

生物基 2-甲基呋喃绿色加氢制备 2-甲基四氢呋喃工艺研究

赵海峰^{1,2}, 刘杰¹, 王雨², 张晓阳¹, 楚庆岩^{1*}

(1. 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000; 2. 淄博齐塑环保科技有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要:采用等体积浸渍法制备了 2 种不同的 Pd 催化剂,通过一系列表征手段对催化剂的外观形貌和物相结构进行了分析表征。对所制备的催化剂催化活性进行评价,其中以 SiO₂ 为载体的 Pd/SiO₂ 催化剂表现出更加优异的催化活性,在催化过程中既保证了呋喃环双键的高度氢化,同时避免了呋喃环 C—O 键和 C—C 键的过度加氢。在通过对反应条件的优化后,最终实现 2-甲基四氢呋喃最高反应收率≥98%。经 Aspen 模拟后,最终产品纯度达到 99%以上,精馏工段的产品收率达到 94.5%。

关键词:绿色催化;选择加氢;固定床反应器;2-甲基呋喃;2-甲基四氢呋喃

中图分类号:TQ251.1;O643.36

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0195-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.034

Research on the green hydrogenation process of bio-based 2-methylfuran to 2-methyltetrahydrofuran

ZHAO Hai-feng^{1,2}, LIU Jie¹, WANG Yu², ZHANG Xiao-yang¹, CHU Qing-yan^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China;

2. Zibo Qisu Environmental Protection and Technology Co., Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract:Two different Pd catalysts were prepared using the incipient wetness impregnation method, and their external morphology and phase structure were analyzed and characterized through a series of characterization techniques. The catalytic activity of the prepared catalysts was evaluated, and the Pd/SiO₂ catalyst supported on SiO₂ exhibited superior catalytic performance. It ensured high hydrogenation of the furan ring double bonds while avoiding over-hydrogenation of the C—O and C—C bonds in the furan ring. By optimizing the reaction conditions, the highest reaction yield of 2-methyltetrahydrofuran reached ≥98%. After Aspen simulation, the final product purity exceeded 99%, and the product yield in the distillation section reached 94.5%.

Key words:green catalysis; selective hydrogenation; fixed-bed reactor; 2-methylfuran; 2-methyltetrahydrofuran

在全球化石能源危机加剧和环境污染问题日益严峻的双重压力下,开发利用可持续生物质资源高效转化为高值精细化学品和清洁液体燃料,已成为当代绿色化学与可持续发展领域最具战略意义的研究热点之一^[1-4]。研究发现,通过对生物质衍生平台化合物(如糠醛、5-羟甲基糠醛等)的精准催化炼制,能够构建一条连接可再生资源与高附加值化学品及可生物降解材料生产之间的“绿色通道”,为缓解石油资源依赖和降低碳排放提供可行路径^[5-8]。

2-甲基四氢呋喃^[9-12]是一种具有五元环醚结构的饱和含氧杂环化合物(分子式:C₅H₁₀O,结构如图1所示),在生物质基 2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)的工业化制备过程中,若催化体系的氢化活性过高或选择性不足,可能导致呋喃环直接加氢开环,生成戊醇系列同分异构体等副产物,显著降低 2-MeTHF 的收率^[13-15]。因此,开发高活性 C=C 键

催化加氢,避免 C—O 键断裂(如避免生成直链醇类)的精准调控氢解能力;如通过双金属合金(Pd-Cu、Ni-Fe)或载体修饰(酸性载体 vs. 惰性载体)调节呋喃环的吸附构型^[16-18];抑制催化剂在反应过程中的烧结或积炭,兼具高催化活性与优异结构选择性的加氢催化剂,成为当前 2-MeTHF 合成研究的关键挑战^[19-20]。



图1 2-甲基四氢呋喃结构式

众所周知,Pd 金属具有优良的加氢和氧化的催化活性。Maris 等^[21]制备了一种 Pd(5%)/Al₂O₃ 催化剂,该催化剂在室温和 30 bar 的条件下实现了呋喃环的不对称氢化,并且糠酸的呋喃环氢化产率高达 95%以上。Nakagawa 等^[22]制备了 Ni-Pd/SiO₂,

收稿日期:2025-09-24;修回日期:2026-04-27

作者简介:赵海峰(1981-),男,硕士生,研究方向为绿色加氢工艺研究,1647731172@qq.com;楚庆岩(1982-),男,博士,副教授,研究方向为绿色化工过程及其工业化,通讯联系人,chuqy@sdut.edu.cn。

