

Ni 基不同维度碳材料催化剂 对木质素醇解的影响

刘红缨*, 马 汉, 张子彦, 杨 欣, 李鑫海, 马琛尧

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:为探究不同碳材料载体负载的镍基催化剂对木质素解聚的影响,制备了活性炭(AC)、石墨烯纳米片(GNSs)和多壁碳纳米管(MWCNT)3种维度载体的镍基催化剂,并分析了3种催化剂结构差异对木质素催化解聚的影响。结果表明,在相同的反应温度和时间下,Ni/GNSs对木质素的转化高于Ni/MWCNT和Ni/AC;而Ni/MWCNT对解聚产物中芳香类化合物的选择性高于Ni/GNSs和Ni/AC。

关键词:碳材料载体;镍基催化剂;转化率;选择性

中图分类号:O636.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0168-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.035

Effect of nickel-based carbon catalysts with different dimensions on lignin alcoholysis

LIU Hong-ying*, MA Han, ZHANG Zi-yan, YANG Xin, LI Xin-hai, MA Chen-yao

(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing),
Beijing 100083, China)

Abstract:In order to explore the effect of nickel-based catalysts supported by different carbon materials on the depolymerization of lignin, nickel-based catalysts supported by activated carbon (AC), graphene nanosheets (GNSS) and multi wall carbon nanotubes (MWCNTs) respectively are prepared. The effects of structural differences of three catalysts on the depolymerization of lignin are analyzed. It is found that under the same reaction temperature and time, the conversion of lignin by Ni/GNSs is higher than that by Ni/MWCNT or Ni/AC, while the selectivity of aromatic compounds in depolymerized products by Ni/MWCNT is higher than that by Ni/GNSs or Ni/AC.

Key words:carbon material support; nickel-based catalyst; conversion rate; selectivity

传统纸浆厂生产的大量木质素因其稳定的结构和复杂的机理而未得到充分的利用^[1-3],故木质素的开发和利用对提高生物质利用率至关重要。木质素的基本结构为甲氧基苯丙烷单元组成的复杂芳环聚合物,是目前自然界中由芳香单元组成最丰富的可再生资源,这使得其在生产高附加值的芳香族化学品方面有非常大的潜力^[4-5]。

利用催化剂催化转化木质素获得芳香化学品或进一步脱氧加氢,可以得到高价值的化学品和高热值的燃料^[6]。镍基催化剂因在催化加氢方面有较高的活性且价格低廉^[7-8],广泛应用于生物质催化转化过程中。Wang等^[9]研究了以介孔碳负载的Ni-Mo₂C为催化剂对木质素催化加氢的影响,结果表明:在温和的反应条件下,木质素有61.3%转化为液体产物,其中液体产物80%为酚、愈创木酚和三甲氧基苯。Ni-Mo₂C/C催化剂具有良好的稳定性

和可重复使用性,催化剂循环5次后,木质素的转化率仍保持在60%左右。Chen等^[10]研究以Ni/C为催化剂、甲醇-水为溶剂对木质素进行解聚,结果表明:在200℃、6 MPa H₂压力的条件下,木质素解聚产物的单酚收率为38.7%;镍基催化剂在氢气气氛中可以有效打断木质素中的C—O和β—O—4键。

笔者采用碳材料载体负载的Ni基催化剂醇解木质素,探讨不同维度的碳材料对木质素转化的影响。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

碱木质素,东京化成工业株式会社生产;六水合硝酸镍(AR)、活性炭AC,阿拉丁试剂(上海)有限公司生产;无水乙醇,AR,北京化工厂生产;去离子水,中国科学院半导体研究所生产;1,4-二氧六

收稿日期:2021-07-05;修回日期:2021-09-01

基金项目:中央高校基本科研业务费(2021YJSHH37)

作者简介:刘红缨(1967-),女,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为洁净煤技术和可再生能源开发,通讯联系人,lhying@cumt.edu.cn。

