

金属-分子筛催化剂的构建、表征及其在 γ -戊内酯合成中的性能研究

原 野, 孙红男*, 木泰华

(中国农业科学院农产品加工研究所, 农业农村部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193)

摘要: γ -戊内酯 (GVL) 作为一种重要的生物质平台分子, 在溶剂、燃料和化学品合成中具有广泛应用前景。以不同硅铝比的 H β 和 HZSM-5 分子筛为载体, 采用浸渍法构建了 CoNi 及 CoNiFe 金属-分子筛催化剂, 系统考察了其在乙酰丙酸与甲酸反应体系中合成 GVL 的催化性能。通过电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、X 射线衍射 (XRD) 等手段对催化剂结构、形貌及表面性质进行表征。结果表明, 金属组分在分子筛表面均匀分散, 部分形成合金相, 且载体酸性与孔结构对催化性能具有显著影响。在 CoNiFe/H β -40 催化剂作用下, GVL 产率最高达 5.57%, 显著高于其他催化剂 (0.14%~2.45%), 为开发高效非贵金属催化剂及生物质资源高值化利用提供了理论依据。

关键词: γ -戊内酯; 分子筛; 非贵金属催化剂; 乙酰丙酸; 生物质转化; 催化剂表征

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0130-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.023

Construction and characterization of metal-zeolite catalysts and their performance in the synthesis of γ -valerolactone

YUAN Ye, SUN Hong-nan*, MU Tai-hua

(Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China)

Abstract: γ -valerolactone (GVL) is an important biomass-derived platform molecule with broad application prospects in solvents, fuels, and chemical synthesis. In this study, a series of CoNi and CoNiFe metal-zeolite bifunctional catalysts supported on H β and HZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios were prepared via the impregnation method. Their catalytic performance in the synthesis of GVL from levulinic acid (LA) and formic acid (FA) was systematically evaluated. The catalysts were characterized by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and X-ray diffraction (XRD) and other techniques. The results indicate that the metal species were uniformly dispersed on the zeolite surface, with partial formation of alloy phases. The acidity and pore structure of the supports were found to significantly influence the catalytic performance. Among all catalysts, CoNiFe/H β -40 exhibited the highest GVL yield of 5.57%, significantly higher than those of other catalysts (0.14%~2.45%). This study provides a theoretical basis for the development of efficient non-noble metal catalysts and the valorization of biomass resources.

Key words: γ -valerolactone; zeolite; non-noble metal catalyst; levulinic acid; biomass conversion; catalyst characterization

γ -戊内酯 (γ -valerolactone, GVL) 是一种具有重要应用价值的平台化合物, 具有高溶解性、低毒性、热稳定性和生物相容性等多方面良好特性^[1], 广泛应用于燃料添加剂、绿色溶剂及精细化工等领域^[2]。与传统石油基化学品相比, GVL 来源于可持续的天然生物质, 可生物降解^[3], 在生命周期内对人与生态环境影响小, 在实际应用中, 部分功能特性 (高溶解性、高沸点、高能量密度等) 优于石油基化学品^[4]。因此, 其高效合成与利用对于推动我国绿色低碳循环发展、实现“碳中和”战略目标具有

重大意义。

传统 GVL 合成主要包括生物质预处理、酸水解生产乙酰丙酸, 以及乙酰丙酸 (Levulinic Acid, LA) 催化加氢等工序, 在该转化路径中, 主要由液体酸/固体酸搭配贵金属催化剂 (Ru、Au、Pd 等) 组成双功能催化体系^[5]。早期合成 GVL 的催化体系主要以均相催化为主, 一些贵金属配合物在反应中起关键作用, Fábos 等^[6]采用 Shvo-Ru 配合物均相催化剂催化 LA 加氢合成 GVL, 得到 99.9% 的 GVL 选择性。但均相催化剂热稳定性差, 分离难度大, 易造成

收稿日期: 2025-11-03; 修回日期: 2026-05-28

基金项目: 国家甘薯产业技术体系 (CARS-10)

作者简介: 原野 (2000-), 男, 硕士生, 研究方向为农产品加工副产物综合利用, yy574745505@163.com; 孙红男 (1983-), 女, 博士, 研究员, 研究方向为薯类加工与副产物综合利用, 通讯联系人, sunhongnan@caas.cn。

残留,重复利用困难。

为此,研究重点逐渐转向易分离和重复利用的非均相催化体系。目前,非均相催化体系多采用贵金属作为活性中心,贵金属负载于固相载体,在 GVL 合成中展现出优良性能。Zhu 等^[7]以 ZrO_2 为载体,成功合成 Au/ZrO_2 催化剂,配合 ZSM-5 分子筛,实现半纤维素向 GVL 的高效转化,获得 61.5% 的 GVL 产率。这种双功能非均相催化体系中贵金属成本高,固体酸与金属分离困难,催化剂再生与循环利用受限。因此,亟需通过结构设计与材料集成,开发高效、低成本、可循环的一体化双功能催化剂。

分子筛因其高比表面积、可调酸性以及规整的孔道结构,被认为是理想的催化剂载体^[8]。其内部富含 Lewis 酸性位点与 Brønsted 酸性位点,能够高效催化生物质衍生物的水解反应,生成 LA^[9]。此外,分子筛的孔道结构可有效容纳并稳定分散金属纳米颗粒或团簇,通过金属-载体相互作用将其牢固锚定于孔道内部^[10],催化 LA 向 GVL 的加氢转化。

研究表明,一些非贵金属元素(如 Co、Ni、Fe 等)同样具有催化 LA 加氢的能力,Zhu 等^[11]利用 CoNi 双金属催化剂成功催化 LA 转化为 GVL,GVL 选择性超过 95%。Shao 等^[12]制备了一种 CoNiFe 三金属催化剂,其中 NiFe 和 CoFe 合金提高了金属分散性和还原能力,从而使糠醛向 GVL 转化的产率达到 85.7%。

