



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111253230 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201811458867.6

B01J 37/10 (2006.01)

(22) 申请日 2018.11.30

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111253230 A

CN 109134223 A, 2019.01.04

CN 108855130 A, 2018.11.23

CN 108821941 A, 2018.11.16

(43) 申请公布日 2020.06.09

CN 103159606 A, 2013.06.19

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

CN 105013509 A, 2015.11.04

CN 103086858 A, 2013.05.08

(72) 发明人 徐杰 张树静 马红 高进 苗虹
刘鑫 罗杨

CN 103111299 A, 2013.05.22

CN 105330523 A, 2016.02.17

(74) 专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司 11540

Junya Ohyama等.Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to a cyclopentanone derivative by ring rearrangement over supported Au nanoparticles.《Chem. Commun.》.2014, (第50期), 5633--5636.

代理人 王惠

Matthew J. Gilkey等.Poisoning of Ru/C by homogeneous Bronsted acids in hydrodeoxygenation of 2,5-dimethylfuran via catalytic transfer hydrogenation.《Applied Catalysis A, General》.2017, (第542期), 327-335.

(51) Int. Cl.

C07C 45/59 (2006.01)

C07C 49/493 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

审查员 李勇

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

和环保的优势。

一种水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法

(57) 摘要

本申请公开了一种水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,含有5-羟甲基糠醛的原料在还原气氛中与催化剂的作用下,在水相中反应,合成3-羟甲基环戊酮;所述催化剂为催化剂前驱体在非活性气氛下焙烧得到;所述催化剂前驱体选自活性金属有机配位聚合物、活性金属盐负载于载体的复合物中的至少一种。5-羟甲基糠醛转化率达99%以上,产物3-羟甲基环戊酮的收率最高可达85%,催化剂具有良好的重复使用性。该方法操作简便,条件温和,具有高效

CN 111253230 B

1. 一种水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,其特征在于,含有5-羟甲基糠醛的原料在还原气氛中与催化剂的作用下,在水相中反应,合成3-羟甲基环戊酮;所述催化剂为催化剂前驱体在非活性气氛下焙烧得到;所述催化剂前驱体选自活性金属有机配位聚合物;所述有机配体选自2,5-二羟基对苯二甲酸、均苯三甲酸、对苯二甲酸中的至少一种;所述活性金属选自钴、铜中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述焙烧的条件:非活性气氛下,500~800℃下焙烧。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述焙烧的条件为:5~15℃/min的升温速率进行加热,500~800℃保持1~4h。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述活性金属在所述催化剂中的负载量为15.0wt%~65.0wt%。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述活性金属有机配位聚合物的制备方法包括:

将活性金属盐、有机羧酸配体在溶剂中混合,水热合成所述活性金属有机配位聚合物。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述活性金属盐选自醋酸盐、硝酸盐、盐酸盐、硫酸盐中的至少一种。
7. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述活性金属盐、有机羧酸配体的摩尔比为1:0.2~0.5;

所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺:水:乙醇体积比为10:1:1~20:1:1的混合溶剂;

所述水热合成的条件为:温度100~160℃,时间12~48h,压力0.5~2Mpa。
8. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,反应压力为0.5MPa~5.0MPa,反应温度为100~160℃,反应时间为0.5~12h。

一种水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法

技术领域

[0001] 本申请涉及一种一种5-羟甲基糠醛催化加氢转化制备3-羟甲基环戊酮的方法,属于化学化工领域。

背景技术

[0002] 设计高效、高选择性的催化过程,将生物质和生物质基平台化合物高效转化为高附加值精细化学品,具有重要的科学意义。目前生物质来源的纤维素和半纤维素可经水解-异构化-脱水过程得到生物基平台化合物5-羟甲基糠醛;以5-羟甲基糠醛为原料,进一步可以转化为各类下游有机化学品。其中,采用催化加氢-异构的手段可以由5-羟甲基糠醛合成3-羟甲基环戊酮,该产品主要应用于生物医药、有机合成中间体以及潜在的能源油,是重要的环戊酮类衍生物。因此,5-羟甲基糠醛催化转化生成3-羟甲基环戊酮,是一条“非石油”合成高附加值化学品的路线,具有重要应用潜力。

