

镍基催化剂上 2-甲基呋喃气相加氢: 载体的影响

张 炜, 王金鼎, 张金玉, 王金山, 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-甲基四氢呋喃(2-MTHF)是一种重要的新型绿色溶剂, 可以由生物质衍生物2-甲基呋喃(2-MF)催化加氢制备。采用浸渍法制备了负载型镍基催化剂(Ni/SiO_2 、 Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO), 并对其与2-MF气相加氢制备2-MTHF的性能进行研究, 以考察载体性质对催化剂性能的影响。通过 N_2 等温吸附-脱附、XRD、 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 、Py-IR和TEM等手段对催化剂进行了表征。研究结果表明, 催化剂活性顺序为 $\text{Ni/SiO}_2 > \text{Ni/ZSM-5} > \text{Ni/MgO}$, SiO_2 载体具有较大的比表面积和孔径, 能够提高Ni物种的分散度, 降低Ni的晶粒尺寸, 从而提高催化剂的活性; MgO 载体比表面积小且与Ni形成 MgNiO_2 物种, 较难还原, 只能提供少量的活性位Ni, 催化剂的活性比较低。催化剂酸量对2-MTHF选择性影响较大, 酸量顺序为 $\text{Ni/MgO} < \text{Ni/SiO}_2 < \text{Ni/ZSM-5}$, Ni/MgO 催化剂表面酸量少, 对2-MTHF选择性较高; Ni/ZSM-5 催化剂具备最多的酸量, 副产物增多, 降低了2-MTHF的选择性。 SiO_2 负载的催化剂比表面积、孔容、孔径较大, 酸量适中, 表现出最优的催化性能, 2-MF转化率为97.4%, 2-MTHF选择性为98.4%。

关键词: 2-甲基呋喃; 2-甲基四氢呋喃; 气相加氢; 载体

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: [10.16084/j.issn1001-3555.2024.04.004](https://doi.org/10.16084/j.issn1001-3555.2024.04.004)

全球环境问题日益突出, 能源需求持续增长, 由生物质及其衍生物制备化学品和燃料受到广泛关注。2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)来源于生物质, 可用于合成磷酸氯喹和谷扎素(一氯化硫胺素)^[1]。2-MTHF挥发性低、与碳氢化合物基燃料混溶性好、能量密度高和辛烷值(74)适中, 被认为是一种潜在的生物质燃料。2-MTHF-汽油混合物作为燃料时, 2-MTHF的比例达到70%(φ)都不会影响发动机性能^[2]。2-MTHF还是一些有机金属和双相反应的首选溶剂, 与传统溶剂四氢呋喃(THF)相比, 其稳定性更强、水溶性低、分离性能好、溶剂极性和Lewis碱强度更高^[3], 是制药行业中新型绿色溶剂^[4]。另外, 其还用作提取类胡萝卜素、脂质和其他生物质衍生化合物的萃取剂^[5]。

生物质中多含有木质纤维素或纤维素, 其通过多步酸催化转化产生乙酰丙酸(LA)或糠醛(FAL), 后经LA或FAL加氢获得2-MTHF。当LA作为原

料时, 采用 $\text{Co}^{[6]}$ 、 $\text{Ru}^{[7]}$ 、 $\text{Ni-Cu}^{[8]}$ 等负载型金属催化剂, 得到2-MTHF收率从60%到99.8%不等。FAL加氢制2-MTHF为2个连串反应, 包括FAL加氢脱氧制2-甲基呋喃(2-MF)和2-MF加氢制2-MTHF, 这可以通过一步法(双催化剂)或两步法实现^[9]。一步法分离和设备投资成本低, 但需要仔细控制反应条件, 以确保2种催化剂能协调发挥作用。Stevens等^[10]采用2个反应器串联, 分别填充不同的催化剂, 第1个反应器填充铜铬铁矿催化剂在240 °C反应, 第2个反应器填装Pd/C催化剂保持在300 °C反应, 2-MTHF收率达到82%。Dong等^[11]在1个反应器中, 两极填充了 $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 和Pd/ SiO_2 催化剂, 在常压下、180 °C、空速为0.19 h⁻¹的情况下2-MTHF产率为97.1%。Liu等^[12]报道了使用负载金属(Ni 、 Co)/氧化物催化剂, 在1 MPa、180 °C和0.99 h⁻¹空速下将FAL直接加氢至2-MTHF, 产率为0.1%~11%。

收稿日期: 2024-04-11; 修回日期: 2024-05-20。

基金项目: 沈阳市中青年科技创新人才支持计划(RC210365); 辽宁省教育厅项目(LJKQZ20222266); 辽宁省科技厅联合基金(2023-BSBA-276); 沈阳化工大学达标立项项目(LDB2022001)(Shenyang Young and Middle-aged Science & Technology Talents Program(RC210365); Liaoning Provincial Education Department (LJKQZ20222266); Joint Funds of Liaoning Provincial Department of Science and Technology (2023-BSBA-276); Dabiaolixiang Project of Shenyang University of Chemical Technology(LDB2022001))。

作者简介: 张炜(1999-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物质及其衍生物加氢催化剂研究, Tel: 024-89383902, E-mail: 2263806061@qq.com(Zhang Wei(1999-), female, master degree candidate, mainly engaged in research of hydrogenation catalyst for biomass and its derivatives. E-mail: 2263806061@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: yizhang2009@163.com; angle_79@163.com.

到目前为止,通过两步法加氢将 FAL 转化为 2-MTHF 是工业生产方法,优点是易于控制、便于大规模生产,缺点是分离成本和能耗高。两步法加氢首先利用 Cu 基催化剂在气/液相中将 FAL 加氢合成 2-MF, 收率可超过 90%; 其次, 在液相中采用贵金属催化剂催化 2-MF 加氢反应, 得到 2-MTHF^[13]。对于第 2 步反应, 工业上 2-MF 加氢在液相中进行, 是气-液-固非均相催化过程, 效率不高、催化剂分离过程损失大、废水量大, 成本高且污染环境^[14]。相比之下, 连续进行的气相加氢工艺更具有商业价值, 例如操作条件温和、催化剂容易回收等, 该技术工艺还在研究之中。Biswas 等^[15] 报道了 Pd/C 催化剂用于 2-MF 气相加氢, 2-MTHF 的收率高达 98%; Ba 促进的 Cu 基催化剂在呋喃开环反应表现出更高的活性, 2-MTHF 的收率比较低。虽然 Pd/C 催化剂性能良好, 但较高的成本将限制其大规模使用, 因此开发基于非贵金属的高性能催化剂是非常必要的。非贵金属镍对呋喃环中 C=C 键表现出优异的加氢能力。Wang 等^[16] 以 SiO₂ 为载体制备了 Ni/SiO₂ 催化剂, 用于 2-MF 气相加氢, 所得 2-MTHF 收率可达 93%; 方姿予等^[17] 使用 Al₂O₃ 为载体制备了 Ni/Al₂O₃ 催化剂用于上述反应, 表现出更优的性能(转化率 99.8%; 选择性 98%), 说明 Ni 基催化剂的催化性能可能受到组成和载体影响。载体能提高活性中心的分散度, 支撑催化剂结构从而提高其稳定性, 还能够提供反应需要的酸、碱性位^[18]。载体对催化剂活性影响, 在许多反应中已有多篇报道。孙华阳等^[19] 报道合成负载型 Ni-Cu 催化剂, 应用于甲烷热裂解, 发现载体的织构结构会影响催化剂的活性及稳定性。刘琳丽等^[20] 研究了 1,4-丁炔二醇加氢所采用催化剂的载体效应, 结果表明载体会影响催化剂表面暴露 Ni 物种的状态。在 2-MF 气相加氢的研究中, 针对负载型镍基催化剂, 载体性质对催化性能的影响还未见报道。

