

载体酸性质对糠醇气相加氢制2-甲基呋喃催化性能的影响

张道通, 何佳芮, 周生冉, 王金山, 刘蝓蝓, 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-甲基呋喃作为一种具有广阔应用前景的生物燃料和化工中间体, 其高效合成备受关注。目前2-甲基呋喃多采用糠醛为原料进行合成, 但普遍存在2-甲基呋喃选择性较低和反应稳定性较差等问题。相比之下, 以糠醇为原料的加氢路径更具优势。采用沉淀法制备了Cu/MgO、Cu/CeO₂、Cu/SiO₂和Cu/Al₂O₃, 利用N₂吸/脱附、XRD和H₂-TPR等多种表征方法对催化剂的结构进行了分析, 重点考察了载体酸性质对糠醇气相加氢制2-甲基呋喃反应性能的影响。结果表明, 与MgO、CeO₂和SiO₂相比, Al₂O₃与Cu之间具有较强的相互作用, 这能够促进Cu物种分散, 使其在还原过程中生成更多的Cu⁰和Cu⁺活性物种, 而这些活性位点与Al₂O₃的酸性位点能够产生协同作用, 使Cu/Al₂O₃表现出良好的催化性能及稳定性。在反应温度为210 °C、常压、质量空速为4.74 h⁻¹和n(H₂):n(糠醇) = 4:1的条件下, Cu/Al₂O₃的糠醇初始转化率接近100%, 2-甲基呋喃选择性达92.6%。反应10 h后, Cu/Al₂O₃的糠醇转化率为89.1%, 2-甲基呋喃选择性维持在87%以上。

关键词: 糠醇; 2-甲基呋喃; 气相加氢; 酸性质

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-09

Effects of support acidities on catalytic performances for gas-phase hydrogenation of furfuryl alcohol to 2-methylfuran

ZHANG Daotong, HE Jiarui, ZHOU Shengran, WANG Jinshan, LIU Guoguo, ZHANG Yajing, WANG Kangjun

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: As a biofuel and chemical intermediate with broad application prospects, 2-methylfuran has attracted significant attention for its efficient synthesis. Currently, the production of 2-methylfuran relies primarily on furfural as the feedstock. However, the process is often plagued by low selectivity toward 2-methylfuran and poor reaction stability. In contrast, the hydrogenation pathway using furfuryl alcohol as feedstock offers distinct advantages. Cu/MgO, Cu/CeO₂, Cu/SiO₂ and Cu/Al₂O₃ were prepared via the precipitation method and their structures were characterized by N₂ adsorption/desorption, XRD, H₂-TPR, and so on. The effects of acidities of the supports on gas-phase hydrogenation of furfuryl alcohol to 2-methylfuran were investigated. The results indicate that, compared to MgO, CeO₂ and SiO₂, Al₂O₃ exhibits strong interaction with Cu, which enhances the dispersion of Cu species and facilitates the formation more Cu⁰ and Cu⁺ active species during reduction. The synergy between active sites and the acid sites on Al₂O₃ confers the Cu/Al₂O₃ with superior catalytic performance and excellent stability. Under the reaction conditions of 210 °C, atmospheric pressure, weight hourly space velocity of 4.74 h⁻¹ and n(H₂):n(furfuryl alcohol) of 4:1, the initial conversion rate of furfuryl alcohol approaches 100%, and 2-methylfuran selectivity approaches 92.6%. After 10 h of reaction, the conversion rate of furfuryl alcohol of Cu/Al₂O₃ approaches 89.1%, and the 2-methylfuran selectivity maintains above 87%.

Keywords: furfuryl alcohol; 2-methylfuran; gas-phase hydrogenation; acidities

在全球“碳中和”目标推动下, 开发和利用可再生生物质能源以替代传统化石资源, 对缓解环境污染问题和能源危机有重要意义^[1]。在众多生物质平

台化合物中, 糠醛及其衍生物因来源广泛、反应活性好和结构多样性高, 被认为是极具潜力的生物质平台化合物^[2]。糠醛经加氢可制得糠醇, 后者广泛

收稿日期: 2025-11-11; 修回日期: 2025-11-28。

基金项目: 辽宁省科技厅联合基金(2023-BSBA-264); 辽宁省教育厅青年项目(JYTQN2023355); 辽宁省未来产业前沿技术项目(2025JH2/101330143)。

第一作者: 张道通(1998—), 硕士研究生, 研究方向为加氢催化剂, E-mail: zdt4069@126.com。

通信作者: 王金山(1990—), 博士, 讲师, 研究方向为加氢催化剂, E-mail: wjs3175@163.com;

王康军(1979—), 博士, 教授, 研究方向为工业催化剂, E-mail: wangkj_dut@syuct.edu.cn。

应用于合成呋喃树脂^[3]及香精香料^[4]。糠醇还可经加氢脱氧等反应,选择性生成四氢糠醇^[5-6]、2-甲基四氢呋喃^[7]、1,2-戊二醇^[8]、2-甲基呋喃和1,5-戊二醇^[9]等一系列高附加值化合物。其中,2-甲基呋喃不仅是一种理想的清洁燃料和汽油添加剂,还是精细化工合成中的重要中间体,可用于医药、农药领域^[10]。因此,发展绿色、高效的2-甲基呋喃制备技术,不仅有利于促进生物质资源的高价值利用,还有利于推动化工产业的转型升级。

目前,2-甲基呋喃的生产主要以糠醛为原料,研究人员致力于开发高催化性能的催化剂以实现糠醛高效加氢制2-甲基呋喃。其中,DONG等^[11]采用沉淀法制备了SiO₂负载Cu基催化剂,在高分散度Cu、适宜的酸性位点和Cu⁰/Cu⁺位点的协同作用下,该催化剂的糠醛转化率为100%,2-甲基呋喃选择性为89.5%。FU等^[12]采用蒸氨法制备了SiO₂负载Cu催化剂。结果表明,催化剂中存在铜页硅酸盐结构,该结构有利于提高Cu的分散性;该催化剂的糠醛转化率为100%,2-甲基呋喃选择性为80%。除Cu基催化剂外,Ni基和Co基催化剂对糠醛加氢制2-甲基呋喃也有良好的催化性能。GONG等^[13]采用共沉淀法合成了Mg-Al氧化物负载的Ni-Co双金属催化剂。结果表明,合金纳米颗粒与载体中强酸位点具有协同作用,在220 °C下该催化剂实现了糠醛的完全转化,并表现出较高的2-甲基呋喃选择性(92.3%)。FU等^[14]采用浸渍法制备了Ni-Cu/Al₂O₃双金属催化剂,借助Ni-Cu金属之间的协同效应,催化剂的2-甲基呋喃产率达92%。此外,金属磷化物作为一类新兴的非贵金属催化剂,也表现出优异的加氢反应催化性能。WANG等^[15]制备了Cu₃P催化剂,其表面同时存在Cu^δ-L酸位点和P-OH B酸位点。在220 °C下,该催化剂可实现糠醛的完全转化,并具有较高的2-甲基呋喃选择性(95%)。然而,糠醛加氢制2-甲基呋喃反应过程复杂且糠醛容易聚合,导致目标产物选择性较低,催化剂稳定性较差。糠醇分子中的一CH₂OH基团较糠醛中的一CHO基团更稳定^[16-17],不易发生聚合等副反应,且糠醇加氢制2-甲基呋喃路线省略了糠醛加氢生成糠醇的步骤,具有反应条件温和、目标产物选择性高和催化剂稳定性好等优点,有望替代糠醛加氢反应。ALDOSARI等^[18]在室温、常压条件下研究了不同载体负载Au、Pd双金属催化剂对糠醇液相加氢反应性能的影响,发现5%Au/Pd/SiO₂催化剂表现出最优的催化性能,其糠醇转化率为36%,2-甲基呋喃选择

