

氮掺杂多级孔碳负载钴纳米颗粒促进糠醛催化转移加氢

褚杰 孙陆 黄德金 赵周红 李雪梅 庄长福 王瑛*

(西南林业大学,西南地区林业生物质资源高效利用国家林业与草原局重点实验室,昆明 650224)

摘要: 将钴金属纳米粒子负载在具有高比表面积氮掺杂多级孔碳(Co/HNPC)上,并用于糠醛(FF)的催化转移加氢反应。实验结果表明,Co/HNPC在120 °C、4 h的温和条件下,获得了97.6%的FF转化率和95.3%的糠醇(FOL)选择性。优异的催化性能主要取决于金属与HNPC载体之间的协同作用,以及金属本身的负载量。此外,由于HNPC载体的高比表面积和氮掺杂,Co/HNPC催化剂的稳定性也得到了提高。

关键词: 氮掺杂多级孔碳; 钴催化剂; 糠醛; 糠醇; 氢转移

中图分类号: 0614.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)07-1327-10

DOI: 10.11862/CJIC.2022.132

Hierarchical Nitrogen-Doped Porous Carbon-Supported Cobalt Nanoparticles for Promoting Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural

CHU Jie SUN Lu HUANG De-Jin ZHAO Zhou-Hong LI Xue-Mei ZHUANG Chang-Fu WANG Ying*

(Key Laboratory of Forest Resources Conservation and Utilization in the Southwest

Mountains of China Forestry and Grassland Administration, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: Hierarchical nitrogen-doped porous carbon-supported cobalt nanoparticles (Co/HNPC) with a high specific surface area were used for the catalytic transfer hydrogenation reaction of furfural (FF). The experimental results showed that Co/HNPC achieved 97.6% FF conversion and 95.3% furfuryl alcohol (FOL) selectivity at 120 °C and 4 h under mild conditions. The excellent catalytic performance is mainly determined by the synergy between the metal and HNPC support, as well as the loading of the metal itself. Furthermore, the stability of Co/HNPC catalyst was also enhanced due to the high specific surface area and N doping of HNPC support.

Keywords: hierarchical nitrogen-doped porous carbon; cobalt catalyst; furfural; furfuryl alcohol; transfer hydrogenation

生物质选择性加氢是生物质增值转化的重要途径。糠醛(FF)作为一种多功能前体化合物,能够用于生产八十多种不同的工业化学品,广泛存在于玉米芯、稻壳、甘蔗渣等作物秸秆中^[1]。糠醇(FOL)是FF中应用最广泛的加氢产物之一,用于生产合成树脂、反应溶剂等^[2]。迄今为止,在FF催化加氢化系统中,以H₂为氢源,基于贵金属如Pd、Pt、Ru、Rh、Au、Ag等的多相催化得到了广泛且深入的研究^[3-5]。然

而,该催化体系利用H₂进行高压加氢反应具有潜在的安全问题,而且容易产生更多的副产物;而催化效果更好的贵金属的稀缺性及高价格,使其工业化应用受到很大制约。由于以醇类作为氢供体、非贵金属为催化剂的FF的催化转移加氢(CTH)反应具有成本低、更安全和绿色的加氢反应过程^[6-7],受到越来越多的关注。尽管一些非贵金属催化CTH反应已被报道,但通常需要较苛刻的反应条件(温度高、

收稿日期:2022-02-06。收修改稿日期:2022-05-11。

国家自然科学基金(No. 31760190, 31960296)、云南省中青年学术带头人项目(No. 202105AC160129)、云南省农合专项(No.202101BD070001-007)、云南省教育厅项目(No.2022Y567)、西南生物质资源高效利用国家林草局重点实验室开放基金(No.2020-KF13)和云南省创新项目(No.202010677023)资助。

*通信联系人。E-mail: yingwang@swfu.edu.cn

反应时间长)^[8]。因此,设计和构建高效的非贵金属催化剂用于FF的CTH反应具有重要的意义。

近年来,主要通过调控载体^[9]和修饰活性组分^[10]来提高FF选择性加氢催化剂的催化性能。其中,通过不同金属复合可以满足对催化性能的多重需求。但是,保持不同金属紧密的相互作用是实现反应过程中高效性能的关键^[11]。为了避免因相分离导致的失活,单金属催化剂的探索具有重要意义。研究表明,以高比表面积的氮掺杂多孔碳(NPC)作为载体可以有效提高催化剂活性和稳定性^[12]。其中,微孔和介孔共存的氮掺杂多级孔碳(HNPC)材料能有效地促进反应物/产物的输运。因此,HNPC作为一种优良的碳载体有望提高非贵金属催化剂的加氢性能^[13]。由于具有高的比表面积、可调的孔道尺寸和含N元素的配位,沸石咪唑骨架(ZIF)材料被认为是制备HNPC的优良前驱体^[14]。

采用含N的ZIF-8作为前驱体,通过高温碳化后进行浓硝酸处理,制备了高比表面积($1\ 170\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的微介孔共存的HNPC,并以HNPC作为载体使用经典湿法还原制备了不同金属含量的Co/HNPC纳米催化剂,并用于FF的CTH反应中。结果表明,以异丙醇为供氢体和反应溶剂的条件下,10%Co/HNPC的催化效果最好:在120℃、4h的温和条件下,FF转化率达到97.6%,FOL选择性为95.3%。高效的催化性能主要归因于金属与HNPC载体之间的相互作用,以及金属Co的负载量。这种利用高比表面积的HNPC材料负载金属纳米颗粒的策略为单一非贵金属催化剂的设计提供了参考。

1 实验部分

1.1 药品和试剂

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%)购自国药集团化学试剂有限公司。2-甲基咪唑购自东京化学工业株式会社。活性炭(AC)购自Adamas试剂有限公司。FF、FOL、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和2-丁醇等均购自国药集团化学试剂有限公司。所用化学试剂均是分析纯试剂。

1.2 HNPC的合成

将5.58 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和6.16 g 2-甲基咪唑分别溶于150 mL甲醇中。将2-甲基咪唑溶液加入到 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中室温搅拌12 h。将得到的白色沉淀离心,用甲醇洗涤,真空干燥12 h得到ZIF-8。然后将ZIF-8在900℃氩气气氛下煅烧2 h。将煅烧过的

载体浸渍在60 mL 10%浓硝酸中搅拌6 h除去金属Zn,再用去离子水反复过滤至中性,然后在70℃的真空烘箱中干燥获得HNPC。

1.3 Co/HNPC和10%Co/AC的合成

通过浸渍法制备Co/HNPC。在磁搅拌下,将123.45 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和250.00 mg的HNPC分别溶于20 mL去离子水中。将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液逐滴加到HNPC悬浮液中。将得到的混合物超声30 min,室温磁搅拌12 h,然后加热挥发。最后,在400℃流动的 $\text{H}_2/\text{Ar}(1:9, \text{V/V})$ 气氛下进一步还原2 h得到10%Co/HNPC。5%Co/HNPC、15%Co/HNPC催化剂的合成与10%Co/HNPC催化剂相同,只是改变Co含量。采用AC作为碳载体的10%Co/AC的合成过程与10%Co/HNPC相同,只是HNPC被AC取代。

