

锌基双金属催化剂催化乙酰丙酸 加氢性能研究

耿付江¹, 韩文鹏^{1*}, 王淑娟¹, 朱廷春¹, 胡俊平¹, 李金龙²

(1. 邯郸学院, 河北省杂环化合物重点实验室, 河北省高校纳米无机光电新材料应用技术研发中心, 河北 邯郸 056005; 2. 运城学院应用化学系, 山西 运城 044000)

摘要:通过共沉淀方法制备了 3 种锌基双金属催化剂 Ni/ZnO、Co/ZnO 和 Cu/ZnO, 将其用于催化乙酰丙酸(LA)选择性加氢制备 γ -戊内酯(GVL)。结果表明, 催化剂活性顺序为: Co/ZnO>Cu/ZnO>Ni/ZnO。表征结果表明, 制备得到的 3 种催化剂均具有类似花状形貌且颗粒尺寸分布均匀。Co/ZnO 催化剂的高催化活性主要来自于 Co⁰ 金属位点、Co⁰ 与 ZnO 间强相互作用以及高的酸性位点含量。当 Co/ZnO 催化剂质量为 100 mg、反应温度为 130℃、反应压力为 2 MPa H₂、反应溶剂为 1,4-二氧六环、反应时间为 4 h 时, LA 转化率为 100%, GVL 收率为 95.5%。催化剂循环 5 次后, 活性并未明显降低, 展现出了较好的稳定性。

关键词:双金属催化剂; 乙酰丙酸; γ -戊内酯; 选择性加氢

中图分类号: G643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0163-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.029

Study on catalytic performance of zinc-based bimetallic catalyst for hydrogenation of levulinic acid

GENG Fu-jiang¹, HAN Wen-peng^{1*}, WANG Shu-juan¹, ZHU Ting-chun¹,
HU Jun-ping¹, LI Jin-long²

(1. Hebei Provincial University Research and Development Center for Nano inorganic Optoelectronic New Material Application Technology, Hebei Provincial Key Laboratory of Heterocyclic Compounds, Handan University, Handan 056005, China; 2. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China)

Abstract: Three kinds of zinc-based bimetallic catalysts, including Ni/ZnO, Co/ZnO and Cu/ZnO, are prepared via a co-precipitation method, and used to catalyze the selective hydrogenation of levulinic acid to produce γ -valerolactone. Results indicate that the catalytic activity sequence is Co/ZnO>Ni/ZnO>Cu/ZnO. Characterization results show that all three kinds of catalysts prepared have flower-like morphology and uniform particle size. The high catalytic activity of Co/ZnO catalysts is primarily attributed to Co⁰ metal sites, strong interaction between Co⁰ and ZnO, and high content of acidic sites. The conversion rate of levulinic acid and the yield of γ -valerolactone are 100% and 95.5%, respectively when the dosage of Co/ZnO catalyst is 100 mg, reaction temperature is 130℃, reaction pressure is 2 MPa H₂, 1,4-dioxane is served as reaction solvent, and the reaction lasts for 4 hours. In addition, after 5 cycles, the activity of the catalyst does not decrease significantly, demonstrating a good stability.

Key words: bimetallic catalyst; levulinic acid; γ -valerolactone; selective hydrogenation

随着化石能源的过度开采, 能源短缺和环境污染等问题日益凸显, 急需寻找化石能源的替代品。生物质作为唯一一种可固定碳的可再生资源, 具有储量巨大、来源广泛、利用过程碳中和等优点, 是替代化石能源的理想选择^[1]。生物质经一系列催化转化可转变为生物质平台分子。2004 年, 美国能源部报告了 10 种未来重点开发利用的生物质平台分子, 其中乙酰丙酸(LA)由于多功能性引起了广泛关注^[2]。LA 经不同的催化过程可以生产多种高附加值化学品, 如 γ -戊内酯(GVL)、二酚酸(DPA)、2-

甲基四氢呋喃(MTHF)和各种酯类和树脂等^[3]。其中, GVL 被认为是一种十分有前景的生物质化学品, 其可作为食品添加剂和香料, 也可以作为燃料添加剂和柴油增氧剂等^[4]。为了有效催化 LA 获得 GVL, 关键是合成具有高反应性能的催化剂。

贵金属基催化剂如 Ru、Rh、Pd、Pt 等可在较温和反应条件下催化 LA 制备 GVL。如 Ibrahim 等^[5]制备了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)负载 Ru 纳米颗粒的 Ru/PVP 催化剂, 并在温和条件下(120℃、2 MPa H₂)催化 LA 选择性加氢制 GVL, GVL 收率高达

收稿日期: 2024-10-11; 修回日期: 2024-11-28

基金项目: 邯郸学院校级项目(XZ2024023); 河北省实验教学 and 教学实验室建设研究项目; 河北省高等学校科学研究项目(ZC2023005); 邯郸市科技专项计划自筹经费项目(23422404144ZC); 邯郸学院教育教学改革研究与实践项目(2023XJJG015); 河北省杂环化合物重点实验室开放课题(KF202405)

作者简介: 耿付江(1984-), 男, 博士, 实验师, 研究方向为生物质定向转化应用, 250660984@qq.com; 韩文鹏(1991-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为生物质定向转化应用, 通讯联系人, 13643615096@163.com。

99%。但从绿色经济性和可持续性方面考虑,开发高效的非贵金属基催化剂已成为 GVL 合成领域的研究重点。目前,常用的非贵金属有 Ni、Cu、Co 等^[6-7]。但单一金属的 Cu、Ni 基催化剂反应活性很低,需要较高的反应温度才能有效活化 LA,另外 LA 的溶液存在较强酸性、容易造成催化剂稳定性差等问题,因此人们又将目光转移到双金属催化剂。在 LA 加氢反应中,双金属催化剂因存在协同作用而使反应性能得到大幅提升^[8-9]。但目前报道的双金属催化剂主要以添加贵金属元素为主,如 Ag、Au、Pd 等^[10-11]。从工业角度出发,开发更为绿色高效的双金属催化剂仍是未来发展的重要方向。

