

双功能 Cu 基催化剂的构筑及其对 HMF 加氢脱氧的性能研究

张俊博^{1*}, 赵文芳²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京华特源科技有限公司, 北京 100892)

摘要: 制备了页硅酸铜催化剂, 实现了生物质平台分子 5-羟甲基糠醛 (HMF) 高选择性加氢转化, 在 180°C、1.6 MPa 下获得 94.9% 的 2,5-二甲基呋喃 (DMF) 收率。通过调控催化剂还原温度, 优化金属-载体相互作用, 精确调控催化剂表面 Cu 物种分布。系列表征显示, 页硅酸盐衍生催化剂中铜物种呈高分散态, 而传统沉淀法催化剂发生颗粒团聚。机理研究表明, 在 400°C 还原时催化剂 Cu⁰/Cu⁺ 比例最优: Cu⁰ 位点促进 H₂ 解离, Cu⁺ 位点活化 C—OH 键, 协同加速脱氧决速步骤。该研究为生物质催化转化提供了高效铜基催化剂设计新策略, 凸显金属-载体强相互作用对催化性能的调控机制。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 2,5-二羟甲基呋喃; 页硅酸铜; 金属-载体相互作用

中图分类号: O643.38

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)01-0136-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.01.024

Fabrication of bifunctional Cu-based catalyst and its performance for HMF hydrodeoxygenation

ZHANG Jun-bo^{1*}, ZHAO Wen-fang²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Beijing Hua Te Yuan Technology Co., Ltd., Beijing 100892, China)

Abstract: A phyllosilicate-derived copper catalyst was fabricated to achieve highly selective hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF), yielding 94.9% of 2,5-dimethylfuran (DMF) at 180°C and 1.6 MPa. By tuning the catalyst reduction temperature, metal-support interaction was optimized to precisely control the distribution of Cu species. Characterization studies revealed that Cu species were highly dispersed, whereas aggregation occurred in a catalyst prepared with conventional precipitation method. Mechanistic investigations demonstrated that the optimal Cu⁰/Cu⁺ ratio was achieved at reduction temperature of 400°C: Cu⁰ promoted H₂ dissociation, while Cu⁺ activated the C—OH bond, synergistically accelerating the rate-determining deoxygenation step. This study provides novel strategies for designing efficient copper-based catalysts toward biomass catalytic conversion, highlighting the modulation mechanism of metal-support interaction on catalytic performance.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; 2,5-dihydroxymethylfuran; copper phyllosilicate; metal-support interaction

生物质资源作为自然界唯一的可再生性碳源, 其开发和利用对于解决能源危机、应对化石燃料日渐枯竭问题具有重要意义^[1]。生物质资源不仅具有替代化石能源的潜力, 而且其转化利用过程相对环保, 有助于减少温室气体排放, 推动环境保护和可持续发展^[2]。纤维素是地球上分布最广泛的生物质资源之一, 以纤维素为原料, 通过简单的水解、脱水环化可制得一种重要的生物质平台分子—5-羟甲基糠醛 (HMF)。HMF 在催化剂的作用下, 可以通过临氢转化制备可再生燃料 2,5-二甲基呋喃 (DMF), 为可持续能源的利用提供有力的路线保障^[3]。

近年来, 研究者们对 HMF 加氢脱氧制备 DMF 过程进行了广泛的研究, 主要聚焦于铂、钨、钌、镍、

钴及铜等催化体系^[4-5]。尽管贵金属催化剂 (如铂、钨、钌) 在活性方面展现出显著优势, 但由于其原料稀缺且价格昂贵, 大规模工业应用面临挑战。相比之下, 镍和钴催化剂在特定条件下能够实现 HMF 到 DMF 的高效转化。然而, 产物中常常伴随大量 2,5-二甲基四氢呋喃的生成, 这导致了 DMF 选择性的降低^[6-7]。在此背景下, 铜基催化剂因其对呋喃环的良好排斥性能以及相对较低的成本, 成为了更为理想的选择。

HMF 加氢制备 DMF 的过程为强放热反应, 因此铜基催化剂容易出现烧结、失活等问题^[8-9]。利用金属-载体相互作用可稳定金属颗粒, 防止迁移与聚集, 并精确调控纳米颗粒表面电子结构以提升

收稿日期: 2025-04-03; 修回日期: 2025-11-12

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2024QB373); 山西省自然科学基金 (202403021221127)

作者简介: 张俊博 (1994-), 男, 博士, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, 1026084016@qq.com。

