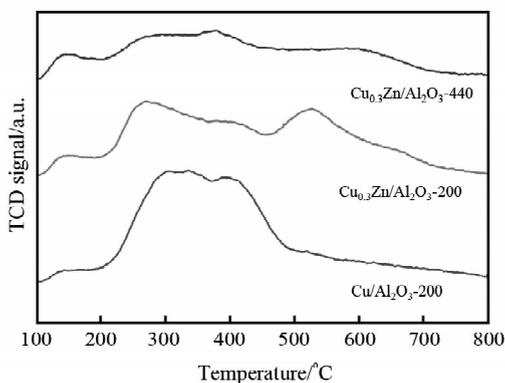


图 5 Cu/Al₂O₃ 和 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂-TPD 曲线

Fig. 5 CO₂-TPD profiles of Cu/Al₂O₃ and Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ catalysts

分析,其结果如图 5 所示。对于 Cu/Al₂O₃ 催化剂,在 200 ~ 500 °C 左右有一个宽的 CO₂ 脱附峰,归属于弱碱和中强碱。而当将 Zn 添加到 Cu/Al₂O₃ 催化中,在 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 催化剂(200 °C 还原)中可以观察到在 550 °C 左右出现新的脱附峰,表明新的强碱性位的生成,催化剂碱性增强。而进一步提高还原温度至 440 °C,其脱附峰进一步向高温(600 °C)移动,表明更强碱性位的生成,碱性进一步增强。基于以上实验结果,表明 ZnO 的深度还原有利于强碱性位的生成。在 440 °C 下还原的 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 催化剂,由于其具有强碱性,抑制了 γ -Al₂O₃ 的酸性,从而抑制 1,4-PDO 的脱水,获得高选择性。

3 结 论

本文制备了一系列 CuZn/Al₂O₃ 催化剂,并用于 GVL 加氢反应获得优异的 1,4-PDO 的选择性。研究发现在 Cu_xZn/Al₂O₃ 催化剂中通过调节还原温度可以控制催化剂活性和产物选择性。对于 Cu_{0.3}Zn/Al₂O₃ 催化剂,当还原温度为 200 °C 时,转化率为 68%,1,4-PDO 选择性为 71%。提高还原温度至 440 °C,转化率为 62%,而 1,4-PDO 选择性提高至 98%。结合 H₂-TPR 的结果发现提高还原温度促进了 ZnO 的还原,并有 CuZn 合金的形成,此外,ZnO 还原程度的不同影响催化剂的碱性位及强度。即更高的还原温度将使得 ZnO 被充分还原,生成强碱性位,从而有利于 1,4-PDO 选择性的提高。

参 考 文 献

- [1] Mosier N, Wyman C, Dale B, *et al.* Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass[J]. *Bioresour Technol*, 2005, **96**(6):673-686.
- [2] LIN Lu, HE Beihai, SUN Runcang, *et al.* High Value Chemicals from Lignocellulosic Biomass[J]. *Prog Chem*, 2007, **19**(Z2):1206-1216 (in Chinese).
林鹿,何北海,孙润仓,等. 木质生物质转化高附加值化学品[J]. 化学进展, 2007, **19**(Z2):1206-1216.
- [3] YU Qiang, ZHUANG Xinshu, YUAN Zhenhong, *et al.* Research Progress on Fuel and Chemicals Production from Lignocellulose Biomass[J]. *Chem Ind Eng Proc*, 2012, **31**(4):784-791 (in Chinese).
余强,庄新姝,袁振宏,等. 木质纤维素类生物质制取燃料及化学品的研究进展[J]. 化工进展, 2012, **31**(4):784-791.
- [4] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. Green Chemicals: A Kinetic Study on the Conversion of Glucose to Levulinic Acid[J]. *Chem Eng Res Des*, 2006, **84**(5):339-349.
- [5] Rackemann D W, Doherty W O. The Conversion of Lignocellulosics to Levulinic Acid[J]. *Biofuel Bioprod Biorefin*, 2011, **5**(2):198-214.
- [6] Banerjee B, Singuru R, Kundu S K, *et al.* Towards Rational Design of Core-Shell Catalytic Nanoreactor with High Performance Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(13):5102-5115.
- [7] Feng H, Li X, Qian H, *et al.* Efficient and Sustainable Hydrogenation of Levulinic-acid to γ -Valerolactone in Aqueous Solution over Acid-resistant CePO₄/Co₂P Catalysts[J]. *Green Chem*, 2019, **21**(7):1743-1756.
- [8] Li W, Xie J, Lin H, *et al.* Highly Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid to γ -Valerolactone Catalyzed by Iridium Pincer Complexes[J]. *Green Chem*, 2012, **14**(9):2388-2390.
- [9] Mamun O, Saleheen M, Bond J Q, *et al.* Investigation of Solvent Effects in the Hydrodeoxygenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone over Ru Catalysts[J]. *J Catal*, 2019, **379**:164-179.
- [10] Pinto B P, Fortuna A L L, Cardoso C P, *et al.* Hydrogenation of Levulinic Acid (LA) to γ -Valerolactone (GVL) over Ni-Mo/C Catalysts and Water-Soluble Solvent Systems[J]. *Catal Lett*, 2017, **147**(3):751-757.
- [11] Upare P P, Lee J M, Hwang D W, *et al.* Selective Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone over Carbon-Supported Noble Metal Catalysts[J]. *J Ind Eng Chem*, 2011, **17**(2):287-292.
- [12] Ahn Y C, Han J. Catalytic Production of 1,4-Pentanediol from Corn Stover[J]. *Bioresour Technol*, 2017, **245**(Pt A):442-448.
- [13] Alonso D M, Wettstein S G, Dumesic J A, *et al.* Gamma-Valerolactone, A Sustainable Platform Molecule Derived from Lignocellulosic Biomass[J]. *Green Chem*, 2013, **15**(3):584-595.
- [14] Corbel-demailly L, Ly B K, Minh D P, *et al.* Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Biobased Levulinic and Succinic Acids in Aqueous Solutions[J]. *ChemSusChem*, 2013, **6**(12):2388-2395.