1.4 表征方法

在40 kV和40 mA条件下,使用Rigaku Ultima X射线衍射仪(XRD)分析样品晶体结构,扫描范围 $5^\circ\sim 80^\circ$,Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$)。使用麦克ASAP 2020 HD88气体吸附仪在77 K条件下,通过 N_2 吸附-脱附等温线测试催化剂的Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积和孔径分布。X射线光电子能谱(XPS)分析是在PHI5000 Versaprobe-II扫描微探针系统上获得。使用配备有能量色散X射线光谱仪(EDS)的高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM, JEM-2100)在160 kV电压下观测催化剂的形貌。使用Vista-MPX等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测量样品中的金属含量。 H_2 的程序升温还原(TPR)在BELCAT II全自动化学吸附仪上进行。

1.5 催化性能评估方法

通常,将Co/HNPC(0.025 g)、FF(1 mmol)和异丙醇(8 mL)添加到装有磁力搅拌器和温度控制器的25 mL高压釜中。 N_2 置换空气后,在高压釜中充入2 MPa N_2 ,从室温升至110℃,持续反应4 h,搅拌速率 $800\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。反应结束后,反应物和产物用配备火焰离子化检测器(FID)的Shimadzu GC-2014色谱分析仪进行分析。收集使用过的催化剂,用乙醇洗涤,在真空干燥箱中烘干,然后在通有流动 $\text{H}_2/\text{Ar}(1:9, \text{V/V})$ 混合气的管式炉中400℃还原2 h,在相同的反应条件下用于下一次催化。

用以下方程式计算反应物的转化率和产物的选择性:

$$\text{Conversion} = n_{\text{con}}/n_{\text{total}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Selectivity} = n_{\text{FOL}}/n_{\text{con}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, n_{con} 是反应物转化的物质的量, n_{total} 是总反应物的物质的量, n_{fol} 是产物 FOL 的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1a 为 Co/HNPC 合成示意图, 采用含 N 的 ZIF-8 作为前驱体, 以高温碳化后的 HNPC 作为载体, 制备获得了不同金属含量的 Co/HNPC 纳米催化剂。从图 1b 中样品的 TEM 图可见, 煅烧样品 HNPC 继承了 ZIF-8 前驱体的十二面体形态, 但由于材料的碳骨架在热解时分解导致其表面更加粗糙。从图 1c~1e 可以清楚地看出, 金属纳米颗粒以较小的尺寸分散在 HNPC 载体上, 这也证实了 N 的掺杂可以防止金属纳米颗粒的团聚。在 5%Co/HNPC 的 TEM 图中并未观察到明显的 Co 纳米颗粒, 这归因于 Co 的负载量较低。在 10%Co/HNPC 和 15%Co/HNPC 催化剂中, Co 纳米颗粒的粒径分别约为 2.9 和 5.1 nm。然而, 10%Co/AC 中的 Co 颗粒在 AC 载体上平均粒径为 8.8 nm(图 1f), 颗粒尺寸较大, 并且出现团聚现象, 相

比而言, 10%Co/HNPC 上的 Co 颗粒尺寸(2.9 nm)则更均匀、更小(图 1c), 即使在 15%Co/HNPC 中, Co 纳米颗粒的粒径(5.1 nm)同样小于 10%Co/AC(8.8 nm)。由此可见, N 掺杂碳材料上的 Co 比普通碳材料更容易分散, 这可能是掺杂的 N 与金属物种相互作用, 有助于锚定并分散金属纳米颗粒^[15]。图 1g 为 10%Co/HNPC 的 HR-TEM 图, 所选区域的晶格间距为 0.205 nm, 这归属于 Co(111)晶面。

HNPC、10%Co/HNPC 和 10%Co/AC 的 XRD 图如图 2a 所示, HNPC 在 $2\theta=26.2^\circ$ 处的 C(002 晶面)峰归属于碳骨架上的石墨化碳(PDF No.75-1621)。在 10%Co/AC 和 10%Co/HNPC 中均未观察到明显的 Co 衍射峰, 这可能是由于比表面积较大的碳载体使得 Co 具有较高的分散性^[16]。在 XRD 图中没有观察到 Zn 的特征峰, 同时 ICP-OES 中也没有检测到 Zn 的存在, 这表明 Zn 被酸蚀刻后, 其含量低到无法被检测到。

样品的表面积、孔体积和孔径结果列于表 1 中。HNPC、10%Co/AC 和 10%Co/HNPC 均表现出 IV 型等

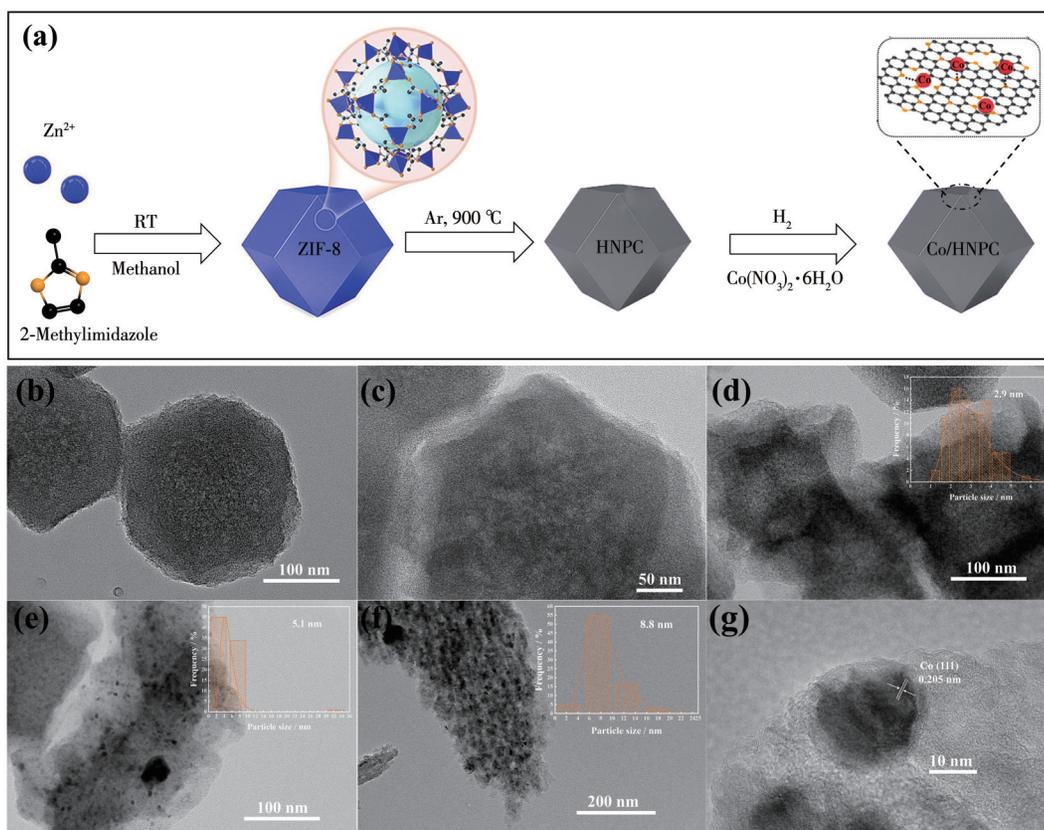


图 1 Co/HNPC 的合成示意图 (a); HNPC (b)、5%Co/HNPC (c)、10%Co/HNPC (d)、15%Co/HNPC (e)、10%Co/AC (f) 的 TEM 图和粒度分布图(插图); 10%Co/HNPC 的 HR-TEM 图 (g)