我们采用 SiO₂、ZSM-5 和 MgO 三种载体制备了 NiO 负载量为 10% 的 Ni 基催化剂, 旨在研究催化剂载体对 Ni 基催化剂于 2-MF 气相加氢制 2-MTHF 反应中反应性能的影响。为消除制备方法对反应性能的影响, 均采用浸渍法制备。研究结果表明 Ni/SiO₂ 催化剂比表面积、孔容及孔径均远高于其他 2 种催化剂, 活性组分 Ni 分散性更好, 表面酸量适中, 具有最好的气相加氢催化性能。Ni/MgO 催化剂表面酸量最少, 2-MTHF 的选择性较高; 而

Ni/ZSM-5 催化剂表面酸性位点数量最大, 2-MTHF 的选择性较低, 表明酸量对 2-MTHF 影响较大。

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O, 99%), 尿素 (CO(NH₂), 99%), 四丙基氢氧化铵 (TPAOH, 99%), 正硅酸四乙酯 (TEOS, 99%), AR, 均购自国药控股化学试剂有限公司; 偏铝酸钠 (NaAlO₂, 99%, AR), 购自上海麦克林生化科技有限公司; SiO₂ 微球来自 Fujisilysia Chemical Ltd., 直径为 1.15~2.35 mm; MgO 来自成都昊明科技开发有限公司, 直径为 40 μm; ZSM-5 为实验室自制。

1.2 ZSM-5 的制备

ZSM-5 载体采用水热法制备: 将 19.5 g TPAOH 和 0.1 g NaAlO₂ 加入到 23 mL 去离子水中, 搅拌至完全溶解; 称取 12.5 g TEOS, 缓慢滴加至上述溶液中并搅拌 6 h; 之后将溶液装入水热反应釜中, 在 170 °C 的烘箱中放置 36 h; 将得到的固体经去离子水多次离心洗涤至 pH=7, 然后在 550 °C 下(升温速率为 5 °C·min⁻¹) 于马弗炉中焙烧 6 h。

1.3 催化剂的制备

Ni 基催化剂均采用浸渍法制备: 将 4.35 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 加入到 15 mL 去离子水中, 形成绿色溶液, 然后均匀加入到 10 g 载体中。室温下保持 12 h 后, 固体产物在 120 °C 下干燥 10 h, 在 400 °C 下(升温速率为 5 °C·min⁻¹) 煅烧 4 h。将催化剂压片、粉碎、过筛至 0.425~0.850 mm 供性能测试用。

1.4 表征方法

采用全自动物理化学吸附仪 (Autosorb-iQ-C 型) 在液氮温度下进行 N₂ 等温吸附-脱附, 测定催化剂的比表面积和孔结构, 采用 BET 法根据等温线计算比表面积, 采用 DFT 法计算孔径分布和孔体积。采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance) 表征催化剂的物相, Cu K α 射线 ($\lambda = 0.154\,056\text{ nm}$), 2θ 扫描范围为 10°~90°, 扫描速率为 10 (°)·min⁻¹。

H₂-TPR 测试在化学吸附仪 (ChemBET Pulsar TPR/TPD) 上进行: 0.05 g 催化剂装入 U 型管, 通入 He(30 mL·min⁻¹) 后升温至 400 °C, 吹扫 30 min, 降温至 50 °C, 通入 10% (ϕ) H₂/Ar 标准混合气 (30 mL·min⁻¹), 然后以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率加热至 900 °C, 使用热导检测器 (TCD) 确定 H₂ 的消耗量。采用同样的化学吸附仪, 程序升温脱附氨测定催化

剂的酸量 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$)。催化剂用量为 0.2 g, 置于 U 型管中, 通入 He ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 后加热至 550°C , 吹扫 1 h; 冷却至 50°C , 15% (φ) NH_3/Ar 通过样品吸附 1 h ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 在 He 流中吹扫 1 h, 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的加热速率升温到 800°C , 记录 NH_3 脱附曲线。利用吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 对催化剂中 Brønsted 和 Lewis 酸分布情况进行表征。测试在 Thermo IS50 仪器上进行: 将 30 mg 样品压片, 放入红外池, 在 400°C 真空中预处理 1 h, 降至室温测试 1 h, 在室温吸附饱和吡啶蒸汽 30 min, 真空抽 30 min 后采集室温下脱附图, 然后分别在 150 和 250°C 脱附, 分别测试 2 个温度下的红外谱图。采用 FEI Talos 200X 透射电子显微镜获得 TEM 图像。

1.5 催化剂的活性评价

在固定床反应器上评价镍基催化剂催化 2-MF 加氢性能。1 g 催化剂装在反应管中心, 测试之前, 在 700°C 下以 20% (φ) H_2/N_2 的气流原位还原 4 h。然后将反应器冷却至所需要反应温度, 最后将 2-MF 和纯 H_2 ($\text{H}_2/2\text{-MF}=6.4$) 连续通入反应装置, 升压至 2 MPa。2-MF 液体采用高压输液泵泵入蒸发器, 并在蒸发器中与 H_2 混合。混合蒸汽通过反应器中的催化剂, 反应结束后, 将产物在冷凝器中冷凝, 并在气液分离器中分离, 液体产物组成采用气相色谱仪 (福立 GC 9720 plus) 分析。采用毛细管柱 (二甲基聚硅氧烷, KB-1, $30 \text{ m}\times 0.32 \text{ mm}\times 0.50 \mu\text{m}$) 和火焰离子化检测器, 进样器温度为 180°C , 检测器温度为 250°C , 程序升温, 将柱温从 50°C (保持 6 min), 以 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 250°C 。产物的出峰时间分别为 2-MF(2.2)、2-MTHF(2.9)、2-戊酮 (3.0)、2-

戊醇 (3.2)、戊醇 (4.8)、四氢吡喃 (9.5)、2-(四氢糠氧基) 四氢吡喃 (11.1)。2-MF 转化率 X 和 2-MTHF 选择性 S 计算式如下:

$$X_{2\text{-MF}} = \frac{N_{2\text{-MF,in}} - N_{2\text{-MF,out}}}{N_{2\text{-MF,in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{2\text{-MTHF}} = \frac{N_{2\text{-MTHF}}}{N_{2\text{-MF,in}} - N_{2\text{-MF,out}}} \times 100\% \quad (2)$$

其中 $N_{2\text{-MF,in}}$ 代表反应前 2-MF 的摩尔数, $N_{2\text{-MF,out}}$ 代表反应后 2-MF 的摩尔数, $N_{2\text{-MTHF}}$ 代表产物中 2-MTHF 的摩尔数。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的比表面积及孔结构