基于此,本研究选取不同硅铝比的 H β 与 HZSM-5 分子筛作为载体,采用浸渍法构建 CoNi 及 CoNiFe 金属-分子筛双功能催化剂,系统分析其物理化学性质与催化性能,旨在筛选出适用于生物质衍生的平台化合物合成 GVL 的高效催化剂,为生物质资源的高值转化提供理论支持与技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

γ -戊内酯分析标准品(98%),上海源叶生物科技有限公司;H β 分子筛、HZSM-5 分子筛,南化(天津)催化剂有限公司;六水合硝酸钴、六水合硝酸镍、九水合硝酸铁,国药集团化学试剂有限公司;乙酰丙酸、甲酸,上海麦克林生化科技股份有限公司;氢气、氮气,北京千禧京城气体有限公司。除标明外,其余试剂均为分析纯,所有实验中使用的水均为去离子水。

1.2 仪器与设备

MC500 型多功能反应釜,北京世纪森朗仪器有限公司;KSL-1750X 型马弗炉、OTF-1200X 型管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;Agilent 7890B 型气相色谱仪、Agilent 7700 型电感耦合等离子质谱仪,安捷伦科技(中国)有限公司;Ultima IV 型原位 X 射线粉末衍射仪,日本株式会社理学公司;TriStar II 3flex 型比表面及孔隙度分析仪,美国麦奇克仪器有限公司;BELCAT-A 型程序升温化学吸附仪,日本麦奇克拜尔有限公司;Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司;JEM-2100F 型场发射透射电子显微镜,日本电子株式会社;K-Alpha 型 X 射线光电能谱分析仪,赛默飞世尔科技公司;MA204E/A 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;BPG-9240A 型精密鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 负载型金属-分子筛催化剂制备

参照 Zu 等^[13]的方法稍作更改,制备负载型金属-分子筛催化剂。双金属总负载量为质量分数 10%(Co 与 Ni 各 5%)。以 CoNi/H β -25(负载 CoNi 的硅铝比为 25 的氢离子型 β 分子筛)为例:混合 1 mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1.7 mol/L)和 1 mL $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.7 mol/L)溶液,滴加到 2 g H β -25 粉末中,充分搅拌均匀,浸渍 3 h。CoNi/H β -40、CoNi/HZSM-5-25、CoNi/HZSM-5-50 制备方法同上。三金属负载量为 15%(Co、Ni 和 Fe 各 5%)。以 CoNiFe/H β -25 为例:混合 1 mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1.7 mol/L)、1 mL $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1.7 mol/L)和 1 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液(1.8 mol/L),滴加到 2 g H β -25 粉末中,充分搅拌均匀,浸渍 3 h。CoNiFe/H β -40、CoNiFe/HZSM-5-25、CoNiFe/HZSM-5-50 制备方法同上。浸渍产物在 120℃ 下干燥 2 h,500℃ 下煅烧 4 h(升温速率 10℃/min),最后在 600℃、 H_2 (20 mL/min)和 N_2 (80 mL/min)气流下还原 6 h。

1.3.2 催化剂表征

(1)电感耦合等离子质谱(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS):采用电感耦合等离子体质谱仪测定催化剂中金属的实际负载量。(2)X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD):使用 Cu K α 射线源($\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压 40 kV,管电流 20 mA,扫描范围 5~80°,扫描速率 10°/min。(3) N_2 物理吸附:参照 Li 等^[14]的方法,在吸附实验进行

前,样品在 300℃、真空条件下处理 4 h。在 -196℃ 下进行氮气吸附脱附等温曲线测定。微孔表面积和体积通过 t -plot 法测定,比表面积使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算。总孔体积来源于在 $p/p_0 = 0.99$ 时吸附的 N_2 量,并通过减去微孔体积来计算介孔体积。使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法从等温线的吸附分支获得介孔的尺寸分布。(4) 氨气程序升温脱附 (NH_3 -Temperature Programmed Desorption, NH_3 -TPD): 参照 Qiao 等^[15] 的方法,使用电子天平称量 100 mg 的催化剂,置于 U 型石英管中。在 300℃ 的条件下,使用氨气预处理 1 h,气体流量为 30 mL/min。预处理后,降温到 80℃。随后将气体切换成 5% NH_3 ,在 80℃ 吸附 2 h,气体流量为 30 mL/min。将气体切换成氮气,吹扫 1 h,气体流量为 30 mL/min。然后开始程序升温,升温速率 10℃/min,直至 700℃。TCD 检测器记录 NH_3 脱附信号。(5) 吡啶吸附傅里叶变换红外光谱 (Pyridine-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Py-FTIR): 参照 Liao 等^[16] 的方法,样品在 300℃、真空条件下处理 4 h。在室温下吸附吡啶至饱和,在真空或惰性气体的条件下升温至 150℃ 和 350℃,采集红外谱图,于 150℃ 下测得的酸量为总酸量,350℃ 下测得的为强酸量。其中 1450 cm^{-1} 和 1540 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别对应 Lewis 酸 (简称 L 酸) 和 Brønsted 酸 (简称 B 酸) 的酸性中心,峰面积之比表示 L 酸和 B 酸的酸量之比。(6) 场发射透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM): 在 JEM-2100F 系统电子显微镜上用场发射枪在 200 kV 下拍摄了透射电镜 (TEM)、高分辨透射电镜 (High Resolution Transmission Electron Microscope, HR-TEM)、大角度环形暗场扫描透射电镜 (High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, HAADF-STEM) 和元素映射图像。(7) X 射线光电子能谱 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS): 使用 X 射线光电子能谱仪分析表面元素组成与化学状态,结合能以 C 1s (284.6 eV) 进行校准。