笔者通过共沉淀方法制备了 3 种锌基双金属催化剂,对比了其催化 LA 加氢制备 GVL 的反应性能。系统探究了反应温度、反应时间、反应压力和催化剂用量等对于催化 LA 选择性加氢制备 GVL 的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合硝酸镍、六水合硝酸钴、五水硫酸铜、六水合硝酸锌、碳酸钠、乙酰丙酸、 γ -戊内酯、1,4-二氧六环、甲苯,均为分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

Co/ZnO 催化剂制备过程如下:配制 0.06 mol/L 硝酸钴,与配制好的 0.228 5 mol/L 的硝酸锌混合,然后配制 0.5 mol/L 碳酸钠溶液。在烧杯中提前加入 1 000 mL 水,放入 80℃ 水浴中不断搅拌,接着用蠕动泵将上述溶液泵入烧杯中反应,调节蠕动泵流速使混合液 pH=7.0。反应后,得到沉淀物并陈化 2 h;随后,将沉淀物洗涤、干燥,得到催化剂前驱体。将催化剂前驱体放入管式炉 400℃ 焙烧 3 h,获得 CoO/ZnO 样品。随后,将氧化态样品在 450℃ 氢气气氛下(20 mL/min,3 h)还原得到 Co/ZnO 催化剂。

Ni/ZnO 和 Cu/ZnO 催化剂遵循上述制备过程,仅将硝酸钴替换为等浓度的硝酸镍溶液和硫酸铜溶液即可。

1.3 表征

TG209F3 型热重分析仪(TG),德国耐驰公司生产。D8 Advance A25 型 X-射线粉末衍射仪(XRD),德国公司生产。iCPA6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES),美国 Thermo Electron 公司生产。TP-5080 型 H₂-TPR 和 NH₃-TPD 化学吸附仪,天津先权公司生产。JSM-7001F 型扫描电

子显微镜(SEM),日本电子株式会社生产。JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社生产。Scientif K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher 生产。

1.4 LA 催化加氢测试

在高压釜中进行乙酰丙酸催化测试:分别称取 1 mmol LA、50 mg 甲苯(内标)、适量催化剂和 10 mL 1,4-二氧六环溶剂加入反应釜中。密封设备,通入 H₂ 将空气彻底置换。设定氢气压力和温度,待反应后降至室温,经过滤、离心分离上层清液进行定性、定量分析。

1.5 产物分析

通过气相色谱与质谱联用仪进行定性分析,利用气相色谱仪进行定量分析。

使用 LA 和 GVL 纯品配制不同浓度的溶液,以甲苯内标物(50 mg)绘制标准曲线。以 GVL 收率为例,绘制的标准曲线如图 1 所示。

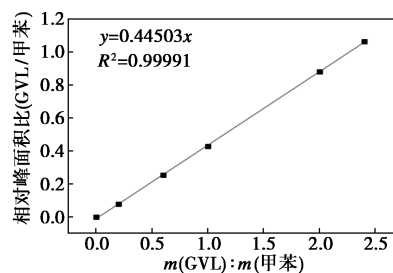


图 1 GVL 标准曲线

标准曲线方程:

$$y = 0.44503x$$

GVL 收率计算方程:

$$\text{GVL 收率} / \% = (\text{GVL 峰面积} / \text{甲苯峰面积}) \div 0.44503 \times 50 \div M_{\text{GVL}} \times 100\%$$

式中: M_{GVL} 为 GVL 的摩尔质量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

2.1.1 TG 分析

为了确定催化剂前驱体焙烧温度,运用 TG 技术分析催化剂前驱体的热分解特性,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,Co/ZnO 前驱体中除了 50~100℃ 范围内由样品表面吸水导致的轻微失重外,只观察到 1 个平滑且陡峭的失重台阶^[12]。当温度约 220℃ 时,前驱体发生明显失重,约 290℃ 时失重速率最大,当温度超过 320℃ 时,几乎不再失重,说明前驱体热分解过程已经完成。从图 2(b)中可以看出,Cu/ZnO 前驱体的 TG 曲线中除由样品表面

吸水导致的轻微失重外,可观察到2个明显的失重台阶,分别是约260℃和320℃,表明此前驱体热分解过程是经历两步完成的。从图2(c)中可以看出,Ni/ZnO前驱体的热分解过程与Co/ZnO前驱体类似,但失重速率最大出现在约310℃。综合分析可知,这3种前驱物的热分解过程均为较简单的过程,为了保证前驱体能完全分解,同时避免高温焙烧导致样品烧结,所以前驱体的焙烧温度皆选定为400℃。