Ni/MgO 、 Ni/ZSM-5 和 Ni/SiO_2 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布见图 1。由图可知, Ni/SiO_2 的等温线为 IUPAC 标准的Ⅳ型, 表明催化剂存在介孔结构^[21], 等温线上存在 H1 型迟滞环, 表明孔结构为均匀的圆柱形孔。 Ni/MgO 和 Ni/ZSM-5 催化剂呈现Ⅰ型等温线, 在较低 P/P_0 下, 吸附量迅速上升, 在中等 P/P_0 下吸附量几乎不变, 直到较高相对压力下 ($0.9\sim 1.0$) 吸附量才继续上升, 表明其为微孔结构^[22]。三种催化剂的等温线及孔径分布区别明显, 是载体间不同的织构性质所导致^[23]。根据等温线计算出来的比表面积和孔体积列在表 1 中。由表可知, Ni/SiO_2 催化剂的比表面积、孔容和孔径要远远高于 Ni/MgO 和 Ni/ZSM-5 , 将更利于活性组分在表面的分散、反应物的扩散, 且不容易堵塞孔道^[24]。 Ni/ZSM-5 的孔径分布主要集中于 2 个区域 ($1\sim 2 \text{ nm}$ 和 $3\sim 5 \text{ nm}$), 因此该催化剂还具备少量介孔结构, 而 Ni/MgO 则只有微孔结构。

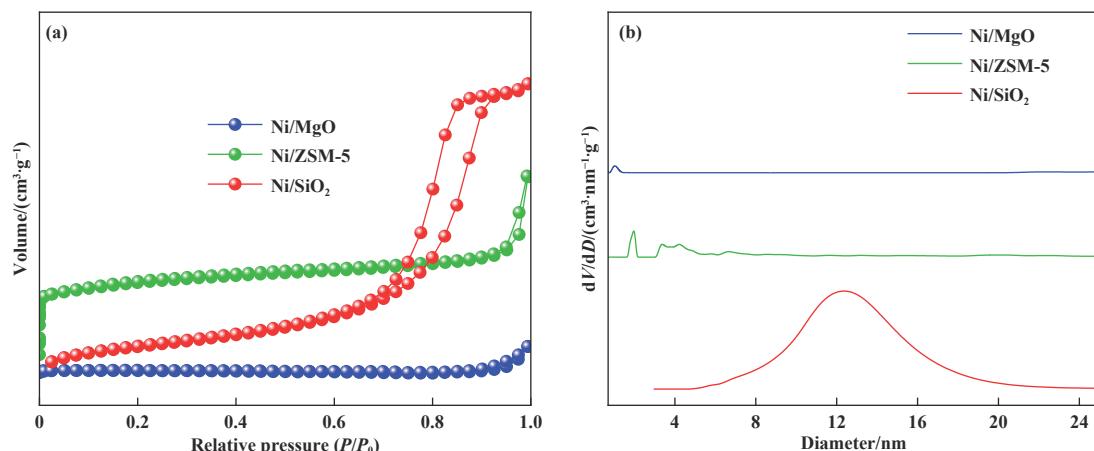


图 1 催化剂的 (a) N_2 吸附-脱附曲线和 (b) 孔径分布曲线

Fig.1 (a) N_2 Adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions of catalysts

表1 催化剂的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of the catalysts

Samples	Textural properties ^a			H_2 consumption ^b (mmol·g ⁻¹)
	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V_{Pore} /(cm ³ ·g ⁻¹)	D_{Pore} /nm	
Ni/SiO ₂	295.2	0.750	10.10	1.54
Ni/ZSM-5	51.0	0.420	1.84	1.63
Ni/MgO	13.6	0.061	0.95	0.35

a. Determined by N₂ adsorption-desorption;

b. Determined using H₂-TPR.

2.2 催化剂的物相结构

焙烧后 Ni/SiO₂、Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO 催化剂的 X 射线衍射谱如图 2(a) 所示。Ni/SiO₂ 催化剂在 2θ 为 21.6° 处显示出的较宽衍射峰, 对应于无定型 SiO₂(PDF#27-0605)。Ni/ZSM-5 催化剂的衍射图谱中出现 MFI 型特征五指峰, 归属于 ZSM-5 分子筛载体的衍射峰^[25]。同时, 在 2θ 为 37.2°、43.3°、62.9°

和 75.4° 处出现衍射峰, 分别对应 NiO 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。Ni/MgO 催化剂中未检测到 NiO 的特征衍射峰, 说明镍物种不是以 NiO 形式存在。MgO 与 MgNiO₂ 的晶胞参数相似^[26], 衍射峰出现在 2θ 为 18.5°、21.5°、31.3°、37.5° 及 39.5° 处, 无法分辨其归属于 MgO 还是 MgNiO₂ 相。将图 2(a) 中衍射峰进行局部放大(见图 2(b)), 可观察到二者之间 2θ 值相差约 0.2°, 分别对应着 MgO 与 MgNiO₂, 表明 Ni 物种在焙烧后以 MgNiO₂ 存在。Ni/SiO₂ 和 Ni/ZSM-5 催化剂经氢气处理后, 在 2θ 为 44.5°、51.8° 和 76.4° 处可以观察到 Ni 的衍射峰, 分别对应 Ni 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 表明 NiO 被还原为 Ni。而 Ni/MgO 催化剂中仅在 2θ 为 44.5° 处观察到微弱的 Ni 衍射峰(见图 2(d)), 且仍观察到尖锐的 MgO/MgNiO₂ 衍射峰, 表明只有少量的 Ni 被还原出来。Rodrigues 等^[27] 报道合成 MgNiO₂ 纳米颗粒, 作为催化剂应用于乙醇分解反应, 研究也发现 MgNiO₂ 难以被还原。

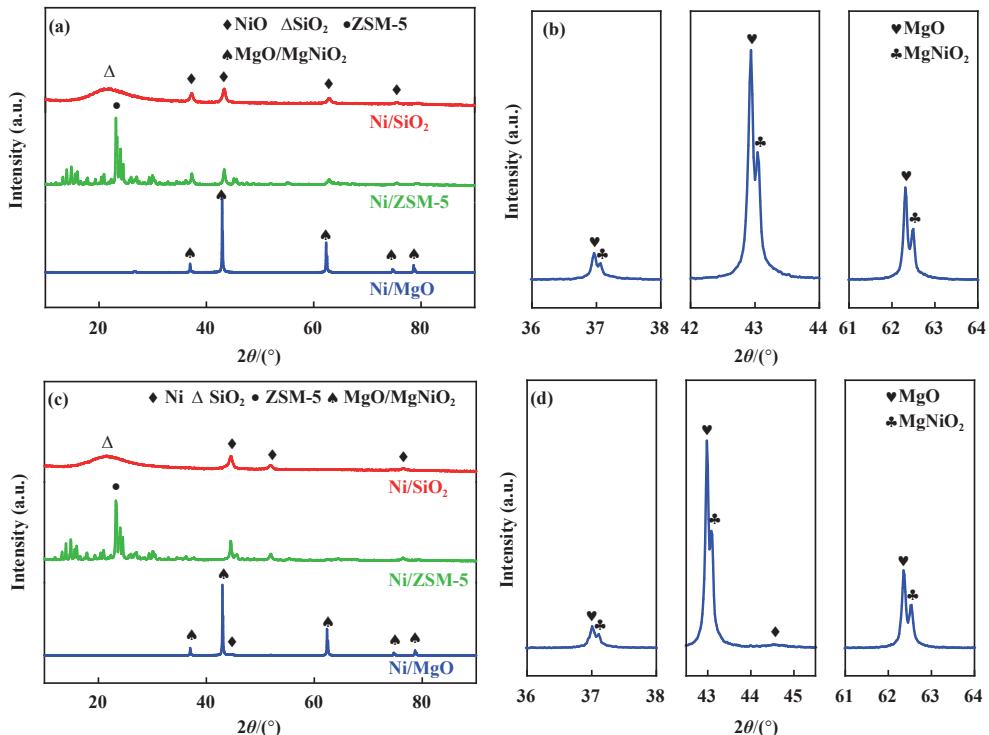


图 2 (a) 催化剂焙烧后 XRD 图和 (b) 焙烧后 Ni/MgO 催化剂 XRD 局部放大图; (c) 催化剂还原后 XRD 图和 (d) 还原后 Ni/MgO 催化剂 XRD 局部放大图

