



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109796428 B

(45) 授权公告日 2020.11.20

(21) 申请号 201910242632.1

(22) 申请日 2019.03.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109796428 A

(43) 申请公布日 2019.05.24

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72) 发明人 李殿卿 余志 冯俊婷 贺宇飞

(74) 专利代理机构 北京恒和顿知识产权代理有限公司 11014

代理人 孙伯庆

(51) Int. Cl.

C07D 307/36 (2006.01) (续)

(56) 对比文件

CN 105435800 A, 2016.03.30

CN 105435800 A, 2016.03.30

CN 108997274 A, 2018.12.14

CN 108586392 A, 2018.09.28

CN 104162432 A, 2014.11.26

WO 2016043589 A1, 2016.03.24

EP 2666540 A1, 2013.11.27

Sanjay Srivastava等. Influence of supports for selective production of 2,5-dimethylfuran via bimetallic copper-cobalt catalyzed 5-hydroxymethylfurfural hydrogenolysis. 《Chinese Journal of

Catalysis》. 2017, 第38卷(第4期), 第699-709页.

胡磊等. 5-羟甲基糠醛选择性加氢制备2,5-二甲基呋喃的研究进展. 《林产化学与工业》. 2015, 第35卷(第3期), 第133-138页.

Qian Wang等. Interfacial Structure-Determined Reaction Pathway and Selectivity for 5-(Hydroxymethyl) furfural Hydrogenation over Cu-Based Catalysts. 《ACS Catalysis》. 2019, 第10卷第1353-1365页.

Thomas S. Hansen等. One-pot reduction of 5-hydroxymethylfurfural via hydrogen transfer from supercritical methanol. 《Green Chemistry》. 2012, 第14卷第2457-2461页.

Chenghua Xu等. Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu-Ni-Mg-Al oxides from hydrotalcite-like precursors. 《Catalysis Communications》. 2011, 第12卷第996-999页. (续)

审查员 陈海芳

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种铜基催化剂在5-羟甲基糠醛加氢中的应用

(57) 摘要

本发明提供了一种铜基催化剂在5-羟甲基糠醛加氢中的应用,所述的铜基催化剂,其化学式表示为Cu/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O,其中M<sub>1</sub>代表Mg、Co、Zn或Mn中的一种或多种;M<sub>2</sub>代表Al、Fe、Mn或Cr中的一种或多种;其中Cu与M<sub>1</sub>的摩尔比为1:1~5,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>的摩

尔比为1~5:1.该催化剂是通过先制备含铜类水滑石前驱体,再将前驱体在H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气氛下300~500℃高温焙烧得到的.该催化剂应用于5-羟甲基糠醛选择性加氢制备2,5-二甲基呋喃,由于一价铜在吸附碳氧单键上的优异性能,该催化剂用于催化5-HMF加氢时反应转化率可达95~100%,DMF选择性达到90~95%。

CN 109796428 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

*B01J 23/80* (2006.01)

*B01J 23/889* (2006.01)

(56) 对比文件

Xiaomin Xiang等. One-Step Continuous Conversion of Fructose to 2,5-

Dihydroxymethylfuran and 2,5-Dimethylfuran.《ACS Sustainable Chemistry Engineering》.2016,第4卷第4506-4510页.

郑良科 等.以类水滑石为前驱体的含Cu催化剂催化糠醛加氢反应.《催化学报》.2010,第31卷(第4期),第461-465页.