通过 XRD(X 射线衍射仪)分析 Pd-Ni 以合金的形式存在,而且在催化 2,5-二羟甲基呋喃(HMF)加氢反应中,2,5-二羟甲基四氢呋喃(BHTF)获得了 96%的高产率。Nguyen-Huy 等^[23]首先将 SiO₂ 和 Al₂O₃ 载体进行酸处理,负载金属后再碱处理并随后使用硼氢化钠进行还原,高度分散的 Pd/SiO₂ 和 Al₂O₃ 催化剂,在高压反应釜中以异丙醇为溶剂的催化糠醛加氢的反应中,表现出高度对四氢糠醇的转化,实现了呋喃环 C=C 键的选择性加氢。张炜等^[24]将 Ni 负载在 MgO、ZSM-5、SiO₂ 等不同载体上,分析不同载体的催化剂表面 L 酸和 B 酸的分布以及催化剂表面 Ni 微粒的颗粒尺寸和分散形态,研究不同载体对于催化剂催化性能的影响,提出呋喃环上的 C=C 更容易吸附 L 酸性位上进而催化加氢,而反应体系中的分子在 B 酸性位点上更容易因其 C—C 键的断裂从而生成其他的副产物,从而降低 2-甲基四氢呋喃选择性,Ni/SiO₂ 催化剂通过固定床的评价得到了最高 97%的产率,仅有少量副产的戊醇和戊酮。贾晓琼^[25]采用沉积-沉淀法成功制备了蛋壳型 Pd-Ni 催化剂,并探讨了不同 Pd-Ni 配比对 2-甲基呋喃加氢活性的影响,其中独特的蛋壳结构使得活性组分高选择性的分散沉积在 Al₂O₃ 催化剂表面,得到了超过 99%产率的 2-MeTHF。

本研究通过自主设计并合成了一种呋喃环 C=C 键高效催化体系,成功实现了以 2-甲基呋喃为底物、在氢气氛围下对其呋喃环上 C=C 双键的高选择性加氢。为提升催化效率,相比传统釜式加氢反应器,本研究采用固定床反应器进行连续流催化加氢反应,实现了 2-甲基四氢呋喃的连续化生产。该催化剂在保障呋喃环内 C=C 双键完全氢化的同时,有效维持了呋喃环的结构完整性,避免了过度氢化等开环副反应的发生。同时本研究系统考察了反应温度、反应压力、进料液时空速及催化剂金属负载量等关键参数对 2-甲基四氢呋喃产品工艺收率的影响规律,并据此优化筛选出了最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

硝酸钯,99%,国药集团化学试剂有限公司;2-甲基呋喃,99.5%,淄博莱润化工产品销售有限公司;2-甲基四氢呋喃,99%,国药集团化学试剂有限公司;乙醇,99%,淄博莱润化工产品销售有限公司;去离子水,自制;二氧化硅,自制;氧化铝,自制。

PW-2 多功能搅拌仪器,上海精密仪器有限公

司;100 mL 不锈钢管高压反应釜,南京科博尔仪器设备公司;YP1200 电子天平,上海精科仪器厂;7890B 气相色谱分析仪,美国安捷伦公司;NFGK-CS-10K 超纯水机,江苏南方高科环保科技有限公司;鼓风干燥箱 101-0 型,上海一恒科学仪器有限公司;SK1200H 超声波清洗仪,上海科导超声仪器有限公司;S-X-2-5-12 型油浴锅,郑州宏朗仪器设备有限公司;温度计,天津市吉星仪表厂。

1.2 催化剂的制备

将硝酸钯水溶液缓慢添加到载体(SiO₂ 或 Al₂O₃)中,然后将混合物置于超声波清洗器中超声分散 30 min 以上,将超声后的混合物室温老化 12 h 后置于 120℃的恒温干燥箱中干燥 5 h 以上,干燥后催化剂在马弗炉内 500℃焙烧 300 min,焙烧后在管式炉内以体积比 H₂:N₂=9:1 的混合气体氛围内 150℃还原 3 h,获得 Pd/SiO₂ 或 Pd/Al₂O₃ 催化剂,并通过上述方法制备了一系列不同 Pd 负载量的催化剂,通过式(1)计算金属负载量 x 。