Fig.2 (a) X-ray diffraction diagrams after catalysts calcination and (b) localized magnified X-ray diffraction diagrams of Ni/MgO catalyst after calcination; (c) X-ray diffraction diagrams after catalysts reduction and (d) localized magnified X-ray diffraction diagrams of Ni/MgO catalyst after reduction

2.3 催化剂的还原性能

Ni/MgO、Ni/ZSM-5 和 Ni/SiO₂ 催化剂的 H₂-TPR 曲线见图 3。一般来说, 较高的还原温度与较大的粒径/较强的金属-载体相互作用有关, 而较低的还原温度则反映出粒径较小/较弱的金属-载体相互作用^[28]。Ni/MgO、Ni/ZSM-5 和 Ni/SiO₂ 催化剂的主要氢还原峰分别出现在 360、352 和 345 °C, Ni/SiO₂ 催化剂在 407 °C 还出现一明显肩峰, 耗氢峰均在低温区, 表明三种催化剂中镍物种与载体的相互作用都较弱, 这与浸渍法制备方法有关。Chen 等^[29]在研究中发现浸渍法制备的催化剂存在金属-载体相互作用弱的缺点。此外, Ni/MgO 催化剂的耗氢峰比较宽, 从 300 延伸至 800 °C, 表明催化剂中 MgNiO₂ 物种非常难以还原, 结合 XRD 结果和还原过程的消耗氢量(表 1), 推测该催化剂中仅有少量 MgNiO₂ 物种被还原为 Ni。

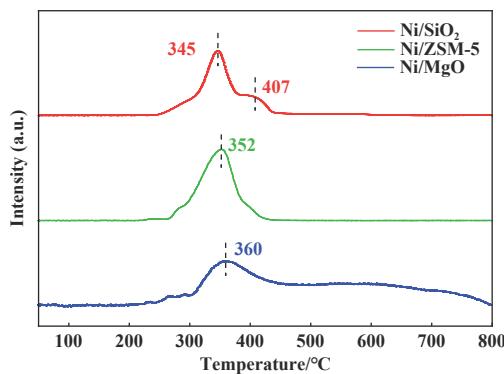


图 3 催化剂的 H₂-TPR 图

Fig.3 H₂-TPR profiles of catalysts

2.4 催化剂的表面酸性

催化剂的酸性对加氢反应影响很大, 酸性位可以改善反应物的吸附, 进一步促进催化加氢反应^[30]。采用氨气脱附(NH₃-TPD)表征 Ni/MgO、Ni/ZSM-5 和 Ni/SiO₂ 催化剂的酸性, 结果见图 4。NH₃ 的脱附温度能反映酸性位的强弱, 脱附峰的峰面积则反映了相应酸量的多少^[31]。由图可知, Ni/MgO 催化剂上没有明显的 NH₃ 脱附峰, 表明催化剂中几乎不存在酸性位点。Ni/ZSM-5 催化剂分别在 160 和 380 °C 左右出现脱附峰, 分别对应着催化剂的弱酸和中强酸中心, 表明催化剂中同时存在弱酸和中强酸性位, 前者的脱附峰面积远远大于后者, 表明催化剂中弱酸中心量比较大。Ni/SiO₂ 催化剂上出现了 3 个较宽的脱附峰, 分别在 150、340 和 500 °C, 表明催化剂中同时存在弱酸、中强酸和强酸中心^[29], 结合图 4

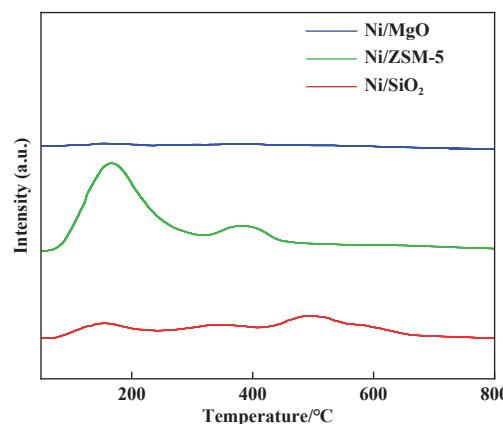


图 4 催化剂的 NH₃-TPD 图

Fig.4 NH₃-TPD profiles of catalysts

结果, 可知 Ni/SiO₂ 催化剂中弱酸、中强酸和强酸的酸量比较接近。氨气脱附的定量结果见表 2, 可知 3 个催化剂酸量如下: Ni/MgO < Ni/SiO₂ < Ni/ZSM-5。

表 2 不同催化剂的表面酸性

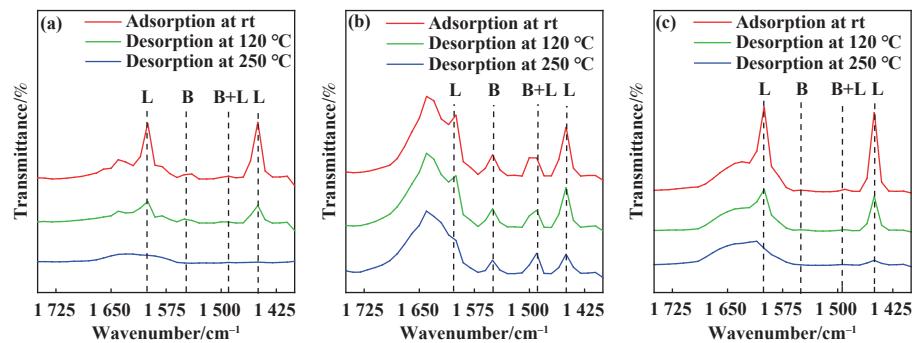
Table 2 Surface acidity of the different catalysts

Catalysts	Total acidity ^a /(mmol·g ⁻¹)	BAS ^b /(mmol·g ⁻¹)	LAS ^b /(mmol·g ⁻¹)
Ni/MgO	1.502	0.0170	0.0550
Ni/ZSM-5	17.857	0.1300	0.1700
Ni/SiO ₂	9.353	0.0034	0.1000

a. Determined by NH₃-TPD for calcined catalysts;

b. Determined from Py-IR for reduced catalysts.