1. 一种铜基催化剂在5-羟甲基糠醛加氢中的应用,所述的铜基催化剂,其化学式表示为 $\text{Cu}/\text{M}_1\text{M}_2\text{O}$ ,其中 $\text{M}_1$ 代表Zn或Mn; $\text{M}_2$ 代表Al或代表Fe和Al;其中Cu与 $\text{M}_1$ 的摩尔比为1:1~5, $\text{M}_1$ 和 $\text{M}_2$ 的摩尔比为1~5:1;该催化剂中Cu的粒径分布均匀且平均直径为3~20nm;该催化剂是通过先制备含铜类水滑石前驱体,再将前驱体在 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 混合气氛下300~500℃高温焙烧得到的;该催化剂应用于5-羟甲基糠醛选择性加氢制备2,5-二甲基呋喃。

2. 根据权利要求1所述的铜基催化剂在5-羟甲基糠醛加氢中的应用,具体应用步骤是:

向高压反应器中加入反应物5-羟甲基糠醛、催化剂 $\text{Cu}/\text{M}_1\text{M}_2\text{O}$ 和溶剂,用惰性气氛Ar或He置换高压反应器中的空气,再向高压反应釜中通入 $\text{H}_2$ 、Ar或He气氛直至压力为0.2~2.0MPa,在150~200℃温度及充分搅拌的条件下反应时间0.5~10h,冷却至室温,反应液经过滤即得到DMF产品;

反应物中的5-羟甲基糠醛和催化剂 $\text{Cu}/\text{M}_1\text{M}_2\text{O}$ 的质量比为2~10:1,溶剂和5-羟甲基糠醛的质量比为10~200:1;

所述的溶剂为1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲醇、异丙醇或正丁醇中的一种;当溶剂为甲醇、异丙醇或正丁醇中的一种时,溶剂可充当氢源,所通的气氛为Ar或He;当溶剂为1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、四氢呋喃中的一种时,溶剂不含氢源,所通的气氛为氢气。

## 一种铜基催化剂在5-羟甲基糠醛加氢中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及催化技术领域,具体涉及将铜基催化剂用作5-羟甲基糠醛选择性加氢制备生物质燃料2,5-二甲基呋喃的应用。该催化剂以层状双金属氢氧化物为前驱体,利用其晶格限域效应使前驱体中活性组分达到原子级分散。通过控制金属氧化物的种类和含量来稳定一价铜物种,从而改变对C-O和C=O键加氢还原的选择性。

### 背景技术

[0002] 随着经济的发展,化石资源日益紧缺,环境不断恶化,开发和利用可再生资源是社会可持续发展的重要组成部分。生物质资源是由植物光合作用产生的天然产物,能够有效缓解日益严重的温室效应,是一类环境友好的可再生资源。纤维素是一类廉价易得、来源广泛的生物质资源,由其水解而来的5-羟甲基糠醛(5-HMF)被美国能源部(DOE)列为基于生物质的新十大平台化合物之一。5-HMF分子经过选择性加氢得到的2,5-二甲基呋喃(DMF)是一种性能优良的呋喃基燃料,Roman-Leshkov在Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates,Nature.,2007,10.1038/nature05923一文中提出,DMF与传统生物质燃料乙醇相比,具有较高的体积比能量(31.5MJ/L)、较高的辛烷值(119)、易存储且不溶于水等诸多优异的性能。DMF的众多优点使其成为现今生物质能源的新型研究方向。由于5-HMF分子同时具有C=O、C=C、C-O键和呋喃环官能团,高效获得DMF的关键在于促进C=O键加氢和C-O键断裂的同时抑制C=C键加氢、呋喃环的开环和C-C键的断裂等副反应。因此,根据此反应特点,设计制备一类适配的高选择性催化剂对提高5-HMF向DMF的转化效率具有重要的意义。

[0003] Pd、Rh、Pt、Ru等贵金属催化剂在5-HMF选择性加氢的研究上较为成熟,如文献1Gawade等在Biobased Green Process: Selective Hydrogenation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Dimethyl Furan under Mild Conditions Using Pd-Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/K-10 Clay,ACS Sustainable Chem.Eng.2016,4,4113-4123中将贵金属钯、铑和杂多酸负载在蒙脱土上,组装成金属-酸双功能催化剂,得到了98%的5-HMF转化率和81%的DMF选择性。但由于副反应较多且造价昂贵,限制了贵金属催化剂的进一步发展。故研究者们开始将研究方向转向非贵金属催化剂,以期寻求性能优异且造价低廉的替代品。在催化剂组分设计上,尽管研究者们基于Ni、Cu、Co等非贵金属负载型催化剂做了许多尝试,然而目前文献报道的催化剂在5-HMF加氢反应中存在过加氢严重、反应条件苛刻等问题。