反应活性与选择性。本研究通过蒸氨法构筑具有强金属-载体相互作用的页硅酸铜前驱体,通过精细调控催化剂表面结构,构建具有金属-酸性位双功能的高效催化剂,为生物质高效转化催化剂的设计提供理论指导。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Micromeritics ASAP 2420 物理吸附仪; Bruker D8 ADVANCE A25 型 X 射线衍射仪; FEI Talos F200A 型透射电子显微镜; Bruker VERTX 70 型傅里叶变换红外光谱仪; VG MiltiLab 2000X 型 X 射线光电子能谱仪; Micromeritics Auto Chem 2920 型化学吸附仪。所用试剂均为市售分析纯。

1.2 催化剂的制备

采用传统沉淀沉积法制备 CuSi- DP 催化剂^[10]。将 67.6 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 2 L 去离子水中。然后,在搅拌下滴入 120 g 硅溶胶(30%),用 Na_2CO_3 溶液(0.5 mol/L)将混合溶液的 pH 调节至 8.0,然后加热至 60℃,老化 4 h。最后,将产物离心并洗涤 4 次,在 110℃ 下干燥过夜,作为对照。

采用蒸氨法制备 CuSi-PS 催化剂^[11]。将 11.3 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 120 mL 水中,随后向混合溶液中加入 40 mL 浓氨水,形成铜氨络合物,在搅拌下滴入 20 g 硅溶胶(30%)。继续搅拌 12 h 后,将温度升高至 80℃,蒸发氨气直至 pH 降低至 7.0,将所得的浅绿色产物离心并洗涤 4 次,然后在 110℃ 下干燥过夜。将干燥后的滤饼研磨成 <200 目的粉末,在 450℃ 下焙烧 6 h。最终将焙烧后的粉末置于管式炉中,在 250℃ 下于 H_2 气氛中还原 3 h。还原后的催化剂标记为 CuSi-PST(蒸氨法)或者 CuSi-DPT(传统沉淀法),其中“T”表示还原温度。

1.3 催化剂性能评价

在 100 mL 不锈钢加氢反应釜中评价催化剂催化 5-羟甲基糠醛加氢脱氧的性能。将 0.5 g 催化剂、1.5 g HMF 和 50 mL 溶剂加入到反应釜中,将反应釜密封、检漏,然后用 4 MPa 的氢气对反应釜吹扫 5 次,以排除可能残留的空气。需要注意的是,为了避免还原后的 Cu 催化剂在转移过程中被空气钝化,需用溶剂进行液封。然后充入 H_2 至反应所需压力,开始升温,至所需温度后开始计时,搅拌速度为 600 r/min,以排除外扩散的影响。反应结束后,将反应釜取出,置于冰浴中迅速冷却,降至室温后拆釜。

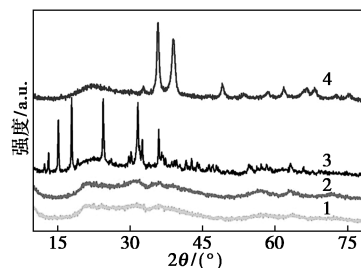
1.4 反应产物分析

采用 Agilent 7890A 气相色谱仪定量分析反应产物,色谱柱型号为 PONA(500 m × 0.2 mm × 0.5 μm),进样口温度为 270℃,分流比为 50。色谱柱升温程序为:在 35℃ 下保持 10 min,以 3℃/min 的速度升至 140℃;以 15℃/min 的速度升至 300℃,保持 20 min。选取 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作内标物,配制不同 m_i/m_s 比的标准样品,得到各物质在不同 m_i/m_s 时对应的 S_i/S_s ,做出工作曲线。其中, m_i 为标准样品的质量, g; m_s 为内标物的质量, g; S_i 为标准样品的峰面积, a. u.; S_s 为内标物的峰面积 a. u.。

2 结果与讨论

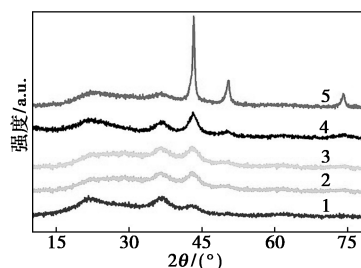
2.1 催化剂结构表征

对两种方法制备的催化剂及其前驱体进行了 XRD 表征,结果如图 1。通过蒸氨法制备了具有页硅酸盐(PS)结构的 Cu 基催化剂前驱体(还原前),由图 1(a)可以看出,焙烧前后 CuSi-PS 的 X 射线衍射峰均呈现明显的页硅酸铜相(PDF#027-0188),这与文献中的报道相符合^[12]。而通过沉积沉淀法制备的 CuSi-DP 样品焙烧前为孔雀石晶相(PDF#41-1390),焙烧后孔雀石相转变为 CuO 相(PDF#44-