为进一步研究催化剂表面的酸性类型, 对催化剂进行了 Py-IR 表征。吡啶在 30 °C, 真空条件吸附, 然后分别在 150 和 250 °C 解吸, 相应的红外谱见图 5。Ni/ZSM-5 催化剂上吸附的吡啶出现在 1449、1490、1548 和 1600 cm⁻¹ 处, 对应于不同类型的酸位点吸附的吡啶。在 1449 和 1600 cm⁻¹ 处的峰可归因于吡啶在 Lewis 酸位点(LAS)上的吸附^[32], 1548 cm⁻¹ 处的峰归因于 Brønsted 酸位(BAS)上吡啶的吸附, 1490 cm⁻¹ 处的峰归属于吡啶在 Brønsted 和 Lewis 酸位点上的吸附^[33]。Ni/SiO₂ 和 Ni/MgO 催化剂的红外谱图仅在 1449 和 1600 cm⁻¹ 处出现 2 个明显的峰, 且随着温度的升高, 所有吸附带的峰值强度都有明显降低, 表明 Brønsted 和 Lewis 酸位点数量减少。表 2 列出了酸性位点的性质和强度, 可以看到, 所有催化剂中都出现了 Lewis 酸位点和 Brønsted 酸位点, 但酸性位点数量差别明显。Ni/ZSM-5 催化剂表面有大量酸性位点, 且 Lewis 酸

图 5 催化剂 (a) Ni/MgO、(b) Ni/ZSM-5 和 (c) Ni/SiO₂ 的 Py-IR 图Fig.5 Py-IR spectra for catalyst (a) Ni/MgO, (b) Ni/ZSM-5 and (c) Ni/SiO₂

位点和 Brønsted 酸位点数量相近;而 Ni/SiO₂ 催化剂中有少量酸性位,以 Lewis 酸位点为主,Ni/MgO 表面几乎不具酸性位,因为 MgO 为碱性载体,所以酸性位较少^[34]。

2.5 催化剂中 Ni 颗粒的分散性和尺寸

由图 6 透射电子显微镜 (TEM) 图像可以看出,700 °C 下 20%(ϕ) H₂/N₂ 的气体还原 4 h 后 Ni/SiO₂、Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO 催化剂中 Ni 颗粒的分散性和尺寸差异明显。Ni/SiO₂ 催化剂上 Ni 颗粒分布均匀,粒径约 3~20 nm(图 6(a) 和 6(d))。Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO 催化剂上 Ni 颗粒尺寸大小不一, Ni/ZSM-5 催化剂(图 6(b) 和 6(e))和 Ni/MgO 催化剂(图 6(c) 和 6(f))存在较大球形 Ni 颗粒。内嵌粒径统计分布图可以看出, Ni/SiO₂、Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO 催化剂中 Ni 的平均粒径依次为 9.74、22.24 和 36.51 nm。Ni 粒径大小是决定催化剂活性的因素之一,这可能与载体的比表面积有关,载体比表面积越大,活性组分的分散性就越好^[35~36],分散性越好,Ni 粒径就越小。HRTEM 图像中(图 6(d)~(f))观察到的晶格条纹间距为 0.203 nm,与 Ni(111)面间距一致(fcc, JCPDS 87-0712)^[37],证实了 Ni/SiO₂ 和 Ni/ZSM-5 中前驱体中的 NiO 已经被还原为 Ni。Ni/MgO 催化剂的 HRTEM 图像中出现 2 种晶格间距(0.211 和 0.203 nm),分别对应 MgNiO₂ 和 Ni 的(200)和(111)晶面间距^[38],表明催化剂中只有部分的 MgNiO₂ 被还原为 Ni,这与 XRD 结果一致。

2.6 催化剂的性能评价

在固定床反应器,优化的反应条件下,90 °C, 2 MPa H₂, H₂/2-MF=6.4, WHSV=2.7 h⁻¹, 评价了三种载体负载 Ni 催化剂上 2-MF 气相加氢反应性能,结果见图 7 和表 3。可以看出,催化活性排序:Ni/SiO₂>Ni/ZSM-5>Ni/MgO。Ni/SiO₂ 上 2-MF 的初始转化

率为 97.4%, Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO 催化剂上 2-MF 的初始转化率均为 60% 左右,反应 8 h 后,催化剂的活性均呈现下降趋势, Ni/SiO₂ 催化剂转化率仅降低了 10% 左右; Ni/MgO 的转化率急剧下降,从 59.8% 下降到 9.4%,这可能是因为该催化剂中可被还原出的 Ni 数量太少,因此表面活性位少,催化剂迅速失活; Ni/ZSM-5 的转化率下降趋势稍缓,在 8 h 内从 61.4% 下降到 30.8% 左右。结合 XRD 和 TEM 表征结果可知, Ni 的尺寸、分散性和数量均影响催化剂的活性和稳定性^[39], SiO₂ 载体上能够形成高分散、小尺寸 Ni 颗粒,有利于提高其催化性能。Ni/SiO₂ 和 Ni/MgO 催化剂上 2-MTHF 选择性相近,均能达到 98% 左右。Ni/ZSM-5 催化剂虽然具有比 Ni/MgO 更高的转化率,但 2-MTHF 的选择性低于其他 2 个催化剂,这可能是由于其酸量较多的原因。2-MF 分子中 C=C 键加氢生成 2-MTHF, 反应过程中呋喃环中 C—O 键断裂或者 C—C 键断裂,会生成副产物 2-戊醇(2-PL)、2-戊酮(2-PN)、戊醇(1-PL)等,同时不同分子之间还可能发生缩合或者聚合反应,生成 C 原子数大于 5 的分子^[17]。Ni/ZSM-5 催化剂上除了生成 2-MTHF, 同时生成较多由分子间聚合缩合形成的副产物,推测过多酸性位点会促进原料或中间产物的缩合或者聚合。催化剂的酸性是影响产物分布的重要因素之一^[40], Gilkey 等^[41]的研究证实 L 酸性位有助于减少糠醛转化为 2-MF 过程中副产物的生成。在 Valdés-Martínez 等^[42]的研究中,也发现催化剂表面 L 酸性位的存在会促进 C—O 的裂解。

为进一步研究载体性质对 2-MF 气相加氢产物分布的影响,在不同空速下测试三种催化剂的催化性能,结果列于表 4 中。随着反应空速的增大, Ni/SiO₂、Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO 催化剂上 2-MF 转化

