Chinese Journal of Catalysis

Vol. 31 No. 4

文章编号: 0253-9837(2010)04-0461-05

DOI: 10.3724/SP.J.1088.2010.91008

研究论文: 461~465

以类水滑石为前驱体的含 Cu 催化剂催化糠醛加氢反应

郑良科,徐成华,梁文标,刘建英,刘 俊,敦星杰,郭 燕,杨迎春 成都信息工程学院资源环境学院,四川成都 610225

摘要:采用共沉淀法制备了不同 Cu含量的铜镁铝类水滑石 (Cu_x-MgAl),再在 500 ℃ 焙烧制得 Cu_x-MgAlO_y催化剂.分别考察了 在 220 和 300 ℃还原时, Cu含量对 Cu_x-MgAlO_y催化糠醛加氢反应性能的影响.用 X 射线衍射、H₂程序升温还原、紫外-可见漫 反射光谱和 X 射线光电子能谱等技术对催化剂进行了表征.结果表明,当 Cu含量为 11.2% 时, Cu-MgAlO_y催化剂活性和稳定性 较高,糠醛加氢生成糠醇及糠醇进一步加氢脱水的催化活性中心主要是 Cu⁰,而催化剂中的 CuO, MgO 和 MgAl₂O₄金属氧化物具 有催化糠醛与溶剂乙醇反应生成 2-二乙氧甲基呋喃的作用.

关键词:铜;类水滑石;糠醛;催化加氢;糠醇;2-甲基呋喃

中图分类号: TQ139.2 文献标识码: A

Furfural Hydrogenation over Cu-Containing Catalysts Obtained from Hydrotalcite-Type Precursors

ZHENG Liangke, XU Chenghua^{*}, LIANG Wenbiao, LIU Jianying, LIU Jun, DUN Xingjie, GUO Yan, YANG Yingchun

College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, Sichuan, China

Abstract: Cu-based catalysts (Cu_x -MgAlO_y) for furfural hydrogenation were prepared by calcination of Cu-containing hydrotalcite-type precursors (Cu_x -MgAl) obtained by coprecipitation. The effect of Cu content on the catalytic properties of Cu_x -MgAlO_y reduced at 220 and 300 °C in furfural hydrogenation was investigated. The Cu_x -MgAlO_y catalysts were characterized by X-ray powder diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that Cu-MgAlO_y containing 11.2% of Cu exhibited an excellent catalytic activity and stability, and Cu^0 species were confirmed to be the main catalytic active sites for furfural hydrogenation to furfuryl alcohol and hydro-dehydration of furfuryl alcohol to 2-methyl furan. However, the presence of metal oxides, such as CuO, MgO, and even MgAl₂O₄, would promote the formation of 2-diethoxylmethyl furan by the side reaction of furfural with ethanol.

Key words: copper; hydrotalcite; furfural; catalytic hydrogenation; furfuryl alcohol; 2-methyl furan

糠醛是一种重要的化工原料,可由玉米芯、甘蔗 渣和谷壳等可再生资源在酸性介质中水解制得.糠 醛经催化加氢可制得糠醇、2-甲基呋喃和四氢呋喃 等高附加值的衍生物.目前,工业上采用的催化剂主 要为Cu-Cr系列催化剂^[1~3],由于含有毒性致癌物质 Cr,废弃催化剂存在严重的环境污染问题,严重制约 着糠醛下游产品的生产发展.因此,开发高效、环境 友好型催化剂成为糠醛加氢工艺研究的重要环节. 水滑石材料是一类具有层状结构的复合金属氢氧化 物,对一些具有催化活性的金属阳离子具有很好的 分散作用,将其焙烧后可得到晶粒尺寸均匀、比表面 积较大和稳定性较高的复合金属氧化物,并在许多 催化反应中显示出优异的催化活性^[4-7].

本文将对糠醛加氢具有较好催化活性的Cu²⁺引 入到镁铝类水滑石层板,经焙烧和还原后制得不含 Cr的糠醛加氢催化剂(Cu_x-MgAlO_y),考察了其催化 糠醛加氢反应性能,并采用X射线衍射(XRD)、H₂程 序升温还原(H₂-TPR)、紫外-可见光漫反射光谱

收稿日期: 2009-10-13.

联系人: 徐成华. Tel: (028)85966011; Fax: (028)85966089; E-mail: xch@cuit.edu.cn

基金来源:四川省教育厅青年基金(2006C032);成都信息工程学院发展基金(KYTZ20060902).