1—焙烧前 CuSi-PS; 2—焙烧后 CuSi-PS; 3—焙烧前 CuSi-DP; 4—焙烧后 CuSi-DP

(a) 焙烧前后催化剂的 XRD 衍射花样



1—CuSi-PS300; 2—CuSi-PS400; 3—CuSi-PS500; 4—CuSi-PS600; 5—CuSi-DP400

(b) 还原后催化剂的 XRD 衍射花样

图 1 催化剂的 X 射线衍射花样

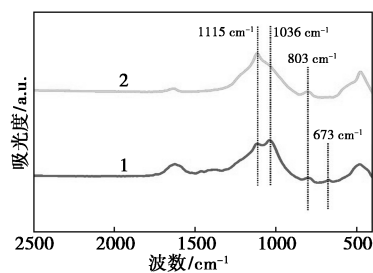
0706), 这表明 CuSi-DP 热稳定性较差。随后, 将催化剂前驱体在 H₂ 气氛中进行特定还原处理后, 得到一系列 Cu/SiO₂ 催化剂。由图 1(b) 可以看出, 还原后的 CuSi-PS 在 43.4°、50.6° 及 74.1° 处显示出较弱的金属 Cu 衍射峰 (PDF#04-0836), 且前驱体中的 PS 结构完全消失; 而还原后的 CuSi-DP 衍射花样中呈现尖锐的 Cu 衍射峰。通过谢乐公式计算, 还原后的 CuSi-PS 和 CuSi-DP 中 Cu 的粒径分别为 4.2 nm 和 15.8 nm, 这表明, 页硅酸铜前驱体较强的金属-载体间相互作用使得 Cu 颗粒的聚集迁移受到限制, 还原后的 CuSi-PS 催化剂具有较大的金属分散度。通过 BET 方法对不同催化剂进行织构性质分析, 发现以 CuSi-PS 为前驱体的催化剂相比于传统沉淀法得到的催化剂具有更大的比表面积 (表 1), 这使得 CuSi-PS 催化剂具有更丰富的反应位点。

表 1 Cu 基催化剂的物化性质

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	Cu 的 表面积/ (mmol·g ⁻¹)	Cu 的 粒径/ nm	Cu ⁰ / (Cu ⁰ + Cu ⁺)	酸量/ (μmol· NH ₃ ·g ⁻¹)
CuSi-PS300	450.5	0.037	5.1	0.348	4.56
CuSi-PS400	430.4	0.030	6.6	0.447	3.94
CuSi-PS500	433.4	0.026	7.0	0.661	2.93
CuSi-PS600	395.4	0.024	7.8	0.726	2.55
CuSi-DP400	355.7	0.019	18.8	0.787	0.31

注: Cu 的粒径通过谢乐公式得到。

据文献, 红外光谱是证实 PS 材料结构的有效手段^[13]。不同焙烧后样品的红外光谱表征如图 2 所示, 位于 670 cm⁻¹ 和 1 034 cm⁻¹ 的谱峰分别对应于 PS 层板的 δ O—H 振动峰和 Si—O 振动峰, 这是 PS 结构区别于普通氢氧化物的显著特征^[14]。另外, 800 cm⁻¹ 和 1 116 cm⁻¹ 处的峰代表了无定形 SiO₂ 中的 Si—O 键振动。可以看出, CuSi-PS 在 673 cm⁻¹



1—CuSi-PS; 2—CuSi-DP

图 2 不同焙烧后样品的红外光谱表征

及 1 036 cm⁻¹ 处观察到了归属于 PS 的特征振动峰, 而 CuSi-DP 仅仅在 1 115 cm⁻¹ 和 803 cm⁻¹ 处出现了归属于无定形二氧化硅中 Si—O 键的振动峰。另外, 1 115 cm⁻¹ 和 803 cm⁻¹ 处的 2 个峰在 CuSi-PS 中同样出现, 表明 CuSi-PS 样品中除页硅酸铜之外, 仍存在大量剩余的 SiO₂ 载体。

通过透射电镜 (TEM) 对还原后的催化剂进行粒径及晶相分析, 如图 3 所示。CuSi-PS300、CuSi-PS400、CuSi-PS500 和 CuSi-PS600 中 Cu 纳米颗粒的平均尺寸分别为 3.3、4.7、5.6 nm 和 6.0 nm, 这与谢乐公式计算的粒径具有较好的一致性 (表 1)。相比之下, 沉淀沉积法制备的 CuSi-DP400 粒径达到 21.2 nm, 远远大于 CuSi-PS400。这是由于 CuSi-DP 中金属-载体相互作用较弱, 导致载体对金属颗粒的迁移无法限制。通过 N₂O-滴定的方法对还原后催化剂进行表面 Cu 含量分析, 发现不同催化剂的表面 Cu 含量按由大到小顺序为 CuSi-PS300 > CuSi-PS400 > CuSi-PS500 > CuSi-PS600 > CuSi-PS600, 这同样符合 TEM 观测到的分散度变化趋势。

