

糠醛选择性加氢成糠醇的催化及理论研究

岑洁*, 张云奕

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华
Email: *631744410@qq.com

收稿日期: 2020年9月28日; 录用日期: 2020年10月14日; 发布日期: 2020年10月21日

摘要

糠醛是一种重要的生物质燃料生产的中间体。对糠醛进行选择性加氢得到糠醇是工业与生产中重要的化学反应之一。传统的Cr催化剂对环境污染大, 所以迫切需要开发低碳环保并且具有高选择性的催化剂来进行糠醛的选择性加氢反应。本文从实验化学和理论计算化学领域, 总结了近年来部分国内外用于糠醛选择性加氢成糠醇的催化剂, 并从理论化学层面揭示反应机理, 为之后该反应提供实验与理论的指导与支撑。

关键词

糠醛, 选择性加氢, 糠醇, 理论化学

Catalysis and Theoretical Study on Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol

Jie Cen*, Yunyi Zhang

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: *631744410@qq.com

Received: Sep. 28th, 2020; accepted: Oct. 14th, 2020; published: Oct. 21st, 2020

Abstract

Furfural is an important intermediate in the production of biomass fuels. Selective hydrogenation of furfural to obtain furfuryl alcohol is one of the important chemical reactions in industry and production. Traditional Cr catalysts have a great environmental pollution, so there is an urgent

*通讯作者。

need to develop low-carbon, environmentally friendly and highly selective catalysts for the selective hydrogenation of furfural. This article summarizes some domestic and foreign catalysts used in the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol from the fields of experimental chemistry and theoretical computational chemistry, and reveals the reaction mechanism from the theoretical chemistry level to provide experimental and theoretical guidance and support for the subsequent reaction.

Keywords

Furfural, Selective Hydrogenation, Furfuryl Alcohol, Computational Chemistry

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

进入 21 世纪以来, 随着工业以及科技的快速发展, 导致能源的需求大幅度上升, 化石燃料的大量燃烧使全球能源短缺严重。并且, 有科学家预测, 到 2030 年, 全球人口将超过 85 亿[1], 所以迫切需要推动可持续的低碳工艺的发展来取代化石燃料用于化学制造和能源生产[2]。在地球拥有的丰富的可再生能源中, 生物质燃料作为一种典型的非化石原料, 近年来得到科研工作者的广泛关注。生物质燃料中不饱和和含氧化合物的比例较高, 因此涉及这些化合物的反应显得非常重要。生物质燃料每年在全球范围内产量巨大。开发低耗能催化剂用于该类反应的转化成为近年来需要迫切解决的问题。糠醛、肉桂醛、巴豆醛等这一类典型的 α , β -不饱和醛的代表, 在催化反应中得到了广泛的关注[3]。

糠醛作为一种有机化合物, 是生物质燃料生产的重要中间体之一。糠醛是由半纤维素的阿拉伯糖和木糖成分通过溶剂热加工或对农业和林业残余物(例如玉米秸秆、稻草和木材砍伐物)的酸脱水来获得的[4]。糠醛拥有特殊的 α , β -不饱和醛结构, 而使其具有较高的反应性能, 需要进一步反应生成更加稳定的物质。糠醛通常可以通过选择性加氢反应得到糠醇[5]。糠醇是一种重要的反应中间体, 已被广泛应用于合成纤维、橡胶、耐酸砖、恒温树脂以及耐腐蚀玻璃纤维的生产中。同时糠醇也在赖氨酸、维生素 C 以及增塑剂的合成中充当重要的反应中间体[6] [7]。

2. 糠醛选择性加氢催化反应的研究进展

在早期的工业生产当中, 通常选用含有 Cr 的催化剂用于进行糠醛选择性加氢成糠醇的实验反应。例如, 选用亚铬酸铜作为催化剂进行该反应。有文献报道, 每年约有 20 万吨的糠醛(占全球产量的 62%) 在亚铬酸铜催化剂下进行选择性加氢转化为糠醇[8]。但是 Cr 作为一种毒性很大的金属, 很容易进入人体细胞, 对人的肝脏、肾脏等内脏器官造成不可逆转的损伤, 并且可以在人体内蓄积一定的致癌物而引发基因突变等问题[9]。所以, 寻找高催化效率、廉价且环保的催化剂用于进行糠醛选择性加氢成糠醇成为近年来化学催化领域的研究热门。