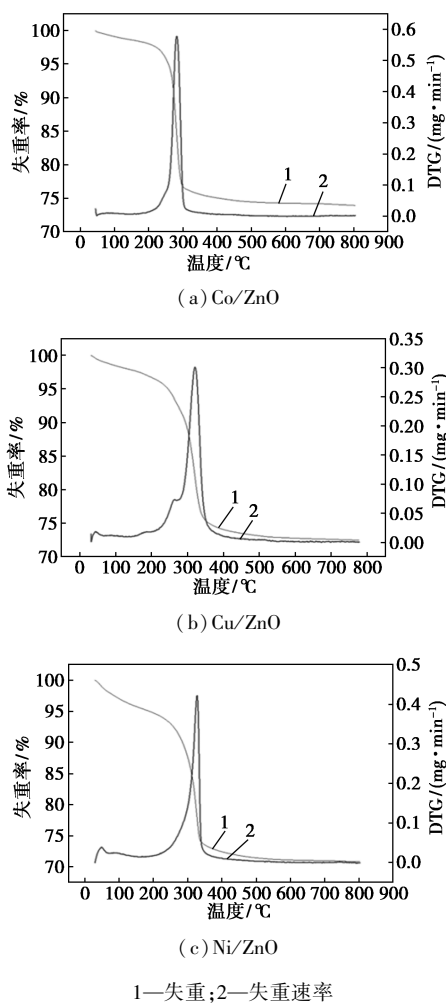


图2 催化剂前驱体的TG谱图

2.1.2 H₂-TPR分析

为了确定催化剂还原温度,运用H₂-TPR技术对焙烧后样品进行分析,结果如图3所示。由图3可知,H₂-TPR曲线主要在150~300℃和320~520℃间出现明显的H₂峰。对于CoO/ZnO,在约280℃和450℃出现2个明显的H₂峰,较弱的Co还原峰来自于游离态的Co氧化物的Co²⁺还原为Co⁰的过程,较强的Co还原峰来自于与载体ZnO具有较强相互作用的Co²⁺还原为Co⁰的过程。对于CuO/ZnO,仅在约260℃出现明显的H₂峰,对应与

ZnO相互作用的Cu²⁺还原为Cu⁺或Cu⁰的过程,显然与CoO/ZnO相比,Cu的氧化物容易还原。对于NiO/ZnO,仅在约450℃出现明显的H₂峰,对应与ZnO具有强相互作用Ni²⁺还原为Ni⁰的过程,显然Ni的氧化物较难还原。因此,实验选择450℃为最佳还原温度。

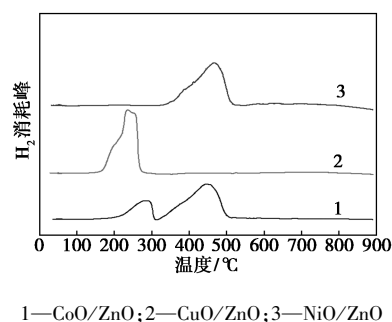
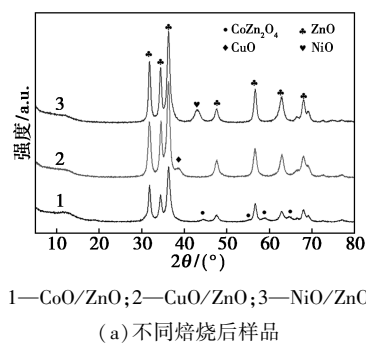


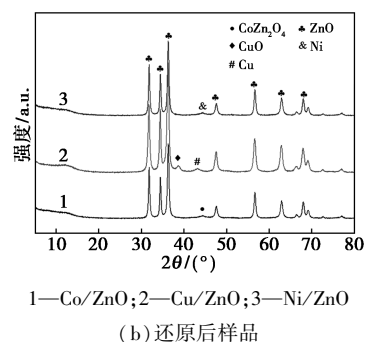
图3 不同氧化态样品的H₂-TPR谱图

2.1.3 XRD分析

催化剂前驱体焙烧和还原后的XRD谱图如图4所示。从图4(a)中可以看出,焙烧后的样品在 2θ 为31.5°、34.5°、36.4°、47.5°、56.7°、63.0°和67.9°的衍射峰归属于ZnO(JCPDF 00-036-1451)。焙烧后的CoO/ZnO在 2θ 为44.7°、55.1°、58.9°和64.7°的衍射峰归属于CoZn₂O₄(JCPDF 00-023-1309),除此之外并未观察到其他Co氧化物的衍射峰,表明焙烧后样品中主要以CoZn₂O₄形式存在^[13]。但由H₂-TPR分析结果可知,焙烧后样品中确实存在游离态



(a) 不同焙烧后样品



(b) 还原后样品

图4 不同焙烧后样品和还原后样品的XRD谱图

Co 氧化物,说明游离态的 Co 氧化物颗粒尺寸较小且均匀分散。而焙烧后的 CuO/ZnO 在 $2\theta=38.7^\circ$ 处出现特征衍射峰归属于 CuO (JCPDF 00-045-0973);焙烧后的 NiO/ZnO 在 $2\theta=43.0^\circ$ 处出现特征衍射峰归属于 NiO (JCPDF 00-047-1049),且衍射峰强度较强。从图 4(b)中可以看出,经 H_2 还原后各样品中活性金属氧化态均得到不同程度的还原。对于 Co/ZnO 催化剂, $CoZn_2O_4$ 的衍射峰强度减弱,表明 Co 氧化物被还原为 Co^0 ,但并未观察到 Co^0 衍射峰,说明形成的 Co^0 颗粒粒径较小或分散均匀。对于 Cu/ZnO 催化剂,CuO 的衍射峰强度减弱,并伴有 Cu^0 衍射峰出现,表明 CuO 被还原为 Cu^0 ;对于 Ni/ZnO 催化剂,NiO 的衍射峰强度减弱,并伴有 Ni^0 衍射峰出现,表明 NiO 被还原为 Ni^0 。