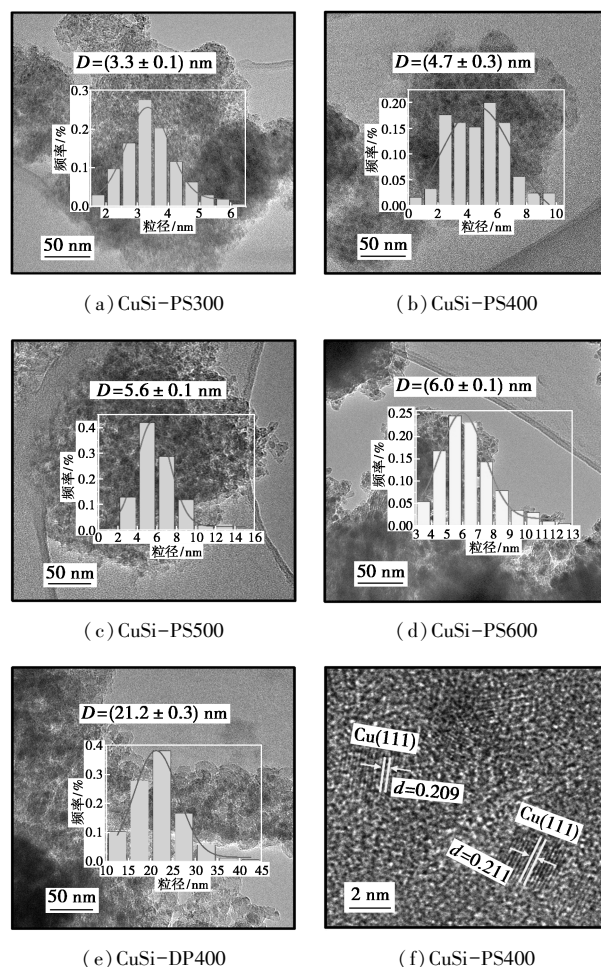
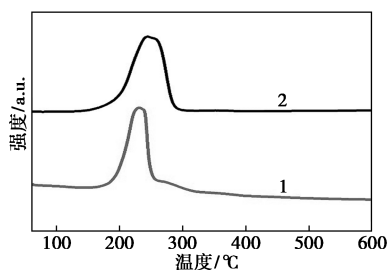


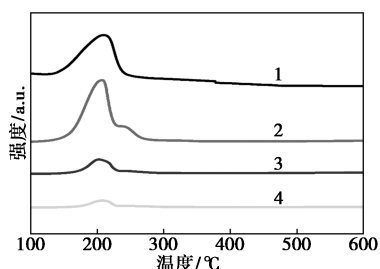
图 3 不同催化剂的 TEM 图像及粒径分布图

在CuSi-PS400的高分辨透射电子电镜图像(HR-TEM)上进一步观察到清晰的晶格条纹,对应立方Cu相的(111)晶面($d_{111}=0.21\text{ nm}$)。

对焙烧后的催化剂进行了 H_2 -TPR表征,如图4(a)所示,采用蒸氨法制备的CuSi-PS催化剂呈现出 230°C 的尖锐峰,还原温度较低。而CuSi-DP呈现出 $175\sim 296^\circ\text{C}$ 的宽泛峰,中心温度为 250°C 。根据文献可知,大粒径的Cu颗粒还原更为困难,还原温度较高^[8]。由此可知,采用蒸氨法制备的CuSi-PS具有更高的金属分散度,这与TEM和XRD观察到的现象是一致的。CuSi-PS前驱体中,Cu物种与载体 SiO_2 之间具有较强的相互作用,使得Cu物种在载体表面呈现高分散状态,在还原中不容易聚集迁移,因此在具有强烈热效应的加氢反应中可能有更好的适用性。进一步通过 H_2 -TPR对不同温度还原的CuSi-PS进行还原度的定量分析,如图4(b)所示,还原度由大到小顺序如下:CuSi-PS600(94.9%)>CuSi-PS500(87.5%)>CuSi-PS400(60.1%)>CuSi-PS300(54.9%)。这表明CuSi-PS中仍存在大量未被还原的Cu物种,此类物种在催化剂中作为第二活性位点,可能对催化剂HMF加氢脱氧起着至关重要的作用。