Fig.1 Schematic illustration of synthesis of Co/HNPC (a); TEM image and particle size distribution (Inset) of HNPC (b), 5%Co/HNPC (c), 10%Co/HNPC (d), 15%Co/HNPC (e), and 10%Co/AC (f); HR-TEM image of 10%Co/HNPC (g)

温线的特征(图2b)。在较低的相对压力下吸附能力急剧增加,表明微孔存在,而存在的明显回滞环为介孔的存在提供了直接的证据。HNPC和10%Co/HNPC的平均孔径分别为3.7和3.5 nm(表1)。此外,HNPC的比表面积高达 $1\,171\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,这主要是ZIF-8在高温下热解Zn的挥发可以有效地提高比表面积和多孔结构,同时碳化后酸处理也会使比表面积进一步提高。与HNPC相比,10%Co/HNPC的比表面

积和孔体积减小,这归因于负载的金属纳米粒子会占据并阻塞载体中的部分孔道。根据以往的研究^[17],具有多孔性质和大比表面积的载体有利于提高金属纳米粒子的分散性和减小粒子的尺寸。虽然10%Co/HNPC的比表面积($1\,138\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)明显小于10%Co/AC的 $1\,204\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,但TEM表明Co颗粒在HNPC载体上分散更均匀,粒径更小,这进一步证明了HNPC载体中表面N对金属的锚定和分散作用。

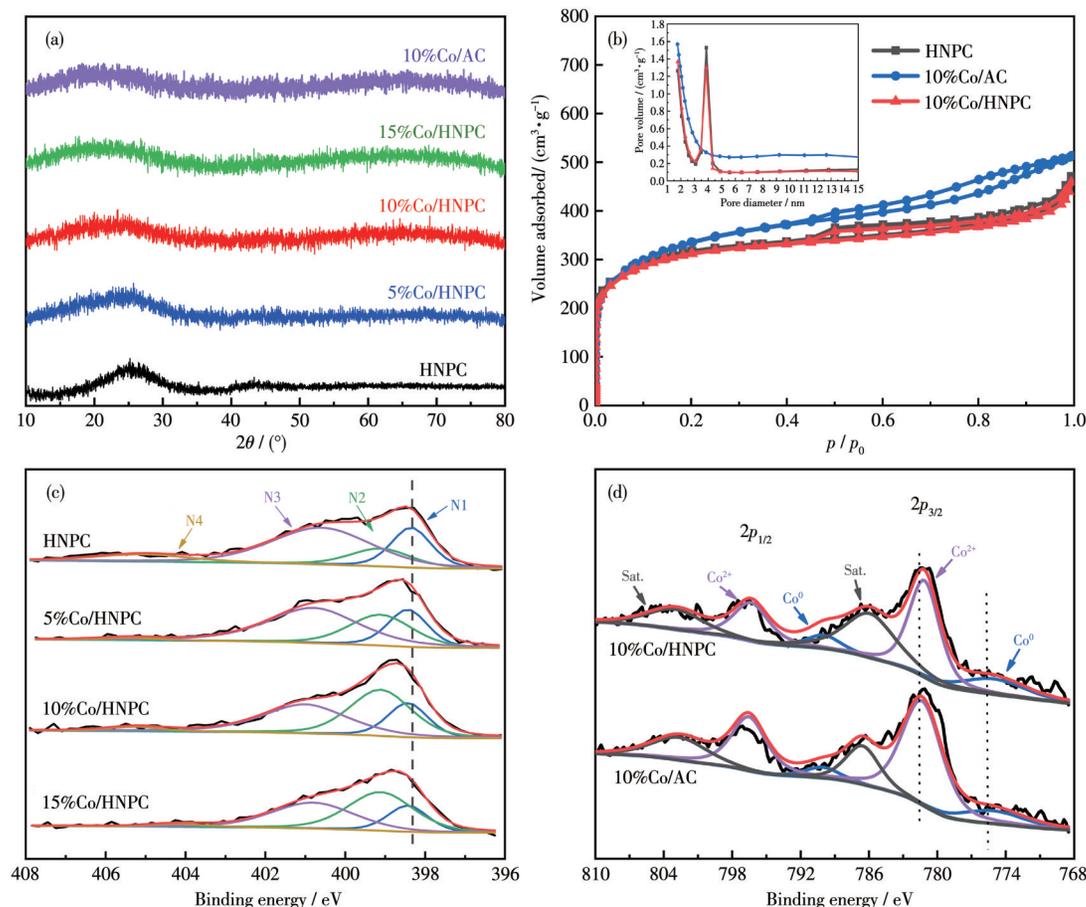


图2 (a) 样品的XRD图; (b) HNPC、10%Co/AC和10%Co/HNPC的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布(插图); (c) HNPC和不同Co含量Co/HNPC的 $\text{N}1\text{s}$ XPS谱图; (d) 10%Co/HNPC和10%Co/AC的 $\text{Co}2\text{p}$ XPS谱图

Fig.2 (a) XRD patterns of the samples; (b) N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distributions (Inset) of HNPC, 10%Co/AC, and 10%Co/HNPC; (c) $\text{N}1\text{s}$ XPS spectra for HNPC with different Co content; (d) $\text{Co}2\text{p}$ XPS spectra of 10%Co/HNPC and 10%Co/AC

表1 催化剂的比表面积、孔体积、孔径、金属粒径和金属含量

Table 1 Specific surface area, pore volume, pore size, metal particle size, and metal content of the prepared catalysts

Sample	Specific surface area ^a / ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume ^a / ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore size ^a / nm	Metal particle size / nm	Weight of Co^b / %	Atomic fraction ^c / %	
						Co^0	Co^{2+}
HNPC	1 171	0.73	3.7	—	—	—	—
10%Co/HNPC	1 138	0.71	3.5	2.9	9.7	25.2	74.8
10%Co/AC	1 204	0.79	3.2	8.8	9.5	16.6	83.4

^a By BET method; ^b By ICP-OES; ^c By XPS.