环,纯度为 99.7%,上海麦克林生化科技有限公司生产;石墨烯纳米片(GNSs)、多壁碳纳米管(MWCNT),中国科学院成都有机化学有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 Ni/AC、Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT。首先称取一定质量的载体(活性炭、石墨烯纳米片和多壁碳纳米管)与六水合硝酸镍溶液等体积混匀;然后搅拌 30 min 使其充分混合,静置过夜;加热搅拌蒸发掉大多数水分得到固体粉末;将固体粉末放入真空干燥箱 110℃ 中真空干燥 3 h 后,将得到的干燥粉末研磨后过 100 目筛,收集备用;取一定量的粉末样品于 550℃、80 mL/min 氩气气氛焙烧 3 h 后得到的固体即为制得的 Ni/AC、Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT 催化剂。

1.3 测试与表征

利用美国麦克公司生产的 MicroActive for ASAP 2460 2.01 型全自动快速物理吸附分析仪对催化剂的比表面积和介孔结构进行表征;利用复纳科学仪器(上海)有限公司生产的 Phenom Pro 型扫描电镜对催化剂进行形貌分析;利用 Smartlab SE 型 X 射线衍射仪对催化剂的晶体结构进行表征;利用美国安捷伦公司生产的 Agilent ICPOES 730 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪对催化剂进行分析;利用日本岛津公司生产的 GCMS-QP2010 Ultra 型质谱联用分析仪检测木质素解聚后的液态产物。

1.4 碱木质素的催化解聚

催化解聚实验在 AutoChem-0.5 L 型高压反应釜中进行。将 1 g 木质素和 1 g 催化剂置于 500 mL 的反应釜中,加入 200 mL 的无水乙醇,并置于 N₂ 气氛,在一定温度和时间下进行反应。反应结束后,将反应釜内混合物移出,过滤得到滤渣和滤液,滤渣在 110℃ 真空干燥后称重得其质量为 M_s,滤液旋转蒸发掉乙醇,得到生物油,用于计算转化率和解聚产物的结构分析,转化率计算式为:

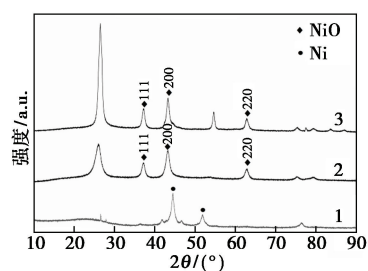
$$\text{转化率 } Y(\%) = \left\{ \frac{(M_L + M_C) - M_s}{M_L} \right\} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_L 为反应前木质素的质量, g; M_C 为反应前催化剂的质量, g; M_s 为反应结束后收集到的固体残渣(干燥后)的质量, g。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 表征

制备的 Ni/AC、Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT 3 种催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—Ni/AC; 2—Ni/MWCNT; 3—Ni/GNSs

图 1 3 种催化剂的 XRD 谱图

由图 1 可以看出, 3 个谱图在 2θ 为 26° 处都有衍射峰, 与标准 PDF 卡片对比发现都归属于载体碳, 但强度不同。Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT 的 XRD 谱图显示, 2 个催化剂在 2θ 为 37.2°、43.3° 和 62.9° 处有明显的 NiO 晶相的衍射峰, 没有明显的 Ni 的衍射峰, 说明 2 种催化剂中镍元素的存在形式主要是 NiO, 而单质 Ni 存在很少或者几乎不存在; 而由 Ni/AC 的 XRD 谱图可知, 催化剂 Ni/AC 在 2θ 为 44.5° 和 51.9° 处有明显的 Ni 特征衍射峰, 且 NiO 的衍射峰很小, 说明 NiO/AC 催化剂中镍元素的主要形式是单质 Ni。

2.2 催化剂的 SEM 分析

Ni/AC、Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT 3 种催化剂的 SEM 图如图 2 所示。由图 2(a) 中可以看出, 活性炭有着丰富的孔道结构, 颗粒表面布满纵横交错的孔道, 有些孔道延续到活性炭颗粒内部, 且孔道的形状不规则; 由图 2(b) 中可以看出, 石墨烯纳米片是由一片片薄的单层石墨烯片堆叠形成的片状结构, 这