(UV-Vis DRS)和X射线光电子能谱(XPS)等手段对 催化剂进行了表征,探讨了Cu_x-MgAlO_y催化剂中各 物种在糠醛加氢反应中的作用.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O 和 Mg(NO₃)₂·6H₂O 溶于蒸馏水中搅拌均匀 (Mg/Al 摩尔比为 1),得混合溶液 A. 另配制 0.6 mol/L NaOH 和 0.45 mol/L Na₂CO₃ 混合碱液 B. 在 70 °C 剧烈搅拌 下将 A 和 B 溶液同时滴入含有 10 ml 蒸馏水的烧杯 中进行共沉淀反应,通过调节 A 和 B 两种溶液的滴 加速率以保持反应液的 pH = 9~10,并保证所有金属 阳离子全部沉淀. 当溶液 A 滴加完毕后立即停止碱 液的滴加,将所得混合液继续搅拌 2h,然后常温下陈 化 12 h,所得蓝色沉淀经过滤、洗涤至中性,再在 80 °C 干燥,即得到具有层状结构的含 Cu 类水滑石 Cu_x-MgAl.将 Cu_x-MgAl置于马弗炉中于 500 °C 焙烧 4h,得到含 Cu 的复合金属氧化物 Cu_x-MgAlO_y,其中 x 代表催化剂中 Cu 摩尔含量,以 Cu/(Cu+Mg+Al) 计.

1.2 催化剂的表征

XRD 测试采用辽宁省丹东市方圆仪器厂的 DX-2500型X射线衍射仪, Cu K_a 射线源, 管电压 40 kV, 管电流 25 mA, 扫描范围 $2\theta = 2^{\circ} \sim 80^{\circ}$. UV-Vis DRS 采用日本岛津公司 UV-2550型紫外-可见分光光度 仪测定, 以 BaSO₄为参比. H₂-TPR 在天津先权仪器 厂 TP-5080型装置上进行, 将 0.11 g 催化剂 (20~40 目) 放入石英管中, 先在 N₂ (25 ml/min) 中于 300 °C 处 理 2 h, 冷却至室温后, 切换为 5%H₂-95%N₂ 混合气 (25 ml/min), 以 10 °C/min 由 30 °C 升至 600 °C, TCD 检 测 H₂ 消耗量. XPS 分析采用英国 Kratos 公司 XSAM800型多功能表面分析系统, Al K_a (1 486.6 eV) X 光枪, 在 12 kV × 15 mA 功率下进行测试, C 1*s* ($E_b = 284.8 \text{ eV}$)作荷电效应校正.

1.3 糠醛催化加氢反应

称取1g催化剂置于石英管反应器(内径10mm) 内,在220或300℃下用氢气还原2h,然后倒入120 ml乙醇/糠醛(体积比为3:1)混合液中,并置于500ml 带聚四氟乙烯内衬的高压釜中.密封高压釜后,用 1.0 MPa氢气置换釜内气体三至四次.然后升压至 1.0 MPa,将温度升到200℃后,开启搅拌装置(转速 500 r/min)并开始计时反应 2 h. 待釜内温度降到室温 后卸压,取出反应混合液并分离催化剂.反应产物采 用 HP 6890-5973型 GC-MS 色质联用仪进行定性分 析;采用四川分析仪器厂 SC-2000型气相色谱仪进 行定量分析, N₂为载气, DB-WAX型毛细管柱(30 m× 0.25 mm×0.25 μm, Agilent 公司), FID 检测器.

2 结果与讨论

2.1 Cu含量对Cu_x-MgAlO_y催化性能的影响

在 220 和 300 ℃ 下还原时, Cu 含量对 Cu_x-MgAlO_y催化剂催化糠醛加氢反应性能的影响 如图1所示.研究发现,不加催化剂时,糠醛转化率仅 有 1.0% 左右,而由图 1(a)可以看出,当加入不含 Cu 的 MgAlO_y时,糠醛转化率迅速增加到 10.6%.可见, Mg-Al 复合氧化物对该反应具有一定的催化活性, 产物主要为糠醇 (FFA) 和 2-二乙氧甲基呋喃 (2-dEMF).



图 1 Cu 含量对 Cu_x-MgAlO_y催化糠醛加氢反应性能的影响

Fig. 1. Effect of Cu content on furfural hydrogenation over Cu_x -MgAlO_y reduced at 220 (a) and 300 °C (b). (1) Furfural (FFR) conversion; (2) 2-Diethoxylmethyl furan (2-dEMF) selectivity; (3) Furfuryl alcohol (FFA) selectivity; (4) 2-Methyl furan (2-MF) selectivity. Reaction conditions: V(EtOH):V(FFR) = 3:1, 1 g catalyst, 500 r/min, 200 °C, 1 MPa, 2 h. *x* is the molar ratio of Cu/(Cu+Mg+Al) in the catalyst.