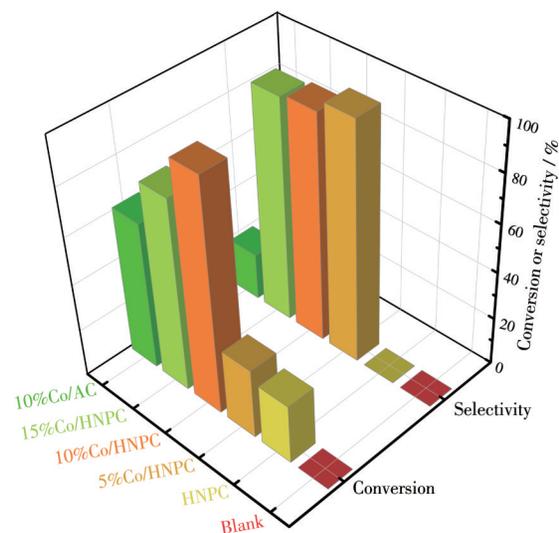
为了准确计算金属的负载量,所有样品均采用ICP-OES进行分析,结果如表1所示,10%Co/HNPC和10%Co/AC中Co的实际含量约为10%。此外,结合TEM可以看出,高负载量的Co不利于纳米颗粒的良好分散。当负载量增加到15%时,Co纳米颗粒的尺寸明显增大,并出现显著的团聚现象。

由N1s XPS谱图可知(图2c),HNPC中有4种类型的N:吡啶N(N1, 398.25 eV)、吡咯N(N2, 399.11 eV)、石墨N(N3, 400.66 eV)和氧化N(N4, 405.07 eV)^[15],表明N掺杂源自ZIF-8的2-甲基咪唑嵌段。然而与HNPC相比,所有Co/HNPC的吡啶N和吡咯N结合能均发生偏移。该结果表明,在Co/HNPC中,金属颗粒Co与载体中的N原子发生了相互作用。吡啶N位点可以促进金属离子的配位及具有吸电子特性的金属纳米颗粒的锚定^[18]。由图2d可知,10%Co/AC的Co2p谱图中位于775.08和790.05 eV的特征峰属于Co2p_{3/2}和Co2p_{1/2},代表Co⁰物种^[19]。但Co/HNPC的相应特征峰减小到了774.98和789.95 eV,Co⁰峰的负移可能归因于电子从N转移到Co,从而增加了Co⁰物种的电子密度,并且这种电子转移也可能有利于Co物种的还原^[20]。掺杂N后Co/HNPC的Co⁰含量由10%Co/AC的16.6%上升到了25.2%,这证实了Co和N之间的相互作用是改变Co⁰含量的重要因素。同样,Co²⁺在10%Co/AC中781.33和796.53 eV的峰负移到了Co/HNPC的781.14和796.34 eV^[21],这也佐证了Co和N之间的相互作用。Co²⁺在Co/HNPC中的原子百分数达到了74.8%,这可能归因于暴露在空气中的Co表面容易氧化。

2.2 催化性能研究

图3为所制备催化剂在FF的CTH反应中的性能。未加催化剂的空白对照组的FOL产率为0%。不含金属的HNPC载体加入反应时,虽然转化率为24.9%,但选择性为0%。通过向载体HNPC引入Co金属纳米颗粒,FF在10%Co/HNPC上的转化率最高(97.6%),远高于在5%Co/HNPC和15%Co/HNPC上的转化率(29.5%和80.8%)。相对于10%Co/HNPC,5%Co负载量的Co/HNPC中较少的活性位点导致了低转化率;当Co负载量增加到15%时,Co纳米颗粒的平均粒径从10%Co/HNPC的2.9 nm显著增加到15%Co/HNPC的5.1 nm,因此主要是纳米颗粒的团聚导致了催化活性的下降。值得注意的是,不同Co含量催化剂的FOL选择性基本不变。相比于10%Co/HNPC的97.6%和95.3%,10%Co/AC催化剂

的FF转化率和FOL选择性大幅度降至62.4%和19.9%。上述实验结果证明了HNPC载体与金属Co不仅提高了催化剂活性,而且还提高了选择性。



Reaction conditions: 1.0 mmol FF, 0.025 g 10%Co/HNPC, 8 mL isopropanol, 110 °C, 4 h

图3 所有催化剂对FF的CTH反应性能比较

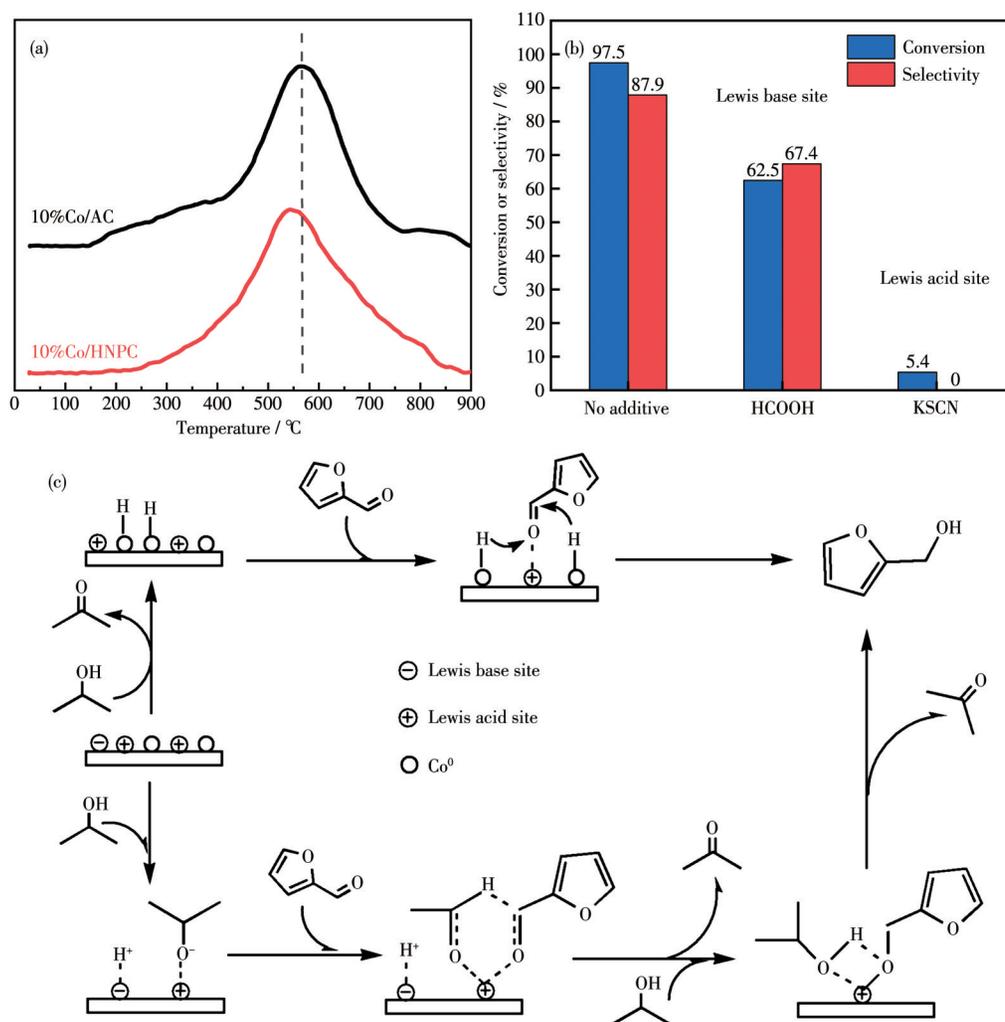
Fig.3 Comparison of CTH reaction of FF using all catalysts