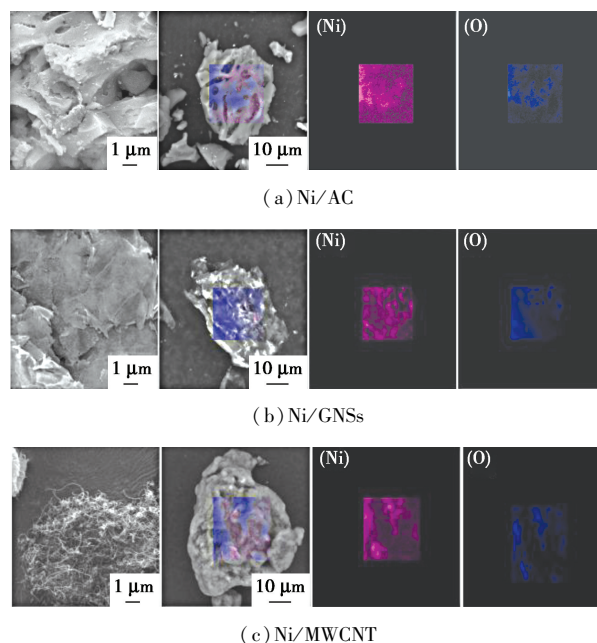


图 2 3 种催化剂的 SEM 和 EDS-mapping 图

些片状结构通过堆叠形成大量开放型的孔,这种开放型的孔有利于木质素醇解后产物的快速迁移,提高反应效率;由图 2(c)中可以看出,MWCNT 的微观形态是由一根根细小的多壁碳纳米管组成的像棉花的蓬松结构,且多壁碳纳米管的外径尺寸不尽相同,这使得其具有较大的比表面积,这一点也可从其比表面积的测试结果得以证实。对比图 2(b)和图 2(c)右侧 EDS-mapping 图发现,Ni/GNSs 比 Ni/MWCNT 的活性组分分布更均匀。

2.3 催化剂的 ICP 分析

利用电感耦合等离子原子发射光谱仪测定理论负载量为 15% 的不同催化剂中镍元素的实际负载量,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,Ni/AC 催化剂中镍元素的实际质量分数为 0.1647 g/g。制备的 Ni/AC 催化剂中镍元素的质量分数与实验设计的数值基本相符,同时 Ni/AC 催化剂在高温焙烧过程中会导致少量的活性炭被烧失,导致镍元素的实际负载值略高于理论值。Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT 催化剂中镍元素的实际质量分数分别为 0.1451 g/g 和 0.1488 g/g,2 种镍元素的质量分数与实验设计的数值基本相符,说明二者在制备过程中镍元素的损失较少。

表 1 不同催化剂的 ICP 分析

催化剂	Ni/AC	Ni/GNSs	Ni/MWCNT
Ni 质量分数/(g·g ⁻¹)	0.1647	0.1451	0.1488

2.4 催化剂的孔隙结构表征

催化剂 Ni/AC、Ni/GNSs、Ni/MWCNT 的比表面积、总孔容和平均孔径如表 2 所示。由表 2 中可以看出,对比 Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT 孔隙结构发现,Ni/GNSs 的比表面积、孔容和孔径都小于 Ni/MWCNT。对 Ni/AC 催化剂来说,其虽有着特别大的比表面积(999.84 m²/g)和较高的总孔容(0.69 cm³/g),但平均孔径比较小,只有 2.75 nm。相比而言,多壁碳纳米管的孔径最大为 15.09 nm,而石墨烯纳米片的孔径为 13.90 nm。

表 2 不同催化剂的孔隙特征参数

催化剂	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
Ni/AC	999.84	0.69	2.75
Ni/GNSs	40.26	0.14	13.90
Ni/MWCNT	170.63	0.64	15.09

2.5 解聚影响因素分析

催化剂 Ni/AC、Ni/GNSs、Ni/MWCNT 的 Ni 质量分数为 15%、反应时间为 2 h 的条件下,不同反应温度对木质素解聚的影响如表 3 所示。

表 3 反应温度对木质素转化率的影响

催化剂	转化率/%				
	240℃	260℃	280℃	300℃	320℃
Ni/AC	21.06	23.10	36.39	37.14	37.75
Ni/GNSs	40.45	47.03	53.22	61.98	68.13
Ni/MWCNT	36.00	43.62	52.25	55.46	61.40