性为92%。IQBAL等^[19]采用浸渍法制备了一系列不同Pd负载量(质量分数,下同)的Pd/TiO₂催化剂。结果表明,在温和反应条件下,Pd负载量为2.58%的Pd/TiO₂催化剂的糠醇转化率为65.1%,2-甲基呋喃选择性为85.2%。然而,目前针对糠醇气相加氢制2-甲基呋喃的系统研究仍较少。

本文采用共沉淀法制备一系列以Cu作为活性组分,MgO、CeO₂、SiO₂或Al₂O₃作载体的催化剂,研究载体酸性质对糠醇气相加氢制2-甲基呋喃催化性能的影响。采用多种表征手段,深入分析不同载体对催化剂结构的影响,重点揭示Cu基催化剂中金属活性中心与载体酸性位点在糠醇加氢反应中的协同作用机制,以期为糠醇加氢制2-甲基呋喃的工业应用提供理论依据和实验支持。

1 实验部分

1.1 实验试剂

碳酸钠、六水合硝酸铈、三水合硝酸铜、六水合硝酸镁和九水合硝酸铝,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;糠醇,质量分数大于98%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;硅溶胶,SiO₂质量分数30%,青岛海洋化工有限公司;氮气和氢气,体积分数99.99%,沈阳缔液化空气有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 催化剂制备

固定CuO质量分数为30%,以30%Cu/Al₂O₃为例说明催化剂制备方法。将定量的三水合硝酸铜和九水合硝酸铝溶于去离子水中,搅拌至完全溶解,所得溶液记为溶液A。将适量碳酸钠溶于去离子水中并记为溶液B。随后在持续搅拌下,将溶液A和溶液B以并流方式加入装有适量去离子水的烧杯中,进行沉淀反应。反应完毕后在30 °C下老化3 h,过滤,将沉淀物用去离子水洗涤至电导率为100 μS/cm以下,然后将样品置于120 °C下干燥12 h,随后在500 °C下煅烧4 h,所得催化剂记作30%Cu/Al₂O₃。

以六水合硝酸镁、六水合硝酸铈或硅溶胶替代九水合硝酸铝,采用类似方法制得其他3种催化剂,分别记作30%Cu/MgO、30%Cu/CeO₂和30%Cu/SiO₂。

1.3 催化剂表征

采用Quantachrome公司Autosorb-iQ-C型全自动物理吸附仪对催化剂的织构性质进行分析。测试前,样品首先在300 °C下脱气预处理3 h。随后,在-196 °C下进行N₂吸/脱附测试。基于获得的N₂吸/脱附曲线,采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算样品的比表面积,采用Barrett-Joyner-Halenda

(BJH)法计算样品的孔容和平均孔径。

采用 Bruker 公司 D8 advance 型 X 射线衍射仪对催化剂的物相组成进行分析。选择 Cu 靶 K α 射线, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 以 10 ($^{\circ}$)/min 的扫描速率从 5 $^{\circ}$ 扫描到 90 $^{\circ}$ 。

采用精微高博公司 JW-HX100 型化学吸附仪对催化剂的还原性质和酸性质进行分析。H $_2$ -TPR 测试时, 20~40 目催化剂用量为 0.02 g, 首先在 400 $^{\circ}$ C、Ar 气流量为 30 mL/min 的气氛下处理 30 min, 冷却至室温后, 通入 10% H $_2$ /90% Ar 混合气, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升温至 500 $^{\circ}$ C 进行还原, 同时记录热导检测器(TCD)信号。NH $_3$ -TPD 测试时, 将 0.1 g 20~40 目催化剂在 He 气氛下进行预处理后, 在室温下吸附 8% NH $_3$ /92% Ar 混合气。Ar 气吹扫后, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升温至 600 $^{\circ}$ C, 同时记录 NH $_3$ 脱附信号。

采用 Thermo Fisher Scientific 公司 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪对催化剂的表面物种进行分析。在真空环境下, 以 Al K α 为 X 射线源, 测定 Cu 精细谱和俄歇电子能谱。利用 C1s 结合能(284.8 eV)对谱峰位置进行校正。

采用 FEI 公司 Talos F200x 场发射透射电子显微镜对催化剂的微观形态和金属颗粒分散性进行分析。测试前, 催化剂依次经乙醇分散、超声处理后, 滴在超薄钼网上, 自然干燥后在高分辨模式下进行形貌观察及元素面扫描。

1.4 催化剂催化性能评价

催化剂催化性能评价在实验室自制固定床管式反应器上进行, 反应管内径为 10 mm。将 20~40 目催化剂装填于反应管中, 实验前先在 $n(\text{H}_2):n(\text{N}_2)=1:1$

的混合气中于 250 $^{\circ}$ C 还原 4 h。还原完毕, 待自然降温至反应温度, 原料以 0.07 mL/min、H $_2$ 以 80 mL/min 的流速一同送入预热器后进入反应器开始加氢反应。反应产物经冷凝器后再经冷阱冷凝收集, 收集到的产物通过 Agilent 公司 7890A 型气相色谱仪直接进行分析, 色谱仪使用的色谱柱为 KB-wax, 程序为 60 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 然后以 20 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升温到 170 $^{\circ}$ C 保持 2.5 min。

产物中各组分的含量采用校正面积归一化法进行定量计算, 其中产物组成由式(1)表达, 反应物转化率和产物选择性的计算方法分别见式(2)和式(3)。

$$w_i = \frac{f_i A_i}{\sum (f_i A_i)} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_F = \frac{W_{F, \text{in}} - W_{F, \text{out}}}{W_{F, \text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_i = \frac{W_{i, \text{out}}}{W_{F, \text{in}} - W_{F, \text{out}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, w_i 为 i 组分质量分数, %; f_i 为 i 组分校正因子; A_i 为 i 组分峰面积; X_F 为反应物转化率, %; $w_{F, \text{in}}$ 为原料中反应物质量分数, %; $w_{F, \text{out}}$ 为产物中反应物质量分数, %; S_i 为 i 组分选择性, %; $w_{i, \text{out}}$ 为产物中 i 组分质量分数, %; i 包括糠醇、糠醛、2,5-二甲基咪喃、2-戊酮、环戊酮、正戊醇、环戊醇、四氢糠醇和 γ -戊内酯等。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果分析