[0003] 5-羟甲基糠醛加氢异构制备环戊酮类衍生物是一个复杂催化反应,包括加氢、异构两个过程,存在多个反应中间体,导致存在多种产物,目标产物选择性很难提高;另一方面,5-羟甲基糠醛在溶液中易于形成腐黑物等副产物,对目标产物的收率造成很大影响。因此,该反应获得高收率与高选择性具有极大难度。

[0004] 催化剂的研发是提高催化转化的核心问题。目前,关于5-羟甲基糠醛催化加氢异构的报道主要采用贵金属催化剂,例如Au、Pd等催化剂,或加氢异构产物主要得到链状的2,5-己二酮和1,6-己二醇(Tuteja J,Ebitani K,et al.Chemsuschem,2014,7,96-100)或者1-羟基-2,5-己二酮(Fu Yao CN 105712854Jun 29,2016)等产物。由5-羟甲基糠醛制备3-羟甲基环戊酮的报道极少,其中,Ohyama课题组有利用Au/Nb2O5(Ohyama J,Satsum A,et al.Chem.Commun.,2014,50,5633-5636),Pt/SiO₂⁺Ta₂O₅(Ohyama J,Satsum A,et al.Green Chem.,2016,18,676-680)等贵金属体系。使用Au、Pd等贵金属催化剂,成本高,且反应规模属于微量级别。相比而言,利用廉价金属具有更大的应用优势。另一方面,由于该反应涉及多步过程,必须选择调控反应的活性中心,使催化剂同时具有催化加氢、异构化能力,并且避免得到链状产物或过渡脱水的产物。其中,酸性位的引入与调控是影响催化性能的关键问题。目前研究一般采用固体酸(例如L酸型氧化物)做催化剂载体或者第二催化剂,以实现异构化过程;但是,酸性过强容易发生副反应,酸性过弱则反应效果差,这是目前固体酸用于催化异构化过程时普遍存在的一个难题。因此,如何设计新型过渡金属催化剂,实现5-羟甲基糠醛高效加氢异构为3-羟甲基环戊酮仍然面临挑战。

发明内容

[0005] 根据本申请的一个方面,提供了一种水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,该方法以生物质基平台化合物5-羟甲基糠醛为原料,使用催化加氢手段,水相选择性合成3-羟甲基环戊酮的方法。该方法以氢气为还原剂,使用过渡金属多相催化剂,在绿色溶剂水中进行,高效、高选择性地催化5-羟甲基糠醛转化制3-羟甲基环戊酮。5-羟甲基

糠醛转化率达99%以上,产物3-羟甲基环戊酮的收率最高可达85%,催化剂具有良好的重复使用性。该方法操作简便,条件温和,具有高效和环保的优势。

[0006] 为了实现5-羟甲基糠醛高效、高选择性加氢制备3-羟甲基环戊酮,需要发明一种新型催化剂及制备方法,在过渡金属催化剂作用下,使用氢气为还原剂,于温和条件下将5-羟甲基糠醛高效催化加氢合成3-羟甲基环戊酮。

[0007] 按照本发明,将催化剂的活性组分制备为均匀分散的纳米结构,以提高催化剂的催化性能。为避免纳米结构金属粒子聚集和长大,利用碳结构的保护作用以及碳表面含氧官能团与金属之间的相互作用,将纳米粒子稳定在一定尺寸。

[0008] 按照本发明,制备过渡金属催化剂使用的有机羧酸配体强烈影响催化剂的活性。本发明将金属盐与对苯二甲酸、2,5-二羟基对苯二甲酸、均苯三甲酸等有机羧酸配体进行配位,制备金属-有机配位聚合物前驱体,这类含氧配体使得高温热解后获得的催化剂表面得以官能团化修饰,可以对反应物吸附产生影响,促进加氢异构化反应的进行。

[0009] 按照本发明,催化反应的性能与催化剂中活性组分的种类与含量有关。

[0010] 按照本发明,催化剂和催化剂前驱体的制备方法包括水热法、浸渍法、热解法和还原法,使金属组分形成纳米结构、分散均匀的金属和/或金属氧化物,还可以进一步结合还原技术,使金属组分完全还原为金属或金属合金。典型合成方法如下:

[0011] 典型合成方法A:将活性炭(AC)加入一定浓度的金属盐溶液中,一边搅拌一边加入。在一定温度下(40-80℃)继续搅拌2h-8h,旋蒸去除溶剂。之后置于60-140℃烘箱中继续干燥8-24h,再于惰性气氛(氮气或氩气)中,以5-15℃/min的升温速率进行加热,500-800℃保持1-4h,直接作为催化剂使用。