从表 3 中可以看出,3 种催化剂对碱木质素的转化率的影响均随反应温度的上升而提高。在反应温度为 320℃ 时,三者都达到最高的木质素转化率,以 Ni/GNSs 为催化剂的碱木质素的转化率最高达到 68.13%,以 Ni/MWCNT 为催化剂的碱木质素的转化率为 61.40%,而以 Ni/AC 为催化剂的碱木质素的转化率为 37.75%。表明在相同反应温度条件下,不同载体催化剂对木质素解聚的转化率的规律为:Y(Ni/GNSs) > Y(Ni/MWCNT) > Y(Ni/AC)。

结合图 1、图 2 和表 2 分析了 3 种催化剂的微观结构对木质素转化率的影响。对比 Ni/GNSs 和 Ni/MWCNT 孔隙结构发现,Ni/GNSs 的比表面积、孔容和孔径都小于 Ni/MWCNT,但其转化率却比 Ni/MWCNT 高。据图 2(b)和图 2(c)的 SEM 图显示,Ni/GNSs 催化剂的载体是片状结构堆叠而成,活性组分可以更好地分散在片状表面,这一点由图 2(b)和图 2(c)的 EDS-mapping 图中活性组分分散度的比较可以证实;且其由于片状石墨烯堆叠形成许多开放的孔道,空隙结构简单,可能更有利于底物和产物的转移,减少缩聚,有更高的转化率。对于 Ni/AC 催化剂来说,其虽有特别大的比表面积(999.84 m²/g)和较高的总孔容(0.69 cm³/g),但是平均孔径(2.75 nm)相比多壁碳纳米管(15.09 nm)和石墨烯纳米片(13.90 nm)小的多,由于活性炭结构中存在大量的微孔结构,对于反应的传质不利,是导致木质素的转化率极低的一个因素。而且通过 XRD 测试发现,在石墨烯纳米片和石墨烯纳米管上镍主要的存在形式是氧化镍,而在活性炭上主要存在形式是镍原子。有研究表明^[11-12],镍基金属氧化物催化剂的催化解聚可以分为配位不饱和金属位点(氧空位)上的化学吸附、质子供应和解吸 3 个过程。在这种机制中,不饱和金属位点(氧空位)吸引目标分子的氧孤对基团,使得吸附在活性金属团簇上的氢

与氧-化合物反应,以促进脱氧。而镍基还原金属催化剂的催化解聚需借助金属氧化物载体上的不饱和和金属位点(氧空位)来完成上述 3 个过程^[13-14];若没有该位点,则无法进行催化加氢脱氧过程。Ni/AC 催化剂几乎没有含氧基团,活性组分多为还原态单质镍,故尽管活性炭为载体的镍基催化剂具有大量的微孔,但催化活性很低。这个结论与 Peter 等^[15]的研究结果相一致。

反应时间对碱木质素转化率的影响如表 4 所示。

表 4 反应时间对木质素转化率的影响

催化剂	转化率/%				
	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h
Ni/AC	39.92	40.5	40.85	36.39	39.61
Ni/GNSs	51.17	53.44	56.01	53.22	55.06
Ni/MWCNT	45.56	46.00	47.28	52.25	48.55

由表 4 可知,在反应时间为 1.5 h 时,以 Ni/AC、Ni/GNSs 为催化剂对碱木质素的转化率达到最大值,分别为 40.85% 和 56.01%。在反应时间为 2 h,以 Ni/MWCNT 为催化剂的碱木质素转化率达到最大。总体来说,对比 3 种催化剂,反应时间对碱木质素的转化率影响不太大,延长反应时间对碱木质素的转化率不会有显著的提升。

