

磷化镍的制备及其催化糠醛加氢制备环戊酮

王明远¹, 冷一欣^{1*}, 黄春香², 王 俊¹, 韶 晖¹

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心 常州大学, 江苏 常州 213164)

摘要: 以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镍源、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为磷源、乙二醇为溶剂、 $n(\text{P}) : n(\text{Ni}) = 3 : 1$, 采用溶剂热法制备得到磷化镍 (Ni-P) 催化剂, 并采用 XRD、SEM、TEM、 H_2 -TPR、 H_2 -TPD、 N_2 吸附-脱附、XPS 对其进行了表征。催化剂应用于糠醛加氢制备环戊酮的反应中效果良好, 并考察了催化剂用量、氢气压力、反应温度、反应时间对反应的影响。结果表明, 较优的工艺条件为: 以水作为溶剂, 原料与催化剂质量比为 12, 在反应温度 150°C 、氢气压力 2.0 MPa、反应时间 4 h 时, 糠醛转化率达到 98.87%, 环戊酮收率为 68.65%。对催化剂进行稳定性测试, 4 次重复使用后环戊酮收率仅下降 3.25%。

关键词: 糠醛; 加氢; 环戊酮; Ni-P; 催化技术

中图分类号: O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)11-1893-07

Preparation of Nickel Phosphide and Its Catalytic Hydrogenation of Furfural to Cyclopentanone

WANG Ming-yuan¹, LENG Yi-xin^{1*}, HUANG Chun-xiang², WANG Jun¹, SHAO Hui¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213614, Jiangsu, China; 2. Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Nickel phosphide (Ni-P) catalyst was prepared by a solvothermal method using ethylene glycol as solvent, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as nickel source and phosphorous source respectively, where the molar ratio of phosphorus to nickel was 3 : 1. The sample was characterized by XRD, SEM, TEM, H_2 -TPR, H_2 -TPD, N_2 adsorption-desorption and XPS. The effects of dosage of catalyst, hydrogen pressure, reaction temperature and reaction time on the hydrogenation of furfural to cyclopentanone were evaluated. The results showed that the optimal process conditions were: water as solvent, mass ratio of raw material to catalyst 12, reaction temperature 150°C , hydrogen pressure 2.0 MPa and reaction time 4 h. Under these conditions, the conversion of furfural and the yield of cyclopentanone reached 98.87% and 68.65%, respectively. In addition, the stability test of Ni-P was carried out. It was found that there was no obvious decrease in the catalytic activity of the reused catalyst even after being recycled four times. The yield of cyclopentanone decreased by only 3.25%.

Key words: furfural; hydrogenation; cyclopentanone; Ni-P; catalysis technology

环戊酮具备很好的物理和化学性质, 可用于农药、医药、香料、电子^[1-3]等行业, 因而市场需求量较大^[4]。2012 年, Hronec^[5]等在用 Pt/C 催化剂对糠醛催化加氢时发现了少量的环戊酮和环戊醇, 通过深入的研究后提出了利用糠醛为原料生产环戊酮的工艺。该工艺采用生物质平台化合物糠醛作为原料

代替传统的己二酸^[6]和环戊烯^[7-8]等化石能源生产环戊酮, 不仅解决了化石能源的消耗问题, 还可以有效提高生物质能源的利用率。

目前, 对该工艺的报道相对较少, Hronec^[9]等采用 Pd-Cu 负载于碳载体上作为催化剂, 在氢气压力 3.0 MPa, 转速 1500 r/min 下得到 92% 的环戊酮

收率。Fang^[10]等将 Ru 纳米颗粒负载于金属骨架结构上,在反应温度 160 °C,氢气压力 4.0 MPa 下,得到 96%的环戊酮收率。Guo^[11]等以 CuZnAl 为催化剂,在反应温度 150 °C、氢气压力 4.0 MPa 下反应 6 h,得到 62%的环戊酮收率。李孟杰^[12]等以 Raney 铜为催化剂,在反应温度 180 °C,氢气压力 3.0 MPa 下,得到 52%的环戊酮收率。李玉娜^[13]等以 Ni-B 非晶态合金作为催化剂,在反应温度 160 °C,氢气压力 0.80 MPa 下,反应 6 h 得到 52.9%的环戊酮收率。

糠醛加氢制备环戊酮所使用的催化剂主要分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两类,由于贵金属价格昂贵不利于该工艺的工业化发展,而已报道的非贵金属催化剂普遍存在反应压力较大、环戊酮收率低等问题。为了推动糠醛加氢制备环戊酮的工业化发展,制备出成本低、活性高、合成简单的非贵金属催化剂至关重要。本文制备的 Ni-P 催化剂具有成本较低、合成条件简单等优点,应用于糠醛加氢制备环戊酮反应中,能够在较低氢气压力下表现出优良的催化性能,在提高了环戊酮收率的同时有效降低了能源损耗。