1—CuSi-PS;2—CuSi-DP
(a)焙烧后催化剂的 H_2 -TPR曲线

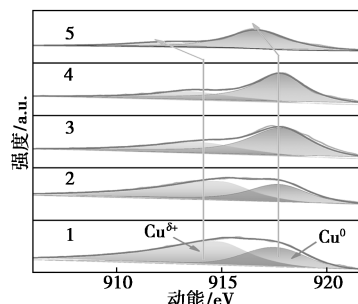


1—CuSi-PS300;2—CuSi-PS400;3—CuSi-PS500;4—CuSi-PS600
(b)还原后催化剂的 H_2 -TPR曲线

图4 催化剂的 H_2 -TPR曲线

X射线光电子能谱(XPS)是判断催化剂表面金属化学状态最直观的手段。然而,对于Cu金属而言,由于 Cu^0 与 Cu^+ 的结合能相近,因此需要通过俄

歇电子能谱(XAES)对不同价态的Cu物种进行分析,结果如图5所示。所有催化剂都可拟合为位于 $\sim 915.8\text{ eV}$ 和 $\sim 917.8\text{ eV}$ 处的2个峰,前者可归为 Cu^+ 的特征峰,而后者归为 Cu^0 的特征峰。通过对这2个峰的拟合处理,得到 Cu^+ 与 Cu^0 在催化剂表面的比例,如表1,各样品 Cu^+/Cu^0 大小顺序为:CuSi-PS300>CuSi-PS400>CuSi-PS500>CuSi-PS600>CuSi-DP400。随着还原温度的升高,催化剂中 Cu^+ 含量逐渐降低, Cu^0 含量逐渐升高。显然,还原温度的提升会破坏金属-载体间的相作用,使得载体对Cu颗粒的限域作用减弱,页硅酸盐结构中的Cu—O—Si键逐渐被破坏, $\text{Cu}^{\delta+}$ 被还原为 Cu^0 。尽管如此,CuSi-PS在 600°C 还原后表面仍含有27.4%的 Cu^+ ,而CuSi-DP催化剂在 400°C 还原后 Cu^+ 含量仅有21.3%。这也进一步表明,CuSi-DP中金属载体相互作用较弱,使得氧化态的Cu颗粒容易被还原为金属态。

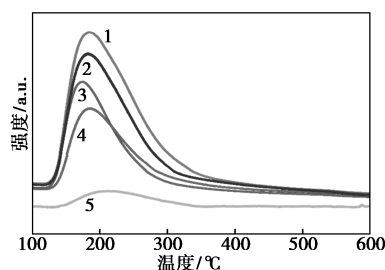


1—CuSi-PS300;2—CuSi-PS400;3—CuSi-PS500;
4—CuSi-PS600;5—CuSi-DP400

图5 还原后催化剂的XAES能谱

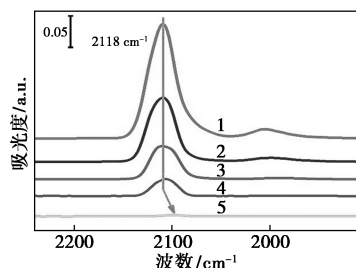
一般认为,还原后的页硅酸铜催化剂中含有大量不饱和配位的 Cu^+ 位点,这种位点具有较强的Lewis酸性,能够促进加氢脱氧反应的进行^[15]。因此,采用 NH_3 -TPD对还原后的催化剂进行表征,结果如图6所示。由图6可以看出,随着还原温度的提高, NH_3 脱附峰逐渐减弱,意味着还原后催化剂中正价的 $\text{Cu}^{\delta+}$ 物种含量随还原温度上升而降低,这与XPS的结果相一致。CuSi-DP400在XAES中呈现一定量的 Cu^+ ,但其 NH_3 脱附峰近似为直线。这说明,尽管CuSi-DP400含有少量的酸性位点,但酸强度远远小于CuSi-PS,以至于无法吸附碱性的 NH_3 。 NH_3 -TPD的定量分析结果见表1。进一步通过吸附CO的傅里叶变换红外光谱(CO-FTIR)研究Cu纳米颗粒的表面电子结构,如图7所示。对于所有的CuSi-PS样品,在 $2077\sim 2150\text{ cm}^{-1}$ 范围内观察到了归属于 $\text{Cu}^{\delta+}$ 的CO振动峰,且峰强度随着还原

温度的升高逐渐减弱。由于 CuSi-DP400 表面的 Cu 物种正电性较弱,因此对 CO 吸附能力较弱,且波数发生红移,进一步表明其表面 Cu 物种的富电子状态。



1—CuSi-PS300; 2—CuSi-PS400; 3—CuSi-PS500;
4—CuSi-PS600; 5—CuSi-DP400

图 6 还原后催化剂的 NH₃-TPD 曲线



1—CuSi-PS300; 2—CuSi-PS400; 3—CuSi-PS500;
4—CuSi-PS600; 5—CuSi-DP400

图 7 还原后催化剂的 CO-FT-IR 光谱

以上实验结果表明,通过调节硅酸盐前驱体的还原温度,可以对 Cu 基催化剂的表面结构进行调控,使得催化剂表面的不同 Cu 物种含量实现了可控调节,这为 HMF 加氢脱氧过程的调控提供了基础。