2.1.1 结构性质分析

不同催化剂的 N $_2$ 吸/脱附曲线和孔径分布曲线见图 1, 结构性质见表 1。

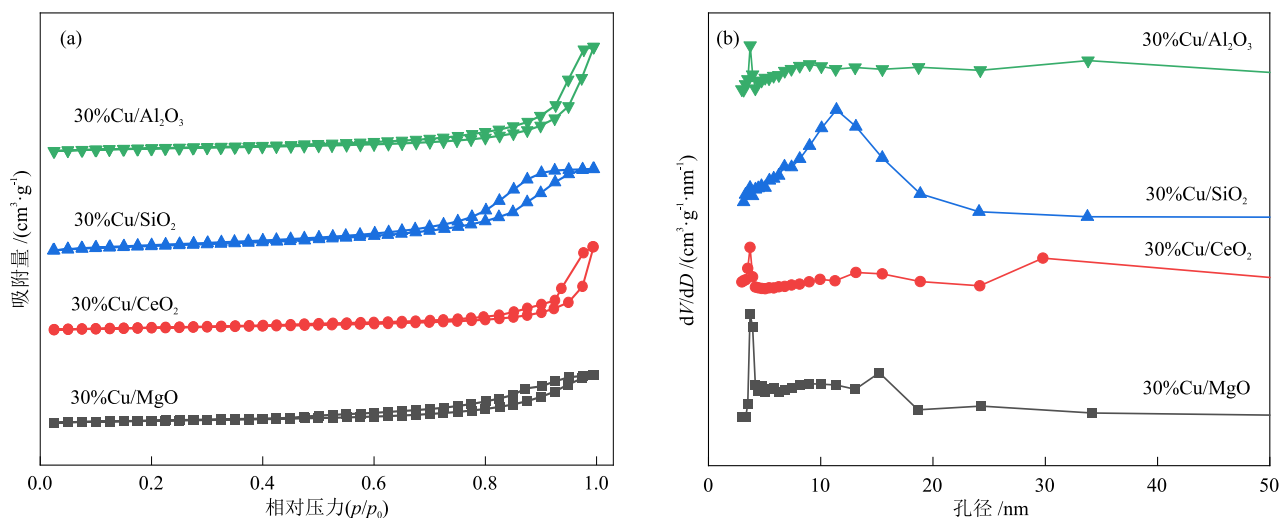


图 1 不同催化剂的 N $_2$ 吸/脱附曲线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 1 N $_2$ adsorption/desorption curves (a) and pore size distribution curves (b) of different catalysts

表1 不同催化剂的织构性质

催化剂	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容 /($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径 /nm
30%Cu/MgO	110.5	0.281	17.0
30%Cu/CeO ₂	75.4	0.444	29.4
30%Cu/SiO ₂	177.2	0.461	13.6
30%Cu/Al ₂ O ₃	102.5	0.564	29.6

由图1(a)可知,所有催化剂均为IV型等温线,表明其具有介孔结构^[20-21]。由图1(b)可知,所有催化剂的孔径均主要分布在2~30 nm,也证明其具有介孔结构。由表1可知,30%Cu/CeO₂的比表面积最小,仅为75.4 m²/g;30%Cu/MgO和30%Cu/Al₂O₃的比表面积比较接近,分别为110.5 m²/g和102.5 m²/g;而30%Cu/SiO₂的比表面积最大,达到177.2 m²/g。虽然30%Cu/SiO₂的比表面积最大,但其平均孔径较小(13.6 nm);30%Cu/Al₂O₃的平均孔径最大,达到29.6 nm。

2.1.2 物相组成分析

不同催化剂的XRD谱图见图2。由图2可知,所有催化剂均在 $2\theta = 43.2^\circ$ 、 50.4° 和 74.1° 处出现了明显衍射峰,分别对应面心立方金属Cu的(111)、(200)和(220)晶面(PDF#04—0836),部分催化剂在 $2\theta = 37.0^\circ$ 和 42.6° 处出现弱衍射峰,该峰可归属Cu₂O(PDF#34—1354)^[22-23]。不同催化剂表面Cu物种的结晶度存在显著差别,其中30%Cu/SiO₂的Cu衍射峰更尖锐强烈,说明其Cu晶粒较大或结晶度更高;而30%Cu/CeO₂和30%Cu/Al₂O₃的Cu衍射峰较弱且峰型较宽,说明这两种催化剂的Cu物种分散度较高且粒径更小^[24-25]。值得注意的是,面心立方金属Cu的(111)峰($2\theta = 43.2^\circ$)与MgO的(200)峰($2\theta = 42.9^\circ$)位置接近,二者可能会发生一定重叠,这会导致30%Cu/MgO在这附近的衍射峰峰型更宽。

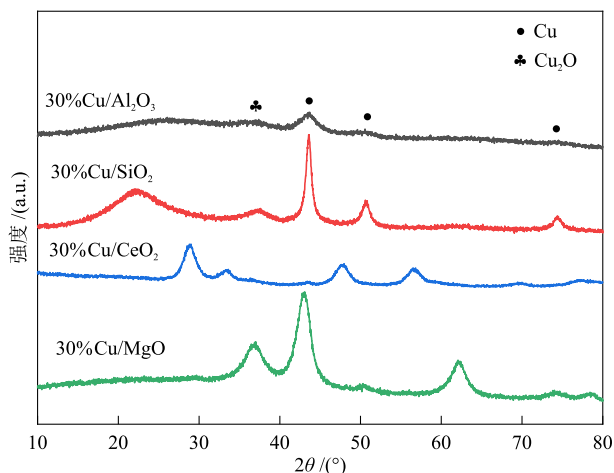


图2 不同催化剂的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of different catalysts

2.1.3 还原性分析

为了探究Cu与不同载体之间的相互作用,对不同催化剂进行了H₂-TPR表征,结果见图3。由图3可知,4种催化剂均在120~350 °C出现了还原峰,该峰可归属于CuO的分步还原,其中低温区还原峰主要对应Cu²⁺ → Cu⁺,稍高温区还原峰对应Cu⁺ → Cu⁰^[26]。具体而言,30%Cu/CeO₂在171.7 °C和196.2 °C附近出现了两个紧邻峰,说明Cu-Ce界面易供氢且氧空位丰富,Cu物种最易被还原^[27];30%Cu/MgO的单一尖锐主峰位于227.4 °C附近,两步还原峰基本重叠,说明Cu物种分散良好,且Cu物种与载体之间存在中等强度的相互作用;30%Cu/SiO₂的还原主峰位于237.8 °C附近,较30%Cu/MgO略向高温移动,说明Cu物种粒径可能较大;30%Cu/Al₂O₃在238.6 °C和297.8 °C附近存在宽化且不对称的双峰,其中高温峰反映了Cu物种与载体的强相互作用,并且未检测出尖晶石还原峰^[28-29]。4种催化剂的总耗氢量见表2。由表2可知,虽然30%Cu/Al₂O₃的总耗氢量最低,但是其还原峰对应的温度较高,说明Cu物种与载体之间存在较强的相互作用,这有利于形成高分散、小尺寸的Cu纳米颗粒。