$$x(\%) = (W_{\text{Pd}}/W_{\text{载体}}) \times 100\% \quad (1)$$

式中, W_{Pd} 为还原后 Pd 金属的质量; $W_{\text{载体}}$ 为负载前载体的质量。

1.3 2-甲基四氢呋喃合成装置

本实验采用固定床反应器装置,通过催化剂和反应条件控制实现 2-甲基呋喃的呋喃环选择性加氢。其实验装置流程图如图 2 所示。

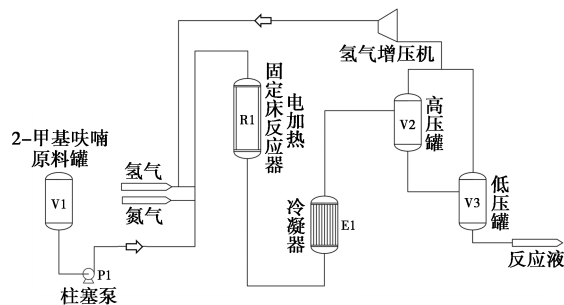


图 2 2-甲基四氢呋喃实验装置流程图

1.4 催化剂活性评价方法

在固定床反应器(R1, DN 25×1 000 mm)的催化剂装填体积约为反应管有效容积的 1/3,且均安装在固定床下半段,上半段为物料预热装置。系统密封后,依次进行严格的吹扫置换操作:首先采用 1.0 MPa 氮气进行 3 次系统置换以排除空气,随后切换为 1.0 MPa 氢气持续吹扫 10 min 以实现氮气的彻底置换。反应过程中,通过精密控制热电加热温度实现对催化剂床层反应温度的精确调节,该装填与置换工艺可有效保证催化剂活性稳定并防止烧

结失活,为后续催化反应提供可靠的实验基础。

然后将 2-甲基咪喃用双柱塞微量泵按特定的摩尔比与总体积空速输送到已经还原后的固定床反应器 R1 内进行反应,经过冷凝器 E1 进行冷却,后面在气液分离罐 V2 中进行气液分离,液相进入接收罐 V3,待整个系统反应稳定之后(约 180~300 min),通过采样阀每隔 2 h 取用接收罐中的适量样品进行气相分析,对反应液得到的样品进行蒸馏分离,得到 2-甲基四氢咪喃。将所得产品通过气相色谱(GC)测定 2-甲基四氢咪喃含量。