2.1.4 金属质量分数及织构性质

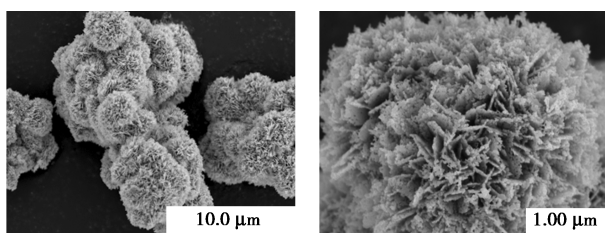
3 种催化剂金属质量分数和织构性质分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,与催化剂理论金属质量分数 (Co 质量分数为 16%,Cu 质量分数为 17.5%和 Ni 质量分数为 16%)相比,经 ICP-AES 确定的催化剂金属质量分数分别为 Co 15.8%、Cu 17.0%和 Ni 15.8%,与理论值基本保持一致。催化剂的织构性质由 N_2 物理吸脱附表征分析,Co/ZnO 催化剂展现出最大的比表面积 ($55.6\text{ m}^2/\text{g}$),Cu/ZnO 催化剂次之 ($42.1\text{ m}^2/\text{g}$),Ni/ZnO 催化剂最小 ($27.5\text{ m}^2/\text{g}$),而比表面积的大小会影响催化剂活性组分与反应物的接触,进而影响其催化性能。

表 1 催化剂的化学组成和织构性质

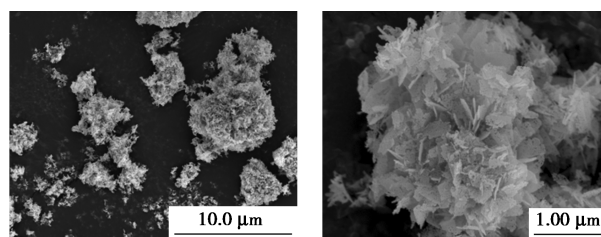
催化剂	Co/ZnO	Cu/ZnO	Ni/ZnO
理论金属质量分数/%	16.0	17.5	16.0
实际金属质量分数/%	15.9	17.0	15.8
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	55.6	42.1	27.5
孔容 $V_p/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.31	0.23	0.18
平均孔径/nm	25.8	30.1	38.7

2.1.5 SEM、TEM 分析

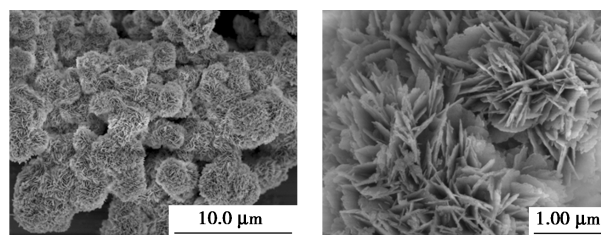
各催化剂样品的 SEM 图如图 5 所示。



(a) Co/ZnO



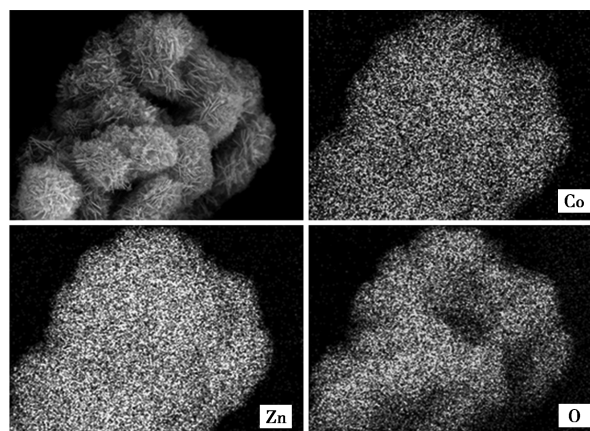
(b) Cu/ZnO



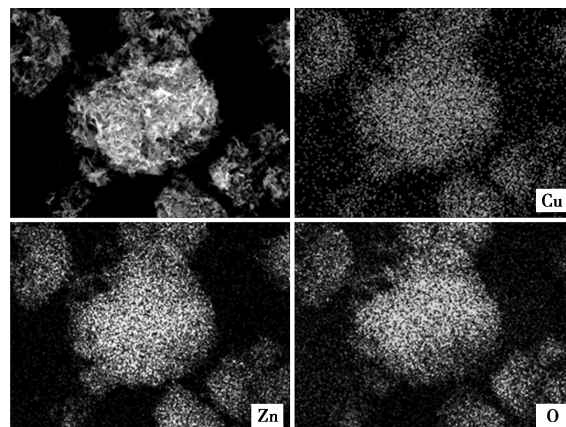
(c) Ni/ZnO

图 5 不同还原态催化剂的 SEM 图

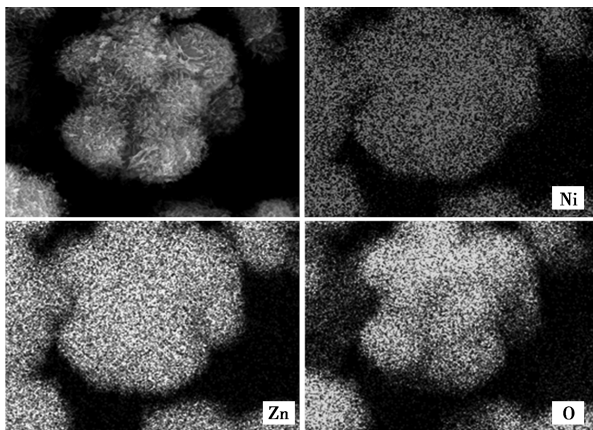
由图 5 可知,还原后的催化剂主要呈现不同类型的“花状”微球,且每个微球均以多层“片状”形貌堆叠构成,这种二次堆叠的形貌对活性组分的分散及催化效果起到重要影响。通过 SEM-EDS 分析相应催化剂组成元素的分布情况,结果如图 6 所示。