SiO_2 拥有较大的比表面积, 化学稳定性高以及与金属之间存在很强的相互作用等优点, 而使其成为工业催化剂中常用的载体之一[10]。Li 等[11]通过溶胶-凝胶水热法制备了环保型 TiO_2 改性的 $\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂。通过 SEM、TEM、XRD、XPS 等表征手段验证催化剂制备成功。并且对催化剂进行的可行性测试, 在 453 K 和 1.0 M Pa 条件下, 糠醛转化率高达 96.9%, 糠醛选择性为 96.3%, 证明

该催化剂可以有效的将糠醛气相选择性加氢成糠醇。研究载体组成对加氢性能的影响表明, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 的最佳组成为 0.4 g/g (40wt%) TiO_2 。通过添加 TiO_2 可以改善活性成分的分散性, 促进 Cu 晶体颗粒的生长。并且该课题组通过实验表明, 催化剂的还原温度、煅烧温度和 Cu 的负载量也显著影响催化剂的催化性能。因此, $\text{Cu/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 是一种用于糠醛选择性加氢成糠醇的理想催化剂。

近年来, 磁性催化剂在催化领域引起了极大的关注[12]。磁性催化剂可以通过外部磁体与反应混合物分离, 可以避免催化剂循环期间质量损失[13]的特点, 是其具有的独特性能之一。Wang 等[14]使用异丙醇作为氢供体, 将羟基磷灰石包裹的磁性 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP}$) 用作磁性基础载体, 将其用于糠醛选择性加氢成糠醇的反应。将反应在 180°C 下放置 10 小时后, 糠醛的转化率为 96.2%, 糠醇的产率为 91.7%。动力学研究表明, 糠醛转移氢化的 E_a 值高达 47.69 kJ/mol, 表明糠醛转移氢化对反应温度较为敏感。但是该催化剂的优点是可以很容易的利用外部磁体在不损失活性的情况下, 对催化剂进行回收再利用。通过一系列实验数据得到, 该方法在各种化合物的 $\text{C}=\text{O}$ 键转化中具有相当大的应用潜力, 是生产该类型有价值燃料和化学品的有效催化剂。

大量的研究表明, 将催化剂活性物质包封到多孔壳中, 形成核-壳结构的独特多孔材料是提高反应催化选择性和活性的一个有效途径[15]。作为一种独特的多孔材料, 金属有机骨架材料(MOF)由于其结构柔韧性、较大的表面积以及特殊的孔道结构, 被认为是一种出色的核-壳催化剂材料合适的壳材料[16]。如图 1 所示, Long 等[17]将 Pt/CeO_2 与 MOF 聚成在一起, 开发出具有核-壳结构的 $\text{Pt/CeO}_2\text{@MOF}$ 的催化剂, 将其用于生物质衍生材料, 糠醛选择性加氢成糠醇的反应中。通过催化剂性能测试得出, 该材料在反应中表现出高选择性和较好的催化剂稳定性, 反应中糠醇选择性大于 99%, 糠醛转化率为 99.3%。

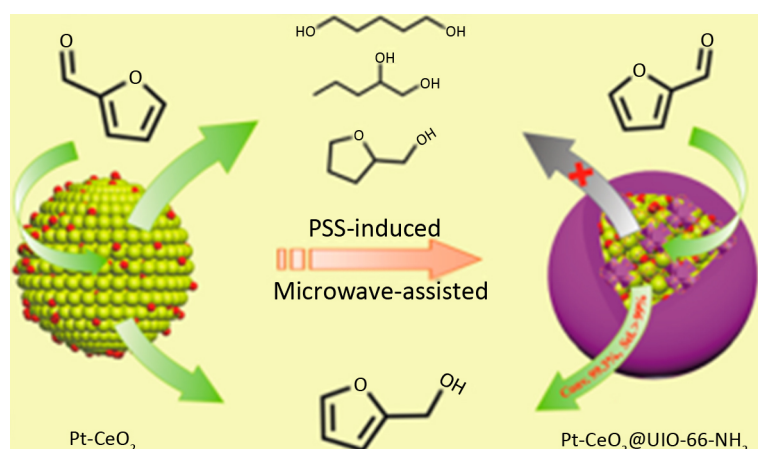


Figure 1. $\text{Pt/CeO}_2\text{@MOF}$ for the selective hydrogenation of furfura [17]