本文以 NiCl₂·6H₂O 为镍源、NaH₂PO₄·H₂O 为磷源,采用溶剂热法制备得到磷化镍(Ni-P)催化剂,并采用 XRD、SEM、TEM、H₂-TPR、H₂-TPD、N₂ 吸附-脱附、XPS 对其进行了表征。将催化剂应用于糠醛加氢制备环戊酮的反应中,以期在提高环戊酮收率的同时节约能源。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合氯化镍、糠醛、乙二醇、无水乙醇、环戊酮,AR,购于国药集团化学试剂有限公司;一水合次亚磷酸钠(NaH₂PO₂·H₂O),AR,购于江苏永丰化学试剂厂;1,2-二氯乙烷,AR,购于江苏强盛化学股份有限公司;环己醇,AR,购于上海凌峰化学试剂厂。

SLM250 型不锈钢高压反应釜,北京世纪森朗实验仪器有限公司;DZF-6050 型真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;GC-950 型气相色谱分析仪,上海海欣色谱有限公司;OTL1200 管式炉,南京博蕴通仪器科技有限公司。

1.2 制备

称取 4.76 g NiCl₂·6H₂O、6.36 g NaH₂PO₂·H₂O 溶于 60 mL 乙二醇中,装入水热釜中于 180 °C 晶化 12 h 后取出冷却,随后进行抽滤分离,用去离子水将催化剂洗至中性,再用无水乙醇冲洗 3 次,置于 40 °C 真空箱中干燥 6 h,得到催化剂前驱体 1.21 g。将催化剂前驱体在 350 °C 氢气氛围下活化 2 h,取出,得到 Ni-P 催化剂,保存在真空釜中备用^[14]。

1.3 性能评价

准确称取 3.00 g 糠醛、60.00 g 去离子水和 0.25 g 催化剂加入 250 mL 的高压反应釜中,用螺栓固定好釜盖,分别用氮气、氢气置换反应釜内气体 3 次,补充氢气压力至 2.0 MPa。设置好反应温度和转速后启动反应釜,在反应温度 150 °C 下保持 4 h 后停止反应,冷却至室温。打开釜盖对反应液进行抽滤,抽滤后的反应液用 1,2-二氯乙烷进行萃取,将萃取后的反应液进行气相分析,糠醛转化率达到 98.87%,环戊酮收率为 68.65%。反应后的催化剂用无水乙醇洗涤数次,保存于去离子水中,留待下次重复使用。

1.4 表征

产物定量分析采用气相色谱仪(GC)进行分析,以环己醇作为内标物,色谱柱为 Agilent HP-ULTRA 2 (25 m×0.320 mm×0.52 μm),气化温度 280 °C,检测温度 250 °C,炉柱温度 100 °C,进样量 0.2 μL。

催化剂的物相分析在日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500 PC 型 X 射线衍射仪上进行,Cu K_α 射线,工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA,步长为 0.02°,扫描范围为 5°~50°;

采用日本 Hitachi 公司生产的 S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的形貌,样品表面喷金,电压 30 kV;

TEM 在日本 JEOL 公司的 JEM-2100F 型透射电子显微镜上进行样品测试,加速电压为 200 kV。测定前将样品研磨并制成乙醇悬浮液,滴于铜筛网表面进行观察。

N₂ 吸附-脱附等温线在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型物理吸附仪上进行测试,样品测量之前在 300 °C 下脱气 8 h,运用 BET 方程计算比表面积,根据 BJH 模型计算孔容和孔径分布。

H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)在美国 Micromeritics 公司的 Auto Chem 2920 仪器上进行测试,样品用量 50 mg,通入 H₂ (10%体积分数)-Ar (90%体积分数)的混合还原气,以 10 °C/min 速率升温至 800 °C,混合气体流量为 50 mL/min,利用热导检测器(TCD)检测还原过程中样品的耗氢量。

H₂ 化学吸附(H₂-TPD)在美国 Micromeritics 公司的 AutoChem 2920 仪器上进行检测,取 100 mg 催化剂在氢气氛围下 350 °C 处理 1 h,待样品冷却至室温后换用 Ar 吹扫,气流量为 20 mL/min。待基线走平后,以 10 °C/min 速率升至 800 °C,利用热导检测器(TCD)检测脱附信号。

X 射线光电子能谱(XPS)是在日本 UIVAC-PHI 公司的 PHI 5000 VersaProbe 型仪器上测试,以 Al K_α 为光源,测试元素数据以 284.8 eV 处的 C 1s 谱的标准结合能为基准进行校准。

2 结果与讨论

制备 Ni-P 催化剂时, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 不仅作为磷源还是制备 Ni-P 过程中的还原剂^[15], 不同磷/镍物质的量比对 Ni-P 影响较大^[16], 本文考察了 5 组不同磷/镍物质的量比制备出的 Ni-P 催化剂的催化性能。保持催化剂用量为 0.30 g、反应温度为 140 °C、氢气压力 3.0 MPa、转速 600 r/min、反应时间 3 h, 结果见图 1。

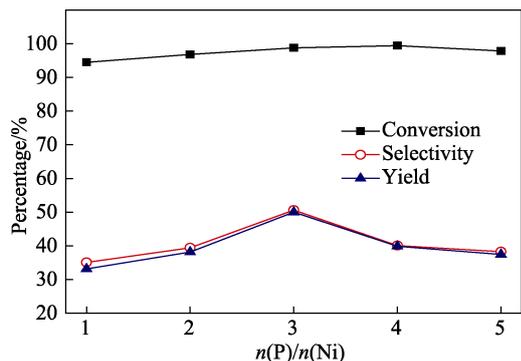


图 1 不同磷/镍物质的量比的 Ni-P 催化剂对糠醛制备环戊酮的影响

Fig. 1 Effect of Ni-P catalyst with different molar ratios of phosphorus to nickel on the synthesis of cyclopentanone from furfural