[0004] 文献2Kong等在Ni Nanoparticles Inlaid Nickel Phyllosilicate as a Metal-Acid Bifunctional Catalyst for Low-Temperature Hydrogenolysis Reactions.ACS Catal.2015,5,5914-5920中,在层状硅酸镍上嵌合纳米镍颗粒制备NiSi-PS催化剂,在150℃,1.5MPa H<sub>2</sub>条件下,DMF选择性最高达到了79.3%,然而之后DMF的C=C键继续发生过加氢,反应5h后选择性降到30%以下。对于反应过加氢问题,在过渡金属元素中,Cu属于第一副族,Cu原子的d轨道布满电子,和C=C键之间存在更强的排斥作用,可有效

抑制C=C键加氢。

[0005] 文献3Bhogeswararao等在Support Induced Control of Surface Composition in Cu-Ni/TiO<sub>2</sub>Catalysts Enables High Yield Co-Conversion of HMF and Furfural to Methylated Furans.ACS Catal.2017,7,4070-4082中,以Cu-Ni/TiO<sub>2</sub>作催化剂,在200℃和2.5MPa的氢气压力下反应8小时才能达到87.5%的DMF选择性,反应温度和压力条件过于苛刻,限制了其应用前景。针对这一点,由于C-O键的加氢是决速步,促进C-O键加氢就能解决反应条件苛刻的问题。

[0006] 文献4Wang等在Insight into the Balancing Effect of Active Cu Species for Hydrogenation of Carbon-Oxygen Bonds.ACS Catal.2015,5,6200-6208中提出一价铜能吸附C-O键从而提高C-O键的加氢活性。

[0007] 因此设计一种能稳定一价铜的高分散铜基催化剂,提高C-O键的加氢活性,具有在温和条件下提高5-HMF加氢活性的潜力。

## 发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种高分散铜基催化剂在5-羟甲基糠醛(5-HMF)加氢中的应用。

[0009] 本发明提供的铜基催化剂,其化学式表示为Cu/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O,其中M<sub>1</sub>是Mg、Co、Zn或Mn中的一种或多种;M<sub>2</sub>是Al、Fe、Mn或Cr中的一种或多种。Cu与M<sub>1</sub>的摩尔比为1:1~5,M<sub>1</sub>和M<sub>2</sub>的摩尔比为1~5:1;催化剂中Cu的粒径分布均匀且平均直径为3~20nm。该催化剂是通过先制备含铜类水滑石前驱体,将前驱体在H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>混合气氛下300~500℃高温焙烧得到的。

[0010] 该铜基催化剂具有合适的Cu<sup>+</sup>位点,表现出对C-O键吸附的高活性;原因是高氧化态金属起到了路易斯酸的作用,它们的电子轨道适合于接受来自C-O键中O的电子,从而有助于削弱C-O键的电子云密度,促进C-O键的氢解。

[0011] 该催化剂适合应用于5-羟甲基糠醛加氢反应中,由于从底物HMF到产物DMF的加氢是复杂的串联反应,存在较多中间产物,而由5-甲基糠醇(MFA)加氢转化为DMF是其中的决速步,而促进MFA的加氢的关键就是促进C-O键的氢解。催化剂中的Cu<sup>+</sup>位点促进C-O键的吸附和氢解,而C-O键的加氢正是反应的关键步骤。

[0012] 将Cu/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O催化剂应用于5-HMF选择性加氢制备2,5-二甲基呋喃(DMF),具体应用的步骤如下:

[0013] 向高压反应器中加入反应物5-HMF、Cu/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O和溶剂,用惰性气氛Ar或He置换高压反应器中的空气,再向高压反应釜中通入H<sub>2</sub>、Ar或He气氛直至压力为0.2~2.0MPa,在150~200℃温度及充分搅拌条件下反应时间0.5~10h,冷却至室温,反应液经过滤即得到DMF产品;