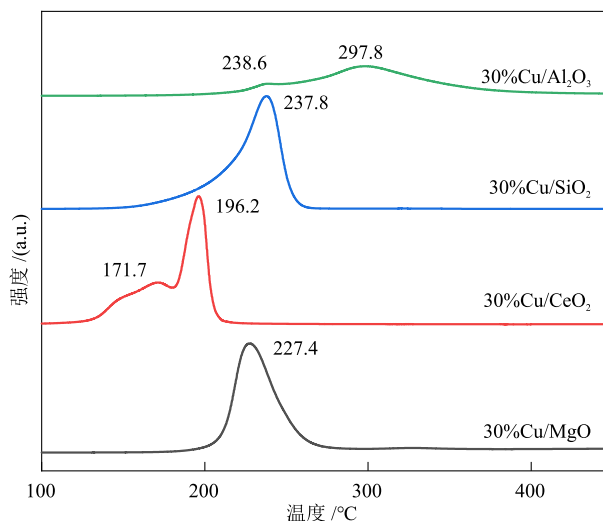
图3 不同催化剂的H₂-TPR曲线Fig. 3 H₂-TPR curves of different catalysts

表2 不同催化剂的总耗氢量

催化剂	总耗氢量 /($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
30%Cu/MgO	3.10
30%Cu/CeO ₂	3.54
30%Cu/SiO ₂	3.40
30%Cu/Al ₂ O ₃	2.80

注:总耗氢量根据H₂-TPR曲线积分面积计算。

2.1.4 酸性质分析

一般认为脱附温度低于 200 °C 的位点为弱酸性位, 200~350 °C 的位点为中等强度酸性位, 高于 350 °C 的位点为强酸性位^[30]。不同催化剂的 NH₃-TPD 曲线见图 4。

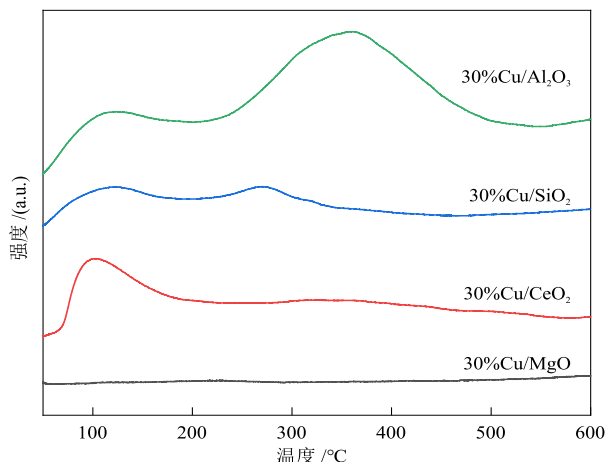
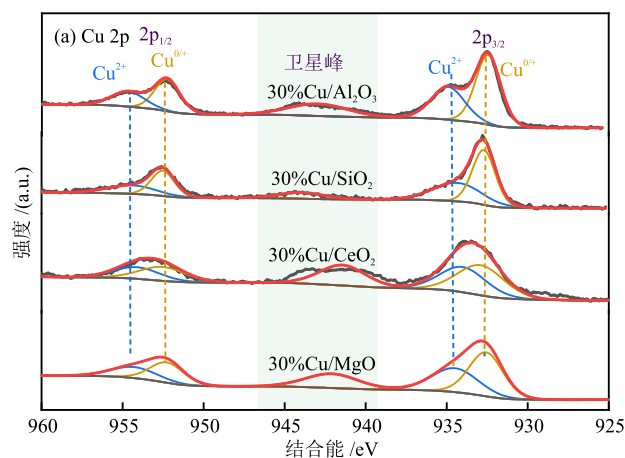


图 4 不同催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 4 NH₃-TPD curves of different catalysts

由图 4 可知, 30%Cu/MgO 没有脱附峰, 说明 30%Cu/MgO 中几乎不存在酸性位点; 30%Cu/CeO₂



在 100 °C 附近存在脱附峰, 说明该催化剂存在弱酸性位; 30%Cu/SiO₂ 存在明显的双峰, 其中位于 110 °C 附近的脱附峰归属于弱酸性位, 位于 230~305 °C 附近的脱附峰归属于中等强度酸位; 30%Cu/Al₂O₃ 存在明显的弱酸性、中强酸性和强酸性位, 且中强酸性和强酸性位在总酸性位中占比较高。按照 4 种催化剂的总酸量(表 3)由低到高排序为 30%Cu/MgO、30%Cu/CeO₂、30%Cu/SiO₂ 和 30%Cu/Al₂O₃。

表 3 不同催化剂的总酸量

Table 3 Total acid contents of different catalysts

催化剂	总酸量/($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
30%Cu/MgO	—
30%Cu/CeO ₂	141.2
30%Cu/SiO ₂	160.6
30%Cu/Al ₂ O ₃	762.5

注: 总酸量根据 NH₃-TPD 曲线积分面积计算。

2.1.5 表面物种分析

不同催化剂的 Cu 2p XPS 谱图和 Cu LMM 谱图见图 5, Cu 物种定量分析结果见表 4。

由图 5(a) 和表 4 可知, Cu 2p XPS 谱图中位于 934.6 eV 和 954.5 eV 的特征峰, 以及卫星峰均归属于 Cu²⁺, 位于 932.6 eV 和 952.3 eV 的特征峰归

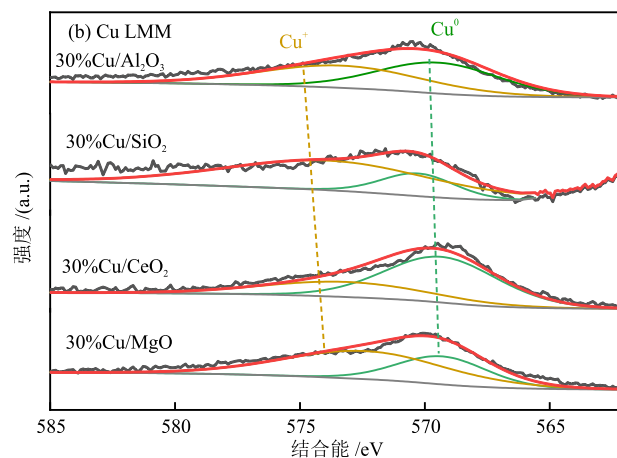


图 5 不同催化剂的 Cu 2p XPS 谱图(a)和 Cu LMM 谱图(b)