(a) Co/ZnO 前驱体



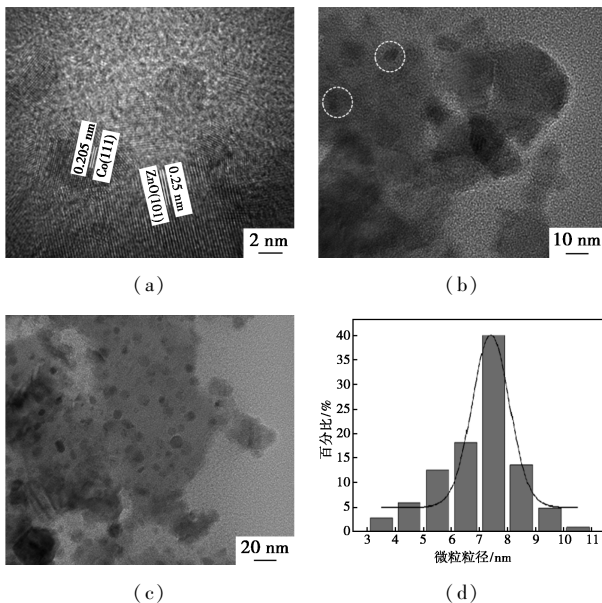
(b) Cu/ZnO 前驱体



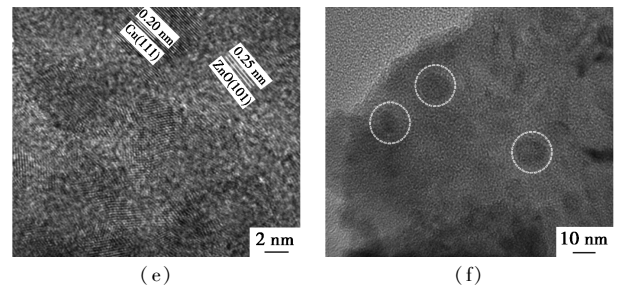
(c) Ni/ZnO 先驱体

图 6 不同还原态催化剂的 SEM-EDS 元素分布图

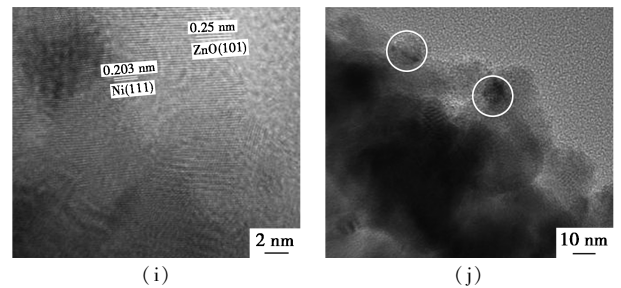
由图 6 可知,在催化剂中 Co(Cu、Ni)、Zn 和 O 三种元素呈均匀分布,这归结为二次分散的“片状”颗粒能够较好地分散金属活性组分。各催化剂样品的 TEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,3 种催化剂中均可以观察到晶面间距(d)为 0.25 nm 的 ZnO(101)晶面结构。此外,从图 7(a)中可以看出,主要是晶面间距(d)为 0.205 nm 的金属 Co(111)晶面,从图 7(e)可以看出,主要是晶面间距(d)为 0.20 nm 的金属 Cu(111)晶面,从图 7(i)中可以看出,主要是晶面间距(d)为 0.203 nm 的金属 Ni(111)晶面,表明在还原态的 3 种催化剂中主要以金属形式存在^[12,14-15]。从图 7(b)~图 7(c)、图 7(f)~图 7(g)和图 7(j)~图 7(k)中可以看出,Co/ZnO 催化剂中金属颗粒分布较为均匀且颗粒较小;Ni/ZnO 催化剂中金属颗粒出现类似团聚现象且颗粒较大;Cu/ZnO 催化剂中金属颗粒尺寸介于两者之间。



(1) Co/ZnO



(2) Cu/ZnO



(3) Ni/ZnO

图 7 不同催化剂的 TEM 图及其粒径分布

通过对图 7(d)、图 7(h)和图 7(l)进行粒径分析可知,Co/ZnO 中催化剂粒径尺寸以 7~8 nm 为中心呈正态分布,Cu/ZnO 中催化剂粒径尺寸以 16~17 nm 为中心呈正态分布,Ni/ZnO 中催化剂粒径尺寸以 27~28 nm 为中心呈正态分布。由此可以推测,由于 Co/ZnO 催化剂中活性金属颗粒分布均匀且颗粒较小,在具体的催化反应过程中展现出较好的催化性能。

2.1.6 XPS 分析

3 种催化剂 XPS 谱图如图 8 所示。由图 8(a)可知,Co/ZnO 催化剂的 Co 2p 谱图可分为 4 个高斯峰。其中结合能为 780.9 eV 和 796.5 eV 的 Co

$2p_{3/2}$ 和 $Co\ 2p_{1/2}$ 双峰归属于金属 Co^0 , 而结合能为 786.0 eV 和 802.7 eV 的双峰归属于 Co^{2+} 。 Co^{2+} 来源于催化剂制备时钝化步骤对于催化剂表面层的氧化, 另外, Co^{2+} 的存在也表明在制备和还原过程中有除 Co 氧化物以外的其他钴物种生成^[16]。由图 8 (b) 可知, Cu/ZnO 催化剂的 $Cu\ 2p$ 谱图可分为 4 个高斯峰。其中结合能在 932.9 eV 和 953.2 eV 的双峰对应于 $Cu\ 2p_{3/2}$ 和 $Cu\ 2p_{1/2}$ 。另外, 在 932.9 eV 和 953.2 eV 附近发现了卫星峰, 表明还原后催化剂样品中活性金属 Cu 发生了部分氧化, 形成少量的 CuO ^[17]。与 Co/ZnO 催化剂类似, Cu/ZnO 中的氧化物是由于催化剂还原过程中的钝化步骤导致, 此结论也在 Ni/ZnO 催化剂中被证实。由图 8 (c) 可知, Ni/ZnO 催化剂的 $Ni\ 2p$ 谱图可分为 6 个高斯峰。其中结合能为 856.2 eV 和 873.6 eV 的 $Ni\ 2p_{3/2}$ 和 $Ni\ 2p_{1/2}$ 双峰归属于 Ni^0 , 而结合能为 861.5 eV 和 879.8 eV 的双峰归属于 Ni^{2+} ^[18]。与上述分析类似, Ni^{2+} 来源于催化剂制备时钝化步骤对于催化剂表面层的氧化。由图 8 (d) 可知, 纯载体 ZnO 中的 $Zn\ 2p$ 的 XPS 谱图中 1021.2 eV 和 1044.3 eV 分别对应了 $Zn\ 2p_{3/2}$ 和 $Zn\ 2p_{1/2}$ 的结合能。与纯 ZnO 载体相比, 负载了 Co 、 Cu 和 Ni 的催化剂中载体 ZnO 中 $Zn\ 2p_{3/2}$ 和 $Zn\ 2p_{1/2}$ 的结合能均向高结合能方向偏移了约 0.2~0.5 eV, 说明活性金属与 ZnO 之间存在较强的相互作用, 此结论也被 H_2 -TPR 结果证实。