由图 1 可见, 不同磷/镍物质的量比制备的 Ni-P 催化剂在反应中的催化效果不同, 随着磷/镍物质的量比的增加, 环戊酮收率呈现先升高后降低的趋势, 在磷/镍物质的量比为 3 时, 催化效果最好, 糠醛转化率为 98.79%, 环戊酮收率为 49.98%, 通过 GC-MS 检测到少量的糠醇、四氢糠醇、环戊醇等副产物。通过一系列表征对不同磷/镍物质的量比制备出的 Ni-P 催化剂的活性进行了考察。

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 XRD

不同磷/镍物质的量比制备出 Ni-P 催化剂的 XRD 图见图 2。

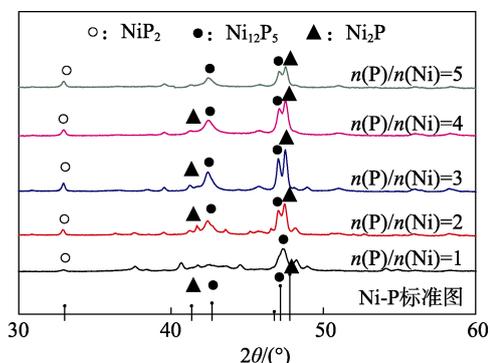
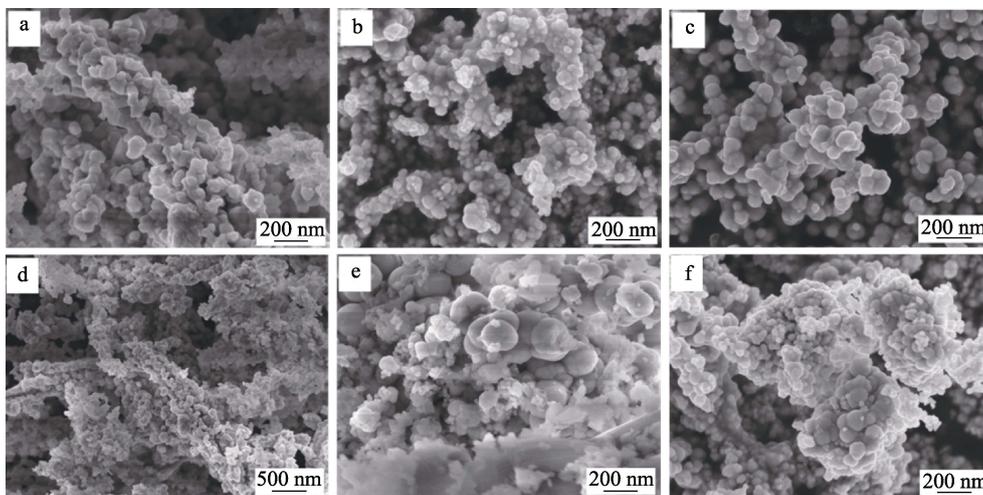


图 2 不同磷/镍物质的量比 Ni-P 催化剂的 XRD 图
Fig. 2 XRD images of Ni-P catalysts with different molar ratios of phosphorus to nickel

由图 2 可见, 不同磷/镍物质的量比的 Ni-P 催化剂均出现了 Ni_2P ($2\theta=40.80^\circ$ 、 47.40° , PDF#111、210) 的晶粒特征峰、 Ni_{12}P_5 ($2\theta=41.70^\circ$ 、 46.96° , PDF#400、420) 的晶粒特征峰和少量的 NiP_2 ($2\theta=32.73^\circ$, PDF#202) 的晶粒特征峰^[17], 说明合成的 Ni-P 催化剂为 Ni_2P 与 Ni_{12}P_5 的混合物。当磷/镍物质的量比较低时, XRD 图中出现了 Ni-P 的晶态衍射峰和非晶态弥散峰; 当磷/镍物质的量比变大时, 催化剂的结晶度先升高后降低。这是由于过量的磷酸盐附着在催化剂的表面以及孔道中, 降低了整体的结晶度, 在磷/镍物质的量比为 3 时, 结晶度最高, Ni-P 催化剂的催化效果最好。

2.1.2 SEM

图 3 分别为不同磷/镍物质的量比的 Ni-P 催化剂的 SEM 图。



a— $n(\text{P})/n(\text{Ni})=1$; b— $n(\text{P})/n(\text{Ni})=2$; c— $n(\text{P})/n(\text{Ni})=3$; d— $n(\text{P})/n(\text{Ni})=3$; e— $n(\text{P})/n(\text{Ni})=4$; f— $n(\text{P})/n(\text{Ni})=5$

图 3 不同磷/镍物质的量比 Ni-P 催化剂的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Ni-P catalysts with different molar ratios of phosphorus to nickel