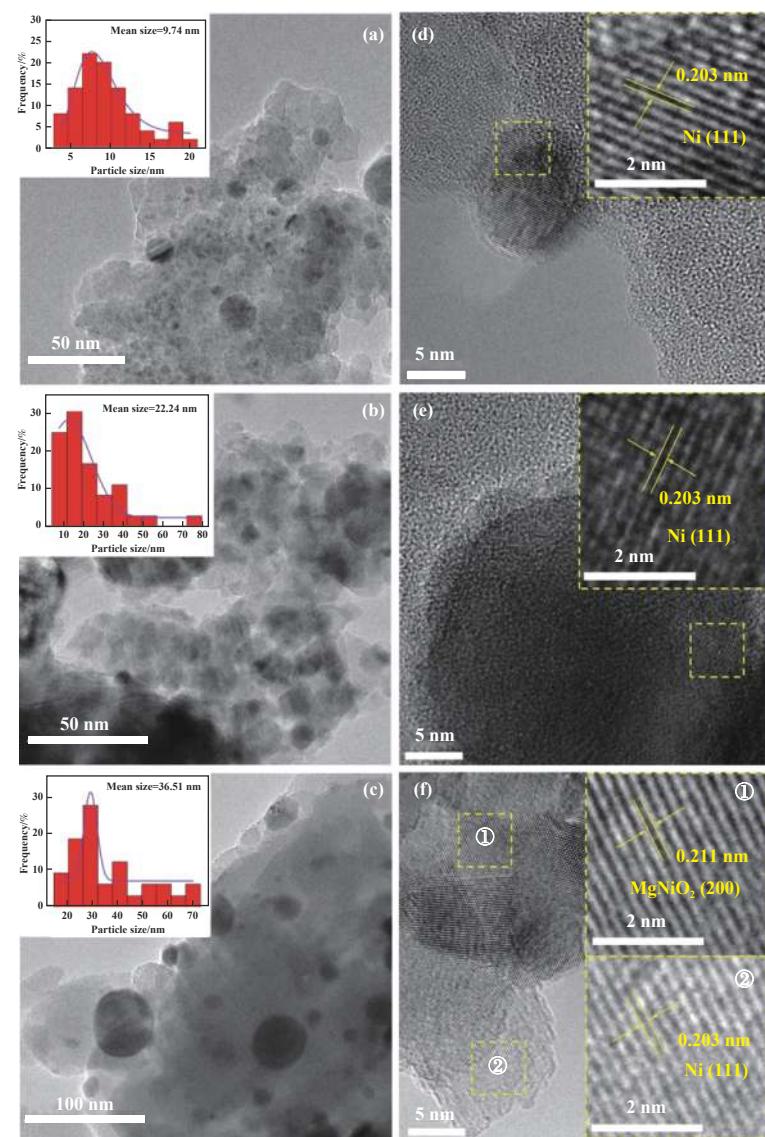


图 6 催化剂的 TEM 和 HRTEM 图像

Fig.6 TEM and HRTEM images of catalysts

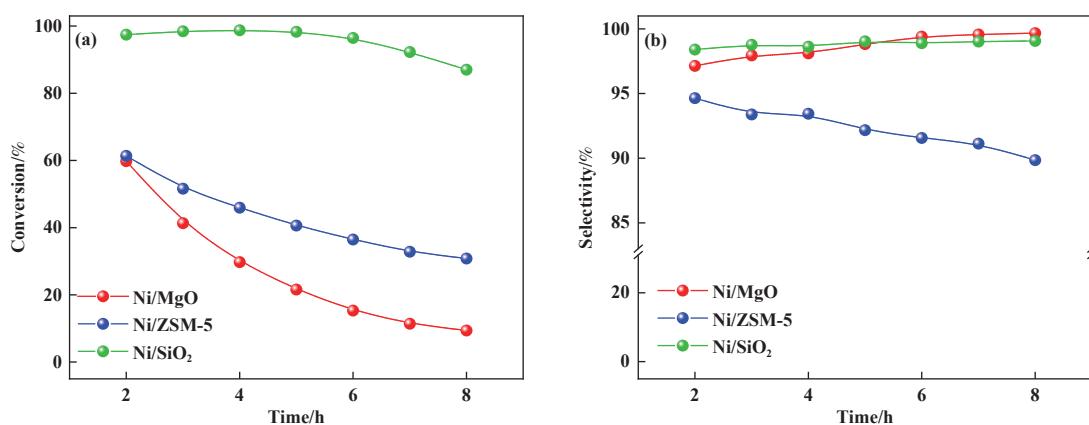
(a), (d) Ni/SiO₂; (b), (e) Ni/ZSM-5; (c), (f) Ni/MgO图 7 催化剂上 2-MF 加氢性能 (90 °C, 2 MPa H₂, H₂/2-MF=6.4, WHSV=2.7 h⁻¹)Fig.7 Performance of catalysts for 2-MF hydrogenation (90 °C, 2 MPa H₂, H₂/2-MF of 6.4, WHSV=2.7 h⁻¹)

表3 催化剂上2-MF加氢产物分布

Table 3 Distribution of 2-MF hydrogenation products on catalysts

Catalysts	Time/h	Conversion/%	Selectivity/%				
			2-MTHF	2-PN	2-PL	1-PL	Others
Ni/SiO ₂	2	99.5	98.5	0.06	0.7	0.10	0.64
	8	87.0	99.1	0.09	0.6	0.20	0.01
Ni/ZSM-5	2	61.4	94.6	0.20	0.5	0.10	4.60
	8	30.8	89.8	0.20	0.1	—	9.90
Ni/MgO	2	59.8	97.1	0.05	2.4	0.45	—
	8	11.4	99.6	—	0.4	—	—

Reaction conditions: temperature of 90 °C, H₂/2-MF of 6.4, WHSV=2.7 h⁻¹, 1 g of catalyst, H₂ pressure of 2 MPa;

Others: by-products, including tetrahydropyran, 2-(tetrahydrofuroxy)tetrahydropyran, etc.

表4 不同时空速下催化剂的催化性能

Table 4 Catalytic performance of each catalyst at different space velocity

Catalysts	WHSV/h ⁻¹	Conversion/%	Selectivity/%				
			2-MTHF	2-PN	2-PL	1-PL	Others
Ni/SiO ₂	1.4	97.7	99.3	0.05	0.40	0.08	0.17
	2.7	96.1	98.9	0.05	0.70	0.20	0.15
	4.4	88.4	98.9	0.20	0.60	—	0.30
Ni/ZSM-5	1.4	77.6	95.3	0.10	0.30	0.03	4.27
	2.7	46.1	94.3	0.30	0.30	—	5.10
	4.4	38.4	93.6	0.20	0.20	—	6.00
Ni/MgO	1.4	68.5	98.0	—	1.70	0.30	—
	2.7	43.5	97.8	0.07	1.70	0.40	0.03
	4.4	28.6	97.6	0.20	1.30	0.30	0.60

Reaction conditions: temperature of 90 °C, H₂/2-MF of 6.4, 1 g of catalyst, H₂ pressure of 2 MPa; Conversion and selectivity are averaged at time on stream between 3~5 h;

Others: by-products, including tetrahydropyran, 2-(tetrahydrofuroxy)tetrahydropyran, etc.

率均出现降低的趋势,这是因为增大空速会导致2-MF在催化剂表面停留时间减少^[43],反应物与催化剂接触时间减少,从而不能充分转化。在不同空速下,Ni/SiO₂均具有最优的加氢性能,因其活性物质分散性最好,且具备最大的孔容孔径,使得原料的扩散更好^[44],从而具备较好的催化活性。同时,每个催化剂主产物2-MTHF的选择性随着空速增大变化不大,2-PL和1-PL选择性降低,而2-PN及其他副产物选择性有增大趋势。我们推测反应机理如下:2-MTHF中C—O断裂,C—O键断裂后先产生中间产物2-戊烯-4-酮,再通过C=C加氢生成2-PN,2-PN继续加氢生成2-PL(图8)^[17],在催化剂活性较低时,位置(i)处C—O不易断裂,2-PN不会继续加氢生成2-PL,2-PL会减少;同时位置(ii)处C—O

也不易断裂,1-PL也会减少。值得注意的是,Ni/MgO催化剂上副产物较少,而Ni/ZSM-5催化剂恰好与之相反,副产物多,且在空速高2-MF转化率低时,色谱上停留时间在9 min后副产物选择性高(表中的其他部分),可能是由于Ni/ZSM-5催化剂比Ni/MgO催化剂表面酸性位点数量多。在Wang等^[45]的研究中也提及强酸性利于低聚物的生成,而碱性载体可抑制呋喃环的重排减少低聚物生成,这也是Ni/MgO催化剂上生成的others类副产物较少的原因之一。三种催化剂中L酸酸性位数量顺序为:Ni/ZSM-5>Ni/SiO₂>Ni/MgO,B酸酸性位数量顺序为:Ni/ZSM-5>Ni/MgO>Ni/SiO₂。由此推测,酸性对催化剂活性影响较小,活性主要受到Ni颗粒尺寸和分散性的影响;酸性影响2-MTHF的选择性,根据