由图 1(a) 可见,在 220 ℃ 下还原时,随着 Cu_x-MgAlO_y中Cu含量的增加,糠醛转化率以及FFA 和 2-MF选择性都逐渐升高,而 2-dEMF选择性逐渐 下降,表明它是由糠醛与乙醇直接反应生成的,2-MF 则为糠醛催化加氢脱水产物^[8,9].当Cu含量为11.2% 时,糠醛转化率最高.这初步表明催化糠醛加氢生成 糠醇的催化活性中心主要是Cu⁰,并且它亦具有加氢 脱水性能,催化糠醇生成2-MF.继续增加Cu含量时, FFA 和 2-MF选择性开始有所降低,2-dEMF选择性 升高.这可能是由于还原温度较低,催化剂中的Cu 还原不完全,以Cu⁰和CuO形式共存,Cu含量的增加 将导致表面CuO物种增加,覆盖了层板中的活性中 心Cu⁰,使其与反应物的接触机会减少,因而糠醛加 氢产物FFA 和 2-MF选择性降低.而 2-dEMF选择性 升高则说明糠醛与乙醇的反应主要发生在催化剂的

当还原温度为 300 °C 时,各催化剂上糠醛转化 率都在 45% 以上,明显高于 220 °C 下还原时的催化 剂.这是因为还原温度较高时,催化剂中更多的 Cu²⁺ 被还原为 Cu⁰,因而催化糠醛加氢性能提高.还可以 看出,FFA 和 2-MF 选择性均随催化剂中 Cu 含量的 增加逐渐升高,FFA 选择性最高可达 90% 左右.由此 可见,糠醛加氢生成 FFA 及后者加氢脱水生成 2-MF 的催化活性中心主要是 Cu⁰.然而,当催化剂中 Cu 含 量超过 13.6% 时,糠醛转化率略有下降,2-dEMF 选 择性随 Cu 含量的增加而升高.这主要是由于催化剂 表面部分 Cu⁰发生团聚,生成的大颗粒的 Cu⁰可能对 糠醛加氢没有催化活性^[1],但它可能是糠醛和乙醇 直接反应生成副产物 2-dEMF 的活性中心.

金属氧化物(如MgO或CuO)表面上.

综上所述,当 Cu 含量为 11.2% 时, Cu_x-MgAlO_y 催化性能最佳,糠醛转化率以及 FFA 和 2-MF 选择性 分别达到 53%,78% 和 11% 左右.本文还对经 300 °C 还原的 Cu_{11.2}-MgAlO_y催化剂进行了循环使用实验, 结果见图 2. 由图可见,该催化剂在循环使用 6次后, 糠醛转化率以及 FFA, 2-MF 和 2-dEMF 选择性都无 明显变化.可见,由类水滑石制备的含 Cu 催化剂在 糠醛加氢反应中具有较高的稳定性.

2.2 XRD 结果

图 3 为含 Cu 类水滑石前驱体 Cu_{11.2}-MgAl 及三 种不同 Cu 含量的 Cu_x-MgAlO_y催化剂的 XRD 谱.可 以看出,三种 Cu_x-MgAlO_y催化剂在 2θ = 11.6°, 23.5°



图 2 Cu_{11.2}-MgAlOy 在糠醛加氢反应中的稳定性 Fig. 2. Catalytic stability of Cu_{11.2}-MgAlOy in furfural hydrogenation Reaction conditions: *V*(EtOH):*V*(FFR) = 3:1, 1 g catalyst, 500 r/min, 200 °C, 1 MPa, 2 h. The catalyst was reduced at 300 °C for 2 h.