2.6 产物分析表征

不同催化剂催化醇解碱木质素后产物的对比如表 5 所示,可更直观的看到不同催化剂对木质素解聚产物的影响。

表 5 木质素解聚的主要产物

分类	化合物	质量分数/%		
		Ni/AC	Ni/GNSs	Ni/MWCNT
脂肪族化合物	丁醛	0.61	0.35	0
	3-丁烯-1-醇	0.40	1.10	0.95
	丙二醇甲醚	0	3.75	0
	正丁醇	30.75	36.78	31.42
	巴豆醇	0.60	2.83	2.06
	1,1-二乙氧基乙烷	3.14	2.05	2.30
	2-乙基丁醛	0.55	0	0.23
	叶醇	1.30	0	1.53
	4-甲基戊-4-烯酸	0	1.43	1.80
	甲酯	2-甲基-1-戊烯-3-醇	1.58	0
环氧氯丙烷		0	0.61	0
正己醛		2.12	0.11	0.79
2-乙基丁烯醛		0.45	0.22	0.43

	2-乙氧丙烷	1.23	1.63	2.07
	正己醇	11.83	4.28	6.93
	2-乙基-1-丁醇	2.08	0.60	1.30
	乳酸丁酯	0.66	1.99	1.69
	丁醛二乙缩醛	0.74	0.20	0.34
	3-甲基戊酸乙酯	0.29	0.31	0.46
	己酸乙酯	2.11	4.02	6.83
	3-己酸乙酯	2.98	3.91	2.50
	反式-2-己烯酸乙酯	2.05	5.48	3.96
	正辛醇	2.75	0	1.39
	顺-2-戊烯	0	0.60	0.91
	2-乙基己醇	0.71	0	0.45
	环己基甲醇	0	0.26	0.33
	辛酸乙酯	2.77	2.99	2.38
芳香族化合物	愈创木酚	0.93	1.29	1.12
	四甲基苄醇	0.34	0.44	0.61
	邻甲基苄醇	0.64	2.86	3.12
	4-乙基愈创木酚	0.65	0.46	0.77
	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)苯	0.21	0.36	0.49
	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	0.39	0.16	0.28
	Alpha-乙基苯乙烯	0.41	0.32	0.51
	4-乙基苄醇	0	0.83	0.91
	苯甲醇	0	2.16	1.50
	2-氯-3-甲基苯甲酸	0.30	0	0
	3-(4-叔丁基苯氧基)苯甲醛	0.14	0	0
	2,3,5-三甲基-1,4-苯醌	0.19	0	0
	美托洛尔	0.44	0	0
	(4-氯苯基)己酸甲酯	1.02	0	0.94
	2-甲基苯甲醛	0	0.74	0
	3,4-二羟基苯乙酮	0	0.28	0
	3-苯基丁醇	0	0.29	0
	1,2,3,4-四甲基苯	0	0	0.23
	4-氟苯氧乙酸	0	0	0.39

注:有部分产物没有列出。

为了解不同催化剂对碱木质素的解聚产物的选择性,对解聚产物分类整理结果如表 6 所示。

表 6 木质素解聚的主要产物

催化剂	质量分数/%			
	酯类	醇类	芳香类	其他
Ni/AC	14.74	54.60	8.08	22.58
Ni/GNSs	22.11	50.54	11.45	15.90
Ni/MWCNT	17.09	52.82	13.09	17.00

由表 5 和表 6 可知,通过 GC-MS 分析可以了解相同条件下(镍质量分数为 15%、反应温度为 320℃、反应时间为 2 h),不同催化剂(Ni/AC、Ni/GNSs、Ni/MWCNT)催化醇解木质素的产物的组成特性不同,以乙醇为溶剂和镍基催化剂的反应体系中有利于愈创木酚类和苜醇类化合物的生成。以石墨烯纳米片和多壁碳纳米管为载体的催化剂的醇解反应生成的苜醇类(4.13%和 4.64%)化合物的质量分数高于以活性炭为载体的催化剂的醇解反应生成的苜醇类(0.98%)化合物的质量分数。以 Ni/AC 为催化剂解聚后产物中芳香类化合物的质量分数为 8.08%,以 Ni/GNSs 为催化剂解聚后产物中芳香类化合物的质量分数为 10.19%,以 Ni/MWCNT 为催化剂解聚后产物中芳香类化合物的质量分数为 13.09%。表明相比于 Ni/AC 和 Ni/GNSs, Ni/MWCNT 催化剂对木质素解聚产物中芳香类化合物的选择性更高。这是由于 MWCNT 孔径和孔容适中,使得较大木质素片段扩散可以深入到孔隙的内外表面,其在活性中心停留时间较长,有利于进行异构化和芳香化反应,生成更多的芳香类化合物;对于 Ni/AC 催化剂,由于其孔径较小,木质素碎片很难进入,不利于芳香类化合物的生成;对于 Ni/GNSs 催化剂,由于其载体是石墨烯片状堆叠,形成较大的开放的孔径,但孔容较小且孔隙结构简单,底物在活性中心停留时间较少,也不利于芳香类化合物的生成。这个结论与 Yu 等^[16]研究结果一致。