金属纳米催化剂高效率的前提是在合适的载体上获得高分散性的纳米颗粒,从而抑制其在反应中的团聚。ZIF-8衍生的HNPC载体具有极高的比表面积(1 171 m²·g⁻¹)和微介孔共存的多级孔道。极高的比表面积能够使金属纳米颗粒有更好的分散度,同时尺寸更小,进而提高催化性能。微介孔共存的多级孔道能为催化过程中的反应物和产物的传输提供很大的便利,提高其催化活性。同时,N的掺杂对催化性能有着重要的作用。首先,XPS分析发现富电子N比C能更好地向Co纳米颗粒提供电子,导致Co表面高电子密度的增加,促进了氢供体的解离和底物的活化^[22]。通过图4a中的H₂-TPR曲线发现,10%Co/HNPC和10%Co/AC分别在543和565 °C有一个明显的H₂消耗峰,对应CoO→Co⁰的还原过程。相比于10%Co/AC,10%Co/HNPC的还原峰向低温方向移动,说明Co氧化物在543 °C时就可以被H₂还原成催化加氢的Co活性物种,这表明HNPC载体促进了Co的还原,提高了Co⁰物种的电子密度^[23],与XPS分析相一致。此外,10%Co/HNPC和10%Co/AC的耗氢量分别为2.5和2.6 mmol·g⁻¹,并且明显观察到10%Co/AC的峰宽有所扩大,这种现象

可能是由于 Co 物种不能有效分散在 AC 载体表面^[24]。与 10%Co/AC 相比,10%Co/HNPC 的高电子密度增加了对 C=C 的静电斥力,从而提高了选择性。其次,先前研究证明了催化剂与反应底物之间的充分接触是关键^[25]。10%Co/HNPC 中丰富的 N 元素使石墨 N 具有良好的亲水性,这是由于石墨 N 的电负性与相邻碳的电负性有很大的不同,容易发生永久极化,导致石墨 N 电荷的再分配。优异的亲水性提高了 10%Co/HNPC 催化剂在质子溶剂中的分散性,加速了催化剂的扩散,并与基体充分接触。最后,除较大的比表面积有利于金属纳米颗粒分散外,N 的存在也有利于 Co 的高分散。由于吡啶 N 和吡咯 N 接近于电子供体的费米水平,可以协同促进颗粒

在 HNPC 表面的锚定^[26],使得 Co 纳米颗粒尺寸减小,活性位点密度增加,提高催化活性。这进一步证明了金属与 HNPC 载体之间的协同作用促进了催化性能的提高。

XPS 分析已证明了催化剂中酸碱位点的存在,为了进一步验证酸碱位点对于反应的影响,我们进行了催化剂的毒化实验。如图 4b 所示,当在反应中加入 KSCN 时,FF 的转化率由 97.5% 降到 5.4%,而 FOL 的选择性直接下降到了 0,这主要是因为路易斯酸性位点(Co^{2+})被 KSCN 毒化,表明了反应过程中,催化剂的酸性位点具有重要的作用。此外,当在反应中加入甲酸时,同样导致 FF 和 FOL 的转化率和选择性分别降低至 62.5% 和 67.4%,表明碱性位



Reaction conditions in (b): 1.0 mmol FF, 0.025 g catalyst, 8 mL isopropanol, 110 °C, 4 h, 1 mmol HCOOH or KSCN

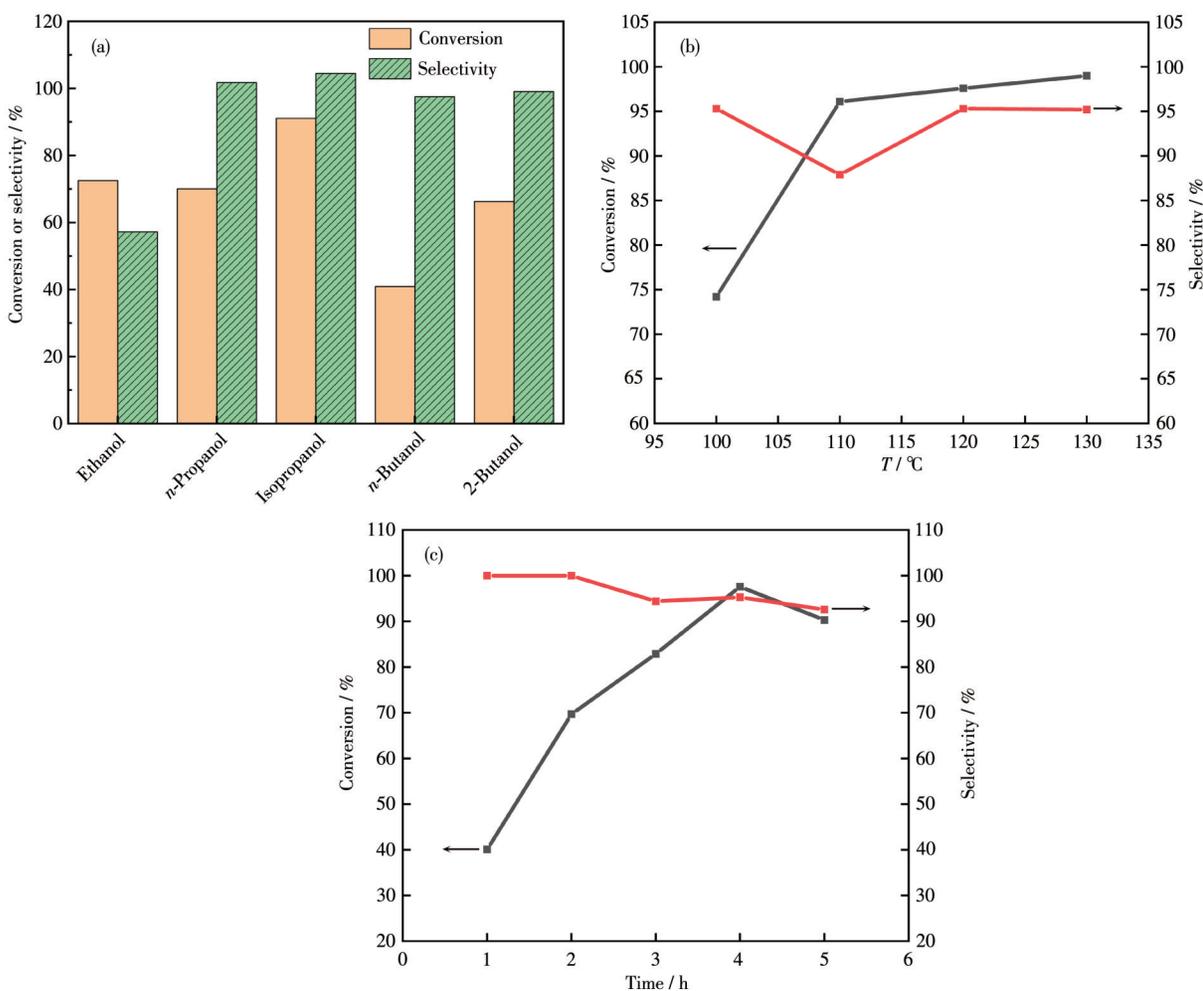
图4 (a) 10%Co/HNPC 和 10%Co/AC 的 H_2 -TPR 曲线; (b) 10%Co/HNPC 的毒化实验; (c) FF 在 Co/HNPC 上加氢制备 FOL 的可能反应机理