[0014] 反应物中的5-HMF和Cu/M<sub>1</sub>M<sub>2</sub>O的质量比为2~10:1,溶剂和5-HMF的质量比为10~200:1;

[0015] 所述的溶剂为1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、四氢呋喃、甲醇、异丙醇或正丁醇中的一种;

[0016] 当溶剂为甲醇、异丙醇或正丁醇中的一种时,溶剂可充当氢源,所通的气氛为Ar或He;当溶剂为1,4-二氧六环、1,3-二氧戊环、四氢呋喃中的一种时,溶剂不含氢源,所通的气

氛为氢气。

[0017] 图1为实施例1制备的Cu/ZnAlO催化劑及水滑石前驱体的XRD谱图,其中图a为水滑石前驱体的XRD谱图,具有水滑石典型晶面(003), (006), (009), (015)和(018)的特征衍射峰,分别位于 $12^\circ$ ,  $24^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $39^\circ$ 和 $47^\circ$ 。图b为Cu/ZnAlO催化劑的XRD谱图,具有Cu, ZnO和 $Al_2O_3$ 的特征衍射峰。结果表明该前驱体为水滑石,该催化劑为Cu, ZnO和 $Al_2O_3$ 的混合金属氧化物。

[0018] 图2为实施例1制备的Cu/ZnAlO催化劑的HRTEM照片和粒径分布图,由图可见,活性金属组分在载体上均匀分布,Cu颗粒尺寸范围为3.0~11.0nm,平均粒径为5.2nm。

[0019] 图3为实施例1制备的Cu/ZnAlO催化劑反应前后的X射线诱导俄歇电子能谱图(XAES),由图可见,催化劑表面存在 $Cu^0$ 和 $Cu^+$ 物种,且反应后 $Cu^+/Cu^0$ 的比例提高,证明在反应体系中 $Cu^+$ 物种能稳定存在。

[0020] 图4为实施例1制备的Cu/ZnAlO催化劑在5-HMF加氢制备DMF反应中5-HMF的转化率和DMF选择性随时间变化曲线,其中a曲线代表5-HMF的转化率,b曲线代表DMF的选择性。结果表明,在反应5h后,5-HMF转化率达到100%,DMF选择性达到了90.1%。

[0021] 图5为实施例1制备的Cu/ZnAlO催化劑循环多次催化5-HMF加氢反应在5h时的5-HMF转化率和DMF选择性的柱状图,其中图a代表5-HMF的转化率,图b代表DMF的选择性。结果表明,催化劑经过多次循环使用后仍具有较好的循环稳定性。

[0022] 本发明的特征是首次发现水滑石前驱体法制备的铜基催化劑中具有稳定的 $Cu^+$ 物种结构,首次发现该催化劑应用在氢气、异丙醇、甲醇等氢源中表现出对5-HMF加氢反应的高活性和DMF的高选择性。本发明基于铜基催化劑中 $Cu^0$ 位点在C=C键加氢的低活性和 $Cu^+$ 位点在C-O键吸附的高活性,采用操作简单的LDHs前驱体法制备铜基催化劑,活性金属纳米颗粒能够保持良好的分散性和热稳定性,铜颗粒的粒径在3~20nm的范围内。通过采用合适的金属氧化物修饰单质铜,从而稳定一价铜物种,使其在吸附C-O键上起到关键作用,进而有效提高了5-HMF加氢的活性。同时由于 $Cu^+$ 位点对C-O键吸附的优异性能,该催化劑用于催化5-HMF加氢,反应转化率可达95%~100%,DMF选择性达到90%~95%。该催化劑可以应用于不同氢源下的5-HMF加氢反应,反应条件相对温和。该催化劑制备简单,原料来源广泛。