由图 3 可见,当磷/镍物质的量比较低时,催化剂结构不够规整,没有形成典型的球状结构;磷/镍物质的量比较高时,催化剂表面团聚严重且附着大量杂质。在磷/镍物质的量比为 3 时,催化剂的结晶状态最好, Ni-P 由大量的球形颗粒密集堆积而成,形成大小不一的堆积孔,使得催化剂拥有较大的比表面积。

2.1.3 TEM

不同倍率下 Ni-P 催化剂(磷/镍物质的量比为 3)的 TEM 图见图 4。由图 4a、b 可见, Ni-P 催化剂由

80~90 nm 的球形颗粒组成,颗粒之间呈现堆叠结构,形成大小不一的堆积孔。在高倍率透射电镜下可以观察到(图 4c), Ni-P 颗粒向外延伸的方向约有 2 nm 厚的浅灰色边界层,这是由于催化剂接触了空气导致粒子表面形成了薄氧化层,此现象与 Sawhill^[18]等观察到的结果相吻合。通过测量得到 Ni-P 催化剂的晶格间距, 0.19 nm 的间距对应于磷化镍的(PDF#210)晶面, 0.22 nm 的间距对应于磷化镍的(PDF#400)晶面^[19], 此结论与 XRD 的测试结果一致。

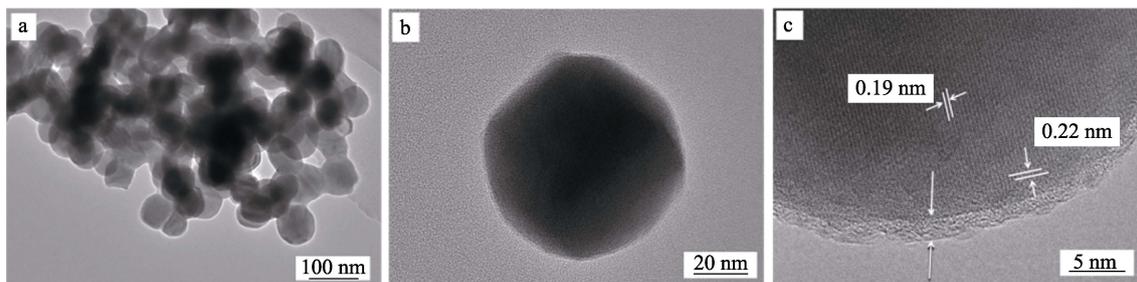


图 4 不同倍率下 Ni-P 催化剂的 TEM 图
Fig. 4 TEM images of Ni-P catalyst at different magnifications

2.1.4 N₂ 吸附-脱附

表 1 是 5 组不同磷/镍物质的量比 Ni-P 催化剂的比表面积、孔容、孔径数据,图 5 为磷/镍物质的量比分别为 2、3、4 下的 N₂ 吸附-脱附等温曲线。在磷/镍物质的量比为 3 时,催化剂的比表面积、孔容最大,分别为 20.542 m²/g、0.1403 m³/g。

表 1 Ni-P 催化剂的比表面积、孔容、孔径数据
Table 1 Specific surface area, pore volume, pore size data of Ni-P catalysts

n(P)/n(Ni)	比表面积/(m ² /g)	孔容/(m ³ /g)	孔径/nm
1	8.088	0.0247	3.29
2	18.301	0.1211	3.48
3	20.542	0.1403	16.05
4	11.365	0.0660	24.79
5	6.758	0.0404	28.64

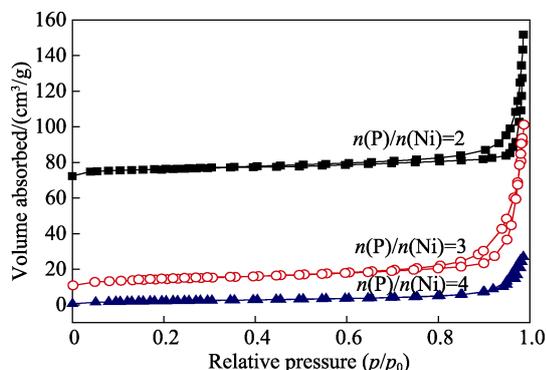


图 5 不同磷/镍物质的量比 Ni-P 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温曲线
Fig. 5 N₂ adsorption and desorption of Ni-P catalysts with different molar ratios of phosphorus to nickel

图 5 中催化剂的吸附-脱附等温线属于第 IV 类型,带有明显的 H3 型回滞环,为介孔材料,其孔道多为堆积型孔^[20],该测试结果与 TEM 中观察到的现象相吻合。孔道的形成增加了催化剂的比表面积,大大促进了原料的吸附、反应以及产物的脱附过程,有利于提高催化剂的催化效果。

2.1.5 H₂-TPR

图 6 为 Ni-P 催化剂(磷/镍物质的量比为 3)的 H₂-TPR 曲线。由图 6 可知,在 318 °C 处出现了明显的 H₂ 消耗峰,这是催化剂前驱体镍的次磷酸盐还原成为 Ni-P 产生的 H₂ 消耗峰^[21],而 418 °C 处出现的峰为少量 NiO 被还原的峰。H₂-TPR 的结果表明,本文制备的 Ni-P 催化剂活化温度较传统程序升温还原法制备的 Ni-P 催化剂活化温度至少低 200 °C^[22],不仅节约了能源还大大降低了催化剂的制备难度。