Fig.4 (a) H_2 -TPR curves of 10%Co/HNPC and 10%Co/AC; (b) Poisoning experiment of 10%Co/HNPC; (c) Possible reaction mechanism for the hydrogenation of FF to FOL over Co/HNPC

点也促进了反应的进行。毒化实验表明催化剂中的 Co^{2+} 作为必不可少的路易斯酸位点,与金属活性位点 Co^0 共同进行催化 FF 氢化。而 N 作为路易斯碱性位点同样促进了 FF 的加氢。根据实验结果以及文献研究^[27-28],我们推测了 2 种可能同时存在的反应路径,如图 4c 所示。第 1 条路线是异丙醇先吸附在金属 Co 上,导致 O—H 键和相邻的 C—H 键断裂并且释放丙酮,在金属 Co 表面留下 2 个活性 H 原子。同时,FF 吸附在路易斯酸性位点上(Co^{2+}),并活化 FF 的羰基($\text{C}=\text{O}$)。然后通过转移 2 个氢原子来氢化 $\text{C}=\text{O}$ 键形成产物 FOL^[28]。第 2 条路线是典型的 Meerwein-Ponndorf-Verley(MPV)反应,通过形成六元环中间体来催化 FF 的 CTH 反应机理。异丙醇先吸附在 Co/HNPC 催化剂的酸碱位点(Co^{2+} 和吡啶 N)上,使得异丙醇解离形成相应的醇盐和 H^+ 。同时,路易

斯酸性位点(Co^{2+})吸附活化 FF 上的 $\text{C}=\text{O}$,通过解离的醇盐和活化的羰基之间的配位作用形成六元环过渡态,而异丙醇盐的 $\beta\text{-H}$ 直接攻击 FF 的 $\text{C}=\text{O}$ 键,并且释放出丙酮。最后,另一个异丙醇的质子通过四元环的过渡态,沿着氢键转移形成最终的产物 FOL^[27]。

为了更好地理解反应条件对催化效果的影响,使用 Co/HNPC 催化剂进行了一系列催化条件的优化实验。溶剂效应在非均相催化中起着非常重要的作用,对反应的活性和选择性有很大的影响。因此,首先研究了氢供体对 FF 的 CTH 反应的影响,包括乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和 2-丁醇。在图 5a 中,可以看到使用醇作为氢供体时催化反应显示出良好的催化活性,主要是因为 FF 的 $\text{C}=\text{O}$ 键与醇的羟基之间形成的氢键有助于 FF 分子的活化和分散。



Reaction conditions: (a) 1.0 mmol FF, 0.025 g 10%Co/HNPC, 8 mL solvent, 110 $^\circ\text{C}$, 4 h; (b) 1.0 mmol FF, 0.025 g 10%Co/HNPC, 8 mL isopropanol, 4 h; (c) 1.0 mmol FF, 0.025 g 10%Co/HNPC, 8 mL isopropanol, 120 $^\circ\text{C}$

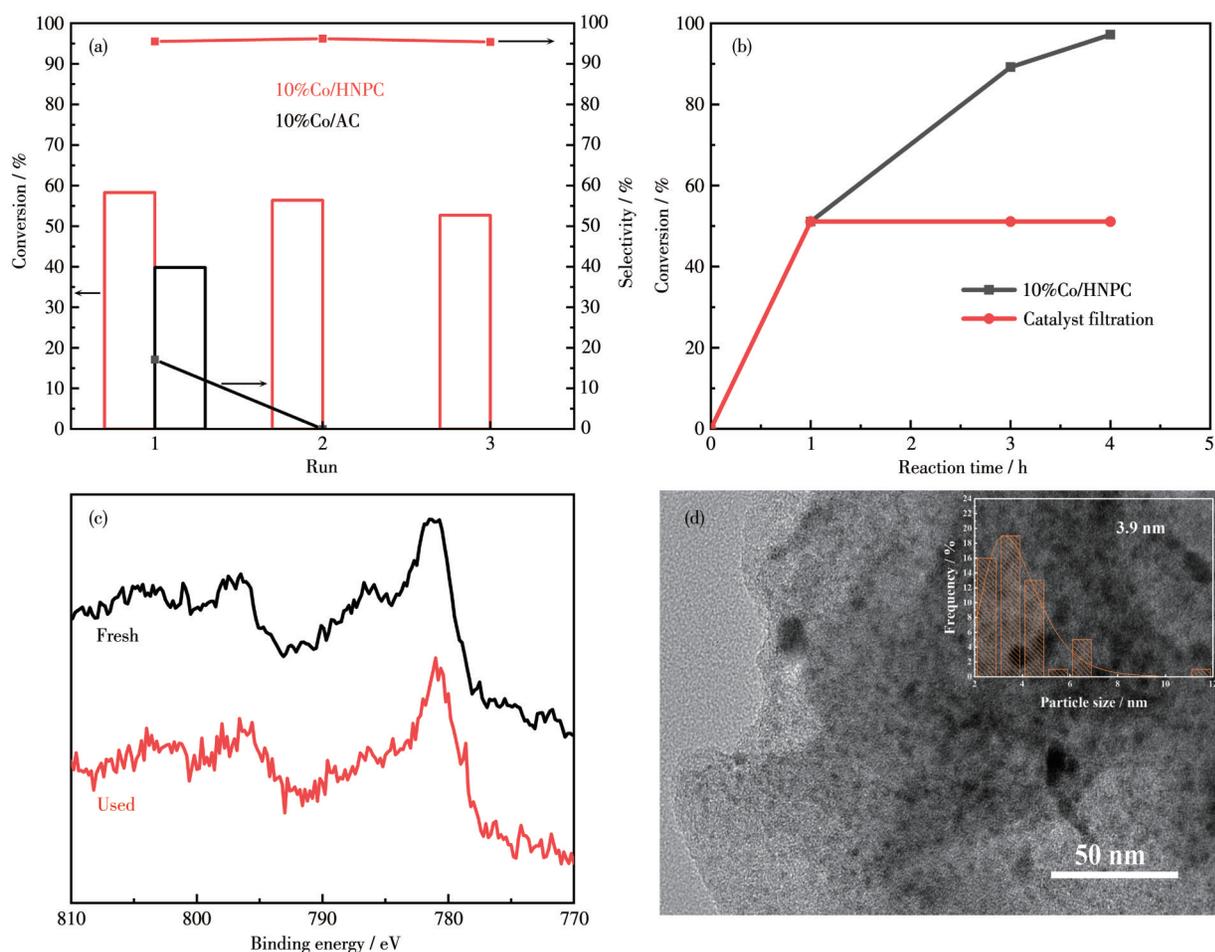
图5 (a) 溶剂、(b) 温度和(c) 反应时间对 Co/HNPC 催化 FF 的 CTH 反应的影响