2 结果与讨论

2.1 表面微观形貌(SEM)分析

如图 3(a)~(d)所示, Al_2O_3 载体呈现典型的介孔团聚体结构,粒径分布较宽(1~5 μm),表面粗糙

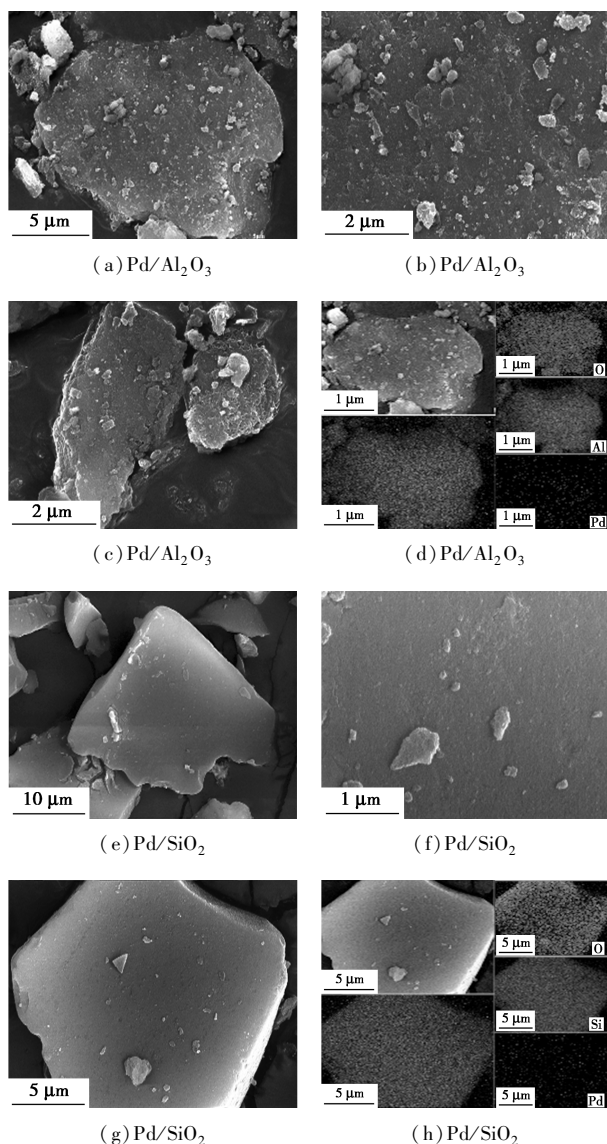


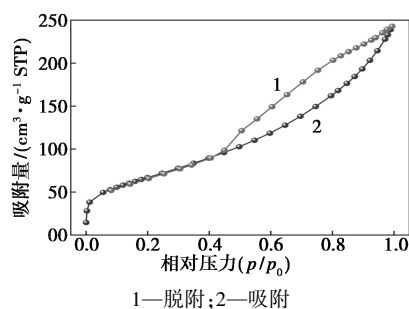
图 3 催化剂的 SEM 和 EDS 元素分布

度高,有利于金属锚定,观察到 Pd 纳米颗粒均匀分散且无显著团聚,表明 Al_2O_3 表面羟基($-\text{OH}$)可能通过配位作用稳定 Pd 前驱体。如图 3(e)~(g)所示, SiO_2 载体为球形颗粒(直径约 0.5~2 μm),堆积形成开放孔道,孔径分布集中,适合反应物扩散。Pd 尺寸更小(3~10 nm),且优先分布于 SiO_2 颗粒间隙,可能与 SiO_2 表面硅醇基($\text{Si}-\text{OH}$)的弱酸性相关^[26],导致 Pd 还原速率较慢,形成小尺寸颗粒。而且 SiO_2 载体表面光滑,无明显缺陷,显示 SiO_2 的热稳定性优于 Al_2O_3 。

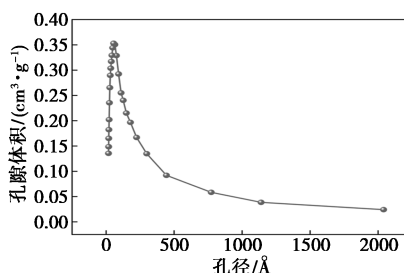
根据对两种催化剂材料的 EDS 面扫分析结果,可以得出以下结论:2 种催化剂的载体均具有较高纯度。EDS 图谱[图 3(h)]中明显分布的 Pd 元素信号表明,Pd 金属在载体表面呈均匀分散状态。该分布特征说明在负载过程中,Pd 前驱体能够实现均匀浸渍,并在后续还原阶段因其良好的分散性,优先在载体表面缺陷位点形成 Pd 金属晶种。这些晶种可为催化反应提供有效的活性位点。

2.2 孔容孔径(BET)分析

通过 N_2 吸附-脱附等温线表征,2 种催化剂均呈现介孔主导的织构特征,但其比表面积、孔结构有序性及传质性能存在显著差异(图 4)。Pd/ SiO_2 催化剂的 BET 比表面积达 $(501.50 \pm 2.36) \text{ m}^2/\text{g}$,显著高于 Pd/ Al_2O_3 催化剂的 $(245.25 \pm 0.51) \text{ m}^2/\text{g}$, SiO_2 载体在 Pd 负载后仍维持更高孔隙率,为活性组分分散提供更优基底(表 1)。孔结构分析进一步揭示关键区别: Pd/ SiO_2 的 BJH 吸附/脱附累积孔容



(a) Pd/ SiO_2 催化剂吸附-脱附曲线



(b) Pd/ SiO_2 催化剂孔径分布曲线

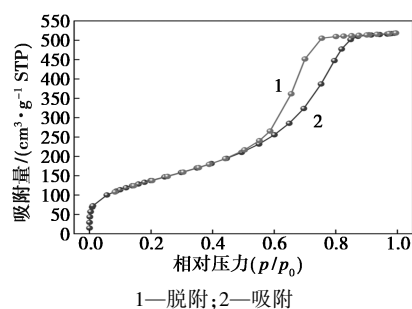
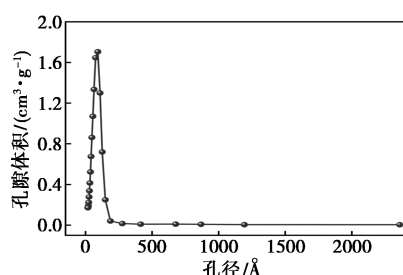
(c) Pd/Al₂O₃ 催化剂吸附-脱附曲线(d) Pd/Al₂O₃ 催化剂孔径分布曲线

图4 催化剂的吸附-脱附曲线及孔径分布

表1 不同催化剂材料 BET 测试数据

种类	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/ Å
SiO ₂	514.0646	-0.001552	510.21922	64.669
Al ₂ O ₃	264.1972	-0.012469	281.24660	61.387
Pd/SiO ₂	501.4977	-0.015502	522.09300	64.008
Pd/Al ₂ O ₃	245.2454	-0.007040	253.06640	61.294