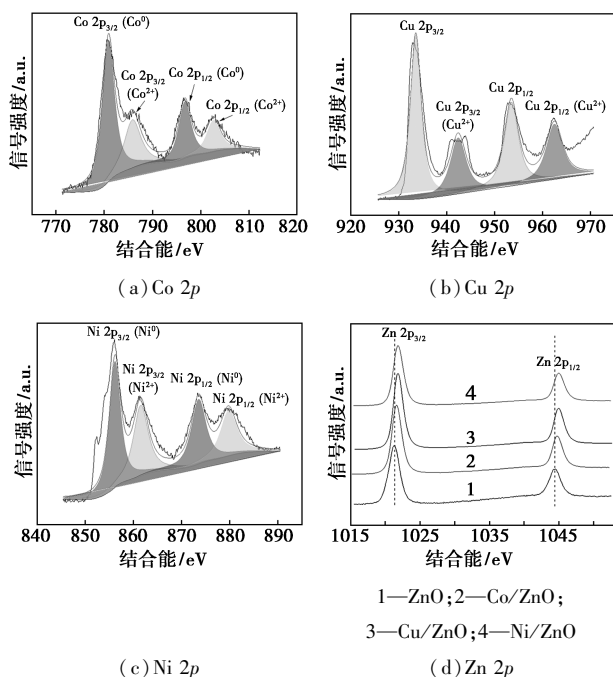
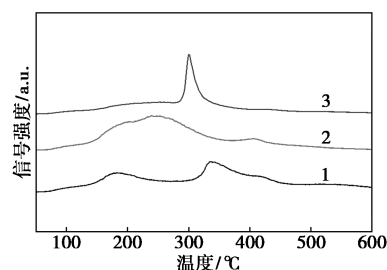


图 8 Co/ZnO 、 Cu/ZnO 和 Ni/ZnO 催化剂的 $Co\ 2p$ 、 $Cu\ 2p$ 、 $Ni\ 2p$ 和 $Zn\ 2p$ 的 XPS 谱图

2.1.7 NH_3 -TPD 分析

3 种催化剂表面酸性位点的 NH_3 -TPD 分析结果如图 9 和表 2 所示。由图 9 可知, Co/ZnO 和 Cu/ZnO 均有 3 个明显的 NH_3 脱附峰, 其中 100~200℃ 处对应弱酸性位点上的 NH_3 的脱附; 200~400℃ 处峰对应中等酸性位点上的 NH_3 的脱附; 400℃ 以上峰对应强酸性位点上的 NH_3 的脱附。而 Ni/ZnO 催化剂有 1 个明显的 NH_3 脱附峰, 对应于中等酸性位点上的 NH_3 的脱附。由表 2 可知, Co/ZnO 催化剂总酸量最高, 为 0.161 mmol/g, Cu/ZnO 催化剂次之, 为 0.148 mmol/g, Ni/ZnO 催化剂总酸量最低, 为 0.125 mmol/g。催化剂酸量的不同也对催化剂的催化性能具有重要影响^[19]。



1— Co/ZnO ; 2— Cu/ZnO ; 3— Ni/ZnO

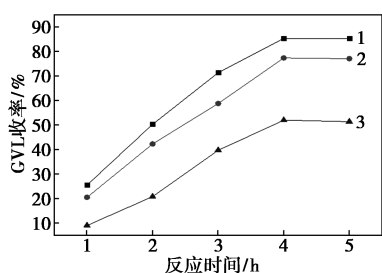
图 9 各催化剂的 NH_3 -TPD 曲线

表 2 催化剂的酸性位点含量分布

催化剂	Co/ZnO	Cu/ZnO	Ni/ZnO
酸总量/(mmol·g ⁻¹)	0.161	0.148	0.125

2.2 催化剂性能评价

3 种催化剂对于 LA 转化为 GVL 的影响情况如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 在反应 1~4 h 内, 目标产物 GVL 的收率均呈现增长趋势; 4 h 后, GVL 的收率基本保持不变。另外, 对比 3 种催化剂的催化性能发现, 反应 4 h 时, Ni/ZnO 催化剂的催化性能最差, GVL 的收率仅为 50.5%, 其次是 Cu/ZnO 催化剂为 77.6%, Co/ZnO 催化剂展现出最优的催化性能, GVL 的收率最高为 85.5%。原因是: Co/ZnO 催化剂中金属 Co^0 可以作为催化活性位点, 在 LA 加氢制备 GVL 中起到活化 H_2 和催化加氢的作用; Co/ZnO 具有最大的比表面积 (55.6 m²/g), 能够提高反应的接触界面; Co/ZnO 具有特定形貌且活性金属 Co^0 颗粒尺寸较小、分布均匀, Co/ZnO 具有较强的金属-载体相互作用, 能够较好地分散活性组分; Co/ZnO 催化剂被证实具有最高的总酸量 (NH_3 -TPD)。因此, Co/ZnO 催化剂具有最优的催化性能。