[0012] 典型合成方法B:将金属盐溶液中加入一定比例的有机配体(2,5-二羟基对苯二甲酸和均苯三甲酸),一定温度下搅拌0.5-2h,使溶解完全。超声10-50min,转移至带有聚四氟乙烯内衬或石英的水热釜中,置于烘箱中加热12-72h。结束后过滤洗涤,在80-120℃烘箱中干燥12-24h,然后将其于惰性气氛N₂或Ar中,以5-15℃/min的升温速率进行加热,在500-800℃保持1-4h,直接作为催化剂使用。以上催化剂合成步骤简单、易操作。

[0013] 按照本发明,本过程选择易得的氢气为氢源,在反应温度为80-180℃,反应压力为1.0~5.0MPa等条件下,反应0.5~12h,高效、高选择性催化5-羟甲基糠醛水相加氢异构制备3-羟甲基环戊酮。

[0014] 该方法提供了一种廉价金属催化生物质来源化合物水相加氢异构合成3-羟甲基环戊酮的绿色方法,催化剂高效、高选择性,可重复使用,性能良好。

[0015] 所述水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,其特征在于,

[0016] 含有5-羟甲基糠醛的原料在还原气氛中与催化剂的作用下,在水相中反应,合成3-羟甲基环戊酮;

[0017] 所述催化剂为催化剂前驱体在非活性气氛下焙烧得到;

[0018] 所述催化剂前驱体选自活性金属有机配位聚合物、活性金属盐负载于载体的复合物中的至少一种。

[0019] 可选地,所述非活性气氛选自氮气、氦气、氩气中的至少一种。

[0020] 可选地,所述焙烧的条件:非活性气氛下,500~800℃下焙烧。

[0021] 可选地,所述焙烧的温度的上限选自600℃、700℃或800℃;下限选自500℃、600℃

或700℃。

[0022] 可选地,所述焙烧的条件为:5~15℃/min的升温速率进行加热,500~800℃保持1~4h。

[0023] 可选地,所述活性金属选自过渡金属中的至少一种;

[0024] 优选地,所述活性金属选自钴、铁、铜、镍中的至少一种;

[0025] 所述活性金属盐选自醋酸盐、硝酸盐、盐酸盐、硫酸盐中的至少一种;

[0026] 所述载体为活性炭;

[0027] 所述有机配体选自有机多元羧酸配体中的至少一种。

[0028] 可选地,所述有机配体选自有机二元羧酸、有机三元羧酸中的至少一种。

[0029] 可选地,所述有机配体选自2,5-二羟基对苯二甲酸、均苯三甲酸、对苯二甲酸中的至少一种。

[0030] 可选地,所述催化剂包括活性金属纳米粒子,粒径为1~100nm;活性金属纳米粒子负载在碳材料上。

[0031] 可选地,所述活性金属在所述催化剂中的负载量为15.0wt%~65.0wt%。

[0032] 可选地,所述活性金属有机配位聚合物的制备方法包括:

[0033] 将活性金属盐、有机羧酸配体在溶剂中混合,水热合成所述活性金属有机配位聚合物。

[0034] 可选地,所述活性金属盐、有机羧酸配体的摩尔比为1:0.2~0.5;

[0035] 所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺:水:乙醇体积比为10:1:1~20:1:1的混合溶剂;

[0036] 所述水热合成的条件为:温度100~160℃,时间12~48h,压力0.5~2Mpa。

[0037] 可选地,所述活性金属盐负载于载体的复合物的制备方法包括:

[0038] 将载体浸渍于活性金属盐溶液中,得到所述活性金属盐负载于载体的复合物。

[0039] 可选地,所述浸渍的条件为:温度40~80℃,时间2~8h。

[0040] 可选地,反应压力为0.5MPa~5.0MPa,反应温度为100~160℃,反应时间为0.5~12h。

[0041] 具体地,所述水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,其特征在于:在过渡金属催化剂的作用下,使用氢气为还原剂,在水相中将5-羟甲基糠醛加氢合成3-羟甲基环戊酮。