(0.796/0.810 cm³/g) 为 Pd/Al₂O₃ (0.377/0.382 cm³/g) 的 2.1 倍, 且其吸附/脱附平均孔径 (64.0 Å/55.3 Å) 差异较小 (8.7 Å), 而 Pd/Al₂O₃ 吸附 (61.294 Å) 与脱附孔径 (53.838 Å) 差值扩大至 7.5 Å; Pd/SiO₂ 在 $p/p_0 = 0.4 \sim 0.6$ 区间呈现典型的 IV 型等温线伴 H1 型滞后环, 证实其具有高度连通的有序介孔网络, 而 Pd/Al₂O₃ 仅显示较小滞后环, 表明介孔有序性较低^[27]; 二者 t-plot 微孔体积均为负值 (Pd/SiO₂: -0.015 5 cm³/g; Pd/Al₂O₃: -0.007 cm³/g), 结合外比表面积大于总比表面积的现象, 共同印证微孔结构不显著。

2.3 X 射线衍射 (XRD) 分析

基于 XRD 衍射分析 (图 5), Pd/SiO₂ 与 Pd/Al₂O₃ 催化剂均成功负载了具有面心立方 (fcc) 结构的金属钯 (Pd) 纳米颗粒, 且活性组分均以纯金属态稳定存在。对于 Pd/SiO₂ 催化剂: 在 $2\theta = 7.6 \sim 8.0^\circ$ 出现的宽缓衍射峰 (强度峰值 1066) 归属于无定形 SiO₂ 载体的特征散射; 金属 Pd 的特征衍射峰清晰

可见于 $2\theta = 3.8, 40.1^\circ$ 和 46.6° , 分别对应其 (111)、(200) 和 (220) 晶面 (PDF #46—1043), 峰位准确且无杂质峰干扰。对于 Pd/Al₂O₃ 催化剂: 其特征衍射峰出现在 $2\theta = 40.1^\circ$, 归属于 Pd 的 (111) 晶面 (PDF #46—1043); 载体在 $2\theta = 37.2, 45.8^\circ$ 及 67.0° 附近呈现典型的宽化衍射峰, 对应 γ -Al₂O₃ 的 (311)、(400) 及 (440) 晶面 (PDF #10—0425)^[28], 其形貌表明载体为纳米晶态且结晶度适中。XRD 验证 Pd/SiO₂ 由无定形 SiO₂ 负载高分散小尺寸 (~5 nm) 金属 Pd 构成, 而 Pd/Al₂O₃ 则以纳米晶 γ -Al₂O₃ 为载体负载分散良好 (~10 nm) 的金属 Pd。

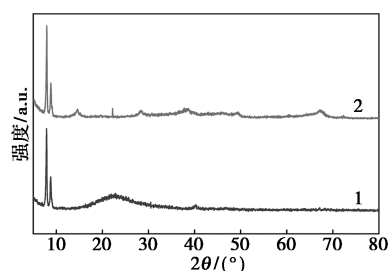
1—Pd/SiO₂; 2—Pd/Al₂O₃

图5 催化剂 XRD 结果

2.4 紫外-可见分光光度 (UV-Vis) 分析

如图 6 所示, Pd/Al₂O₃ 在 200~305 nm 区间表现出明显的宽吸收带 (峰值吸光度达 0.216), 此特征峰归属于 Pd 纳米粒子的表面等离子体共振 (SPR) 吸收及 Pd²⁺ 物种的配体-金属电荷转移 (LMCT) 跃迁。其中, 230 nm 附近的强吸收峰 (吸光度 > 0.180) 明确指示载体 Al₂O₃ 表面存在较大尺寸的 Pd 纳米颗粒 (通常 > 5 nm)。而吸光度在 305 nm 处急剧衰减至背景水平 (< 0.011), 符合贵金属纳米粒子带边吸收的特征。载体效应直接影响活性位点暴露: Pd/Al₂O₃ 的大颗粒可能降低活性比表面积, 而 Pd/SiO₂ 的高分散态理论上可提供更多表面 Pd 原子, 可能有利于 2-甲基咪唑加氢生成 2-甲基四氢咪唑的催化活性。

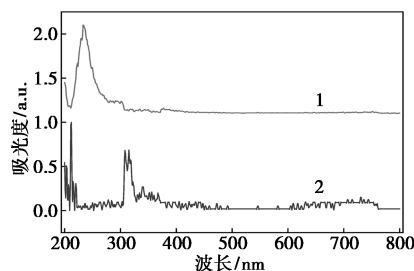
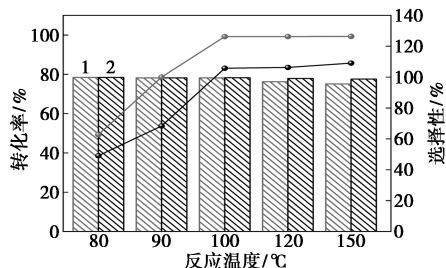
1—Pd/SiO₂; 2—Pd/Al₂O₃