图 1. $\text{Pt/CeO}_2\text{@MOF}$ 用于糠醛选择性加氢反应[17]

3. 计算化学在糠醛选择性加氢催化反应中的研究进展

计算机的发明是 20 世纪最先进的科学技术发明之一。计算化学作为理论化学的一个重要分支, 逐渐成为当今化学实验中一个必不可少的工具。基于密度泛函理论(DFT, Density functional theory)的计算化学也被用于进行糠醛选择性加氢的计算。通过理论化学计算可以从微观角度揭示化学反应机理, 为实验化学提供一定的指导。

如图 2 所示, Shi 等[18]基于密度泛函理论, 选择在 $\text{Cu}(111)$ 表面上进行糠醛选择性加氢成糠醇反应的计算。首先通过计算数据得到, 在 $\text{Cu}(111)$ 表面, H_2 的解离能为 0.46 eV, 证明在该表面, H_2 较容易解

离。糠醛在 Cu(111)上选择性加氢成糠醇存在两种反应路径, 分别是路径一: 先 O 上加 H, 再 C 上加 H; 以及路径二: 先 C 上加 H, 再 O 上加 H。该课题组通过计算表明, 在路径一中, O 上加 H 的反应能垒为 0.74 eV, 再 C 上加 H 的反应能垒为 0.68 eV。该反应路径下的决速步为第一步加 H, 即 O 上加 H 的过程, 需克服的反应能垒为 0.74 eV。在路径二中, 首先是 H 原子先进攻 C 原子, 反应能垒为 0.54 eV; 第二步 H 原子进攻 O 原子, 反应能垒为 1.17 eV, 也是该加氢路径中的反应决速步。通过两条反应路径能垒数据对比, 可以得到, 路径一的反应能垒相对较低。所以, 通过 DFT 计算可以得到, 在 Cu(111)表面, 糠醛选择性加氢成糠醇的优先反应路径为, 先在醛基的 O 上加 H, 再 C 上加 H, 决速步能垒为 0.74 eV。