Fig. 5 Cu 2p XPS spectra (a) and Cu LMM spectra (b) of different catalysts

表 4 不同催化剂的 Cu 物种定量分析结果

Table 4 Quantitative analysis results of Cu species of different catalysts

催化剂	结合能/eV				$n(\text{Cu}^{0+})/n(\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{0+})^{\text{①}}/\%$	结合能/eV		$n(\text{Cu}^0)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)^{\text{②}}/\%$
	Cu ⁰⁺ P _{1/2}	Cu ⁰⁺ P _{3/2}	Cu ²⁺ P _{1/2}	Cu ²⁺ P _{3/2}		Cu ⁰	Cu ⁺	
30%Cu/MgO	952.3	932.7	954.5	934.6	57.4	569.4	573.9	35.5
30%Cu/CeO ₂	952.3	932.6	954.5	934.7	54.4	569.5	574.2	44.8
30%Cu/SiO ₂	952.4	932.7	954.5	934.6	58.3	569.7	574.6	20.9
30%Cu/Al ₂ O ₃	952.3	932.6	954.5	934.7	61.6	569.8	574.8	51.1

注: ①根据 Cu 2p XPS 谱图分峰拟合结果计算; ②根据 Cu LMM 谱图分峰拟合结果计算。

属于 Cu⁰⁺; 相比于其他 3 种催化剂, 30%Cu/Al₂O₃ 的 $n(\text{Cu}^{0+})/n(\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{0+})$ 最高(61.6%), 而 30%Cu/SiO₂ 为 58.3%, 30%Cu/MgO 为 57.4%, 30%Cu/CeO₂ 为 54.4%。

属于 Cu⁰⁺; 相比于其他 3 种催化剂, 30%Cu/Al₂O₃ 的 $n(\text{Cu}^{0+})/n(\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^{0+})$ 最高(61.6%), 而 30%Cu/SiO₂ 为 58.3%, 30%Cu/MgO 为 57.4%, 30%Cu/CeO₂ 为 54.4%。

由图5(b)和表4可知,30%Cu/Al₂O₃中 $n(\text{Cu}^0)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ 为51.1%,Cu⁰与Cu⁺近乎等量,而30%Cu/SiO₂为20.9%,30%Cu/CeO₂为44.8%,30%Cu/MgO为35.5%。

2.1.6 微观结构和元素分布分析

不同催化剂的TEM照片、Cu粒径分布和Cu/Al₂O₃

的HAADF-STEM照片及元素分布见图6。由图6可知,4种催化剂按Cu平均粒径由大到小排序依次为30%Cu/SiO₂、30%Cu/CeO₂、30%Cu/MgO和30%Cu/Al₂O₃,其中Cu/Al₂O₃的Cu平均粒径最小(5.55 nm左右),同时该催化剂中Al、O和Cu在其表面分布均匀。

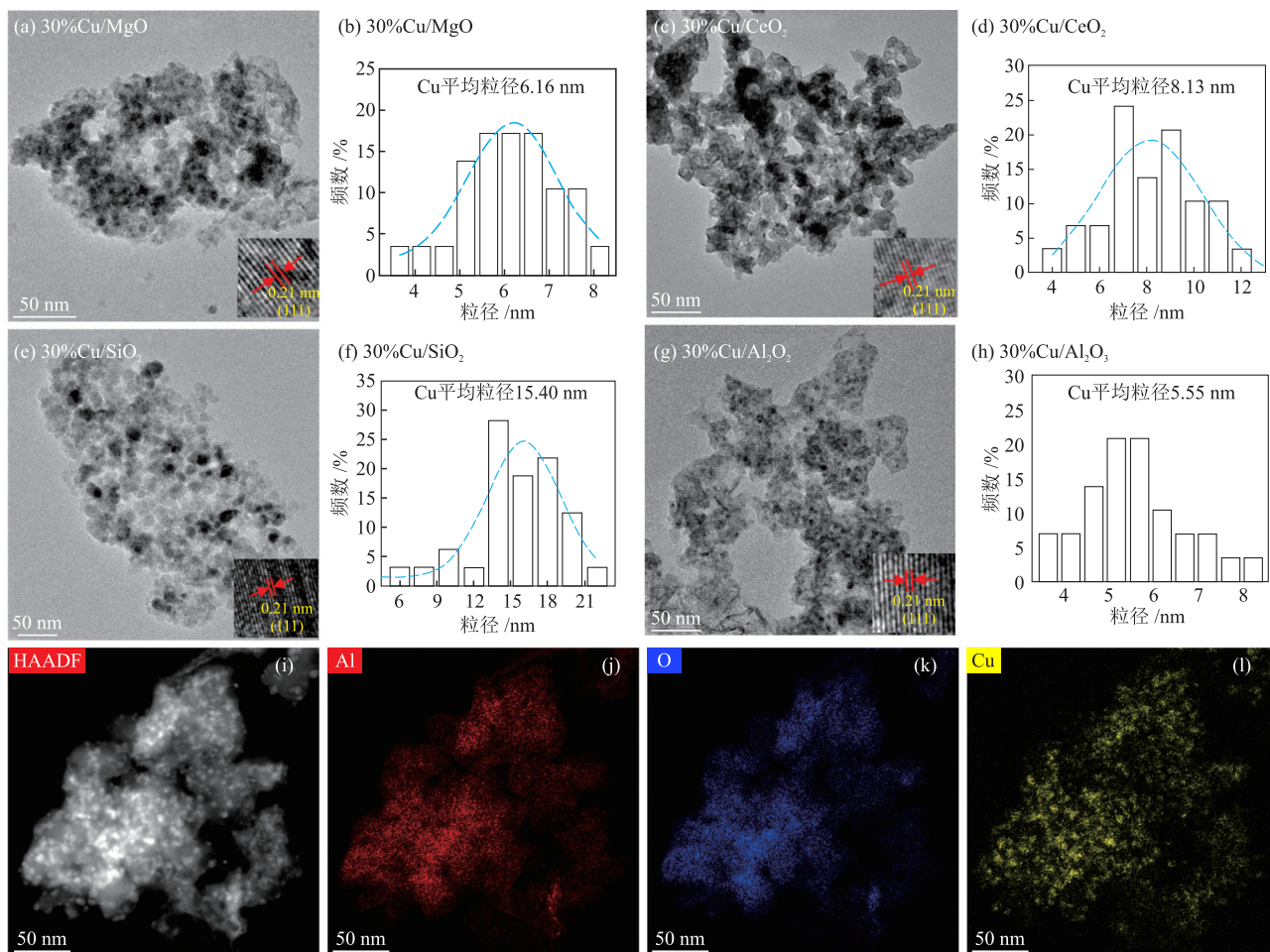


图6 不同催化剂的TEM照片、Cu粒径分布和Cu/Al₂O₃的HAADF-STEM照片及元素分布

Fig. 6 TEM images, Cu particle size distributions of different catalysts and HAADF-STEM image and elemental distributions of Cu/Al₂O₃