#### 附图说明:

[0023] 图1为实施例1制备的催化劑的XRD谱图。

[0024] 图2为实施例1制备的催化劑的HRTEM照片及粒径分布图。

[0025] 图3为实施例1制备的催化劑的XAES谱图。

[0026] 图4为实施例1制备的催化劑在5-HMF加氢制备DMF反应中5-HMF的转化率和DMF选择性随时间变化曲线。

[0027] 图5为实施例1制备的催化劑循环多次催化5-HMF加氢反应在5h时的5-HMF转化率和DMF选择性的柱状图。

#### 具体实施方式:

[0028] 下面结合实施例,对本发明进行进一步的详细说明,但不构成对本发明保护范围的限制。

[0029] 实施例1:

[0030] 使用共沉淀法制备碳酸根水滑石前驱体 $\text{CuZnAl-CO}_3^{2-}$ -LDHs,控制pH范围在 $10 \pm 0.05$ ,其中, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 两种二价金属离子的摩尔比为2:1,总二价金属离子和三价金属离子 $\text{Al}^{3+}$ 的摩尔比为2:1。得到的前驱体在10%的 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 混合气中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $300^\circ\text{C}$ 并保持焙烧3h,待降温至 $30^\circ\text{C}$ 以下取出即可得到铜基催化剂 $\text{Cu}/\text{ZnAlO}$ 。其中Cu,Zn和Al元素质量百分含量分别为21.3%,22.4%和8.4%。

[0031] 在50mL的高压反应釜中,先加入10mL的1,4-二氧六环溶剂,再投入0.1g铜基催化剂和0.3g 5-HMF,使用高纯Ar气置换高压反应釜中的空气,再往高压反应釜中通入 $\text{H}_2$ 气氛至1.2MPa压力,反应温度为 $180^\circ\text{C}$ ,磁力搅拌转速为1000rpm,反应时间为5h。分别在反应1,2,3,4,5h时取样,并使用有机相滤膜将催化剂和反应液分离。反应液中的产物分布和含量通过气相色谱进行分析,数据处理方式为内标法。结果见表1。循环稳定性结果见图5,在多次循环后仍具有较好的转化率及选择性。

[0032] 实施例2:

[0033] 同实施例1的方法制备催化剂 $\text{Cu}/\text{MnAlO}$ ,其中Cu,Mn和Al三种金属元素的摩尔比为2:2:1,其中Cu,Mn和Al元素质量百分含量分别为25.3%,18.6%和4.6%。

[0034] 在100mL的高压反应釜中,先加入20mL的1,4-二氧六环溶剂,再投入0.25g的 $\text{Cu}/\text{MnAlO}$ 催化剂和0.75g 5-HMF,使用高纯Ar气置换高压反应釜中的空气,再往高压反应釜中通入 $\text{H}_2$ 气氛至1.3MPa压力,反应温度为 $180^\circ\text{C}$ ,磁力搅拌转速为1000rpm,反应时间为5h。结果见表1。

[0035] 实施例3:

[0036] 同实施例1的方法制备催化剂 $\text{Cu}/\text{ZnFeAlO}$ ,其中Cu,Zn,Fe和Al四种金属元素的摩尔比为4:4:1:3,其中Cu,Zn,Fe和Al元素质量百分含量分别为20.5%,23.7%,6.2%和4.3%。

[0037] 在100mL容量的高压反应釜中,先加入50mL的异丙醇溶剂,再投入0.5g的 $\text{Cu}/\text{ZnFeAlO}$ 催化剂和1.5g 5-HMF,使用高纯Ar气置换高压反应釜中的空气,再往高压反应釜中通入0.2MPa的Ar气氛,升温至 $210^\circ\text{C}$ ,磁力搅拌转速为1000rpm,反应时间为3h。结果见表1。

[0038] 实施例4:

[0039] 同实施例1的方法制备催化剂 $\text{Cu}/\text{ZnAlO}$ ,其中Cu,Zn和Al三种金属元素的摩尔比为1:2:1,其中Cu,Zn和Al元素质量百分含量分别为15.9%,33.7%和6.5%。