Fig.5 Effect of (a) solvent, (b) temperature, and (c) reaction time on CTH reaction of FF over Co/HNPC

同时,异丙醇的转化率为91.1%,高于正丙醇的70.1%,2-丁醇的转化率(66.3%)也高于正丁醇的40.9%。可见仲醇表现出比伯醇更好的催化反应活性,这是因为与伯醇相比,仲醇上的 β -H更易于消除^[27]。当将乙醇用作氢供体时,FF的转化率为72.5%,高于正丙醇的70.1%和正丁醇的40.9%,说明随着仲醇碳数的增加FF的转化率降低,主要是仲醇的碳链较长可能会导致更明显的负空间位阻效应,从而阻止FF在Co/HNPC孔道中扩散传输^[27]。在图5b中,使用异丙醇作为氢供体,在100~130℃下加热4h,考察了温度对Co/HNPC上FF氢化反应的影响。FF转化率从100℃的74.2%显著增加到120℃的97.6%。随着温度进一步升高到130℃,FF转化率和FOL选择性没有发生明显变化。图5c显

示了反应时间对催化活性的影响,在4h内获得了97.6%的转化率和95.3%的选择性。延长反应时间至5h,FF的转化率从97.6%降至90.3%,FOL的选择性从95.3%降至92.6%。显然,反应时间越长,转化率越高,但导致副产物越多,选择性下降。可以看出,FOL是反应开始时的主要产物,延长反应时间,FOL将继续被氢化成四氢糠醇。

通过回收催化剂的催化性能来评价催化剂的循环稳定性(图6a)。反应结束后,Co/HNPC催化剂被回收并在H₂下还原,然后在较低的反应温度(90℃)下重复用于FF加氢,FOL的选择性在3次反应中保持不变(95.0%),而活性则从58.3%略微下降到52.7%。从使用前后催化剂的Co2p XPS结果可知(图6c),10%Co/HNPC中Co⁰和Co²⁺的比例(1:3)在循



Reaction conditions: (a) 1.0 mmol FF, 0.025 g catalyst, 8 mL isopropanol, 90 °C, 4 h; (b) 1.0 mmol FF, 0.025 g catalyst, 8 mL isopropanol, 120 °C, 4 h; Inset in (d): particle size distribution

图6 (a) 10%Co/HNPC和10%Co/AC的可重复使用性;(b) 10%Co/HNPC的浸出实验;(c) 10%Co/HNPC使用前后的Co2p XPS谱图和(d)使用后的10%Co/HNPC的TEM图

Fig.6 (a) Reusability of 10%Co/HNPC and 10%Co/AC; (b) Leaching experiment of 10%Co/HNPC; (c) Co2p XPS spectra of fresh and used 10%Co/HNPC and (d) TEM image of used 10%Co/HNPC

环反应后保持不变。此外,ICP-OES测试结果同样表明材料中的Co含量在循环反应后几乎没有变化(9.7%至9.6%)。然而,从TEM图可以看出,相对于新鲜催化剂2.9 nm的平均粒径(图1d),使用过的催化剂增加到了3.9 nm(图6d),且有轻微团聚现象,这可能是活性降低的主要原因。与此形成鲜明对比的是,10%Co/AC的活性在第2次测试中显著降低(图6a),这突出了HNPC与Co相互作用的优势。10%Co/HNPC在循环过程中保持较高活性的原因主要是高比表面积和N掺杂有助于分散金属纳米颗粒,抑制聚集。同时,HNPC与Co的相互作用可以更好地稳定Co⁰活性物质。此外,浸出实验表明催化剂被去除后,反应基本停止(图6b),ICP-OES结果显示在溶液中未能检测到金属Co,进一步证明了Co/HNPC的稳定性。

3 结论

综上所述,以高比表面积的HNPC为载体,制备了一系列不同含量的非贵金属Co/HNPC催化剂,并用于FF的CTH反应。结果表明,与5%Co/HNPC和15%Co/HNPC相比,10%Co/HNPC具有最佳的催化性能,在120℃和4h的温和条件下,FF转化率达到97.6%,FOL选择性为95.3%。此外,10%Co/HNPC的催化性能同样优于10%Co/AC。结果表明,负载型单金属催化剂的性能主要取决于金属与HNPC载体之间的相互作用,以及金属本身的负载量。本工作表明,通过调节负载型金属催化剂的金属含量和载体,可以在温和条件下将生物质转化为高附加值化学品,为单一非贵金属催化生物质转化的调控提供了重要参考。

参考文献:

[1]Islam M J, Granollers M M, Osatiastiani A, Taylor M J, Manayil J C, Parlett C M A, Isaacs M A, Kyriakou G. The Effect of Metal Precursor on Copper Phase Dispersion and Nanoparticle Formation for the Catalytic Transformations of Furfural. *Appl. Catal. B*, **2020**,**273**:119062

[2]Luo W H, Cao W X, Bruijninx P C A, Lin L, Wang A Q, Zhang T. Zeolite-Supported Metal Catalysts for Selective Hydrodeoxygenation of Biomass-Derived Platform Molecules. *Green Chem.*, **2019**,**21**(14):3744-3768

[3]Bhogeswararao S, Srinivas D. Catalytic Conversion of Furfural to Industrial Chemicals over Supported Pt and Pd Catalysts. *J. Catal.*, **2015**,**327**:65-77

[4]Panagiotopoulou P, Vlachos D G. Liquid Phase Catalytic Transfer

Hydrogenation of Furfural over a Ru/C Catalyst. *Appl. Catal. A*, **2014**,**480**:17-24

[5]Taylor M J, Durndell L J, Isaacs M A, Parlett C M A, Wilson K, Lee A F, Kyriakou G. Highly Selective Hydrogenation of Furfural over Supported Pt Nanoparticles under Mild Conditions. *Appl. Catal. B*, **2016**,**180**:580-585