和 35.5°处出现与含 Cu 类水滑石前驱体 Cu_x-MgAl 一致的衍射峰,分别对应于(003),(006)和(009)晶面 的特征衍射峰^[10-12].这说明 Cu_x-MgAl 经 500°C 焙烧 后仍能部分保持水滑石层状结构,但也会产生 MgO, MgAl₂O₄和 CuAl₂O₄物种^[12,13].还可以看出,在 2θ= 35.5°和 62.2°的衍射峰出现一定程度的宽化,且随 Cu_x-MgAlO_y中 Cu 含量的升高而宽化增强.这可能 是 由于样品中还存在 CuO 相^[12,14],并且随 Cu_x-MgAlO_y催化剂中 Cu 含量的增加,CuO,MgO 和 MgAl₂O₄物相的特征峰增强.当Cu 含量大于 11.2% 时,MgO 和 CuO 相的衍射峰明显增强,结合催化剂 评价结果,证实了糠醛与乙醇直接反应的催化活性



图 3 Cu_{11.2}-MgAl 类水滑石前驱体和 Cu_x-MgAlO_y 催化剂 的 XRD 谱

Fig. 3. XRD patterns of different samples. (1) Cu_{11.2}-MgAlO_y; (2) Cu_{13.6}-MgAlO_y; (3) Cu_{16.0}-MgAlO_y; (4) Cu_{11.2}-MgAl hydrotalcite-type precursor.

位为金属氧化物相,而糠醛加氢的催化活性位可能 是以由尖晶石相中 Cu²⁺还原得到的 Cu⁰为主.

2.3 UV-Vis DRS 结果

图 4 为 Cu_x-MgAlO_y样品的 UV-Vis DRS 谱. 由图 可见,除Cu₀-MgAlO,样品外,所有Cu_r-MgAlO,样品 均在 300~800 nm 范围内有一较宽的反射峰. Cu22-MgAlO,反射峰在 300~600 nm; 而当 Cu 含量超过 4.4%时,样品反射峰出现在540nm左右.研究表明, 330nm左右处的反射峰可归属为四配位Cu²⁺物种的 O²⁻-Cu²⁺电子跃迁^[15], 600 nm 左右的反射峰归属为 八配位 Cu²⁺的 d-d 电子跃迁^[15~17]. 可见, 当 Cu_r-MgAlO,中Cu含量较低时,大部分Cu²⁺物种以四配 位形式存在,而Cu含量较高时,Cu²⁺主要以八配位形 式存在. 还可以看出,随着 Cu_x-MgAlO_y催化剂中 Cu 含量的增加,宽反射谱带逐渐红移,且当Cu含量超 过11.2%时,红移趋势更加明显.这主要是由于Cux-MgAlO,中八配位Cu²⁺物种量增加引起的.结合前文 可知, Cu_x-MgAlO_y在300°C还原后,催化糠醛加氢反 应活性位 Cu^0 主要是由处于八配位的 Cu^{2+} 还原得到.



图 4 Cu_x-MgAlO_y样品的 UV-Vis DRS 谱 Fig. 4. UV-Vis DRS spectra of Cu_x-MgAlO_y samples.

2.4 H₂-TPR 结果

图 5 为 Cu_x-MgAlO_y催化剂的 H₂-TPR 谱. 随着 Cu_x-MgAlO_y中 Cu 含量的增加,还原峰峰温向低温方 向移动,峰面积也随之增加. 当 Cu 含量低于 11.2% 时,所有还原峰峰温均位于 300~400 °C,并且存在两 个还原峰,依次归属于催化剂体相 CuO \rightarrow Cu₂O \rightarrow Cu^{0[1]}. 还原峰峰温降低是由于催化剂中 Cu 含量的



增加导致 CuAl₂O₄生成,而 CuAl₂O₄对水滑石结构分 解所形成的纳米 CuO 能起到物理分散的作用^[13,18]. 当 Cu_x-MgAlO_y中的 Cu 含量大于 11.2%时, Cu_x-MgAlO_y催化剂均出现 3 个还原峰,主峰约在 270°C, 另外两个肩峰分别出现在 300 和 330°C 左右.可分 别归属于表面高度分散的 CuO→Cu^{0 [14]}, CuAl₂O₄尖 晶石^[13,18]以及体相 Cu²⁺→Cu^{0 [1,19]}.

由此可见,该系列催化剂中Cu物种还原温度大 约在250~350°C,因此当催化剂在220°C还原时,催 化剂中的Cu²⁺难以被完全还原为Cu⁰,因而活性较 低;在300°C还原后,催化剂中Cu⁰的比例增加,因而 活性明显提高.这也进一步表明催化糠醛加氢的催 化活性中心应以Cu⁰为主.