[0042] 可选地,所述过渡金属催化剂的活性组分为钴、铁、铜、镍中的一种或一种以上组成的复合组分,催化剂载体为碳材料、活性炭(AC)。

[0043] 可选地,催化剂的制备方法为将催化剂前驱体在氮气或氩气惰性气氛中热解,或进一步结合氢气还原处理法,得到所述过渡金属催化剂。

[0044] 可选地,催化剂前驱体包括金属有机配位聚合物前驱体,或者是将过渡金属盐以浸渍法负载于不同载体所制备的前驱体。其中,金属有机配位聚合物前驱体采用水热法制备。将过渡金属盐与有机羧酸配体与一定配比的N,N二甲酰胺-乙醇-水混合溶剂混合,搅拌、超声,后转移至带有石英内衬的密封水热釜中,并放置于烘箱中,在一定温度下保持12-48h。

[0045] 可选地,所述过渡金属盐为硝酸盐、醋酸盐中的一种;有机羧酸配体为2,5-二羟基对苯二甲酸、均苯三甲酸、对苯二甲酸的一种。

[0046] 可选地,水热法制备催化剂过程中,水热温度范围为100-160℃。

[0047] 可选地,催化剂热解制备过程中,使用的惰性气氛为氮气或氩气,焙烧温度范围为500-800℃。

[0048] 可选地,过渡金属催化剂中金属的总负载量为15.0wt%-65.0wt%。

[0049] 可选地,催化转化过程是以氢气为氢源,反应压力为0.5MPa~5.0MPa,反应温度为100~160℃,反应时间为0.5~12小时。

[0050] 可选地,催化剂水热法制备时采用的溶剂比例N,N-二甲基甲酰胺:水:乙醇=10:1:1~20:1:1。

[0051] 本申请能产生的有益效果包括:

[0052] 1) 本申请所提供的水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,不使用固体酸,在纯水溶剂中实现了生物质基平台化合物5-羟甲基糠醛高效催化加氢-异构化,制备3-羟甲基环戊酮,取得高催化性能,3-羟甲基环戊酮收率高达80%;

[0053] 2) 本申请所提供的水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,与贵金属催化剂相比,本过渡金属催化剂具有成本低的优势,具有强的应用潜力;

[0054] 3) 本申请所提供的水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,所制备的催化剂采用碳材料为载体,提高了过渡金属纳米粒子在反应过程中的稳定性,利于回收;另一方面,其多孔道结构便于传质;

[0055] 4) 本申请所提供的水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,用水作为溶剂,具有廉价清洁、绿色环保的优势,避免了使用有机溶剂所引起的环境污染;

[0056] 5) 本申请所提供的水相催化5-羟甲基糠醛加氢制备3-羟甲基环戊酮的方法,采用氢气为还原剂,具有环保优势。本发明提供的过渡金属催化剂,在水相反应中兼具高活性、选择性和稳定性;实现了5-羟甲基糠醛高效高选择性加氢制备3-羟甲基环戊酮,该方法具有创新性和较强的推广应用价值。

具体实施方式

[0057] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0058] 如无特别说明,本申请的实施例中的原料均通过商业途径购买。

[0059] 本申请的实施例中分析方法如下:

[0060] 利用GC Agilent 7890进行产物分析。

[0061] 本申请的实施例中转化率、选择性计算如下:

[0062] 本申请的实施例中,5-羟甲基糠醛转化率以及3-羟甲基环戊酮选择性都基于碳摩尔数进行计算。

[0063] 催化剂制备方法:

[0064] 实施例1中使用催化剂Ni/AC的典型合成方法A:将0.4g硝酸镍溶于60mL乙醇中,加入1.0g活性炭(AC)载体中,60℃下,继续搅拌5h,旋蒸除去溶剂,过夜干燥12h,再于流动的氮气气氛中,以10℃/min的速率升温,至800℃后保持2h,碳热还原得到催化剂。

[0065] 实施例2中使用催化剂Co-DOBDC-500的典型合成方法B:将1.2g金属钴硝酸盐和0.36g 2,5-二羟甲基对苯二甲酸分别溶于一定比例的N,N-二甲基甲酰胺:水:乙醇=(70:10:10)的溶液当中,混合后搅拌10min,超声10min后转移到石英内衬的水热釜中,置于烘箱

中。全速率升至120℃,保持22h。水热反应结束后,过滤除去溶剂,并用DMF和乙醇洗涤。80℃烘箱中干燥后将其于氮气气氛中,以10℃/min的的速率升温,至500℃后保持2h,直接作为催化剂使用。以上催化剂合成步骤简单、易操作。DOBDC为2,5-二羟基对苯二甲酸。