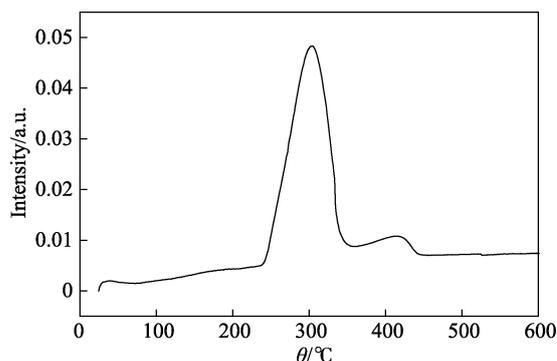


图 6 Ni-P 催化剂的 H₂-TPR 曲线
Fig. 6 H₂-TPR graph of Ni-P catalyst

2.1.6 H₂-TPD

图 7 为 Ni-P 催化剂 (磷/镍物质的量比为 3) 的 H₂-TPD 曲线。从图 7 可见, 催化剂的 H₂-TPD 曲线中出现了两个氢气的脱附峰, 其中在 100~200 °C 出现的脱附峰为 Ni₂P 和 Ni₁₂P₅ 晶粒表面吸附的氢, 而在 250~400 °C 出现的峰为强吸附解离峰, 如返溢流氢等^[19]。Ni-P 催化剂中由于 Ni—P 的存在使得 Ni 物种带有少量的正电荷, 降低了 Ni 对氢物种的吸附效果, 使得氢物种更易于在 Ni-P 催化剂表面迁移, 有利于加氢反应的进行。

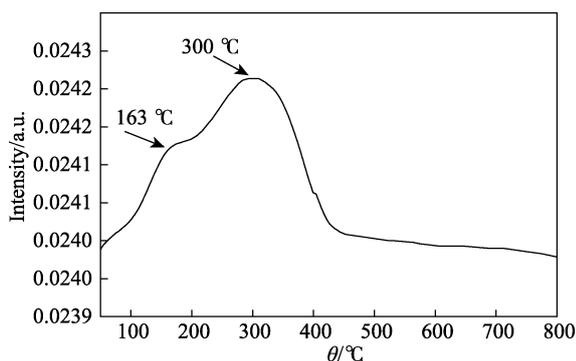


图 7 Ni-P 催化剂的 H₂-TPD 曲线
Fig. 7 H₂-TPD graph of Ni-P catalyst

2.1.7 XPS

图 8a、b 为 Ni-P 催化剂中 Ni 和 P 的元素分析。由文献可知^[23], 852.2~852.3 eV 的峰和 128.8~129.0 eV 的峰归属为 Ni₁₂P₅ 中的 Ni 物种和 P 物种, 在 852.6~852.7 eV 的峰和 129.3~129.5 eV 出现的峰归属为 Ni₂P 中的 Ni 物种和 P 物种, Ni 在这两处的结合能高于金属镍单质 (852.2 eV) 而低于 NiO (854.1 eV) 中 Ni 的结合能, 所以将结合能位于 852.2~852.8 eV 的峰记作 Ni^{x+} (0<x<1), 而在 855.2~856.0 eV 处的峰和 132.0~133.0 eV 处的峰归属为 Ni-P 催化剂表面钝化层中的 Ni²⁺和 P⁵⁺物种。此测试结果与 TEM 表征中催化剂表面的钝化现象吻合。文中 Ni-P 催化剂中 P 元素的电子结合能与单质 P 的电子结合能 (130.0 eV) 相比, 结合能变小, 可见, 在 Ni-P 催化剂中 Ni 元素上面的部分电荷发生转移使得 Ni 带一部分正电荷, P 带一部分负电荷。

2.2 工艺条件的优化

2.2.1 催化剂用量的考察

加入原料糠醛 3.00 g, 保持反应温度为 140 °C、氢气压力 3.0 MPa、转速 600 r/min、反应时间 3 h, 结果见图 9。由图 9 可见, 环戊酮的收率随着催化剂用量的增加呈现先升高后平缓降低的趋势。糠醛加氢制备环戊酮的过程主要分为两步^[24]: 糠醛加氢生成糠醇, 糠醇发生重排再加氢生成环戊酮。催化剂用量较少时不利于催化加氢反应, 环戊酮收率较

低; 催化剂过量时, 催化加氢速度较快, 中间体糠醇容易过度加氢生成副产物四氢糠醇^[25], 环戊酮收率有些许下降; 当糠醛与催化剂 Ni-P 质量比为 12 时, 环戊酮收率最高, 达到 54.23%。考虑到生产成本的问题, 采用原料与催化剂质量比为 12 进行实验。