2.5 XPS 结果

为进一步证实糠醛加氢反应的催化活性位以 Cu⁰为主,本文采用 XPS 技术分别对 220 和 300 ℃还 原 2h 后得到的 Cu_{11.2}-MgAlO_y催化剂进行了表征,其 Cu 2p XPS 谱见图 6. 由图可见,在 220 ℃ 还原时, Cu_{11.2}-MgAlO_y催化剂的 Cu 2p_{3/2}电子结合能在 933.5 eV 左右,它与 CuO 的 Cu 2p_{3/2}电子结合能相近^[9],而 在 932.2 eV 处的 Cu⁰信号峰较弱.这说明在 220 ℃还 原时 Cu_{11.2}-MgAlO_y中的 Cu 物种以 Cu²⁺为主. 然而, 在 300 ℃还原得到的 Cu_{11.2}-MgAlO_y的 Cu⁰信号明显 增强,这表明大部分 Cu²⁺还原成 Cu⁰. 因此, 300 ℃还 原后的 Cu_{11.2}-MgAlO_y催化剂的活性明显高于 220 ℃ 还原的催化剂.



图 6 220 和 300 °C 还原的 Cu_{11.2}-MgAlO_y 催化剂的 Cu 2p XPS 谱

Fig. 6. Cu 2p XPS profiles of Cu_{11.2}-MgAlO_y catalyst reduced at 220 300 °C (1) and 300 °C (2).

3 结论

以含 Cu 类水滑石为前驱体的 Cu 基催化剂 Cu_x-MgAlO_y在糠醛加氢制糠醇和 2-甲基呋喃反应 中的催化活性中心主要是 Cu⁰.而由 CuAl₂O₄尖晶石 中的 Cu²⁺物种还原生成的 Cu⁰对糠醛加氢的催化性 能更为优异.催化剂中的 CuO, MgO 或 MgAl₂O₄ 物 种催化糠醛与乙醇反应生成副产物 2-二乙氧甲基呋 喃.因此,在开发糠醛加氢用含 Cu 催化剂时,使 Cu 尽可能多地位于 CuAl₂O₄尖晶石晶格中,可能会大 大提高糠醛加氢反应的糠醇选择性.

参考文献

1 Nagaraja B M, Padmasri A H, Seetharamulu P, Reddy K H

P, David Raju B, Rao K S R. J Mol Catal A, 2007, 278: 29

- 2 汤颖, 刘晔, 路勇, 朱萍, 何鸣元. 催化学报 (Tang Y, Liu Y, Lu Y, Zhu P, He M Y. Chin J Catal), 2007, **28**: 321
- 3 Coq B, Tichit D, Ribet S. J Catal, 2000, 189: 117
- 4 Tichit D, Bennani M N, Figueras F, Tessier R, Kervennal J. Appl Clay Sci, 1998, **13**: 401
- 5 Kaneda K, Yamaguchi K, Mori K, Mizugaki T, Ebitani K. *Catal Surv Jpn*, 2000, **4**: 31
- 6 Rao K K, Gravelle M, Valente J S, Figueras F. J Catal, 1998, 173: 115
- 7 Kovanda F, Jirátová K, Rymeš J, Koloušek D. Appl Clay Sci, 2001, **18**: 71
- 8 Merlo A B, Vetere V, Ruggera J F, Casella M L. Catal Commun, 2009, 10: 1665
- 9 Nagaraja B M, Padmasri A H, Raju B D, Rao K S R. J Mol Catal A, 2007, 265: 90
- 10 陈春霞, 徐成华, 冯良荣, 索继栓, 邱发礼. 化学通报 (Chen Ch X, Xu Ch H, Feng L R, Suo J Sh, Qiu F L. *Chemistry*), 2005, **68**: 123
- 11 Chen Ch X, Xu Ch H, Feng L R, Li Z J, Suo J Sh, Qiu F L, Yang Y Ch. Adv Synth Catal, 2005, 347: 1848
- 12 Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Catal Today, 1991, 11: 173
- 13 汤颖, 刘晔, 路勇, 朱萍, 何鸣元. 催化学报 (Tang Y, Liu Y, Lu Y, Zhu P, He M Y. Chin J Catal), 2006, 27: 857
- 14 Marchi A J, Gordo D A, Trasarti A F, Apesteguía C R. Appl Catal A, 2003, 249: 53
- Crivello M, Pérez C, Fernández J, Eimer G, Herrero E, Casuscelli S, Rodríguez-Castellón E. *Appl Catal A*, 2007, 317: 11
- 16 Kannan S, Dubey A, Knozinger H. J Catal, 2005, 231: 381
- 17 Tang H L, Ren Y, Yue B, Yan S R, He H Y. J Mol Catal A, 2006, 260: 121
- 18 Idem R O, Bakhshi N N. Ind Eng Chem, Res, 1994, 33: 2047
- 19 Alejo L, Lago R, Peña M A, Fierro J L G. Appl Catal A, 1997, 162: 281