[0040] 在50mL容量的高压反应釜中,先加入10mL异丙醇溶剂,再投入0.1g  $\text{Cu}/\text{ZnAlO-2}$ 催化剂和0.3g 5-HMF,使用高纯Ar气置换50mL高压反应釜中的空气,再往高压反应釜中通入0.3MPa的Ar气氛,升温至 $200^\circ\text{C}$ ,磁力搅拌转速为1000rpm,反应时间为3h。结果见表1。

[0041] 表1

实施例	5-HMF转化率, %	DMF选择性, %	DMF产率, %
1	100	90.1	90.1
2	100	91.3	91.3
[0042] 3	100	95.0	95.0
4	100	93.6	93.6
对比例 <sup>1</sup>	100	79.3	79.3
对比例 <sup>2</sup>	95.9	91.24	87.5

[0043] 其中对比例1与对比例2都是对5-HMF加氢反应的文献值。对比例1是文献2中NiSi-PS催化剂在150℃, 1.5MPa H<sub>2</sub>条件下2h时达到的最佳性能数据, 但该催化剂在反应5h后DMF的选择性降到30%以下。对比例2是文献3中Cu-Ni/TiO<sub>2</sub>催化剂在200℃和2.5MPa的氢气压力下反应8小时时达到的最佳性能数据。

[0044] 在表1中, 实施例1、2的氢源为氢气, 实施例3、4的氢源为异丙醇。结果表明, 实施例1在1.2MPa氢气压力和180℃条件下, 反应5h后Cu/ZnAlO催化剂对5-HMF的转化率达到100%, DMF的选择性达到90.1%。实施例2在1.3MPa氢气压力和180℃条件下, DMF的产率达到91.3%。实施例3、4在无外加氢气的条件下, DMF的产率分别达到95.0%和93.6%。

[0045] 以上实施例对于5-HMF的转化率均达到100%, DMF的产率均高于对比例, 且反应条件相对温和。催化剂制备简单, 催化性能优异, 易于回收和重复利用, 具有良好的稳定性和循环使用性。与现有的文献结果相比, 具有较大优势。