图6 催化剂紫外结果

3 催化剂活性对比

2-甲基呋喃环饱和加氢反应生成 2-甲基四氢呋喃,使用了负载贵金属 Pd 的催化剂,本节共筛选了 Pd/Al₂O₃ 和 Pd/SiO₂ 2 种钯金属催化剂,考察了它们作为催化剂对该反应的影响。实验前需将各个催化剂在活化炉中氢气环境下进行高温吹扫活化,处理时间 3 h、温度 130℃、压力 1.0 MPa。



1—Pd/SiO₂ 催化反应转化率(线)、Pd/SiO₂ 催化反应转化率(柱);2—Pd/Al₂O₃ 催化反应转化率(线)、Pd/Al₂O₃ 催化反应转化率(柱)

图 7 催化剂对反应的影响

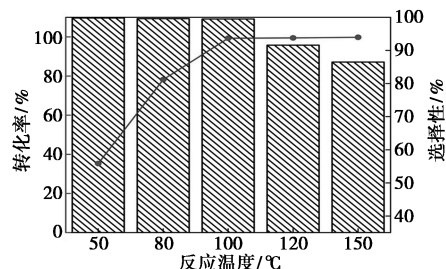
反应条件:总空速 2 h⁻¹, $p=2$ MPa, 2-甲基呋喃进料速率为 4 mL/min, 氢气进料速率为 1.2 g/min, 反应时间 6 h。

图 7 的实验数据表明,载体的物理化学性质对 Pd 基催化剂在 2-甲基呋喃环饱和加氢制 2-甲基四氢呋喃反应中的催化活性具有显著影响,但对产物选择性影响较小。在 80℃ 的低温反应条件下, Pd/SiO₂ 催化剂展现出较高的催化活性(转化率 49.3%),明显优于 Pd/Al₂O₃ 催化剂(转化率 38.6%),这种差异可归因于不同载体对 Pd 纳米颗粒分散度和反应物吸附特性的影响。然而,2 种催化剂均呈现接近 100% 的 2-甲基四氢呋喃选择性,表明在该反应体系中载体类型主要影响反应动力学而非热力学平衡^[29]。综上, Pd/SiO₂ 在 100℃ 实现近完全转化(99.2%)与超高选择性(99.5%)的最佳协同,为最优催化剂。

4 催化剂催化反应条件优化

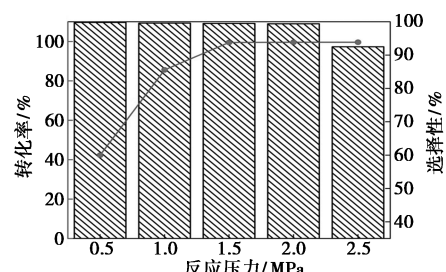
如图 8(a) 所示,在 Pd/SiO₂ 催化 2-甲基呋喃环饱和加氢制 2-甲基四氢呋喃的体系中,温度对反应性能呈现特征性调控规律。当温度从 50℃ 升至 100℃ 时,转化率由 35.3% 显著提升至 99.3%,表明升温有效克服了反应能垒;超过 100℃ 后转化率进入平台期(>99.3%),证实该温度下加氢反应趋近完全。值得注意的是,选择性随温度升高呈现非线性衰减:这一现象揭示低温区(≤ 100 ℃)主要受

动力学限制,而高温区(>100℃)则诱发过度加氢及可能的开环副反应。100℃ 条件下同时实现 99.3% 转化率与 99.5% 选择性,标志着热力学推动力与反



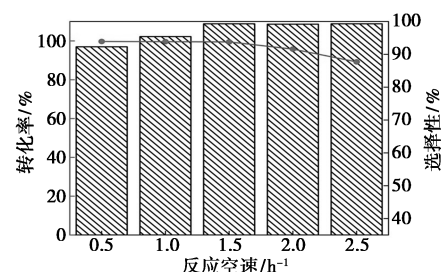
(a) 反应温度

反应条件:催化剂 Pd/SiO₂, 总空速 1.5 h⁻¹, $p=1.5$ MPa, 2-甲基呋喃进料速率 3 mL/min, 氢气进料速率 1 g/min, 反应时间 6 h。