2.2 催化剂性能评价

HMF 加氢制备 DMF 的反应路径主要为:HMF 的醛基加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃(DHMF),进而发生加氢脱氧反应生成 DMF。对一系列 CuSi-PS 催化剂进行了 HMF 加氢脱氧评价,结果列于表 2。与 CuSi-DP400 样品相比,所有的 CuSi-PS 样品都具有更高的 HMF 转化率,表明由页硅酸铜前驱体获得的催化剂具有较高的反应活性,这应该归因于其具有更高的金属分散度。CuSi-PS 系列催化剂中,只有 CuSi-PS600 对 HMF 的转化率低于 100%,这是因为过高的焙烧温度导致 Cu 颗粒发生了烧结,降低了催化剂表面活性位点密度。

从产物分布来看,CuSi-DP400 对 DMF 的选择性仅为 2.1%,而对 DHMF 的选择性达到了 88.1%,

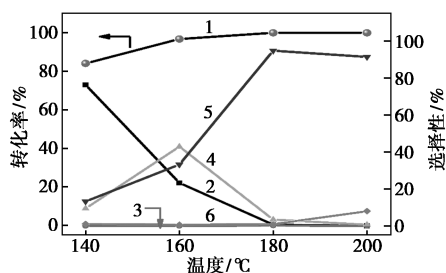
这说明该催化剂只含有醛基加氢位点而不含有羟甲基加氢脱氧的位点。而所有的 CuSi-PS 对 DMF 的收率均达到了 50%以上,说明 CuSi-PS 表面存在促进加氢脱氧的第二活性位点。由上述的催化剂表征实验证明,CuSi-DP400 表面主要呈现金属态的 Cu⁰ 位点,而 CuSi-PS 表面既存在 Cu⁰ 位点,也存在大量的呈现酸性的 Cu⁺ 位点。可以推测,酸性 Cu⁺ 位点是 HMF 加氢脱氧生成 DMF 的关键所在^[16]。另外,CuSi-PS 催化剂对 DMF 的选择性随还原温度升高而呈现先升高后降低的趋势,还原温度为 400℃ 的催化剂对 DMF 的选择性最高,达到 94.9%。且产物中并没有检测到副产物 2,5-二甲基四氢呋喃(DMTHF),这是因为 Cu 颗粒表面对呋喃环有较强的排斥作用,有效避免了呋喃环加氢副反应的发生。

表 2 5-羟甲基糠醛加氢催化性能

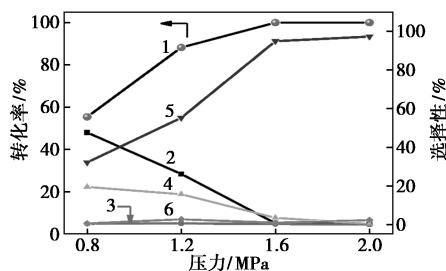
催化剂	转化率/ %	选择性/%				
		DHMF	5-MFAL	5-MFOL	DMF	其他
CuSi-PS300	100	10.25	0.6	10.9	77.2	0.8
CuSi-PS400	100	0.60	0.2	3.4	94.9	0.9
CuSi-PS500	100	2.90	0.4	9.4	86.1	1.2
CuSi-PS600	95.1	25.40	2.8	13.2	55.4	3.2
CuSi-DP400	78.2	88.10	0.1	0.5	2.1	9.2

对 CuSi-PS400 催化 HMF 加氢脱氧的反应参数进行了优化,结果如图 8 所示。图 8(a) 显示,当反应温度从 140℃ 升高至 180℃ 时,HMF 的转化率从 84.1% 提高到 100%。同时,中间产物 DHMF 和 5-甲基糠醇(5-MFOL) 选择性逐渐下降,而 DMF 选择性逐渐上升,在 180℃ 达到最大值 94.9%。在 140℃ 时,产物中主要为醛基加氢产物 DHMF,且延长反应时间至 10 h 后,DHMF 的选择性仍达到 80.9%,这表明羟甲基的加氢脱氧需要较高的反应温度,是 HMF 加氢脱氧的决速步骤^[17]。从 180℃ 升温至 200℃,DMF 的选择性并没有进一步上升,然而有一定量杂质产生,说明过高的温度可能导致聚合等副反应的发生。对液相加氢反应而言,压力的高低会使得氢气在液相中的溶解度不同,进而影响氢气在反应体系中的扩散速率。图 8(b) 显示,压力的增大使得 HMF 转化率有较大提升,同时 DMF 的选择性由 32.1% 提升至 97.3%。但压力从 1.6 MPa 增大至 2.0 MPa 时,选择性仅提高 2.4%。综合考虑设备制造成本及运行能耗,选择 1.6 MPa 为最佳。在整个压力变化范围内,HMF 醛基首先加氢的产物占绝大多数,而羟甲基首先加氢的产物 5-MFOL 一直