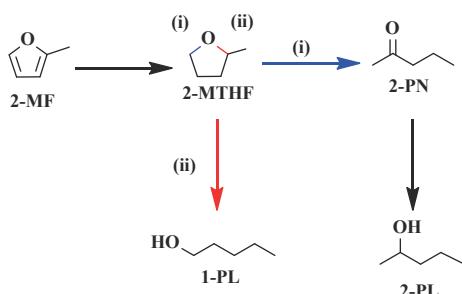


图 8 2-MF 加氢制 2-MTHF 反应路径示意图

Fig.8 Schematic diagram of the reaction pathway of 2-MF hydrogenation to 2-MTHF

实验结果, 我们推测反应物 2-MF 分子呋喃环上有不饱和 C=C 键, 容易吸附在 L 酸酸性位上, 而反应体系中的分子在 B 酸酸性上会引起 C—C 键断裂, 断裂后的产物会发生重排、缩合、加氢、醚化等反应进而生成碳原子数大于 5 的酸、醚、酯、醇、吡喃以及烷烃等, 降低了 2-MTHF 的选择性^[46].

3 结论

采用浸渍法制备了 Ni/SiO₂、Ni/ZSM-5 和 Ni/MgO 催化剂, 研究了载体对催化剂性能的影响。结果表明, 载体结构及酸碱性对催化性能影响较大。根据表征结果, Ni/SiO₂ 催化剂的比表面积及孔容孔径远大于 Ni/MgO 和 Ni/ZSM-5 催化剂, 因此具有更小的 Ni 粒径且更利于反应物质扩散, 性能较好; Ni/MgO 催化剂中形成了难还原的 MgNiO₂ 物种, 活性位少, 活性最差。酸量是影响主产物 2-MTHF 选择性的重要原因, 在 Ni/ZSM-5 催化剂中, 酸性位、L 酸及 B 酸数量均最多, 副产物较多, 该催化剂上 2-MTHF 的选择性较低。Ni/MgO 催化剂与之相反, 催化剂表面几乎没有酸性位, 副产物最少。

参考文献:

- [1] Pace V, Hoyos P, Castoldi L, et al. 2 - Methyltetrahydrofuran (2 - MeTHF): A biomass - derived solvent with broad application in organic chemistry[J]. *Chem-SusChem*, 2012, **5**(8): 1369–1379.
- [2] Bozell J J, Moens L, Elliott D, et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products[J]. *Resour Conserv Recy*, 2000, **28**(3/4): 227–239.
- [3] Yan K, Wu G, Lafleur T, et al. Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, **38**: 663–676.
- [4] Weingarten R, Kim Y T, Tompsett G A, et al. Conversion of glucose into levulinic acid with solid metal (IV) phosphate catalysts[J]. *J Catal*, 2013, **304**: 123–134.
- [5] Muniglia L, Claisse N, Baudelet P, et al. Alternative solvents for natural products extraction[M]. In *Green Chemistry and Sustainable Technology*, Chemat F, Vian A M, Eds, Enzymatic aqueous extraction(EAE), Berlin, Germany: Springer, 2014, **8**: 167–204.
- [6] Novodárszki G, Solt H E, Valyon J, et al. Selective hydroconversion of levulinic acid to γ -valerolactone or 2-methyltetrahydrofuran over silica-supported cobalt catalysts[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(9): 2291–2304.
- [7] Al-Shaal M G, Dzierbinski A, Palkovits R. Solvent-free γ -valerolactone hydrogenation to 2-methyltetrahydrofuran catalysed by Ru/C: A reaction network analysis[J]. *Green Chem*, 2014, **16**(3): 1358–1364.
- [8] Obregón I, Gandarias I, Miletic N, et al. One-pot 2-methyltetrahydrofuran production from levulinic acid in green solvents using Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2015, **8**(20): 3483–3488.
- [9] Gong W, Chen C, Zhang Y, et al. Efficient synthesis of furfuryl alcohol from H₂-hydrogenation/transfer hydrogenation of furfural using sulfonate group modified Cu catalyst[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, **5**(3): 2172–2180.
- [10] Stevens J G, Bourne R A, Twigg M V, et al. Real-time product switching using a twin catalyst system for the hydrogenation of furfural in supercritical CO₂[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(47): 8856–8859.
- [11] Dong F, Zhu Y, Ding G, et al. One - step conversion of furfural into 2 - methyltetrahydrofuran under mild conditions[J]. *ChemSusChem*, 2015, **8**(9): 1534–1537.
- [12] Liu P, Sun L, Jia X, et al. Efficient one-pot conversion of furfural into 2-methyltetrahydrofuran using non-precious metal catalysts[J]. *Mol Catal*, 2020, **490**: 110951.
- [13] Zhang Z, Pei Z, Chen H, et al. Catalytic *in-situ* hydrogenation of furfural over bimetallic Cu-Ni alloy catalysts in isopropanol[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(12): 4225–4230.
- [14] Du H, Ma X, Jiang M, et al. Efficient Ni/SiO₂ catalyst derived from nickel phyllosilicate for xylose hydrogenation to xylitol[J]. *Catal Today*, 2021, **365**: 265–273.
- [15] Biswas P, Lin J H, Kang J, et al. Vapor phase hydrogenation of 2-methylfuran over noble and base metal