1.3.3 γ -戊内酯定量方法建立

采用气相色谱法建立 GVL 定量分析方法,绘制标准曲线。具体方法如下:(1) 配制标准溶液:取 100 mg GVL 标准品于 10 mL 容量瓶中,用去离子水定容至刻度线,得到浓度为 10 mg/mL 的 GVL 标准溶液,用去离子水逐级稀释至浓度为 50、100、200、400、600、800、1 000、1 200 $\mu g/mL$ 的标准溶液。(2) 分析方法:在配备 DB-5 色谱柱 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$

0.25 μm) 和氢火焰离子化检测器 (Flame Ionization Detector, FID) 的 Agilent 7890B 型气相色谱仪上进行分析,载气为氮气,流速 1.0 mL/min,检测器温度 250℃,进样口温度 300℃,进样量 1.0 μL ,分流比 10:1,柱温箱温度以 20℃/min 的速率从 50℃ 升温到 230℃,然后柱温箱温度以 15℃/min 的速率从 230℃ 升温到 260℃,并在 260℃ 保持 5 min。(3) 标准曲线:以 GVL 标准溶液浓度为横坐标,对应峰面积为纵坐标,作散点图,线性拟合后得到线性方程 $y = 0.4294x - 7.5173$ (图 1),相关系数 (R^2) 大于 0.999,表明方法可靠性高。

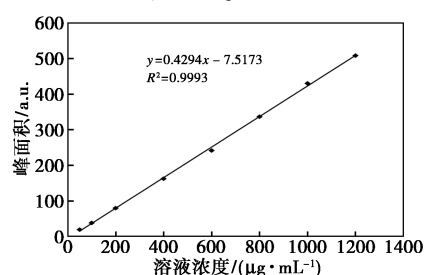


图 1 γ -戊内酯的标准曲线

1.3.4 催化性能评价

以 LA 为反应物、甲酸 (Formic Acid, FA) 为氢源,在不同催化剂 (包括 CoNi/H β -25、CoNi/H β -40、CoNi/HZSM-5-25、CoNi/HZSM-5-50 及其对应 CoNiFe 负载样品) 催化下进行反应。具体条件如下:将 9 mmol LA 与 9 mmol FA 溶解于 50 mL 去离子水中,加入 1 g 催化剂,混合均匀,加入反应釜, N_2 吹扫 3 次后加压至 1 MPa,在 200℃ 下反应 4 h。产物通过过滤分离,在 Agilent 7890B 气相色谱仪上对滤液进行分析,定量 GVL,以 GVL 产率为指标评价催化性能。按公式 (1) 计算 GVL 产率。

$$\text{GVL 产率}(\%) = \left(\frac{\text{产物中的 GVL 摩尔数}}{\text{反应液中的 LA 摩尔数}} \right) \times 100 \quad (1)$$

1.4 数据处理

所有实验均独立重复 3 次,结果以平均值 $\pm$ 标准差 (Mean $\pm$ SD) 表示。采用 SPSS 27.0 软件进行单因素方差分析,组间比较使用 Duncan 多重检验,以 $P < 0.05$ 为差异具有统计学意义。采用 Origin 2025 软件进行图形绘制。

2 结果与讨论

2.1 催化剂实际金属负载量分析

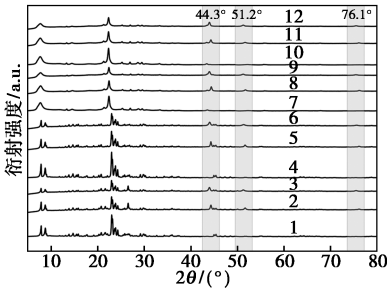
通过 ICP-MS 测定催化剂的金属实际负载量,结果如表 1 所示。所有催化剂中 Co、Ni、Fe 的理论负载量均为 5%,实际负载量在 4.3~5.5% 范围内,表明金属已成功负载至分子筛表面或孔道中。

表 1 不同催化剂的金属实际负载量

催化剂	Fe 负载量/%	Co 负载量/%	Ni 负载量/%
CoNiFe/H β -25	4.28	4.56	4.62
CoNi/H β -25	0.03	4.97	5.01
CoNiFe/H β -40	4.63	4.70	4.77
CoNi/H β -40	0.03	5.41	5.54
CoNiFe/HZSM-5-25	4.64	4.75	4.76
CoNi/HZSM-5-25	0.09	4.65	4.69
CoNiFe/HZSM-5-50	4.02	4.47	4.51
CoNi/HZSM-5-50	0.04	4.89	4.94

2.2 催化剂晶体结构分析

HZSM-5 与 H β 分子筛及其负载不同金属 (Co、Ni、Fe) 的催化剂的 XRD 图谱如图 2 所示。HZSM-5 在 7.9、8.9、23.0、23.9° 和 24.4° 处出现一系列典型的特征衍射峰,这些峰对应于 MFI 拓扑结构^[17]; H β 分子筛样品在 7.7、21.5、22.5° 和 25.3° 处出现明显衍射峰,对应 BEA 拓扑结构的特征反射面^[18]。



1—HZSM-5-50;2—CoNi/HZSM-5-50;3—CoNiFe/HZSM-5-50;
4—HZSM-5-25;5—CoNi/HZSM-5-25;6—CoNiFe/HZSM-5-25;
7—H β -40;8—CoNi/H β -40;9—CoNiFe/H β -40;
10—H β -25;11—CoNi/H β -25;12—CoNiFe/H β -25