- [15] Mehdi H, Fabos V, Tuba R, *et al.* Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Processes for a Multi-step Conversion of Biomass: From Sucrose to Levulinic Acid, γ -Valerolactone, 1,4-Pentanediol, 2-Methyl-tetrahydrofuran, and Alkanes[J]. *Top Catal*, 2008, **48**(1/2/3/4): 49-54.
- [16] Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, *et al.* From Glycerol to Value-Added Products[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**(24): 4434-4340.
- [17] Climent M J, Corma A, Iborra S, Conversion of Biomass Platform Molecules into Fuel Additives and Liquid Hydrocarbon Fuels[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(2): 516-547.
- [18] Lange J P, Price R, Ayoub P M, *et al.* Valeric Biofuels: A Platform of Cellulosic Transportation Fuels[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(26): 4479-4483.
- [19] Obregon I, Gandarias I, Al-shaal M G, *et al.* The Role of the Hydrogen Source on the Selective Production of γ -Valerolactone and 2-Methyltetrahydrofuran from Levulinic Acid[J]. *ChemSusChem*, 2016, **9**(17): 2488-2495.
- [20] Pace V, Hoyos D P, Castoldi L, *et al.* 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A Biomass-Derived Solvent with Broad Application in Organic Chemistry[J]. *ChemSusChem*, 2012, **5**(8): 1369-1379.
- [21] Sun D, Saito T, Yamada Y, *et al.* Hydrogenation of γ -Valerolactone to 1,4-Pentanediol in a Continuous Flow Reactor[J]. *Appl Catal A*, 2017, **542**: 289-295.
- [22] Zhai X J, Li C, Di X, *et al.* Preparation of Cu/MgO Catalysts for γ -Valerolactone Hydrogenation to 1,4-Pentanediol by MOCVD[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, **45**(5): 537-546.
- [23] Du X, Bi Q, Liu Y, *et al.* Tunable Copper-Catalyzed Chemoselective Hydrogenolysis of Biomass-Derived γ -Valerolactone into 1,4-Pentanediol or 2-Methyltetrahydrofuran[J]. *Green Chem*, 2012, **14**(4): 935-939.
- [24] Obregon I, Gandarias I, Ocio A, *et al.* Structure-Activity Relationships of Ni-Cu/Al₂O₃ Catalysts for γ -Valerolactone Conversion to 2-Methyltetrahydrofuran[J]. *Appl Catal B*, 2017, **210**: 328-341.
- [25] Li M, Li G, Li N, *et al.* Aqueous Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to 1,4-Pentanediol[J]. *Chem Commun*, 2014, **50**(12): 1414-1416.
- [26] Wu J, Gao G, Sun P, *et al.* Synergetic Catalysis of Bimetallic CuCo Nanocomposites for Selective Hydrogenation of Bioderived Esters[J]. *ACS Catal*, 2017, **7**(11): 7890-7901.
- [27] Xie Z, Chen B, Wu H, *et al.* Highly Efficient Hydrogenation of Levulinic Acid into 2-Methyltetrahydrofuran over Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ Bifunctional Catalysts[J]. *Green Chem*, 2019, **21**(3): 606-613.
- [28] Xu Q, Li X, Pan T, *et al.* Supported Copper Catalysts for Highly Efficient Hydrogenation of Biomass-Derived Levulinic Acid and γ -Valerolactone[J]. *Green Chem*, 2016, **18**(5): 1287-1294.
- [29] Kanai Y, Watanabe T, Fujitani T, *et al.* Evidence for the Migration of ZnO_x in a Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalyst[J]. *Catal Lett*, 1994, **27**(1/2/3/4): 67-78.
- [30] Kuld S, Conradsen C, Moses P G, *et al.* Quantification of Zinc Atoms in a Surface Alloy on Copper in an Industrial-Type Methanol Synthesis Catalyst[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **53**(23): 5941-5945.
- [31] Kuld S, Thorhauge M, Falsig H, *et al.* Quantifying the Promotion of Cu Catalysts by ZnO for Methanol Synthesis[J]. *Science*, 2016, **352**(6288): 969-974.
- [32] Tisseraud C, Comminges C, Belin T, *et al.* The Cu-ZnO Synergy in Methanol Synthesis from CO₂, Part 2: Origin of the Methanol and CO Selectivities Explained by Experimental Studies and a Sphere Contact Quantification Model in Randomly Packed Binary Mixtures on Cu-ZnO Coprecipitate Catalysts[J]. *J Catal*, 2015, **330**: 533-544.
- [33] Valant A L, Comminges C, Tisseraud C, *et al.* The Cu-ZnO Synergy in Methanol Synthesis from CO₂, Part 1: Origin of Active Site Explained by Experimental Studies and a Sphere Contact Quantification Model on Cu + ZnO Mechanical Mixtures[J]. *J Catal*, 2015, **324**: 41-49.