3 结论

(1) 维度不同的 3 种镍基催化剂对木质素的液化率顺序为 Ni/GNSs>Ni/MWCNT>Ni/AC,而对木质素解聚产物中芳香类化合物的选择性高低顺序是 Ni/MWCNT>Ni/GNSs>Ni/AC。

(2) 负载在石墨烯纳米片和多壁碳纳米管上镍主要的存在形式是氧化镍,而负载在活性炭上镍主要的存在形式是镍原子。金属氧化物催化剂和还原金属催化剂反应机理不同,其对木质素转化效率影响也明显不同。

(3) 碳材料载体的微观孔隙结构会影响木质素解聚产物的选择性,催化剂的比表面积、孔径和孔容适中时,会使得较大的木质素片段能够进入催化剂的孔道内,其在活性中心停留时间较长,有利于生成芳香类化合物。

参考文献

- [1] Bugg T, Ahmad M, Hardiman E M, *et al.* Pathways for degradation of lignin in bacteria and fungi[J]. *Natural Product Reports*, 2011, 28(12): 1883-1896.
- [2] Yaghoubi K, Pazouki M, Shojaosadati S A. Variable optimization for biopulping of agricultural residues by ceriporiopsis subvermispora[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(10): 4321-4328.
- [3] Ragauskas A J, Beckham G T, Biddy M J, *et al.* Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery[J]. *Science*, 2014, 344(6185): 1246843.
- [4] Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 79(3): 277-299.
- [5] Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [6] Gillet, S, Aguedo, *et al.* Lignin transformations for high value applications: Towards targeted modifications using green chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(18): 4200-4233.
- [7] Sergeev, Alexey, G, *et al.* Selective, nickel-catalyzed hydrogenolysis of aryl ethers[J]. *Science*, 2011, 332(6028): 439-443.
- [8] Wang X, Rinaldi R. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with raney nickel and their implications for the conversion of lignin[J]. *Chemsuschem*, 2012, 5(8): 1455-1466.
- [9] Ling, Li-Li, Wang, *et al.* Selective hydrogenation of lignin to produce chemical commodities by using a biochar supported Ni-Mo₂C catalyst obtained from biomass[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(14): 4032-4041.
- [10] Chen J, Fang L, Si X, *et al.* High yield production of natural phenolic alcohols from woody biomass using a nickel-based catalyst[J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(23): 3353-3360.
- [11] Mortensen P M, Grunwaldt J D, Jensen P A, *et al.* A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels[J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, 407(1-2): 1-19.
- [12] Moberg, Dr, Thibodeau, *et al.* Mechanism of hydrodeoxygenation of acrolein on a cluster model of MoO(3)[J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(32): 13782-13795.
- [13] Yakovlev V A, Khromova S A, Sherstyuk O V, *et al.* Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel[J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(3-4): 362-366.
- [14] Stakh Ee V A Y, Kustov L M. Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: Modern concepts and progress in 1990s[J]. *Cheminform*, 2010, 31(1-2): 3-35.
- [15] Mortensen P M, Grunwaldt J D, Jensen P A, *et al.* Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as model compound for bio-oil[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(8): 1774-1785.
- [16] Yu Y, Li X, Lu S, *et al.* The role of shape selectivity in catalytic fast pyrolysis of lignin with zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A General*, 2012, 447: 115-123. ■