[6]Farrar-Tobar R A, Dell'acqua A, Tin S, De Vries J G. Metal-Catalysed Selective Transfer Hydrogenation of α,β -unsaturated Carbonyl Compounds to Allylic Alcohols. *Green Chem.*, **2020**,**22**(11):3323-3257

[7]Valekar A H, Lee M, Yoon J W, Kwak J, Hong D Y, Oh K R, Cha G Y, Kwon Y U, Jung J, Chang J S, Hwang Y K. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol under Mild Conditions over Zr-MOFs: Exploring the Role of Metal Node Coordination and Modification. *ACS Catal.*, **2020**,**10**(6):3720-3732

[8]Yu J, Yang Y S, Chen L F, Li Z H, Liu W, Xu E Z, Zhang Y J, Hong S, Zhang X, Wei M. NiBi Intermetallic Compounds Catalyst toward Selective Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes. *Appl. Catal. B*, **2020**,**277**:119273

[9]朱胜, 盛建, 贾国栋, 刘汉鼎, 李彦. 介孔碳纳米材料的制备与改性. *无机化学学报*, **2022**,**38**(1):1-13

ZHU S, SHENG J, JIA G D, LIU H D, LI Y. Synthesis and Modification of Mesoporous Carbon Nanomaterials. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(1):1-13

[10]Fan Y F, Li S J, Wang Y, Zhuang C F, Liu X T, Zhu G S, Zou X Q. Tuning the Synthesis of Polymetallic-Doped ZIF Derived Materials for Efficient Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *Nanoscale*, **2020**,**12**(35):18296-18304

[11]Li S J, Fan Y, Wu C H, Zhuang C F, Wang Y, Li X M, Zhao J, Zheng Z F. Selective Hydrogenation of Furfural over the Co-Based Catalyst: A Subtle Synergy with Ni and Zn Dopants. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**,**13**(7):8507-8517

[12]Chen S, Wojcieszak R, Dumeignil F, Marceau E, Royer S. How Catalysts and Experimental Conditions Determine the Selective Hydroconversion of Furfural and 5-Hydroxymethylfurfural. *Chem. Rev.*, **2018**,**118**(22):11023-11117

[13]Nakagawa Y, Tamura M, Tomishige K. Catalytic Reduction of Biomass-Derived Furanic Compounds with Hydrogen. *ACS Catal.*, **2013**,**3**(12):2655-2668

[14]于静, 张婷, 刘琦, 刘婧媛, 王君. 氮掺杂碳纤维负载镍钴硒化物的制备及其电催化析氢性能. *无机化学学报*, **2022**,**38**(1):63-72

YU J, ZHANG T, LIU Q, LIU J Y, WANG J. Preparation of Nitrogen-Doped Carbon Fiber Supported Nickel-Cobalt Selenides for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2022**,**38**(1):63-72

[15]Sun L, Fan Y F, Chu J, Zhou X J, Zhuang C F, Zou X Q, Min C G, Wang Y, Zhu G S. Hierarchically Nitrogen-Doped Porous Carbon-Supported Non-noble Metal Nanoparticles for Promoting the Selective Hydrogenation of Furfural. *ChemNanoMat*, **2021**,**8**(2):e202100493

[16]Liu B, Yao H Q, Song W Q, Jin L, Mosa I M, Rusling J F, Suib S L, He J. Ligand-Free Noble Metal Nanocluster Catalysts on Carbon Supports via "Soft" Nitriding. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**(14):4718-

- 4721
- [17] Nakagawa Y, Nakazawa H, Watanabe H, Tomishige K. Total Hydrogenation of Furfural over a Silica-Supported Nickel Catalyst Prepared by the Reduction of a Nickel Nitrate Precursor. *ChemCatChem*, **2012**,**4**(11):1791-1797
- [18] Ning X M, Yu H, Peng F, Wang H J. Pt Nanoparticles Interacting with Graphitic Nitrogen of N-Doped Carbon Nanotubes: Effect of Electronic Properties on Activity for Aerobic Oxidation of Glycerol and Electro-oxidation of CO. *J. Catal.*, **2015**,**325**:136-144
- [19] Peera S G, Balamurugan J, Kim N H, Lee J H. Sustainable Synthesis of Co@NC Core Shell Nanostructures from Metal Organic Frameworks via Mechanochemical Coordination Self-Assembly: An Efficient Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Small*, **2018**,**14**(19):1800441
- [20] Chen F, Surkus A E, He L, Pohl M M, Radnik J, Topf C, Junge K, Beller M. Selective Catalytic Hydrogenation of Heteroarenes with N-Graphene-Modified Cobalt Nanoparticles (Co₃O₄-Co/NGr@ α -Al₂O₃). *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(36):11718-11724
- [21] Hou C, Fu L H, Wang Y, Chen W Q, Chen F, Zhang S F, Wang J Z. Co-MOF-74 Based Co₃O₄/Cellulose Derivative Membrane as Dual-functional Catalyst for Colorimetric Detection and Degradation of Phenol. *Carbohydr. Polym.*, **2021**,**273**:118548
- [22] He J H, Lyu P, Jiang B, Chang S S, Du H R, Zhu J, Li H X. A Novel Amorphous Alloy Photocatalyst (NiB/In₂O₃) Composite for Sunlight-Induced CO₂ Hydrogenation to HCOOH. *Appl. Catal. B*, **2021**,**298**:120603
- [23] Hassan H M A, Betiha M A, Elshaarawy R F M, El-Shall M S. Promotion Effect of Palladium on Co₃O₄ Incorporated within Mesoporous MCM-41 Silica for CO Oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**,**402**:99-107
- [24] Liu H R, Xu S Y, Zhou G L, Xiong K, Jiao Z J, Wang S. CO₂ Hydrogenation to Methane over Co/KIT-6 Catalysts: Effect of Co Content. *Fuel*, **2018**,**217**:570-576
- [25] Zhang F M, Jin Y, Fu Y H, Zhong Y J, Zhu W D, Ibrahim A A, El-Shall M S. Palladium Nanoparticles Incorporated within Sulfonic Acid-Functionalized MIL-101(Cr) for Efficient Catalytic Conversion of Vanillin. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(33):17008-17015
- [26] Czerw R, Terrones M, Charlier J C, Blase X, Foley B, Kamalakara R, Grobert N, Terrones H, Tekleab D, Ajayan P M, Blau W, Rühle M, Carroll D L. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, **2001**,**1**(9):457-460
- [27] Fan Y F, Zhuang C F, Li S J, Wang Y, Zou X Q, Liu X T, Huang W M, Zhu G S. Efficient Single-Atom Ni for Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *J. Mater. Chem. A*, **2021**,**9**(2):1110-1118
- [28] Panagiotopoulou P, Martin N, Vlachos D G. Liquid-Phase Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural over Homogeneous Lewis Acid-Ru/C Catalysts. *ChemSusChem*, **2015**,**8**(12):2046-2054