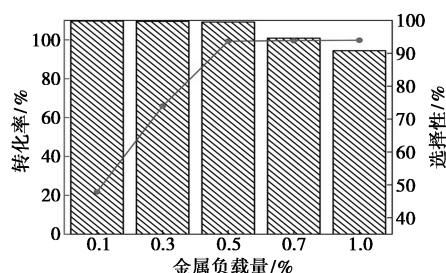
(b) 反应压力

反应条件:催化剂 Pd/SiO₂, 总空速 2 h⁻¹, $T=100$ ℃, 2-甲基呋喃进料速率 3 mL/min, 氢气进料速率 1 g/min, 反应时间 6 h。



(c) 反应空速

反应条件:催化剂 Pd/SiO₂, $p=1.5$ MPa, $T=100$ ℃, 氢气进料速率 1.5 g/min, 反应时间 6 h。



(d) Pd 负载量

反应条件:催化剂 Pd/SiO₂, 总空速 1.5 h⁻¹, $p=1.5$ MPa, $T=100$ ℃, 2-甲基呋喃进料速率 3 mL/min, 氢气进料速率 1 g/min, 反应时间 6 h。

图 8 各反应条件对催化性能的影响

应路径定向性的最佳平衡点。

如图8(b)所示,氢气压力对Pd/SiO₂催化2-甲基呋喃呋喃环饱和加氢制2-甲基四氢呋喃的反应过程呈现3阶段调控特征。在0.5~1.5 MPa区间,转化率随压力升高呈指数增长(42.3%→99.5%);在1.5 MPa条件下实现99.5%转化率与99.5%选择性的理想平衡,表明该压力既能满足加氢反应的本征动力学需求,又可避免高氢压引发的路径失稳。当压力升至2.5 MPa时,转化率虽保持99.6%,但选择性损失7.0%,证实高压对副反应的促进作用已超越其对主反应速率的提升效应。

如图8(c)所示,空速变化通过调控反应物停留时间对Pd/SiO₂催化性能产生双向调控效应。当空速 $\leq 1.5\text{ h}^{-1}$ 时,转化率维持在>99.5%的高水平,表明该范围内停留时间充分满足加氢反应需求;空速升至 2.5 h^{-1} 时转化率降至89.2%,揭示传质限制成为主导因素。值得注意的是,选择性随空速增加呈现先升后稳的反常趋势:0.5 h⁻¹时空速下选择性仅92.3%,随空速提高至 1.5 h^{-1} 时达峰值99.3%,此后稳定在>99.2%。 1.5 h^{-1} 空速下实现99.5%转化率与99.3%选择性的协同优化,表明该条件既规避了深度加氢路径,又保障了充足的反应接触效率。空速降至0.5 h⁻¹时虽转化率达99.7%,但选择性损失7.0%,证实过长的停留时间对选择性的负面影响已超越其对完全转化的促进作用。

如图8(d)所示,Pd负载量通过调控活性位点密度与金属分散度显著影响催化性能。当负载量从0.1%增至0.5%时,转化率呈指数级提升(21.8%→99.3%),证实活性位点数量是低温加氢反应的本征

限制因素;0.5%负载量下实现99.3%转化率与99.5%选择性的协同优化,表明该条件达到金属利用效率与反应路径定向性的最佳平衡。负载量升至1%时虽转化率达99.8%,但选择性损失8.7%,证实高负载引发的结构敏感性变化对选择性的负面效应已超越其对反应速率的提升作用。

5 Aspen 模拟年产1.3万 t 2-甲基四氢呋喃

5.1 Aspen 模拟

基于Aspen Plus模拟软件,对年产13 000 t 2-甲基四氢呋喃(2-MeTHF)的生产工艺进行了流程模拟计算(图9)。原料设定为2-甲基呋喃(30 L/min)和氢气(10 kg/min)。鉴于目标反应温度为100℃,首先将2-甲基呋喃预热至80℃,随后与氢气在混合器中充分混合,混合物料共同进入管式固定床反应器进行催化加氢反应。反应器的转化率与选择性均由设定的固定床反应条件决定,主要副反应为2-甲基呋喃的开环加氢生成5-羟基-2-戊酮。由于反应后存在过量氢气,为实现氢气高效利用,设计了循环流程:反应产物首先进入一级闪蒸罐实施初步分离,轻组分分析表明氢气质量纯度仅为85%,未达循环要求;因此将该轻组分引入二级闪蒸罐进行深度提纯,经此二次闪蒸处理后可获得氢气质量纯度高于99.7%的富氢流股。此高纯度氢气返回至反应系统初始进料位置,并通过计算定量补充新鲜氢气,从而显著提高氢气利用率。一级闪蒸罐分离所得重组分则输送至精馏塔进行精制,最终在塔顶获得纯度高于99%的目标产品2-甲基四氢呋喃。