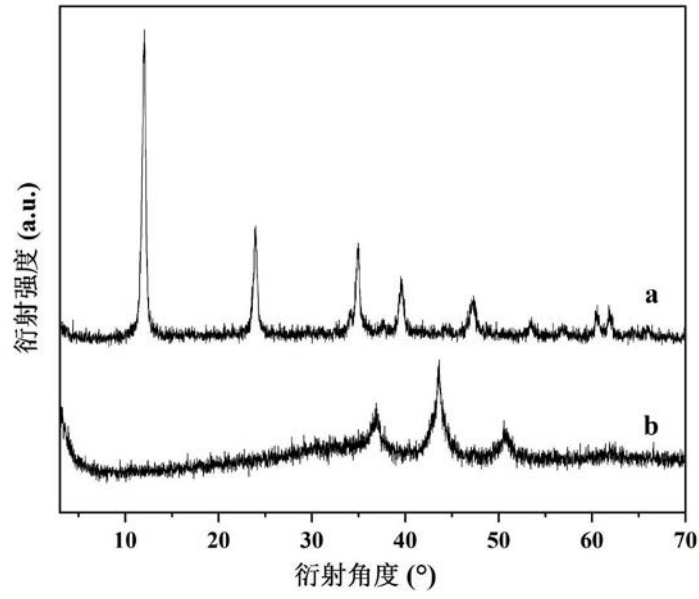


图1

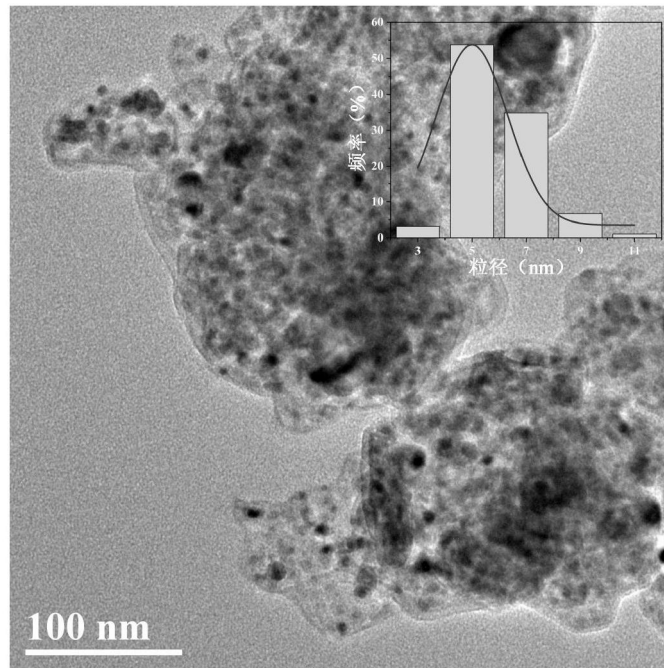


图2

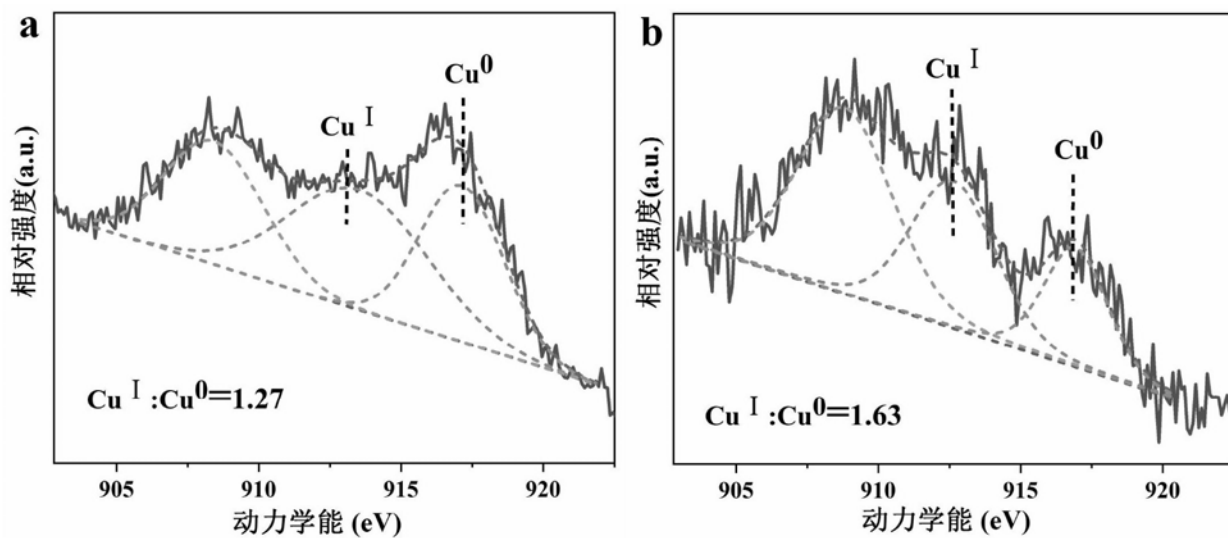