图 2 不同催化剂的 X 射线衍射图

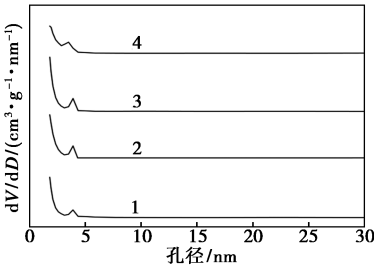
在负载金属后,所有样品在 44.3、51.2° 和 76.1° 处出现新的衍射峰,这些峰分别归属于 Co、Ni、Fe 金属及其合金相 (CoNi、CoFe、NiFe 等)^[19],表明金属成功负载于分子筛载体,且在还原后成功形成了合金相。合金化可优化金属电子结构,促进氢溢流效应,增强金属-载体间相互作用,从而有助于提高加氢活性与催化稳定性^[20]。与 CoNi 样品相比,CoNiFe 样品的合金峰强度略高,可能是三金属合金结晶度更高或金属颗粒尺寸略大。同时,未观察到明显的金属氧化物衍射峰,说明在还原过程中金属氧化物基本被还原为金属态。

负载金属后,所有样品的分子筛骨架特征峰依然存在,且峰位未发生明显变化,说明 Co、Ni 及 Fe 的引入并未破坏 HZSM-5 和 H β 的晶体结构,分子

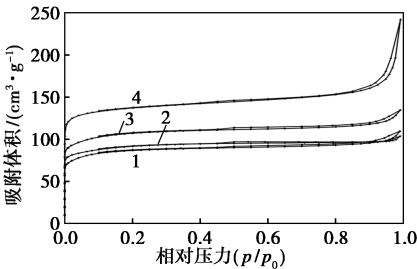
筛框架结构保持完整。然而,负载金属后的分子筛在相同峰位的特征峰强度略有降低,这主要归因于金属颗粒的引入造成了 X 射线散射的部分遮挡和晶面缺陷的增加。同时,金属的负载可能引起分子筛局部结构畸变或结晶度的轻微降低,从而导致衍射强度下降^[21]。

2.3 催化剂孔结构特性分析

N₂ 吸附-脱附曲线如图 3(a) 所示,所有样品均呈现典型的 IV 型等温线,并在高相对压力区出现明显的滞后环,表明材料具有微孔-介孔复合结构^[22]。图 3(b) 展示的孔径分布进一步证实材料以微孔为主,并伴有少量 3~5 nm 的介孔。



(a) 不同催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线



(b) 不同催化剂的孔径分布

1—HZSM-5-50;2—CoNi/HZSM-5-25;3—HZSM-5-25;
4—CoNi/H β -25

图 3 不同催化剂的质构特性

表 2 所示的比表面积和孔容数据表明,HZSM-5-25 具有较高的微孔比表面积 (390.33 m²/g) 和以微孔为主的孔容 (0.164 cm³/g, 孔径 2.06 nm)。与之相比,CoNi/HZSM-5-25 的比表面积与孔容均有所下降,这主要归因于金属前驱体或还原后金属颗粒部分占据或堵塞了分子筛孔道,及热处理 (煅烧、还原) 引起的局部结晶度下降或孔结构重构^[23]。相反,CoNi/H β -25 表现出最高的比表面积和总孔容 (536.89 m²/g, 0.375 cm³/g),其介孔体积和孔径均大于 HZSM-5 样品,表明金属的引入有利于形成或保持开放的介孔通道,从而促进金属分散与分子扩散^[24],这为其提供了更多的活性位点暴露机会和更优的传质性能。这些结构差异为不同催化剂在

催化转化中表现出不同活性提供了合理的微观结构基础。

表 2 不同催化剂的质构特性

催化剂	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{ext}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}/$ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}/$ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
HZSM-5-25	403.49	390.33	13.16	0.208	0.164	0.044	2.06
HZSM-5-50	325.32	312.43	12.89	0.169	0.131	0.038	2.08
CoNi/H β -25	536.89	493.65	43.24	0.375	0.196	0.179	2.79
CoNi/HZSM-5-25	348.35	341.21	7.14	0.160	0.142	0.018	1.84

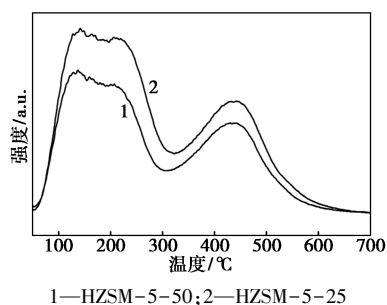
2.4 催化剂酸性位点分析

酸性位点定量结果(表 3)显示,负载 CoNi 后 HZSM-5-25 的酸性位点数量增加,表明金属与分子筛间的相互作用可有效调控载体酸性。在 4 种催化剂中,CoNi/HZSM-5-25 的总 B 酸与强 B 酸含量最高,而 CoNi/H β -25 的总 L 酸与强 L 酸含量最高。在 GVL 合成反应中,B 酸中心有助于乙酰丙酸的吸附与活化,而 L 酸中心可能促进甲酸的分解产氢,二者的协同作用对反应至关重要。

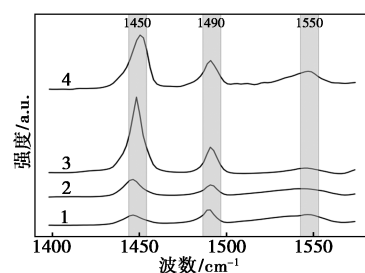
表 3 不同催化剂的酸性位点含量及比例

催化剂	总 B 酸/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	总 L 酸/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	B/L 酸比	强 B 酸/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	强 L 酸/ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
HZSM-5-25	174.30	126.98	1.37	65.75	23.30
HZSM-5-50	198.13	73.26	2.70	112.52	7.01
CoNi/H β -25	97.52	479.63	0.20	71.05	222.31
CoNi/HZSM-5-25	208.72	397.30	0.53	144.30	175.32