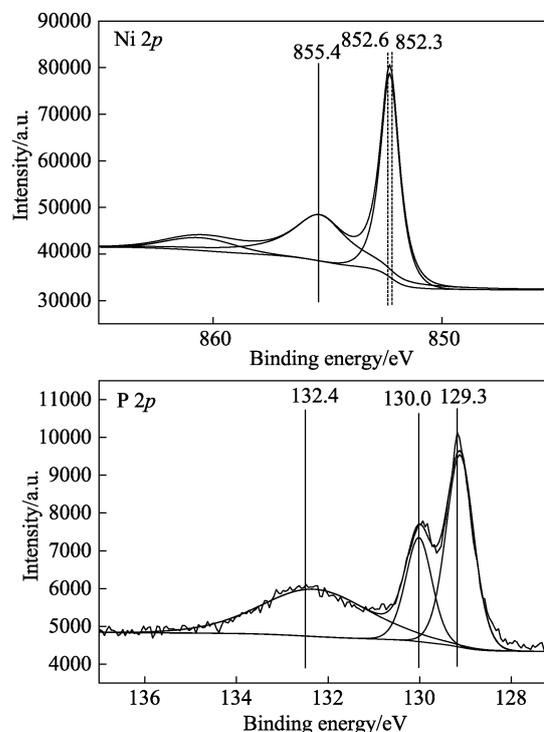


图 8 Ni-P 催化剂的 XPS 谱图
Fig. 8 XPS spectra of Ni-P catalyst

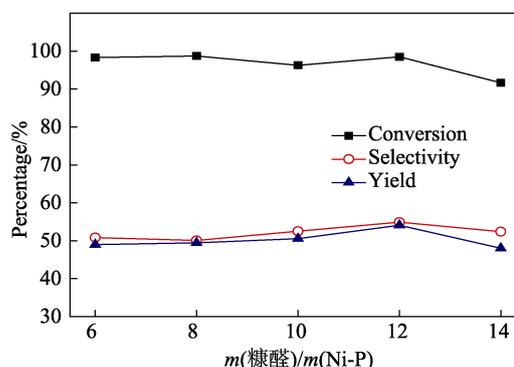


图 9 催化剂用量对糠醛制备环戊酮的影响
Fig. 9 Effect of catalyst dosage on the synthesis of cyclopentanone from furfural

2.2.2 氢气压力的考察

保持糠醛 3.00 g、催化剂用量为 0.25 g、反应温度 140 °C、转速 600 r/min、反应时间 3 h, 结果见图 10。

由图 10 可见, 环戊酮收率随着氢气压力的升高呈现先急剧上升后缓慢降低的趋势。当氢气压力为 1.0 MPa 时, 糠醛转化率和环戊酮选择性均在 50% 左右。这是由于随着反应的进行, 釜内氢气逐渐减

少导致压力降低, 较低的压力无法使反应中间体糠醇断键重排^[26], 所以环戊酮收率仅有 24.01%。随着氢气压力的增加, 在 2.0 MPa 时, 环戊酮收率达到 56.82%, 环戊酮收率达到最高; 继续增加氢气压力会使产物环戊酮加氢生成环戊醇^[27], 不仅降低了环戊酮的选择性还引入了副产物环戊醇。所以, 本文选择在 2.0 MPa 的氢气压力下进行反应。

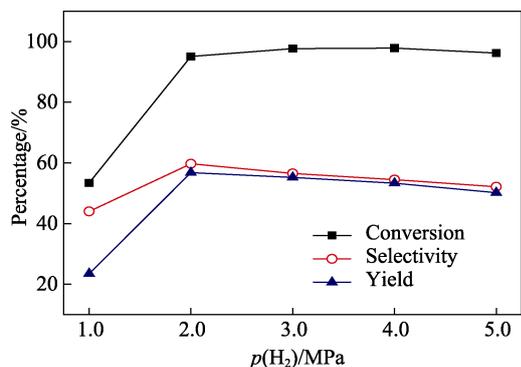


图 10 氢气压力对糠醛制备环戊酮的影响

Fig. 10 Effect of hydrogen pressure on the synthesis of cyclopentanone from furfural

2.2.3 反应温度的考察

保持糠醛 3.00 g、催化剂用量为 0.25 g、氢气压力 2.0 MPa、转速 600 r/min、反应时间 3 h, 结果见图 11。

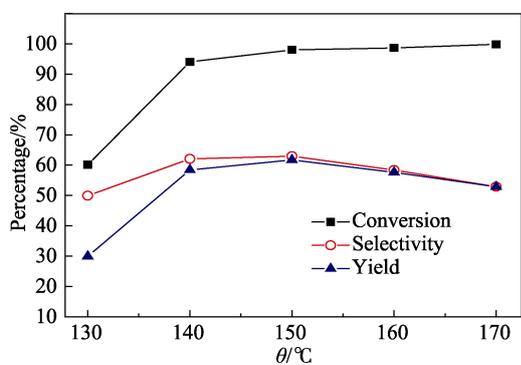


图 11 反应温度对糠醛制备环戊酮的影响

Fig. 11 Effect of reaction temperature on the synthesis of cyclopentanone from furfural

由图 11 可见, 随着反应温度的升高, 糠醛转化率不断提高, 但是环戊酮的选择性先上升后下降, 在 140 °C 时达到最高。这是由于糠醛含有大量的不稳定基团, 如双键、醛基、不稳定环, 随着温度的升高容易引发大量的副反应, 并且当温度升高时水中电离的氢离子增多, 大量的氢离子会引起糠醛与环戊酮发生缩合反应^[28]。综合糠醛的转化率以及环戊酮的选择性, 选择反应温度为 150 °C 进行反应, 此时环戊酮收率最高, 达到 62.77%。