1—Co/ZnO; 2—Cu/ZnO; 3—Ni/ZnO

图 10 催化剂催化 LA 随时间变化过程

2.3 反应条件及稳定性测试

反应温度、反应压力和催化剂质量对 LA 催化反应的影响如表 3 所示。从表 3 中可以看出,在 110~130℃ 时,LA 的转化率和 GVL 收率均呈上升趋势,在 130℃ 时实现 LA 完全转化,此时 GVL 收率

为 95.5%。进一步升温至 140℃ 时,LA 转化率和 GVL 收率没有明显改变,因此,最佳反应温度为 130℃ 在 1~2 MPa 范围内,随着压力的增加,LA 的转化和 GVL 收率逐渐增加,在 1.5 MPa H₂ 下实现 LA 完全转化,但在 2 MPa H₂ 下 GVL 收率达到最高。进一步增加 H₂ 压力至 2.5 MPa 对反应结果没有明显影响,故最佳反应压力为 2 MPa。当催化剂质量为 50 mg 和 70 mg 时,LA 转化率分别为 88.9% 和 95%,GVL 收率分别为 60.3% 和 88.7%,增加催化剂质量至 100 mg 时,可实现 LA 完全转化,GVL 收率增加至 95.5%,进一步增加催化剂的质量至 120 mg 对反应结果没有明显影响。因此,最佳反应条件为:反应温度为 130℃、反应压力为 2 MPa H₂、催化剂质量为 100 mg,反应 4 h 后 LA 转化率为 100%,GVL 收率为 95.5%。

表 3 反应温度、反应压力和催化剂质量对 LA 催化反应的影响

	温度/℃					压力/MPa			催化剂质量/mg			
	110	120	130	140		1	1.5	2	2.5	50	70	100
LA 转化率	81.5	95.5	100.0	100.0	90.0	100.0	100.0	100.0	88.9	95.0	100.0	100.0
GVL 收率	68.1	86.5	95.5	95.2	78.8	90.5	95.5	95.2	60.3	88.7	95.5	95.5

另外,研究了 3 种催化剂的循环使用性能,结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出,Co/ZnO 在 5 次循环试验后仍能保持较好的催化活性,第 6 次循环后催化性能才有轻微的降低,而对于 Cu/ZnO 催化剂和 Ni/ZnO 催化剂,在第 3 次和 4 次循环后,催化性能都有大幅下降,表明 Co/ZnO 可作为一种稳定的催化剂应用于 LA 制备 GVL。

表 4 催化剂的循环使用性能

循环次数	GVL 收率/%						
	0	1	2	3	4	5	6
Co/ZnO	85.5	85.2	85.5	85.1	85.5	85.2	80.0
Cu/ZnO	77.5	77.1	69.5	65.4	58.8	55.5	54.5
Ni/ZnO	52.1	52.1	52.0	51.8	49.0	44.0	42.0

3 结论

通过简单的化学共沉淀方法成功合成了金属离子均匀分布的催化剂前驱体,经焙烧、还原得到 3 种锌基双金属催化剂,并将其用于 LA 催化转化制备 GVL。结果表明,制备得到的 3 种催化剂均具有类似花状形貌且颗粒尺寸分布均匀。初步催化结果表明,Co/ZnO 催化剂展现出了最佳的反应活性,Cu/ZnO 催化活性次之,Ni/ZnO 催化活性最差。Co/

ZnO 催化剂的高催化活性主要来自于 Co⁰ 金属位点、Co⁰ 与 ZnO 间强相互作用以及高的酸性位点含量。通过优化获得最佳反应条件:反应温度为 130℃、反应压力为 2 MPa H₂、催化剂质量为 100 mg,反应 4 h 后 LA 转化率为 100%,GVL 收率为 95.5%,此外,催化剂展现出了较好的稳定性。

参考文献

- [1] Lennen R M, Pflieger B F. Microbial production of fatty acid-derived fuels and chemicals[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2013, 24(6): 1044-1053.
- [2] Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(4): 1538-1558.
- [3] Zhang K, Meng Q, Wu H, et al. Levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone over single Ru atoms on a TiO₂@nitrogen doped carbon support[J]. Green Chemistry, 2021, 23(4): 1621-1627.
- [4] Zhang Z H. Synthesis of gamma-valerolactone from carbohydrates and its applications[J]. Chemsuschem, 2016, 9(2): 156-171.
- [5] Ibrahim M, Poreddy R, Philippot K, et al. Chemoselective hydrogenation of arenes by PVP supported Rh nanoparticles[J]. Dalton Trans, 2016, 45(48): 19368-19373.
- [6] 吕奇坤, 李伟乐, 唐兴, 等. NiAl 复合催化剂催化乙酰丙酸加氢制备 γ -戊内酯[J]. 精细化工, 2023, 40(9): 1985-1993, 2063.
- [7] Ishikawa S, Jones D R, Iqbal S, et al. Identification of the catalytically active component of Cu-Zr-O catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone[J]. Green Chemistry, 2017, 19(1): 225-236.