2.2 糠醛和糠醇加氢制2-甲基呋喃反应性能对比

为比较糠醇加氢与糠醛加氢的反应性能,在210 °C、常压和质量空速为4.74 h⁻¹的条件下,采用30%Cu/Al₂O₃作为催化剂,分别进行了糠醛加氢($n(\text{H}_2):n(\text{糠醛}) = 4:1$)和糠醇加氢($n(\text{H}_2):n(\text{糠醇}) = 4:1$)制2-甲基呋喃实验,结果见图7和表5。由图7和表5可知,反应初始阶段,糠醛转化率和糠醇转化率均接近100%,但以糠醇为原料的2-甲基呋喃选择性略高于以糠醛为原料的2-甲基呋喃选择性。随着反应进行,两种反应的原料转化率均明显降低,且降低幅度相近,但以糠醛为原料的2-甲基呋喃选择性急剧降低,反应10 h后降低至15.4%,此时主要产物

为糠醇,其选择性为78.3%。相同情况下,以糠醇为原料的2-甲基呋喃选择性依然保持在87.2%。这可能是因为糠醛加氢生成2-甲基呋喃过程中,首先是糠醛在Cu⁰活性位加氢生成糠醇,然后糠醇在酸中心发生脱水和重排反应生成2-甲基呋喃,也就是说糠醇加氢生成2-甲基呋喃需要酸性位点,而糠醛加氢生成糠醇不需要酸性位点。而以糠醛为原料时,糠醛分子本身极易在催化剂表面发生缩合/聚合等副反应,这些副反应生成的高分子聚合物会逐渐覆盖并堵塞催化剂的酸性中心,导致后续由糠醇转化为2-甲基呋喃的关键步骤受阻。因此随着反应进行,催化剂的酸性位点作用逐渐降低,反应体系中的糠醇

无法被及时消耗,从而出现糠醇选择性升高的现象。相比之下,以糠醇为原料则规避了初始步骤中存在的糠醛聚合风险,使反应能够充分利用酸性位点持

续高效地生成2-甲基呋喃。综上可见,糠醇加氢制2-甲基呋喃相较于糠醛加氢制2-甲基呋喃更具优势。因此,后续研究将围绕糠醇加氢制2-甲基呋喃展开。

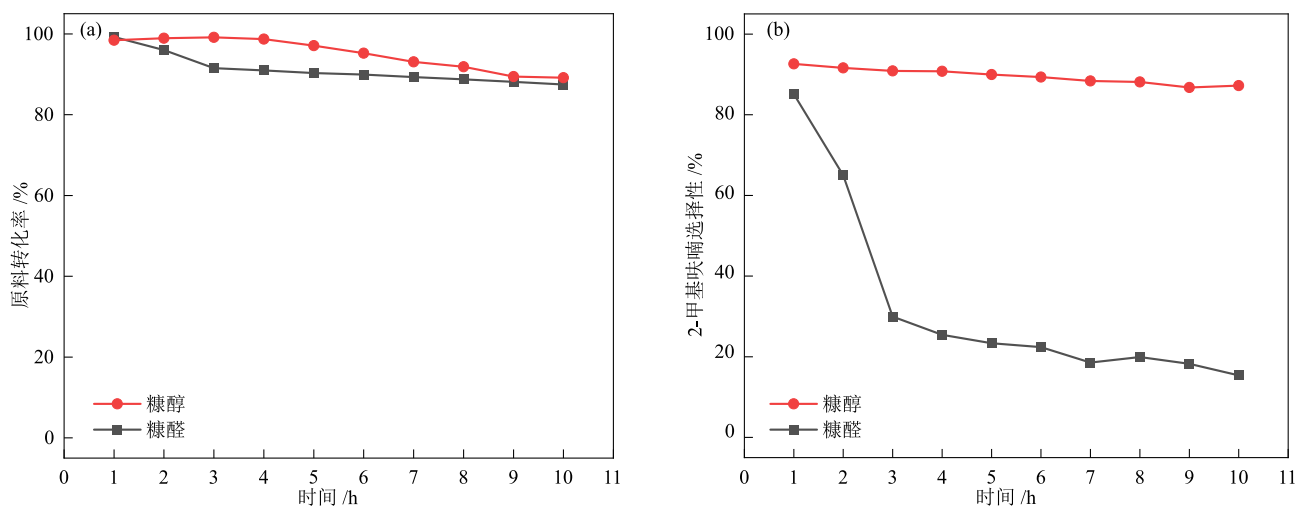


图7 30%Cu/Al₂O₃作用下糠醛或糠醇加氢制2-甲基呋喃的原料转化率(a)和2-甲基呋喃选择性(b)

Fig. 7 Feedstock conversion rates (a) and 2-methylfuran selectivities (b) of hydrogenation of furfural or furfuryl alcohol to 2-methylfuran with 30%Cu/Al₂O₃

表5 30%Cu/Al₂O₃作用下糠醛或糠醇加氢制2-甲基呋喃反应性能对比

Table 5 Comparison of reaction performances of hydrogenation of furfural or furfuryl alcohol to 2-methylfuran with 30%Cu/Al₂O₃

原料	原料转化率/%	产物选择性/%										
		2-甲基呋喃	糠醇	糠醛	2,5-二甲基呋喃	2-戊酮	环戊酮	正戊醇	环戊醇	四氢糠醇	γ-戊内酯	多聚体
糠醛	87.5	15.4	78.3	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.1	4.2	1.7
糠醇	89.1	87.2	1.2	0.5	0.2	0.1	0.3	0.1	0.2	0.8	4.0	5.4