Catalytic Conversion of γ -Valerolactone to 1,4-Pentanediol on CuZn/Al₂O₃ Catalyst

LIU Qiang^{a,b}, ZHAO Zhenbo^{a*}, ZHANG Chao^b, ZHAO Fengyu^{b*}

(^aSchool of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;

^bState Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of

Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Biomass conversion is one of the most effective ways for alleviating the energy and environmental crisis. A series of CuZn/Al₂O₃ catalysts was prepared by co-precipitation method and the structure and properties of the catalysts obtained were characterized by several techniques such as inductively coupled plasma (ICP), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and CO₂-temperature programmed desorption (TPD). We focused our attention on the effects of reduction temperature on the catalytic performances of CuZn/Al₂O₃ catalysts in γ -valerolactone hydrogenation. It is found that reduction of temperature significantly influences the activity and selectivity of CuZn/Al₂O₃ catalysts, that is, the larger reduction temperature benefits for the formation of 1,4-pentanediol, and a high selectivity of 98% is achieved over the catalyst at 440 °C, while it is only 71% on the catalyst reduced at 200 °C. Based on the structure analysis of the catalyst, it is concluded that the high reduction temperature can promote the reduction of ZnO and generate new surface active sites and vary the surface basic-acid properties, thus result in the improvement of 1,4-pentanediol selectivity.

Keywords Cu-based catalysts; valerolactone; pentanediol; reduction temperature; basic sites; selectivity

《应用化学》2021 年征订启事

《应用化学》创刊于 1983 年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所和中国化学会主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被 14 家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国科学院长春应用化学研究所和中国化学会主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行人,月刊,每月 10 日出版。
- 国内统一连续出版物号 CN 22-1128/06; 国际标准连续出版物号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 12-537; 每册定价 45.00 元,全年定价 540 元
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 M809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330; 传真:0431-85685653; E-mail:yyhx@ciac.ac.cn; 网址:<http://yyhx.ciac.jl.cn>

Received 2020-04-15; Revised 2020-04-30; Accepted 2020-06-09

Corresponding author: ZHAO Zhenbo, professor; Tel:0431-85716671; E-mail:1710229261@qq.com; Research interests: catalytic materials

Co-corresponding author: ZHAO Fengyu, professor; Tel:0431-85262410; E-mail:zhaofy@ciac.ac.cn; Research interests: heterogeneous catalysis