[0066] 表一方法B中不同催化剂的合成

催化剂	有机配体	无机盐	$n_{\text{配体}}/n_{\text{金属}}$	溶剂	水热温度 T/°C	热解 T/°C
Ni-AC-800	-	Ni(NO ₃) ₂	0.4	乙醇	-	800
Co-DOBDC-500	2,5-二羟基 对苯二甲酸	Co(NO ₃) ₂	0.5	DMF	140	500
[0067] Fe-DOBDC-700	2,5-二羟基 对苯二甲酸	Fe(NO ₃) ₃	0.4	DMF、 水、乙醇	120	700
CuCo-BDC-600	2,5-二羟基 对苯二甲酸	Co(NO ₃) ₂ ; Cu(NO ₃) ₂ 摩 尔比=1:3	0.2	DMF	140	600
CuNi- BTC -700	2,5-二羟基 对苯二甲酸	Cu(NO ₃) ₂ ; Ni(NO ₃) ₂ 摩 尔比=5:1	0.3	DMF、 水、乙醇	160	700

[0068] $n_{\text{配体}}/n_{\text{金属}}$ 为配体和金属的摩尔比

[0069] 实施例1:

[0070] 将Co-DOBDC-800催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中Co:HMF=10% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度150℃,通入5.0MPa氢气,反应5小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0071] 实施例2:

[0072] 将Ni-DOBDC-500催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中Ni:HMF=40% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度140℃,通入2.0MPa氢气,反应6小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0073] 实施例3:

[0074] 将Fe-DOBDC-700催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中Fe:HMF=15% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度150℃,通入1.0MPa氢气,反应5小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0075] 实施例4:

[0076] 将Ni-AC-800催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中Ni:HMF=20% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度130℃,通入3.0MPa氢气,反应6小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0077] 实施例5:

[0078] 将CuCo-BDC-700催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中(Cu+Co):HMF=30% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度160℃,通入2.5MPa氢气,反应8小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0079] 实施例6:

[0080] 将CuNi-DOBDC-600催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中(Cu+Ni):HMF=25% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度140℃,通入4.0MPa氢气,反应6小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0081] 实施例7:

[0082] 将Cu-BTC-800催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中Cu:HMF=20% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度160℃,通入2.5MPa氢气,反应8小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0083] 实施例8:

[0084] 将CuCo-BDC-500催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中(Cu+Co):HMF=40% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度130℃,通入4.0MPa氢气,反应4小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0085] 实施例9:

[0086] 将NiCo-BTC-600催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中(Ni+Co):HMF=30% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度140℃,通入2.0MPa氢气,反应5小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0087] 实施例10:

[0088] 将Ni-BTC-500催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中Ni:HMF=25% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度150℃,通入2.5MPa氢气,反应6小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0089] 实施例11:

[0090] 将FeCo-DOBDC-700催化剂、0.25g 5-羟甲基糠醛和10g水加入不锈钢高压反应釜,内附石英内衬,其中(Fe+Co):HMF=30% (mol:mol)。采用自动控温仪程序升温至反应温度140℃,通入2.0MPa氢气,反应6小时。反应产物使用GC进行分析,反应结果见表二。

[0091] 表二不同催化剂上5-羟甲基糠醛加氢结果

[0092]

催化剂	溶剂	时间 (h)	压力 (Mpa)	温度 (°C)	m _{金属} /m _{HMF}	转化率 (%)	3-羟甲基环 戊酮收率 (%)
Co-DOBDC-800	水	2	5	150	0.1	>99	45
Ni-DOBDC-500	水	6	2	140	0.4	>99	5
Fe-DOBDC-700	水	5	1	150	0.15	13.3	-
Ni-AC-800	水	6	3	130	0.2	>99	-
CuCo-BDC-700	水	8	2.5	160	0.3	>99	54
CuNi-DOBDC-600	水	6	4	140	0.25	>99	85
Cu-BTC-800	水	8	2.5	160	0.2	>99	56
CuCo-BDC-500	水	4	4	130	0.4	>99	66
NiCo-BTC-600	水	5	2	140	0.3	>99	82
Ni-BTC-500	水	6	2.5	150	0.25	>99	80
FeCo-DOBDC-700	水	6	2	140	0.3	>99	42

[0093] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。