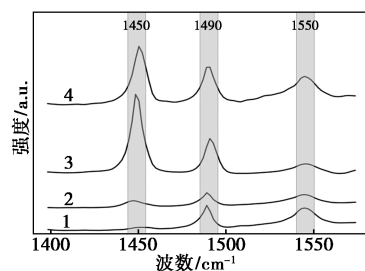
通过 NH_3 -TPD 与 Py-FTIR 对催化剂酸性进行了表征。如图 4(a)所示,100~300℃ 区间对应弱酸位点,300℃ 以上为强酸位点,酸量与峰面积成正比^[25]。由图可见,HZSM-5-25 的强、弱酸量均高于 HZSM-5-50。在图 4(b)、(c)中,150℃ 下表征总酸位点,350℃ 下表征强酸位点。1 450 cm^{-1} 处吸收峰对应 L 酸位点,1 550 cm^{-1} 处为 B 酸位点,1 490 cm^{-1} 处反映总酸量^[26]。



(a) NH_3 -TPD 图



1—HZSM-5-50; 2—HZSM-5-25; 3—CoNi/H β -25;
4—CoNi/HZSM-5-25
(b) 150℃ 下 Py-FTIR 图

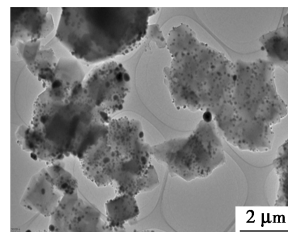


1—HZSM-5-50; 2—HZSM-5-25; 3—CoNi/H β -25;
4—CoNi/HZSM-5-25
(c) 350℃ 下 Py-FTIR 图

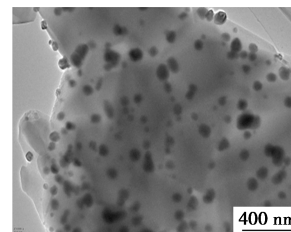
图 4 不同催化剂的酸性位点表征

2.5 催化剂微观形貌分析

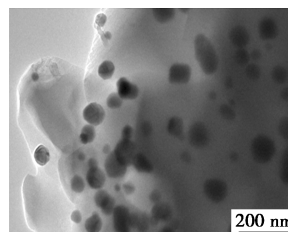
如图 5(a)~(d)所示,CoNi/HZSM-5-25 催化剂中金属颗粒均匀分布于分子筛表面及部分孔道内部,未观察到明显的金属团聚现象,颗粒平均尺寸约为 50~100 nm。图 5(e)和图 5(f)进一步显示出清晰的晶格条纹,其晶面间距与 CoNi 合金的特征晶面对应,说明催化剂中形成了结构完整的 CoNi 合金相^[27]。在图 5(g)中,亮度较高的区域对应于 CoNi 合金颗粒,进一步证明金属颗粒在载体表面具有良好的分散状态。图 5(h)~(k)结果显示,Co 与 Ni