保持痕量,这表明 HMF 的加氢倾向于首先发生在醛基上,这与文献报道是一致的^[18-19]。



(a) 反应温度对 HMF 加氢脱氧性能的影响



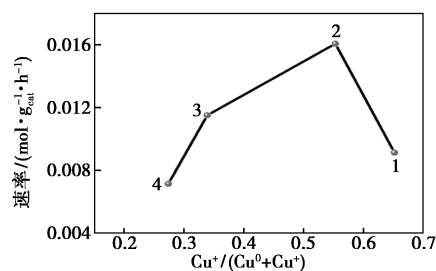
(b) 氢气压力对 HMF 加氢脱氧性能的影响

1—转化率;2—DHMF 选择性;3—5—MFAL 选择性;
4—5—MFOL 选择性;5—DMF 选择性;6—其他产物选择性

图 8 反应参数对性能的影响

2.3 构-效关系研究

为了探究 HMF 加氢脱氧反应的本质,对构效关系有更清晰的认识,将 DMF 的生成速率与金属-酸性位点组成进行了关联,如图 9 所示。由 XPS 表征结果可知,在 CuSi-PS 系列催化剂中,Cu⁺位点的相对含量大小顺序为:CuSi-PS300 (65.2%) > CuSi-PS400 (55.3%) > CuSi-PS500 (33.9%) > CuSi-PS600 (27.4%)。由图 9 可以看出,随着 Cu⁺相对含量的增大,DMF 生成速率呈现先升高后降低的趋势,在 CuSi-PS400 上达到最大值为 0.016 06 mol/(g_{cat}·h)。尽管 CuSi-PS300 具有最高的 Cu⁺含量,但其 DMF 生成速率小于 CuSi-PS400 和 CuSi-PS500,表明过多的 Cu⁺位会抑制中间产物 DHMF 的加氢脱氧。这主要在于,CuSi-PS300 中 Cu⁰位点的密度过低,导致 H₂ 的解离受到抑制,催化剂表面的活性氢位点不足。因此,Cu⁰-Cu⁺双位点的协同作用是促进 HMF 加氢脱氧生成 DMF 的关键所在。需要注意的是,尽管 CuSi-DP400 表面的 Cu⁺位点含量与 CuSi-PS600 相差不大(21.3% vs.27.4%),但前者的 Cu^{δ+}的 XAES 动能位于 912.1 eV,比 CuSi-PS600 的峰位置低 2.1 eV,这表明 CuSi-DP400 表面 Cu^{δ+}的酸性较弱,导致 CuSi-DP400 无法断裂羟甲基中的 C—OH 键,从而不能产生 DMF。

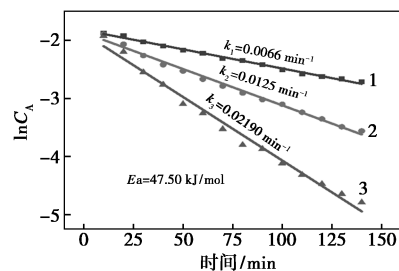


1—CuSi-PS300;2—CuSi-PS400;3—CuSi-PS500;4—CuSi-PS600

图 9 催化剂反应性能与结构之间的关系

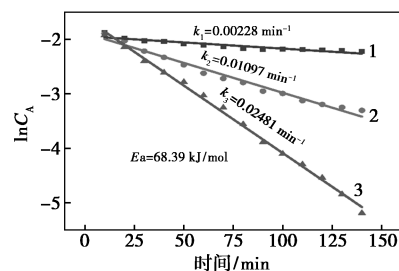
2.4 反应动力学研究

为了研究 HMF 加氢过程中不同步骤的反应活化能,以便为决速步骤的确定提供直接证据,本工作分别以 HMF 和 DHMF 为反应原料,采用积分法研究 HMF 加氢和 DHMF 加氢的动力学方程。首先排除反应的内外扩散限制,最终确定 HMF 加氢和 DHMF 加氢的反应条件。需要注意的是,本研究所采用的反应级数仅为假设的整数,更准确的动力学方程需要以更大的工作量为支持。假设加氢对底物浓度为一级反应,建立 $\ln C_A - t$ 的关系曲线,如图 10 所示,线性关系良好,表明假设的反应级数合理。通过线性拟合得到不同温度下的动力学常数,进而通过阿伦尼乌斯公式建立 $\ln k - 1/T$ 关系曲线。以 HMF 和 DHMF 为底物分别进行加氢,所得活化能分别为 46.69 kJ/mol 和 67.74 kJ/mol。由此可见,DHMF 加氢过程的活化能大于 HMF 加氢过程,表