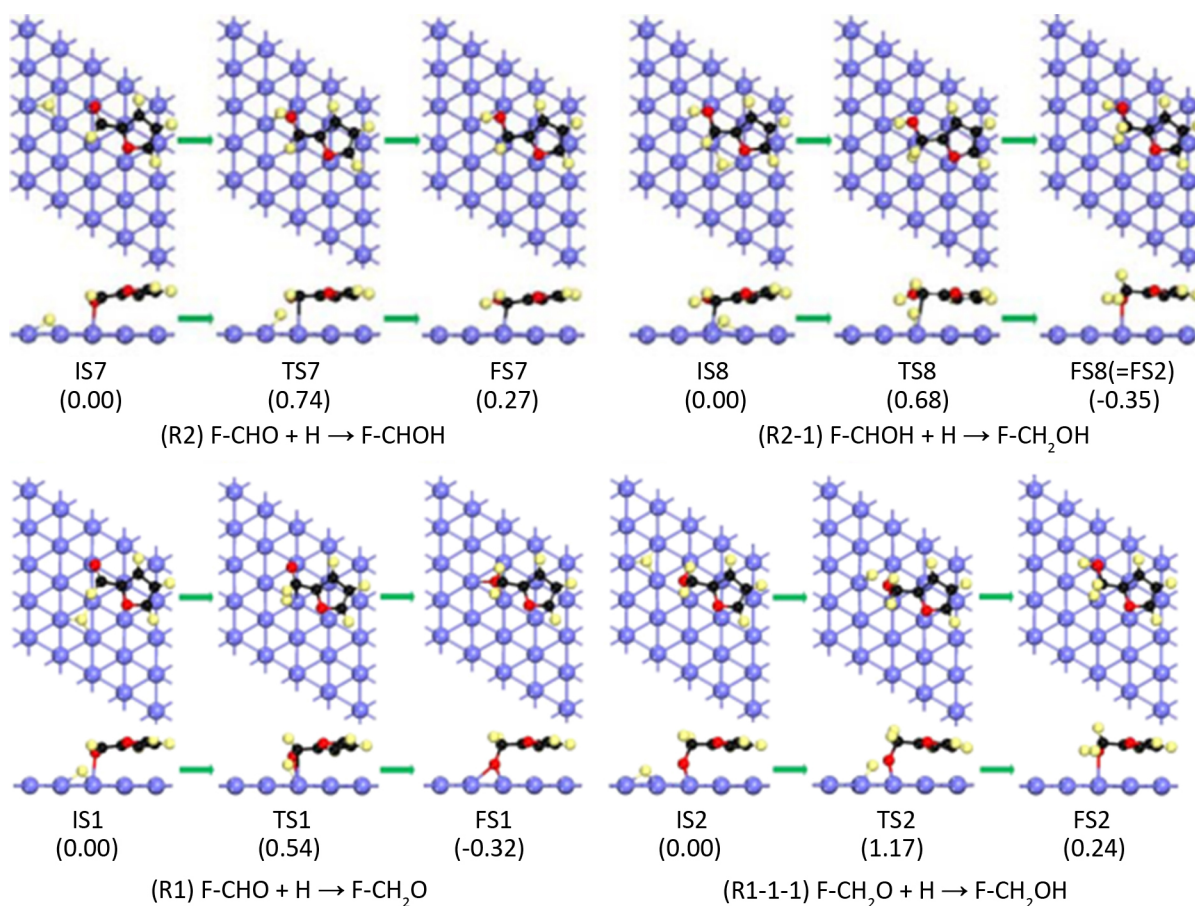


Figure 2. On Cu(111) surface, two reaction paths and reaction energy barriers for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol [18]

图 2. 在 Cu(111)表面, 糠醛选择性加氢成糠醇的两种反应路径及反应能垒[18]

一般的理论计算化学模拟都是在表面为低覆盖度下进行的, 并没有考虑表面分子的覆盖度对反应的影响。如图 3 所示, Wang 等[19]通过 DFT 计算揭示了 Pd(111)表面不同糠醛分子覆盖度以及 H 覆盖度对糠醛分子吸附模式的影响。在 Pd(111)表面, 糠醛分子的吸附存在三种不同的吸附模式, 分别是糠醛分子平面吸附、醛基倾斜吸附和呋喃单侧 C=C 倾斜吸附这三种吸附模式。计算结果表明, 在表面糠醛分子覆盖度为 25%时, 分子平面吸附的吸附模式更为稳定, 但此时不存在呋喃单侧 C=C 倾斜吸附模式。因为当表面糠醛分子为低覆盖度时, 呋喃与金属表面存在着强相互作用。当表面分子覆盖度增加到 50%时, 此时的优势吸附模式仍为分子平面吸附, 但此时的 C=O 倾斜吸附模式和单侧 C=C 倾斜模式的吸附能相差

不大。而当表面糠醛分子覆盖度为 100% 时, 此时已不存在平面吸附模式。

将 H_2 作为加氢反应的氢源, H_2 在 Pd(111) 表面解离能较低。通过计算数据表明, 当表面 H 覆盖度为 50% 时, 醛基倾斜吸附的吸附能为 -0.84 eV, 而呋喃单侧 C=C 倾斜吸附的吸附能仅为 -0.69 eV。从热力学角度分析, 分子的吸附能数据可以得到, 此时的醛基倾斜吸附模式更为稳定。即此时醛基吸附模式的选择性大于 C=C 吸附模式的选择性, 为实验数据的选择性提供理论支撑。以上的计算结果也可以揭示, 在微观体系中, 表面分子和 H 原子的覆盖度将对反应选择性产生一定的影响。