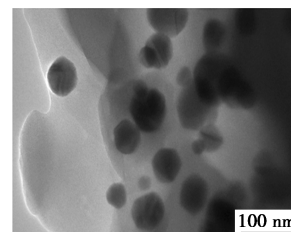
(a) TEM 图



(b) TEM 图



(c) TEM 图



(d) TEM 图

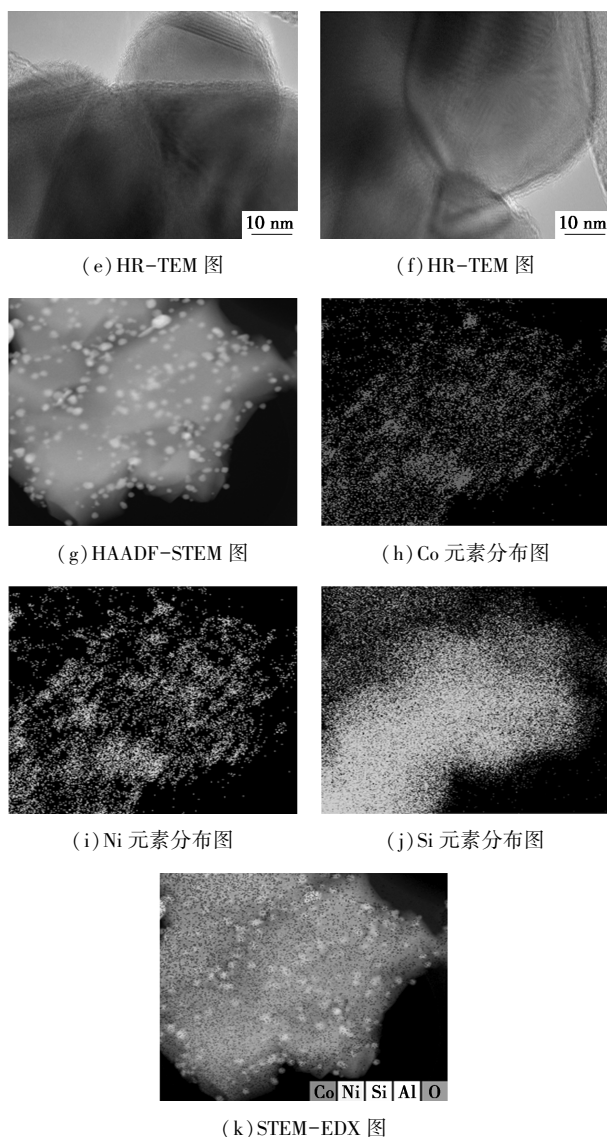


图 5 CoNi/HZSM-5-25 的形貌表征

在整个成像区域内分布均匀,未见明显的富集或分层现象。

2.6 催化剂表面元素化学状态分析

如图 6(a)所示,CoNi/HZSM-5-25 催化剂中主要含有 Co、Ni、Si、Al、O 和 C 元素。图 6(b)中,781.5 eV 与 793.3 eV 处的特征峰分别对应于 Co 2p_{3/2}和 Co 2p_{1/2}轨道,均可归属于 Co²⁺^[28],表明 Co 主要以氧化态形式存在。图 6(c)中,856.5 eV 与 874.3 eV 的峰分别对应 Ni 2p_{3/2}和 Ni 2p_{1/2},表明镍同样以 Ni²⁺氧化态存在^[29]。此外,两种金属谱峰均出现明显的卫星峰,进一步验证了 Co 和 Ni 的氧化特征。这些结果表明,尽管催化剂在还原后制备完成,但由于在空气中暴露,其表面金属组分发生了一定程度的氧化。氧化可能导致金属催化加氢活性的下降,无法高效催化 LA 向 GVL 转化,进一步还原

金属位点后,将提升 GVL 产率。

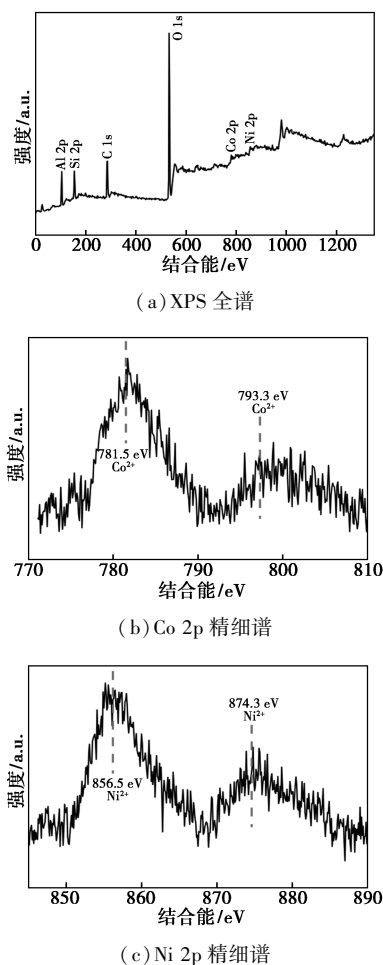


图 6 CoNi/HZSM-5-25 的 XPS 图谱

2.7 不同催化剂对 γ -戊内酯合成性能的影响

表 4 展示了不同催化剂在 LA 与 FA 体系中合成 GVL 的催化性能。所制备的 8 种金属-分子筛双功能催化剂均表现出良好的加氢与水解活性。在所有催化剂中,CoNiFe/H β -40 表现出最高的 GVL 产率(5.57%),显示其在该体系中具有最优催化性能。其余催化剂亦能有效促进 GVL 生成(GVL 产率 0.14%~2.45%),仍具有进一步优化空间。总体来看,CoNiFe 三金属催化剂的 GVL 产率普遍高于对应的 CoNi 双金属催化剂,说明引入 Fe 可能通过形成三元合金结构或调变金属电子结构,从而增强金属活性中心与载体酸性位点之间的协同效应,提升整体催化性能^[30]。此外,H β 载体催化剂的 GVL 产率明显高于 HZSM-5-25 载体催化剂,这可能归因于 H β 分子筛较高的比表面积与更丰富的介孔结构,使更多的金属活性位和酸性位得以暴露。同时,CoNi/H β -25 中 L 酸位点的数量高于 CoNi/HZSM-5-25,进一步说明 L 酸在 LA 加氢水解生成 GVL 反

应中起到主导作用。

表 4 不同催化剂催化乙酰丙酸和甲酸的结果

催化剂	反应物	γ -戊内酯产率/%
CoNiFe/H β -25	LA+FA	0.44
CoNi/H β -25	LA+FA	2.20
CoNiFe/H β -40	LA+FA	5.57
CoNi/H β -40	LA+FA	2.14
CoNiFe/HZSM-5-25	LA+FA	2.45
CoNi/HZSM-5-25	LA+FA	0.14
CoNiFe/HZSM-5-50	LA+FA	0.62
CoNi/HZSM-5-50	LA+FA	0.36

然而,所有催化剂的 GVL 产率均低于 10%,表明现有催化剂体系仍存在较大优化空间。反应效率受限可能与以下因素有关:①金属颗粒尺寸偏大,导致活性位点数量有限;②酸性位点强度与分布仍需进一步调控;③反应过程中可能发生的催化剂积碳或金属浸出等问题。

3 结论

本研究成功构建了系列 CoNi 及 CoNiFe 负载的 H β 与 HZSM-5 分子筛催化剂,系统评价了其在 LA 与 FA 反应体系中合成 GVL 的催化性能。表征结果表明,金属组分在分子筛表面均匀分散,部分形成合金相;载体孔结构与酸性对催化性能具有重要影响。其中,CoNiFe/H β -40 表现出最佳催化活性,GVL 产率为 5.57%,显著高于其他催化剂 (0.14% ~ 2.45%)。本研究为开发高效非贵金属催化剂及生物质资源高值化转化提供了有益参考。