2.2.4 反应时间的考察

保持糠醛 3.00 g、催化剂用量为 0.25 g、反应温

度 150 °C、氢气压力 2.0 MPa、转速 600 r/min, 结果见图 12。由图 12 可见, 随着反应时间的增加, 环戊酮收率先升高后降低。反应时间较短时, 糠醛未能充分反应, 且中间体糠醇重排需要一定的时间, 所以环戊酮收率较低; 当反应时间过长时, 产物环戊酮会发生加氢和聚合等副反应, 环戊酮收率明显下降。在反应时间为 4 h 时, 环戊酮收率达到最高, 糠醛转化率为 98.87%, 环戊酮收率为 68.65%。因此, 糠醛加氢制备环戊酮的合适反应时间为 4 h。

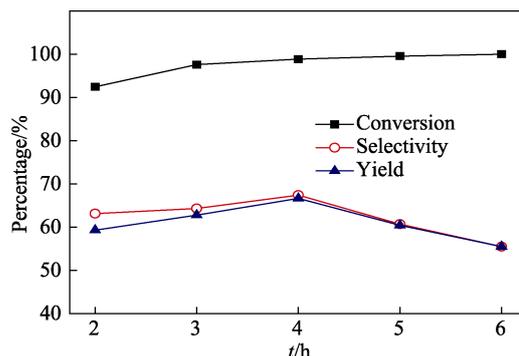


图 12 反应时间对糠醛制备环戊酮的影响

Fig. 12 Effect of reaction time on the synthesis of cyclopentanone from furfural

2.3 催化剂稳定性考察

保持糠醛用量为 3.00 g、催化剂首次用量为 0.25 g、反应温度 150 °C、氢气压力 2.0 MPa、转速 600 r/min、反应时间 4 h, 结果见图 13。

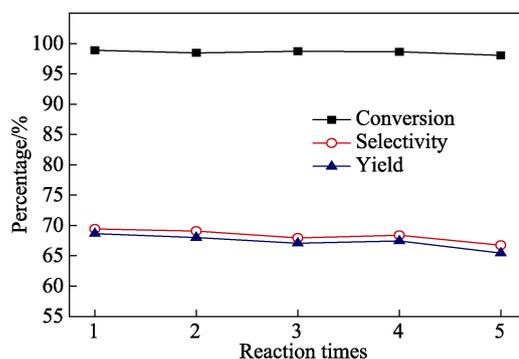


图 13 催化剂的稳定性实验

Fig. 13 Stability test of the catalyst

从图 13 中可以看出, 催化剂的稳定性能良好, 在 4 次重复使用后催化剂活性有所下降, 环戊酮收率下降 3.25%。实验过程中采用离心分离的方法对催化剂进行回收, 最大程度降低催化剂处理过程带来的损失, 4 次重复使用后催化剂质量为首次投入质量的 84%。对重复使用 4 次后的催化剂进行 N₂ 吸附-脱附测试发现, 重复使用后的催化剂比表面积、孔容均有明显的下降 (表 2)。说明催化剂在使用过程中孔道有堵塞现象, 影响了其催化效果。

表 2 Ni-P 催化剂使用前、后的结构特性

Table 2 Properties of the fresh and reused Ni-P catalyst

催化剂	比表面积/(m ² /g)	孔容/(m ³ /g)	孔径/nm
使用前	20.542	0.1403	16.05
使用 5 次后	11.566	0.0564	19.50

3 结论

采用溶剂热法制备得到的 Ni-P 催化剂对糠醛加氢制备环戊酮具有良好的催化活性, 通过 XRD、SEM、TEM、H₂-TPR、H₂-TPD、N₂ 吸附-脱附、XPS 对催化剂进行了表征, Ni-P 催化剂颗粒直径为 80~90 nm, 为介孔结构, 有明显的堆积孔; 催化剂的活化温度为 350 °C, 远低于传统程序升温还原法制备 Ni-P 催化剂的活化温度。

糠醛加氢制备环戊酮的最优工艺条件为: 以水作为溶剂, 原料与催化剂质量比为 12, 在反应温度 150 °C、反应压力 2.0 MPa、转速 600 r/min 的条件下反应 4 h, 糠醛转化率为 98.87%, 环戊酮收率为 68.65%。对催化剂进行稳定性测试, 4 次重复使用之后环戊酮收率仍能达到 65.40%。虽然本体 Ni-P 催化剂具有较高的活性, 但其表面结构以及孔道不够稳定影响其重复使用能力, 可以通过负载 (载体为二氧化钛, 分子筛等) 对催化剂进行优化和改进。

参考文献:

[1] Liu S J(刘世娟), Wang Y(王玉). The exploration of the synthesis of cyclopentanone under microwave[J]. *Jilin Normal University Journal (Natural Science Edition)* (吉林师范大学学报:自然科学版), 2016, 37(2): 97-99.

[2] Sui C, Lu G, Li X Y. Selective oxidation of cyclopentene catalyzed by Pd(CH₃COO)₂-NPMoV under oxygen atmosphere[J]. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 2008, 94(2): 191-198.

[3] Duan Y, Song J, Yin B, *et al.* Oxidation of cyclopentene to cyclopentanone catalyzed by PdCl₂-CuCl₂ system[J]. *Petrochemical Technology*, 2011, 40(3): 289-294.