1—140°C;2—160°C;3—180°C

(a) 以 HMF 为底物的动力学研究



1—140°C;2—180°C;3—220°C

(b) 以 DHMF 为底物的动力学研究

图 10 CuSi-PS400 上加氢反应的动力学研究

明在 HMF 加氢过程中,羟甲基的加氢脱氧为决速步骤。

3 结论

本研究通过可控合成页硅酸铜催化剂前驱体,实现了生物质平台分子 HMF 向生物燃料 DMF 的高效定向转化。系统调控催化剂还原温度以优化金属-载体界面作用,实现了对催化剂表面电子结构的精准调控。研究表明,以页硅酸盐为前驱体制备的催化剂在还原后展现出极高的分散性,显著增强了其催化性能。在 400℃ 还原后,催化剂表面 Cu^+ 物种占比达 55.3%,于 180℃、1.6 MPa 的反应条件下,催化所得 DMF 收率达到了 94.9%。此外,还揭示了 Cu^0 和 Cu^+ 在催化过程中的协同作用机理,其中 Cu^0 负责 H_2 的解离,而 Cu^+ 促进了 C—OH 键的断裂,加速了脱氧这一关键步骤。通过动力学研究,验证了在 HMF 加氢过程中羟甲基的加氢脱氧为决速步骤。

参考文献

- [1] 支世涛,王文文,庞亚杰.农林废弃物的高值化转化研究进展[J].现代化工,2025,45(2):52-56.
- [2] Bartkowiak A, Bartkowiak P, Kinselski G. Efficiency of shaping the value chain in the area of the use of raw materials in agro-biorefinery in sustainable development[J]. Energies, 2022, 15(17).
- [3] Moses V, Narula A, Chetan N, et al. Hydroxymethyl furfural (HMF) a high strength cellulose resin for wood composite laminates[J]. Heliyon, 2022, 8(12):e12081.
- [4] Xin Y, Li S, Wang H, et al. Selective 5-hydroxymethylfurfural hydrogenolysis to 2,5-dimethylfuran over bimetallic Pt-FeO_x/AC catalysts[J]. Catalysts, 2021, 11(8):915.
- [5] Gautam R, Li H, Saravanamurugan S. Recent progress in the selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran with metal-containing catalysts[J]. ChemCatChem, 2024, 16(20):2400691.
- [6] 曾安琪,闫贵花,孙勇,等. NiAl 催化剂催化 5-羟甲基糠醛加氢制备 2,5-二羟甲基四氢呋喃[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2024, 63(1):82-93.
- [7] Zhang Q, Zuo J, Wang L, et al. Non noble-metal copper-cobalt bimetallic catalyst for efficient catalysis of the hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran under mild conditions[J]. ACS Omega, 2021, 6(16):10910-10920.
- [8] Dong F, Ding G, Zheng H, et al. Highly dispersed Cu nanoparticles as an efficient catalyst for the synthesis of the biofuel 2-methylfuran[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6(3):767-779.
- [9] Jia H, Lv Q, Xia Q, et al. Tailoring the catalytic performance of Cu/SiO₂ for hydrogenolysis of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural to renewable fuels[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10:979353.
- [10] Zhang J, Ding G, Jin Y, et al. Stabilizing the interfacial Cu⁰-Cu⁺ dual sites toward furfural hydrodeoxygenation to 2-methylfuran via fabricating nest-like copper phyllosilicate precursor[J]. Fuel, 2023, 337:127212.
- [11] 董芳. 糠醛选择性加氢 Cu 基催化剂的研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2016.
- [12] Gong X, Wang M, Fang H, et al. Copper nanoparticles socketed in situ into copper phyllosilicate nanotubes with enhanced performance for chemoselective hydrogenation of esters[J]. Chem Commun (Camb), 2017, 53(51):6933-6936.
- [13] Zhao Y, Zhang Y, Wang Y, et al. Structure evolution of mesoporous silica supported copper catalyst for dimethyl oxalate hydrogenation[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 539:59-69.
- [14] Yue H, Zhao Y, Zhao S, et al. A copper-phyllosilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions[J]. Nat Commun, 2013, 4:2339.
- [15] Wang Y, Shen Y, Zhao Y, et al. Insight into the balancing effect of active Cu species for hydrogenation of carbon-oxygen bonds[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(10):6200-6208.
- [16] Zhu C, Liu Q, Li D, et al. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over Ni supported on zirconium phosphate catalysts[J]. ACS Omega, 2018, 3(7):7407-7417.
- [17] 李越越. Ni-In 金属间化合物催化剂的制备及糠醛类平台分子加氢转化[D]. 烟台:烟台大学, 2023.
- [18] Luo J, Monai M, Wang C, et al. Unraveling the surface state and composition of highly selective nanocrystalline Ni-Cu alloy catalysts for hydrodeoxygenation of HMF[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(8):1735-1743.
- [19] Gyngazova M S, Negahdar L, Blumenthal L C, et al. Experimental and kinetic analysis of the liquid phase hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over carbon-supported nickel catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 173:455-464. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。