参考文献

- [1] Kerkel F, Markiewicz M, Stolte S, *et al.* The green platform molecule gamma-valerolactone-ecotoxicity, biodegradability, solvent properties, and potential applications[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(8): 2962-2976.
- [2] Raj T, Chandrasekhar K, Banu R, *et al.* Synthesis of γ -valerolactone (GVL) and their applications for lignocellulosic deconstruction for sustainable green biorefineries[J]. *Fuel*, 2021, 303: 121333.
- [3] Fang Z, Duan Q, Peng Q, *et al.* A sustainable delamination method to completely separate spent cathode foils via biomass-derived γ -valerolactone[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(4): 1546-1558.
- [4] Liu D, Farooq A. Gamma-valerolactone (GVL) as a biofuel; Investigation of GVL thermal decomposition and GVL+OH reaction[J]. *Combustion and Flame*, 2023, 253: 112771.
- [5] Shan J, Chen Z, Wang D, *et al.* Boosting γ -valerolactone production from ethyl levulinate hydrogenation over Pd catalyst via alloying with Co and synergistic catalysis with HZSM-5[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 362: 124769.
- [6] Fábos V, Mika L T, Horváth I T. Selective conversion of levulinic

and formic acids to γ -valerolactone with the shvo catalyst[J]. *Organometallics*, 2014, 33(1): 181-187.

- [7] Zhu S, Xue Y, Guo J, *et al.* Integrated conversion of hemicellulose and furfural into γ -valerolactone over Au/ZrO₂ catalyst combined with ZSM-5[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3): 2035-2042.
- [8] Sun Q, Wang N, Yu J. Advances in catalytic applications of zeolite-supported metal catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(51): 2104442.
- [9] Kostyniuk A, Likozar B. Wet torrefaction of biomass waste into levulinic acid and high-quality hydrochar using H-beta zeolite catalyst[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 449: 141735.
- [10] Xu M, Peng M, Tang H, *et al.* Renaissance of strong metal-support interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(4): 2290-2307.
- [11] Zhu S, Liu H, Wang S, *et al.* One-step efficient non-hydrogen conversion of cellulose into γ -valerolactone over AgPW/CoNi @ NG composite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 284: 119698.
- [12] Shao Y, Guo M, Fan M, *et al.* Alloying nickel and cobalt with iron on ZSM-5 for tuning competitive hydrogenation reactions for selective one-pot conversion of furfural to gamma-valerolactone[J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(45): 17441-17453.
- [13] Zu Y, Li Y, Zhu Y, *et al.* Balance effect between Ni dispersion and hydrophobicity in CO₂ methanation over Ni/ZSM-5[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 90: 1243-1251.
- [14] Li J, Li X, Zhou G, *et al.* Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 470: 115-122.
- [15] Qiao K, Shi X, Zhou F, *et al.* Catalytic fast pyrolysis of cellulose in a microreactor system using hierarchical zsm-5 zeolites treated with various alkalis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 547: 274-282.
- [16] Liao M, Ning X, Chen J, *et al.* Mesoporous ZSM-5 catalysts for the synthesis of clean jet-fuels by 1-hexene oligomerization[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121383.
- [17] Zhou C, Han C, Min X, *et al.* Effect of different sulfur precursors on efficient chromium (VI) removal by ZSM-5 zeolite supporting sulfide nano zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131515.
- [18] Kokuryo S, Miyake K, Uchida Y, *et al.* Defect engineering to boost catalytic activity of beta zeolite on low-density polyethylene cracking[J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 17: 100098.
- [19] Yan B, Qin X, Chen T, *et al.* Size and synergy effects of ultrafine 2.6 nm CoNi nanoparticles within 3D crisscross N-doped porous carbon nanosheets for efficient water splitting[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(2): 2309264.
- [20] Masuda S, Shun K, Mori K, *et al.* Synthesis of a binary alloy nanoparticle catalyst with an immiscible combination of Rh and Cu assisted by hydrogen spillover on a TiO₂ support[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(16): 4194-4203.
- [21] Phillips R, Jolley K, Zhou Y, *et al.* Influence of temperature and point defects on the X-ray diffraction pattern of graphite[J]. *Carbon Trends*, 2021, 5: 100124.
- [22] Moradi A, Kazemeini M, Hosseinpour V, *et al.* Efficient degradation of naproxen in wastewater using Ag-deposited ZnO nanoparticles anchored on a house-of-cards-like MFI-type zeolite: Preparation and physicochemical evaluations of the photocatalyst[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 60: 105155.

(下转第 142 页)

氧既能保证高效除藻,又可避免过度氧化带来的负面影响,有效维持细胞完整性,避免藻毒素大量释放。

(3) 臭氧氧化可通过多途径协同作用实现藻细胞移除。一方面,臭氧能有效降解藻细胞表面的带负电胞外有机物(EOM),降低藻细胞间的静电斥力及藻细胞群稳定性;另一方面,氧化过程可破坏藻细胞表面结构,干扰其生物功能、降低生物活性,从而更容易失去细胞稳定性。