(下转第 175 页)

- [2] Zhao D D, Williams J M, Li Z Z, *et al.* Hydration of cement pastes with calcium carbonate polymorphs [J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 173: 107270.
- [3] Liang W, Ge X, Lin Q, *et al.* Ternary composite degradable plastics based on *Alpinia galanga* essential oil Pickering emulsion templates: A potential multifunctional active packaging [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 257: 128580.
- [4] Ding F, Long S, Huang X, *et al.* Emerging Pickering emulsion films for bio-based food packaging applications [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2024, 42: 101242.
- [5] Sharkawy A, Rodrigues A E. Plant gums in Pickering emulsions: A review of sources, properties, applications, and future perspectives [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 332: 121900.
- [6] Tian Y, Sun F, Wang Z, *et al.* Research progress on plant-based protein Pickering particles: Stabilization mechanisms, preparation methods, and application prospects in the food industry [J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 21: 101066.
- [7] Sun Z, Yan X, Xiao Y, *et al.* Pickering emulsions stabilized by colloidal surfactants: Role of solid particles [J]. *Particology*, 2022, 64: 153–163.
- [8] Dekker R I, Velandia S F, K ibbeaar H V M, *et al.* Is there a difference between surfactant-stabilised and Pickering emulsions? [J]. *Soft Matter*, 2023, 19(10): 1941–1951.
- [9] Wang H, Zhang M, Hu J, *et al.* Sustainable preparation of surface functionalized cellulose nanocrystals and their application for Pickering emulsions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 297: 120062.
- [10] Jiang F, Zhu Y, Hu W X, *et al.* Characterization of quinoa starch nanoparticles as a stabilizer for oil in water Pickering emulsion [J]. *Food Chemistry*, 2023, 427: 136697.
- [11] Zia R, Poortinga A T, Nazir A, *et al.* Preparation of acid-responsive antibubbles from CaCO₃-based Pickering emulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 652: 2054–2065.
- [12] 高健强, 贺拥军, 芦建华. CdS/SiO₂ 复合粒子的制备及稳定 Pickering 乳液的性能研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(5): 170–175.
- [13] Marto J, Nunes A, Martins A M, *et al.* Pickering emulsions stabilized by calcium carbonate particles: A new topical formulation [J]. *Cosmetics*, 2020, 7(3): 62.
- [14] Zhang Y X, Bao Y, Zhang W B, *et al.* Factors that affect Pickering emulsions stabilized by mesoporous hollow silica microspheres [J]. *Colloid and Interface Science*, 2023, 633: 1012–1021.
- [15] 赵文琪, 邓燕君, 朱春英, 等. 纳米粒子稳定的 Pickering 乳液及其液滴聚并动力学研究进展 [J]. *化工学报*, 2024, 75(1): 33–46.
- [16] Huang F, Liang Y, He Y. On the Pickering emulsions stabilized by calcium carbonate particles with various morphologies [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 580: 123722.
- [17] Mengual O, Meunier G, Cayre I, *et al.* Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: The TUR-BISCAN MA 1000 [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 152(1): 111–123.
- [18] 崔巧枝, 姚盛宇, 龚福忠. 多重光散射技术研究乳液体系 OP-4/癸烷/盐酸的稳定性 [J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(6): 1968–1975.
- [19] Oral Ç, Ercan B. Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles [J]. *Power Technology*, 2018, 339: 781–788.
- [20] 丁文金, 刘卓齐, 陈秋菊, 等. 电石渣矿化 CO₂-可控制备碳酸钙的实验研究 [J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 2023, 60(4): 143–151.
- [21] Ding B, Ahmadi S H, Babak P, *et al.* On the stability of Pickering and classical nanoemulsions: Theory and experiments [J]. *Langmuir*, 2023, 39(20): 6975–6991. ■
- Chemistry, 2018, 20: 4299–4307.
- [14] 陈浩, 陈桂, 宋丹丹, 等. 高活性 Cu-ZnO@SiO₂ 纳米催化剂催化 CO₂ 加氢制甲醇 [J]. *高等学校化学学报*, 2023, 44(11): 122–130.
- [15] Li S, Zhang X, Bai L, *et al.* Co/ZnO/NC composites obtained by ZIF derived from Co-Zn oxides as highly efficient catalyst for reduction of *p*-nitrophenol [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2021, 99(1): 101–108.
- [16] He Z H, Jiang C S, Wang Z Y, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates to bio-fuels over Co-based bimetallic catalysts [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(9): 4558–4569.
- [17] 于欣瑞, 张金玉, 杨海兴, 等. Cu/ZnO 催化剂的金属载体相互作用及其对糠醛加氢制糠醇反应性能的影响 [J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2024, 52(8): 1045–1056.
- [18] Wang W X, Li X K, Zhang Y, *et al.* Strong metal-support interactions between Ni and ZnO particles and their effect on the methanation performance of Ni/ZnO [J]. *Catalysis science & technology*, 2017, 7(19): 4413–4421.
- [19] Fu J, Sheng D, Lu X. Hydrogenation of levulinic acid over nickel catalysts supported on aluminum oxide to prepare γ -valerolactone [J]. *Catalysts*, 2015, 6(1): 1–10. ■
- (上接第 169 页)
- [8] Gebessillase M N, Raguindin R Q, Kim H, *et al.* Supported bimetallic catalysts for the solvent-free hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: Effect of metal combination (Ni-Cu, Ni-Co, Cu-Co) [J]. *Catalysts*, 2020, 10(11): 1354.
- [9] Wang H, Chen C, Zhang H, *et al.* An efficient and reusable bimetallic Ni₃Fe NPs@C catalyst for selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(10): 1599–1607.
- [10] Luo W H, Sankar M, Beale A M, *et al.* High performing and stable supported nano-alloys for the catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 1–10.
- [11] Huang X, Liu K, Vrijburg W L, *et al.* Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Fe-Re/TiO₂ catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 278: 119314.
- [12] Han W P, Wang S J, Liu Y J, *et al.* Efficient conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran by the rational design of NiZn catalysts [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 531: 112698.
- [13] Zhao H Y, Jiang Y Y, Chen P, *et al.* CoZn-ZIF-derived ZnCo₂O₄-framework for the synthesis of alcohols from glycerol [J]. *Green*