注:以反应10 h后反应性能进行比较。

2.3 催化剂催化性能分析

在反应温度为210 °C、常压、质量空速为4.74 h⁻¹和n(H₂):n(糠醇) = 4:1的条件下,对30%Cu/MgO、

30%Cu/CeO₂、30%Cu/SiO₂和30%Cu/Al₂O₃的糠醇加氢制2-甲基呋喃催化性能进行了研究,结果见图8和表6。

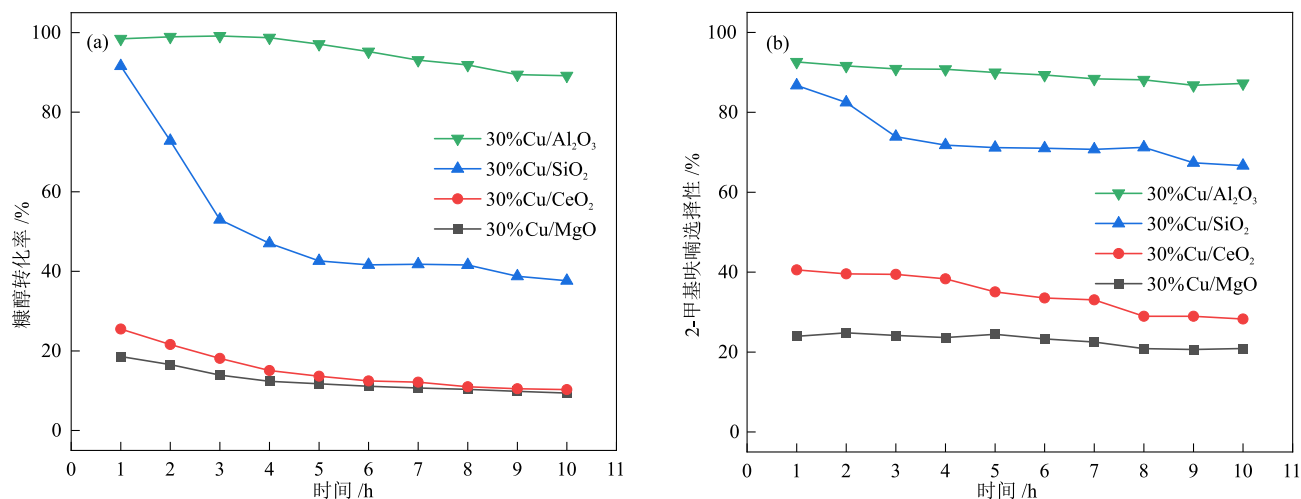


图8 不同催化剂的糠醇加氢制2-甲基呋喃催化性能

Fig. 8 Catalytic performances of different catalysts for hydrogenation of furfuryl alcohol to 2-methylfuran

由图8和表6可知,30%Cu/MgO和30%Cu/CeO₂的糠醇初始转化率较低,分别为18.6%和25.5%,两

种催化剂的2-甲基呋喃选择性分别为24.0%和40.6%;30%Cu/SiO₂的糠醇初始转化率达到91.6%,明显高

于 30%Cu/MgO 和 30%Ce/Al₂O₃, 尽管 30%Cu/SiO₂ 的 Cu 粒径较大,但其较高的 $n(\text{Cu}^0)/n(\text{Cu}^0 + \text{Cu}^+)$ 和具有的一定量酸性中心,都有利于 2-甲基呋喃生成,然而在反应 10 h 后,其糠醇转化率降低至 40% 左右,催化剂稳定性较差。相比之下,30%Cu/Al₂O₃ 表现出最优的催化性能,初始阶段其糠醇转化率接近 100%,2-甲基呋喃选择性为 92.6%,这主要归因于 30%Cu/Al₂O₃ 表面 Cu 物种与 Al₂O₃ 载体之间有较强的相互作用,这不仅能够减小 Cu 粒径和提高 Cu 物种分散度,还能暴露更多的加氢活性位,同时 Al₂O₃ 载体的酸中心也有助于 C—OH 键活化,促进 C—O

键断裂脱水并重排。活性 Cu 物种 (Cu⁰/Cu⁺) 与 Al₂O₃ 载体酸性中心的协同作用,促进了糠醇加氢生成 2-甲基呋喃^[31-32]。反应 10 h 后,30%Cu/Al₂O₃ 的糠醇转化率(89.1%)虽有所下降,但其 2-甲基呋喃选择性维持在 87% 以上。综上可知,与其他 3 种催化剂相比,30%Cu/Al₂O₃ 不仅在催化活性方面具有优势,还在稳定性方面表现优异,这归因于 30%Cu/Al₂O₃ 具有较大的比表面积和孔径,这有助于提高催化剂的传质效率,减少反应物和产物结焦和积炭生成,同时较大的孔容提高了催化剂的容炭性能,进而提高了催化剂的稳定性^[33-34]。

表 6 不同催化剂的糠醇加氢制 2-甲基呋喃催化性能对比

Table 6 Comparison of catalytic performances of different catalysts for hydronation of furfuryl alcohol to 2-methylfuran

催化剂	糠醇转化率 /%	产物选择性 /%										
		2-甲基呋喃	糠醛	2,5-二甲基呋喃	2-戊酮	环戊酮	正戊醇	环戊醇	四氢糠醇	γ -戊内酯	多聚体	其他
30%Cu/MgO	18.6	24.0	21.7	0	1.0	0	3.7	0	11.6	1.7	24.9	11.4
30%Cu/CeO ₂	25.5	40.6	17.3	0	0.9	0	1.5	0.5	3.7	0.7	27.6	7.2
30%Cu/SiO ₂	91.6	86.8	0.8	0.6	0.4	0.2	0.6	0.1	0.3	2.0	3.0	5.2
30%Cu/Al ₂ O ₃	98.5	92.6	0.2	0.5	0.6	0.1	0.9	0.1	0.1	0.6	0.8	3.5

注:以反应 1 h 后催化性能进行比较。

3 结论

本文采用沉淀法分别制备了 30%Cu/MgO、30%Cu/CeO₂、30%Cu/SiO₂ 和 30%Cu/Al₂O₃, 重点研究了载体酸性质对糠醇加氢制 2-甲基呋喃催化性能的影响,得出如下结论。

(1) 在反应温度为 210 °C、常压、质量空速为 4.74 h⁻¹ 和 $n(\text{H}_2):n(\text{糠醇}) = 4:1$ 的条件下,30%Cu/Al₂O₃ 的催化性能最佳,其糠醇初始转化率接近 100%,2-甲基呋喃选择性为 92.6%。反应 10 h 后,30%Cu/Al₂O₃ 的糠醇转化率(89.1%)有所降低,其 2-甲基呋喃选择性维持在 87% 以上。

(2) 30%Cu/Al₂O₃ 的 Cu 物种与 Al₂O₃ 之间存在强相互作用,这促进了 Cu 物种分散,有利于还原生成更多的 Cu⁰ 和 Cu⁺ 活性中心。同时,活性中心与 Al₂O₃ 载体上的酸中心对催化性能有协同增强作用。