参考文献

- [1] Le Moal M, Gascuel-Oudoux C, Ménesguen A, *et al.* Eutrophication: A new wine in an old bottle[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 1–11.
- [2] Paerl H W, Fulton R S, Moisander P H, *et al.* Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria[J]. *The Scientific World Journal*, 2001, 1(2): 76–113.
- [3] 缪恒锋. 太湖富营养化水体中典型污染物的臭氧氧化研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [4] Powell A, Scolding J W. Direct application of ozone in aquaculture systems[J]. *Reviews in Aquaculture*, 2018, 10(2): 424–438.
- [5] Abdul A H, Shahr S N M, Akbar N A, *et al.* The removal efficiency of iron and manganese from pre-ozone treated groundwater using limestone filter[J]. *Water Quality Research Journal*, 2020, 55(2): 167–183.
- [6] 马军, 方晶云, 王立宁, 等. 臭氧预氧化对藻细胞及藻类有机物特性及其混凝处理效能的影响[J]. *中国给水排水*, 2006, 22: 425–431.
- [7] Xie P, Ma J, Fang J, *et al.* Comparison of permanganate preoxidation and preozonation on algae containing water: Cell integrity, characteristics, and chlorinated disinfection byproduct formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(24): 14051–14061.
- [8] Lahti K, Rapala J, Kivimäki A L, *et al.* Occurrence of microcystins in raw water sources and treated drinking water of Finnish waterworks[J]. *Water Science and Technology*, 2001, 43(12): 225–228.
- [9] 张忠祥, 宋浩然, 张伟, 等. 高铁酸钾预氧化强化混凝除藻效能及机理研究[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(15): 31–36.
- [10] 谢兆起. 基于 MODIS 的滇池蓝藻水华时间序列变化趋势及气象影响因素分析[J]. *江西水利科技*, 2023, 49(6): 398–403.
- [11] 卢凤华, 陈滢, 刘敏, 等. 靛蓝二磺酸钠分光光度法和碘滴定法测定水中臭氧含量适用条件的比较[J]. *理化检验(化学分册)*, 2014, 50(6): 778–780.
- [12] 冯昶瑞, 蒋名亮, 牛海林, 等. 滇池近 20 年水环境变化趋势与影响因素分析[J]. *环境监测管理与技术*, 2024, 36(2): 12–18.
- [13] Jiang Y, Goodwill J E, Tobiasson J E, *et al.* Comparison of ferrate and ozone pre-oxidation on disinfection byproduct formation from chlorination and chloramination[J]. *Water Research*, 2019, 156: 110–124.
- [14] 汪小雄, 林细池, 姜成春, 等. 臭氧氧化铜绿微囊藻及其对水质的影响[J]. *环境保护科学*, 2010, 36(6): 4–6.
- [15] 曾婷, 赵文涛, 李彤, 等. 基于臭氧氧化除藻工艺的研究进展[J]. *环境科技*, 2023, 36(2): 71–76.
- [16] 胡蝶. 18SrDNA 克隆文库联用扫描电镜检测滇池水域硅藻种群多样性研究[D]. 昆明: 昆明医科大学, 2018.
- [17] Nguyen M, Westerhoff P, Baker L, *et al.* Characteristics and reactivity of algae-produced dissolved organic carbon[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2005, 131(11): 1574–1582.
- [18] Coral L A, Zamyadi A, Barbeau B, *et al.* Oxidation of *Microcystis aeruginosa* and *Anabaena flos-aquae* by ozone: Impacts on cell integrity and chlorination by-product formation[J]. *Water Research*, 2013, 47(9): 2983–2994.
- [19] 殷娣娣, 陆纳新, 袁君, 等. 不同预氧化剂对铜绿微囊藻细胞的灭活[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(2): 74–78.
- [20] Midekessa G, Godakumara K, Ord J, *et al.* Zeta potential of extracellular vesicles: Toward understanding the attributes that determine colloidal stability[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(27): 16701–16710.
- [21] Henderson R, Parsons S A, Jefferson B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae[J]. *Water Research*, 2008, 42(8/9): 1827–1845.
- [22] Nguyen T L, Lee D J, Chang J S, *et al.* Effects of ozone and peroxone on algal separation via dispersed air flotation[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 105: 246–250.
- [23] Hao R, Ren H, Li J, *et al.* Use of three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy for predicting the disinfection by-product formation potential of reclaimed water[J]. *Water Research*, 2012, 46(17): 5765–5776.
- [24] 赵争青. 多源黄腐酸的结构性能及促生机制研究[D]. 上海: 东华大学, 2025.
- [25] 陈亮. 臭氧氧化对颤藻及其异味物质去除的研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2023. ■
- [26] Fan X, Zhang B, Su Z, *et al.* Preparation, surface acidity and catalytic performance of beta/ZSM-5 composite molecular sieve[J]. *Chemical Physics*, 2022, 558: 111512.
- [27] Mei G, Sun Z, Fang Z, *et al.* CoNi alloy nanoparticles encapsulated within N-doped carbon nanotubes for efficiently pH-universal CO₂ electroreduction[J]. *Small*, 2025, 21(31): 2504086.
- [28] Ma J, Wu Q, Zhang W, *et al.* Synergetic contribution of Co³⁺/Co²⁺ and FeNC in CoFe@CoFe₂O₄ toward efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 432: 141224.
- [29] Srinivasa N, Hughes J P, Adarakatti P S, *et al.* Facile synthesis of Ni/NiO nanocomposites: The effect of Ni content in NiO upon the oxygen evolution reaction within alkaline media[J]. *RSC Advances*, 2021, 11(24): 14654–14664.
- [30] Wu X, Liu L, Yuan K, *et al.* Modulating electronic structure and atomic insights into the novel hierarchically porous PdCuFe trimetallic alloy aerogel for efficient oxygen reduction[J]. *Small*, 2024, 20(19): 2307243. ■

(上接第 136 页)

- [23] Yuan Y S, Li Z, Zhou X, *et al.* Mesoporous zeolite ZSM-5 confined Cu nanoclusters for efficient selective catalytic reduction of NO_x by NH₃[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 346: 123747.
- [24] Etim U J, Chen Y, Zhong Z. Cu nanoparticles immobilized in mesopores generated in zeolite for high-performing CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155783.
- [25] Hwang S, Park D C, Jung H, *et al.* Revealing the active Cu species in Cu/ZSM-5 catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia[J]. *Catalysis Today*, 2025, 452: 115244.
- [26] Fan X, Zhang B, Su Z, *et al.* Preparation, surface acidity and catalytic performance of beta/ZSM-5 composite molecular sieve[J]. *Chemical Physics*, 2022, 558: 111512.