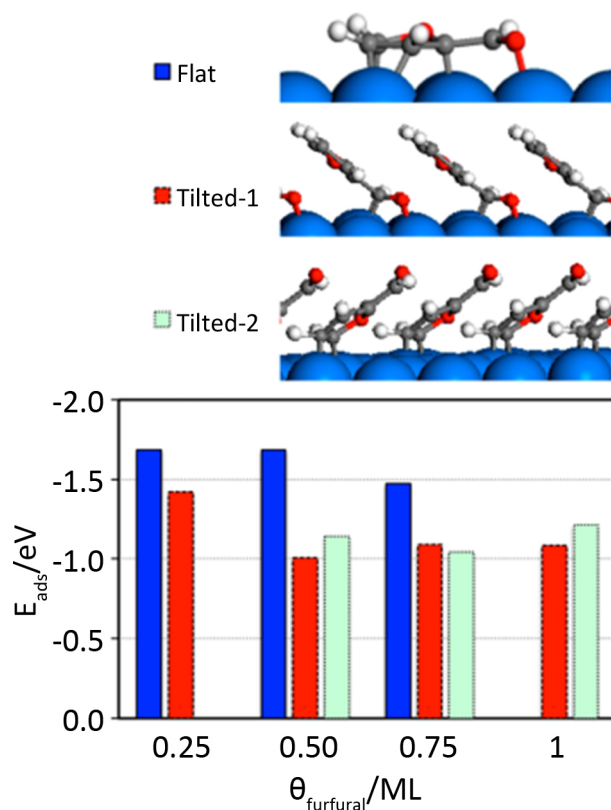


Figure 3. Adsorption energies of the most stable furfural structures on Pd(111) at various coverages of furfural indicated (Tilted-1 binds to Pd(111) mainly via the -CHO group, whereas Tilted-2 binds to Pd(111) via two furan-ring carbons) [19]
图 3. 指出了在糠醛的各种覆盖下 Pd(111) 上最稳定的糠醛结构的吸附能 (Tilted-1 主要通过 -CHO 基团与 Pd(111) 结合, 而 Tilted-2 通过两个呋喃环碳原子与 Pd(111) 结合) [19]

4. 总结与展望

本综述从实验化学与计算化学两方面讲述了糠醛选择性加氢成糠醇反应目前的部分研究进展。早期工业上大量使用的具有剧毒的 Cr 催化剂相比, 目前文献报道的用于糠醛选择性加氢反应的催化剂具有环保且高效的特点。开发该类型催化剂将有利于环境保护和减少资源大量消耗等问题。但是目前文献报道的催化剂大都还停留在实验室阶段, 且需要特殊的实验条件才可以达到较好的反应选择性和转化率。所以还需要更进一步的开发和研究该类型催化剂, 使其可以在更为温和的条件下反应, 并且可以大量投入生产而可以在工业上得到更为广泛的应用。计算化学的理论结果将从一定的微观层面揭示反应机理, 为该类型催化剂之后的研究提供一定的理论指导与研究方向。