[4] Chen Kang (陈康), Zhao Dongjiang (赵东江), Yang Bin (杨彬), *et al.* Study on the synthesis of new acaricidal myzus mites[J]. *Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体)*, 2010, 40(3): 18-20.

[5] Hronec M, Fulajtarová K. Selective transformation of furfural to cyclopentanone[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 24(26): 100-104.

[6] Diao Chunxia (刁春霞), Xu Zehui (徐泽辉). Study on production process of cyclopentanone[J]. *Petrochemical Technology & Economy (石油化工技术与经济)*, 2011, 27(5): 52-56.

[7] Lin N, Santoro F, Zhao X, *et al.* Vibronically resolved electronic circular dichroism spectra of (R)-(+)-3-methylcyclopentanone: a theoretical study[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(48): 12401-12411.

[8] Zhang Zhennan (张振男). Study on the hydrogenation rearrangement of furfural and furfuryl alcohol to synthesize cyclopentanone[D]. Dalian: Dalian Maritime University (大连海事大学), 2016.

[9] Hronec M, Fulajtarová K, Vávra I, *et al.* Carbon supported Pd-Cu catalysts for highly selective rearrangement of furfural to cyclopentanone[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2016, 181: 210-219.

[10] Fang R, Liu H, Luque R, *et al.* Efficient and selective hydrogenation of biomass-derived furfural to cyclopentanone using Ru catalysts[J].

Green Chemistry, 2015, 17(8): 4183-4188.

[11] Guo J, Xu G, Han Z, *et al.* Selective conversion of furfural to cyclopentanone with CuZnAl catalysts[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2(10): 2259-2266.

[12] Li Mengjie (李孟杰), Zhao Huiji (赵会吉), Ding Ning (丁宁), *et al.* Selective hydrogenation of furfural to synthesize cyclopentanone and cyclopentanol over raney copper catalyst [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(1): 116-120.

[13] Li Yuna (李玉娜), Liu Zili (刘自力), Zuo Jianliang (左建良), *et al.* Preparation of Ni-Cu-B amorphous alloy catalysts and their catalytic hydrogenation of furfural to cyclopentanone [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2017, 31(1): 74-82.

[14] Ma Jie (马杰). Study on preparation and hydrogenation of novel nickel phosphide catalyst[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2016.

[15] Guan Q, Li W, Zhang M, *et al.* Alternative synthesis of bulk and supported nickel phosphide from the thermal decomposition of hypophosphites[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 263(1): 1-3.

[16] Krishnan K H, John S, Srinivasan K N, *et al.* An overall aspect of electroless Ni-P depositions-A review article[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2006, 37(6): 1917-1926.

[17] Li Zhenyu (李振雨). Study on the preparation characterization and hydrodeoxygenation performance of supported nickel phosphide (Ni₂P) catalysts[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology (青岛科技大学), 2016.

[18] Sawhill S J, Layman K A, Wyk D R V, *et al.* Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 231(2): 300-313.

[19] Xu Yanli (许燕丽), Wang Xitao (王希涛). Dehydrogenation of isobutene to isobutene over nickel phosphide catalyst in the presence of hydrogen[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2016, 33(2):17-22.

[20] Liu Jun(刘俊), Wang Liangliang (王亮亮), Fei Zhaoyang (费兆阳), *et al.* Structure and properties of amorphous CeO₂ @ TiO₂ catalyst and its performance in the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2016, 44(8): 954-960.

[21] Yu Qi (于祺), Song Hua (宋华), Song Hualin (宋华林), *et al.* Effect of reduction temperature on the performance of Ni₂P /Ti-MCM-41 catalyst in hydrodesulfurization[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2016, 44(8): 970-976.

[22] Cecilia J A, Jiménez-Morales I, Infantes-Molina A, *et al.* Influence of the silica support on the activity of Ni and Ni₂P based catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene. Study of factors governing catalyst deactivation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2013, 368/369(1): 78-87.

[23] Song H, Dai M, Guo Y T, *et al.* Preparation of composite TiO₂-Al₂O₃, supported nickel phosphide hydrotreating catalysts and catalytic activity for hydrodesulfurization of dibenzothiophene[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 96(3): 228-236.

[24] Wang Y, Sang S, Zhu W, *et al.* CuNi@C catalysts with high activity derived from metal-organic frameworks precursor for conversion of furfural to cyclopentanone[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 104-111.

[25] Liu L, Lou H, Chen M. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/CNTs and bimetallic Cu, Ni/CNTs catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(33): 14721-14731.

[26] Nadgeri J M, Biradar N S, Patil P B, *et al.* Control of competing hydrogenation of phenylhydroxylamine to aniline in a single-step hydrogenation of nitrobenzene to *p*-aminophenol[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(9): 5478-5484.

[27] Zhou M, Zhu H, Lei N, *et al.* Catalytic hydroprocessing of furfural to cyclopentanol over Ni/CNTs catalysts: model reaction for upgrading of bio-oil[J]. *Catalysis Letters*, 2014, 144(2): 235-241.

[28] Cueto J, Faba L, Diaz E, *et al.* Cyclopentanone as an alternative linking reactant for heterogeneously catalyzed furfural aldol condensation[J]. *Chemcatchem*, 2017, 9(10): 1765-1770.