参考文献

- [1] PAN J H, SUN T H. Understanding the nature and rationale of carbon neutrality [J]. Chinese Journal of Urban and Environmental Studies, 2023, 11(2): 2350012.
- [2] 徐迎迎, 漆新华. 糠醛转化为生物燃料的研究进展[J]. 能源环境保护, 2025, 39(3): 12-26.
WANG Y Y, QI X H. Advances in the conversion of furfural to biofuels [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(3): 12-26.
- [3] DELLIERE P, GUIGO N. Exploring new horizons for bio-based poly (furfuryl alcohol) by exploiting functionalities offered by side reactions [J]. ACS Macro Letters, 2022, 11(10): 1202-1206.
- [4] CERNY C, SCHLICHTHERLE-CERNY H, GIBE R, et al. Furfuryl alcohol is a precursor for furfurylthiol in coffee [J]. Food Chemistry, 2021, 337: 128008.
- [5] SANG S Y, WANG Y, ZHU W, et al. Selective hydrogenation of furfuryl alcohol to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts [J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(2): 1179-1195.
- [6] WANG Y, LIU S S, ZHANG Y D, et al. In-situ formation of Ni-C-Al₂O₃ catalyst from MOFs@Al₂O₃ composite for furfuryl alcohol hydrogenation to tetrahydrofurfuryl alcohol [J]. Catalysis Letters, 2023, 153(6): 1666-1675.
- [7] LIU P, SUN L Y, JIA X X, et al. Efficient one-pot conversion of furfural into 2-methyltetrahydrofuran using non-precious metal catalysts [J]. Molecular Catalysis, 2020, 490: 110951.
- [8] YAMAGUCHI A, MURAKAMI Y, IMURA T, et al. Hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1,2-pentanediol over supported ruthenium catalysts [J]. ChemistryOpen, 2021, 10(8): 731-736.
- [9] WIJAYA H W, KOJIMA T, HARA T, et al. Synthesis of 1,5-pentanediol by hydrogenolysis of furfuryl alcohol over Ni-Y₂O₃ composite catalyst [J]. ChemCatChem, 2017, 9(14): 2869-2874.
- [10] WANG W, YAN J M, SUN M Z, et al. Recent progress in

- the conversion of methylfuran into value-added chemicals and fuels [J]. *Molecules*, 2024, 29(13): 2976.
- [11] DONG F, ZHU Y L, ZHENG H Y, et al. Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 398: 140-148.
- [12] FU X X, LIU Y, LIU Q Y, et al. Preparation of highly active Cu/SiO₂ catalysts for furfural to 2-methylfuran by ammonia evaporation method [J]. *Catalysts*, 2022, 12(3): 276.
- [13] GONG X X, LI N, LI Y, et al. The catalytic hydrogenation of furfural to 2-methylfuran over the Mg-Al oxides supported Co-Ni bimetallic catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 531: 112651.
- [14] FU Z L, WANG Z, LIN W G, et al. High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor [J]. *Applied Catalysis A*, 2017, 547: 248-255.
- [15] WANG S Q, WANG Y Z, JI Y G, et al. Preparation of 2-methylfuran by hydrodeoxygenation of furfural over Cu 3P catalysts [J]. *ChemistrySelect*, 2025, 10(20): e01019.
- [16] REN G Q, WANG G R, MEI H, et al. Reaction mechanism investigation of furfural conversion to 2-methylfuran on Cu (111) surface [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 703: 1-7.
- [17] VOROTNIKOV V, MPOURMPAKIS G, VLACHOS D G. DFT study of furfural conversion to furan, furfuryl alcohol, and 2-methylfuran on Pd (111) [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(12): 2496-2504.
- [18] ALDOSARI O F. Selective conversion of furfuryl alcohol to 2-methylfuran over nanosilica supported Au: Pd bimetallic catalysts at room temperature [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2019, 23(7): 938-946.
- [19] IQBAL S, LIU X, ALDOSAR O F, et al. Conversion of furfuryl alcohol into 2-methylfuran at room temperature using Pd/TiO₂ catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(8): 2280-2286.
- [20] 赵明明, 姜泓源, 朴茜琳, 等. 助剂 Ga 对 Pt 基催化剂脱氢性能的影响 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2024, 37(5): 46-55.
ZHAO M M, LOU M Y, PIAO X L, et al. Effect of additive Ga on dehydrogenation performance of Pt-based catalyst [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2024, 37(5): 46-55.
- [21] 郭莎莎, 宋君辉, 金吉海, 等. 硫化温度对 NiW/Al₂O₃ 催化剂活性的影响 [J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2025, 45(2): 13-20.
GUO S S, SONG J H, JIN J H, et al. Effect of vulcanization temperature on the activity of NiW/Al₂O₃ Catalyst [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2025, 45(2): 13-20.
- [22] ZHANG J X, WU D F. Aqueous phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over in-situ synthesized Cu-Zn/SiO₂ catalysts [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 260: 124152.
- [23] WANG Y, SANG S Y, 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: 104-11.
- [24] DU H, MA X Y, YAN P F, et al. Catalytic furfural hydrogenation to furfuryl alcohol over Cu/SiO₂ catalysts: A comparative study of the preparation methods [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193: 221-231.
- [25] WANG J Q, YANG J Y, BING Z Z, et al. Refining surface copper species on Cu/SiO₂ catalysts to boost furfural hydrogenation to furfuryl alcohol [J]. *Molecules*, 2025, 30(2): 225.
- [26] JACKSON M A, WHITE M G, HAASCH R T, et al. Hydrogenation of furfural at the dynamic Cu surface of CuO/CeO₂/Al₂O₃ in a vapor phase packed bed reactor [J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 445: 124-132.
- [27] SINGH R, PANDEY V, PANT K K. Promotional role of oxygen vacancy defects and Cu-Ce interfacial sites on the activity of Cu/CeO₂ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol [J]. *ChemCatChem*, 2022, 14(24): e202201053.
- [28] LI G J, GU C T, ZHU W B, et al. Hydrogen production from methanol decomposition using Cu-Al spinel catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 183: 415-423.
- [29] LIU Y J, QING S J, HOU X N, et al. Temperature dependence of Cu-Al spinel formation and its catalytic performance in methanol steam reforming [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(21): 5069-5078.
- [30] 刘小青, 李时卉, 孙梦婷, 等. MnO_x/SAPO-11 催化剂的制备, 表征及其低温 NH₃-SCR 活性 [J]. *物理化学学报*, 2016, 32(5): 1236-1246.
LIU X Q, LI S H, SUN M T, et al. Preparation, characterization and low-temperature NH₃-SCR activity of MnO_x/SAPO-11 catalysts [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2016, 32(5): 1236-1246.
- [31] CUI G Q, MENG X Y, ZHANG X, et al. Low-temperature hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol via ternary synergistic catalysis of Cu and acid-base sites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 248: 394-404.
- [32] WENG M W, ZHANG Z H, OKEJIRI F, et al. Encapsulation of CuO nanoparticles within silicalite-1 as a regenerative catalyst for transfer hydrogenation of furfural [J]. *Iscience*, 2021, 24(8): 102884.
- [33] HLAING N. Development and evaluation of heterogeneous catalysts to convert biomass to useful chemicals [D]. Nagasaki: Nagasaki University, 2018.
- [34] JIMENEZ-GARCIA G, LASA H D, QUINTANA-SOLORZANO R, et al. Catalyst activity decay due to pore blockage during catalytic cracking of hydrocarbons [J]. *Fuel*, 2013, 110: 89-98.