参考文献

- [1] Krieglger, E., Bauer, N., Popp, A., Humpenöder, F., Leimbach, M., Strefler, J., Baumstark, L., Bodirsky, B. L., Hilaire, J., Klein, D., Mouratiadou, I., Weindl, I., Bertram, C., Dietrich, J.-P., Luderer, G., Pehl, M., Pietzcker, R., Piontek, F., Lotze-Campen, H., Biewald, A., Bonsch, M., Giannousakis, A., Kreidenweis, U., Müller, C., Rolinski, S., Schultes, A., Schwanitz, J., Stevanovic, M., Calvin, K., Emmerling, J., Fujimori, S. and Edenhofer, O. (2017) Fossil-Fueled Development (SSP5): An Energy and Resource Intensive Scenario for the 21st Century. *Global Environmental Change*, **42**, 297-315. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2016.05.015>
- [2] Climent, M.J., Vely, A. and Corma, A. (2002) Design of a Solid Catalyst for the Synthesis of a Molecule with Blossom Orange Scent. *Green Chemistry*, **4**, 565-569. <https://doi.org/10.1039/b207506g>
- [3] Durndell, L.J., Zou, G., Shangguan, W., Lee, A.F. and Wilson, K. (2019) Structure-Reactivity Relations in Ruthenium Catalysed Furfural Hydrogenation. *ChemCatChem*, **11**, 3927-3932. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900481>
- [4] Barakat, A., de Vries, H. and Rouau, X. (2013) Dry Fractionation Process as an Important Step in Current and Future Lignocellulose Biorefineries: A Review. *Bioresource Technology*, **134**, 362-373. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.01.169>
- [5] Taylor, M.J., Durndell, L.J., Isaacs, M.A., Parlett, C.M.A., Wilson, K., Lee, A.F. and Kyriakou, G. (2016) Highly Selective Hydrogenation of Furfural over Supported Pt Nanoparticles under Mild Conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**, 580-585. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.006>
- [6] Li, H., Zhang, S. and Luo, H. (2004) A Ce-Promoted Ni-B Amorphous Alloy Catalyst (Ni-Ce-B) for Liquid-Phase Furfural Hydrogenation to Furfural Alcohol. *Materials Letters*, **58**, 2741-2746. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.04.003>
- [7] Nagaraja, B.M., Siva Kumar, V., Shasikala, V., Padmasri, A.H., Sreedhar, B., David Raju, B. and Rama Rao, K.S. (2003) A Highly Efficient Cu/MgO Catalyst for Vapour Phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *Catalysis Communications*, **4**, 287-293. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00060-8)
- [8] Mandalika, A., Qin, L., Sato, T.K. and Runge, T. (2014) Integrated Biorefinery Model Based on Production of Furans Using Open-Ended High Yield Processes. *Green Chemistry*, **16**, 2480-2489. <https://doi.org/10.1039/C3GC42424C>
- [9] Katz, S.A. and Salem, H. (1993) The Toxicology of Chromium with Respect to Its Chemical Speciation: A Review *Journal of Applied Toxicology*, **13**, 217-224.
- [10] Sitthisa, S., Sooknoi, T., Ma, Y., Balbuena, P.B. and Resasco, D.E. (2011) Kinetics and Mechanism of Hydrogenation of Furfural on Cu/SiO₂ Catalysts. *Journal of Catalysis*, **277**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.10.005>
- [11] Li, F., Cao, B., Ma, R., Liang, J., Song, H. and Song, H. (2016) Performance of Cu/TiO₂-SiO₂ Catalysts in Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **94**, 1368-1374. <https://doi.org/10.1002/cjce.22503>
- [12] Radhakrishnan, R., Do, D.M., Jaenicke, S., Sasson, Y. and Chuah, G.-K. (2011) Potassium Phosphate as a Solid Base Catalyst for the Catalytic Transfer Hydrogenation of Aldehydes and Ketones. *ACS Catalysis*, **1**, 1631-1636. <https://doi.org/10.1021/cs200299v>
- [13] Dalpozzo, R. (2015) Magnetic Nanoparticle Supports for Asymmetric Catalysts. *Green Chemistry*, **17**, 3671-3686. <https://doi.org/10.1039/C5GC00386E>
- [14] Wang, F. and Zhang, Z. (2016) Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural into Furfuryl Alcohol over Magnetic γ -Fe₂O₃@HAP Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 942-947.
- [15] Chen, L., Luque, R. and Li, Y. (2017) Controllable Design of Tunable Nanostructures inside Metal-Organic Frameworks. *Chemical Society Reviews*, **46**, 4614-4630. <https://doi.org/10.1039/C6CS00537C>
- [16] Chughtai, A.H., Ahmad, N., Younus, H. A., Laypkov, A. and Verpoort, F. (2015) Metal-Organic Frameworks: Versatile Heterogeneous Catalysts for Efficient Catalytic Organic Transformations. *Chemical Society Reviews*, **44**, 6804-6849. <https://doi.org/10.1039/C4CS00395K>
- [17] Long, Y., Song, S., Li, J., Wu, L., Wang, Q., Liu, Y., Jin, R. and Zhang, H. (2018) Pt/CeO₂@MOF Core@Shell Nanoreactor for Selective Hydrogenation of Furfural via the Channel Screening Effect. *ACS Catalysis*, **8**, 8506-8512. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01851>
- [18] Shi, Y., Zhu, Y., Yang, Y., Li, Y.-W. and Jiao, H. (2015) Exploring Furfural Catalytic Conversion on Cu(111) from Computation. *ACS Catalysis*, **5**, 4020-4032. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00303>
- [19] Wang, S., Vorotnikov, V. and Vlachos, D.G. (2014) Coverage-Induced Conformational Effects on Activity and Selectivity: Hydrogenation and Decarbonylation of Furfural on Pd(111). *ACS Catalysis*, **5**, 104-112.