图3

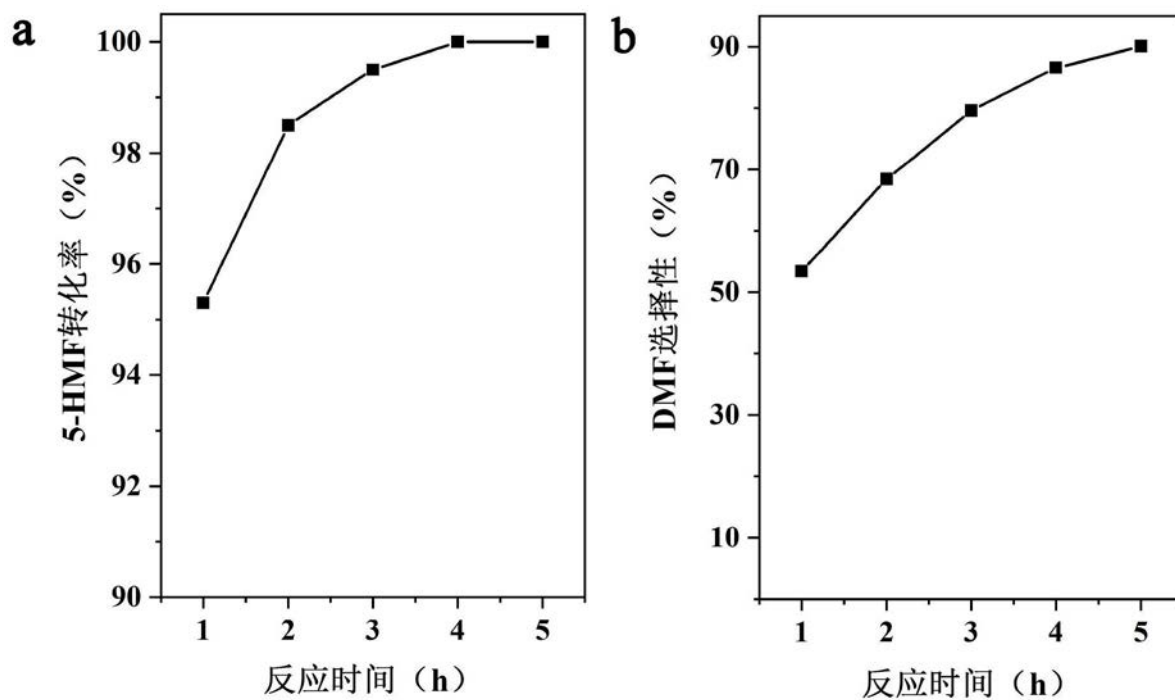


图4

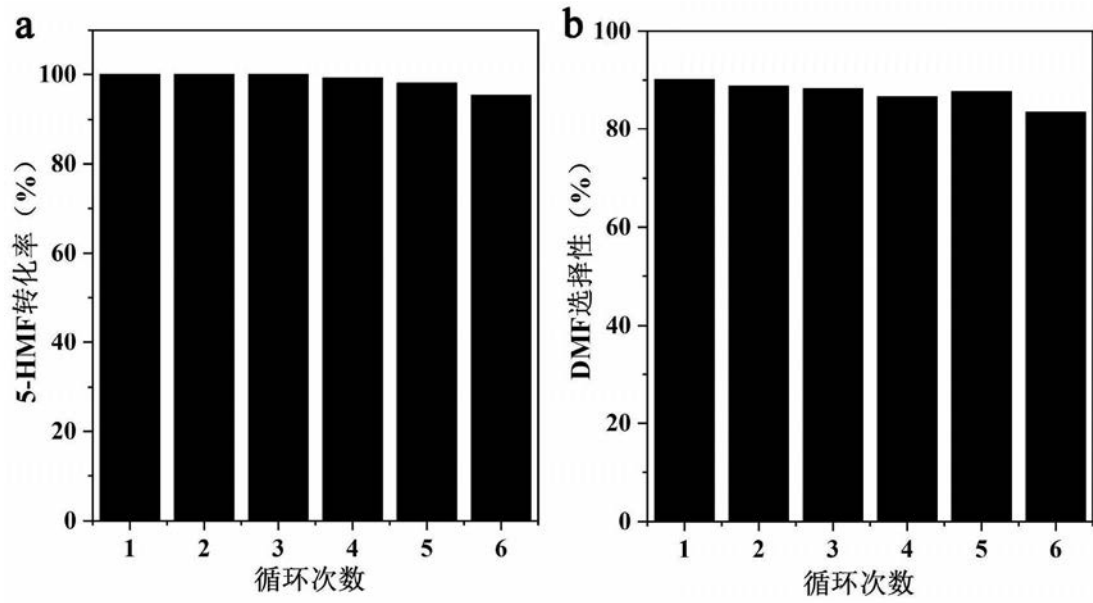


图5