- catalysts[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2014, **475**: 379–385.
- [16] Wang Y W, Zhang Y J, Wang K J, et al. Preparation of Ni/SiO₂ by ammonia evaporation method for synthesis of 2-MTHF from 2-MF hydrogenation[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(1): 97–103.
- [17] Fang Zi-yu(方姿予), Zhang Wei(张炜), Tan Li-mei(谈立美), et al. Preparation of Ni/γ-Al₂O₃ and their catalytic performance for 2-MF gas phase hydrogenation(Ni/γ-Al₂O₃催化剂的2-MF气相加氢合成2-MTHF性能研究)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2023, **37**(5): 461–472.
- [18] Tanimu G, Asaoka S, Al-Khattaf S. Effect of support in Ni-Bi-O/support catalyst on oxidative dehydrogenation of n-butane to butadiene[J]. *Mol Catal*, 2017, **438**: 245–255.
- [19] Sun Hua-yang(孙华阳), Ren Shen-yong(任申勇), Liu Lu(刘璐), et al. Effect of IM-5 on the methane decomposition to produce hydrogen over Ni-Cu bimetallic catalyst(IM-5分子筛在Ni-Cu催化剂甲烷热裂解制氢反应中的作用研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2023, **37**(3): 252–263.
- [20] Liu Lin-li(刘琳丽), Li Hai-tao(李海涛), Wang Chang-zhen(王长真), et al. Effect of supports on the hydrogenation of 1,4-butyne diol over supported Ni catalyst(负载Ni催化剂上1,4-丁炔二醇加氢反应的载体效应研究)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2018, **32**(2): 99–106.
- [21] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution(IUPAC Technical Report)[J]. *Pure Appl Chem*, 2015, **87**(9/10): 1051–1069.
- [22] Shen L, Zhu M, Xu J. Effect of micropores on the structure and CO₂ methanation performance of supported Ni/SiO₂ catalyst[J]. *Greenhouse Gas Sci Technol*, 2021, **11**(6): 1213–1221.
- [23] Ghosal P S, Gupta A K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant revisited[J]. *J Mol Liq*, 2017, **225**: 137–146.
- [24] Li J, Li P, Li J, et al. Highly-dispersed Ni-NiO nanoparticles anchored on an SiO₂ support for an enhanced CO methanation performance[J]. *Catalysts*, 2019, **9**(6): 506.
- [25] Moradi G, Khezeli F, Hemmati H. Syngas production with dry reforming of methane over Ni/ZSM-5 catalysts[J]. *J Nat Gas Sci Eng*, 2016, **33**: 657–665.
- [26] Chen X, Wang X, Yao S, et al. Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts[J]. *Catal Commun*, 2013, **39**: 86–89.
- [27] Rodrigues T S, Fajardo H V, Dias A, et al. Synthesis, characterization and catalytic potential of MgNiO₂ nanoparticles obtained from a novel [MgNi(opba)]·9nH₂O chain[J]. *Ceramics*, 2016, **42**(12): 13635–13641.
- [28] Liu D, Quek X Y, Cheo W N E, et al. MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction[J]. *J Catal*, 2009, **266**(2): 380–390.
- [29] Chen C, Wang W, Ren Q, et al. Impact of preparation method on nickel speciation and methane dry reforming performance of Ni/SiO₂ catalysts[J]. *Front Chem*, 2022, **10**: 993691.
- [30] Li P, Wang L, Zhang X, et al. Deep hydrogenation saturation of naphthalene facilitated by enhanced adsorption of the reactants on micro - mesoporous Pd/HY[J]. *ChemistrySelect*, 2021, **6**(22): 5524–5533.
- [31] Lónyi F, Valyon J. On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite[J]. *Micropor Mesopor Mat*, 2001, **47**(2/3): 293–301.
- [32] Wang X, Liang F, Huang C, et al. Siliceous tin phosphates as effective bifunctional catalysts for selective conversion of dihydroxyacetone to lactic acid[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(17): 6551–6560.
- [33] Wang X, Jimmy C Y, Liu P, et al. Probing of photocatalytic surface sites on SO₄²⁻/TiO₂ solid acids by *in situ* FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption[J]. *J Photoch Photobio A*, 2006, **179**(3): 339–347.
- [34] Shahbazi F, Mahdavi V, Zolgharnein J. Preparation and characterization of SrO/MgO nanocomposite as a novel and efficient base catalyst for biodiesel production from waste cooking oil: A statistical approach for optimization[J]. *J Iran Chem Soc*, 2020, **17**(2): 333–349.
- [35] Si Y, Yang L, Wang C, et al. Liquid-phase hydrogenation of 2,2,4,4-tetramethyl-1,3-cyclobutanedione over supported Ru based catalysts[J]. *Catal Commun*, 2022, **166**: 106453.
- [36] Li H, Zhou N, Zhu T, et al. Ni-based catalysts supported on nanodiamonds for phenol hydrogenation: The effect of support surface treatment on the catalytic performance[J]. *Catal Sci Technol*, 2023, **13**(8): 2385–2392.
- [37] Cao Y, Niu L, Wen X, et al. Novel layered double hydroxide/oxide-coated nickel-based core-shell nanocomposites for benzonitrile selective hydrogenation: An interesting water switch[J]. *J Catal*, 2016, **339**: 9–13.

- [38] Maitra S, Mitra R, Nath T. Investigation of electrochemical performance of MgNiO₂ prepared by sol-gel synthesis route for aqueous-based supercapacitor application[J]. *Curr Appl Phys*, 2020, **20**(5): 628–637.
- [39] Shinde V M, Madras G. CO methanation toward the production of synthetic natural gas over highly active Ni/TiO₂ catalyst[J]. *AICHE J*, 2014, **60**(3): 1027–1035.
- [40] Chen S, Leng M, Liao Z, et al. Synergistic effects of surface acidity and alkalinity of Ni/γ-Al₂O₃ catalysts in fats and oils hydrodeoxygenation product distribution[J]. *Ind Crop Prod*, 2024, **211**: 118227.
- [41] Gilkey M J, Panagiotopoulou P, Mironenko A V, et al. Mechanistic insights into metal Lewis acid-mediated catalytic transfer hydrogenation of furfural to 2-methylfuran[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(7): 3988–3994.
- [42] Valdés-Martínez O, Suárez-Toriello V, De Los Reyes J, et al. Support effect and metals interactions for NiRu/Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenol[J]. *Catal Today*, 2017, **296**: 219–227.
- [43] Shen Hao-jie(沈豪杰). Effect of LHSV on cumene synthesis on J-type catalyst(J型催化剂上 LHSV 对异丙苯合成影响)[J]. *Gaoqiao Shihua*(高桥石化), 2008, **23**(6): 12–16.
- [44] Yang Y, Qiao L, Hao J, et al. Hydrodeoxygenation upgrading of bio-oil on Ni-based catalysts with low Ni loading[J]. *Chem Eng Sci*, 2019, **208**: 115154.
- [45] Wang Y, Zhu W, Sang S, et al. Supported Cu catalysts for the hydrogenation of furfural in aqueous phase: Effect of support[J]. *Asia-Pac J Chem Eng*, 2017, **12**(3): 422–431.
- [46] Jeong J, Kim H, Hazra C K, et al. Disrotatory ring-opening of furans gives stereocontrol[J]. *J Org Chem*, 2019, **84**(17): 11061–11067.

2-Methylfuran Vapor-phase Hydrogenation on Nickel-based Catalysts: The Effect of Support

ZHANG Wei, WANG Jin-ding, ZHANG Jin-yu, WANG Jin-shan,
ZHANG Ya-jing*, WANG Kang-jun*

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

Abstract: 2-Methyltetrahydrofuran (2-MTHF) is an important new green solvent, which can be prepared by catalytic hydrogenation of the biomass derivative 2-methylfuran (2-MF). Supported nickel-based catalysts (Ni/SiO₂, Ni/ZSM-5 and Ni/MgO) were prepared by impregnation method. The performance of the catalysts, for the synthesis of 2-MTHF from 2-MF hydrogenation in vapor-phase was studied, and the influence of support properties on catalyst performance was investigated. The catalysts were characterized by N₂ isothermal adsorption-desorption, XRD, H₂-TPR, NH₃-TPD, Py-IR and TEM. The results showed that the activity of the catalysts followed the order of Ni/SiO₂> Ni/ZSM-5> Ni/MgO. The SiO₂ support with large specific surface area and pore size can improve the dispersion of Ni species, reduce the grain size of Ni, and thus improve the activity of the catalyst. The specific surface area of the MgO support is small, and it forms the MgNiO₂ species with Ni, which is difficult to be reduced, so it can only provide a small amount of active Ni, and the activity of the catalyst is relatively low. The acidity of the catalyst has a significant impact on the selectivity of 2-MTHF, with the order of acidity being Ni/MgO<Ni/SiO₂<Ni/ZSM-5. The surface acidity of Ni/MgO catalyst is low, resulting in higher selectivity for 2-MTHF. The Ni/ZSM-5 catalyst has the highest acidity, leading to an increase in by-products and a decrease in 2-MTHF selectivity. The catalyst of Ni/SiO₂ exhibited optimal catalytic performance with a large specific surface area, pore volume, pore size and moderate acidity, with a 2-MF conversion rate of 97.4% and a 2-MTHF selectivity of 98.4%.

Key words: 2-methylfuran; 2-methyltetrahydrofuran; vapor-phase hydrogenation; support