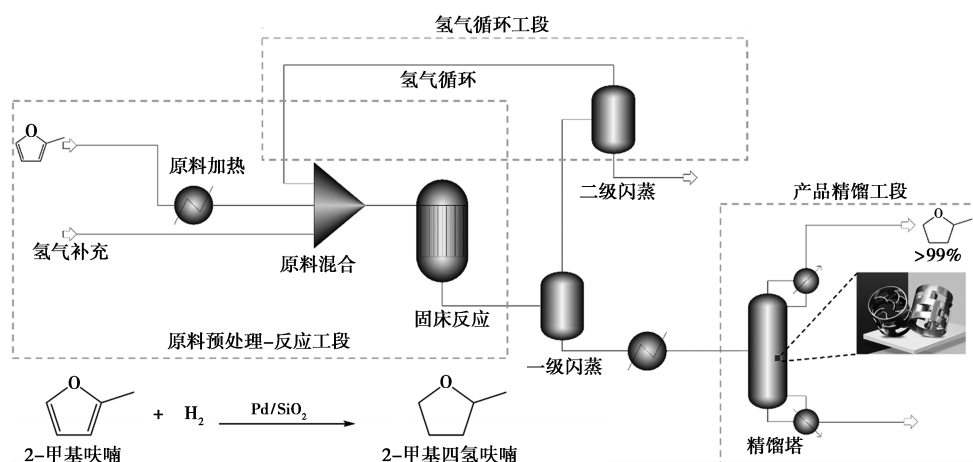


图9 年产1.3万 t 2-甲基四氢呋喃工艺流程图

5.2 水力学校核

基于Aspen Plus内置水力学计算模块对精馏塔

T1进行严格校核,为优化塔内传质效率,选用Pall环填料构建填料塔分离体系。如图10所示,根据软

件模拟生成的塔径优化结果(0.72 m),结合等板高度(HETP)理论计算确定塔体有效高度为 6 m。经系统校核表明:全塔 40 块理论板操作点均处于稳定操作区间(无漏液、雾沫夹带及液泛现象发生),塔

体结构参数(塔径 0.72 m、塔高 6 m)完全满足设计规范要求,气液两相流动压降显著低于设备承压极限,由此确认该填料塔水力学性能满足年产 1.3 万 t 2-甲基四氢呋喃的精馏分离需求。

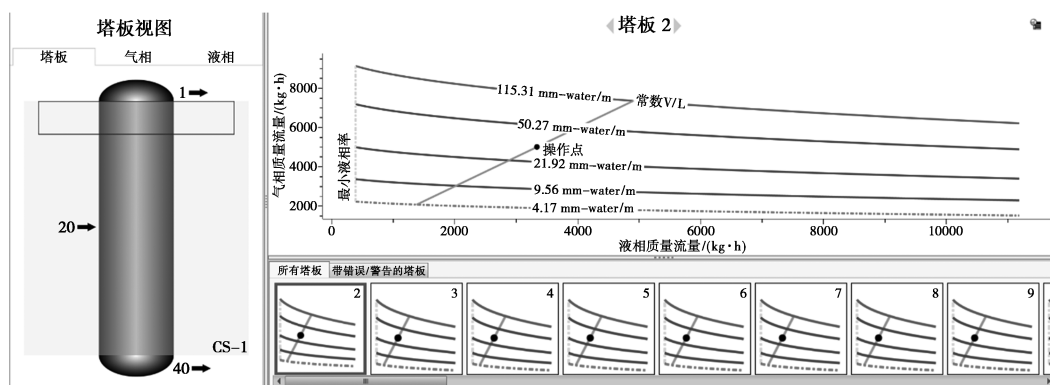


图 10 T1 水力学校核示意图

6 结论

(1)本研究采用等体积浸渍的方法制备了 Pd/ Al_2O_3 与 Pd/ SiO_2 两种催化剂,旨在利用载体表面酸性和 Pd 金属选择性催化 2-甲基呋喃呋喃环饱和加氢转化为 2-甲基四氢呋喃。加氢反应在连续流固定床反应器中进行。多种表征技术(如电镜扫描,X 射线衍射等)结果表明,Pd 物种在催化剂表面呈均匀分散状态。其中,Pd/ SiO_2 催化剂在呋喃环加氢反应中展现出优异的催化活性与选择性。

(2)基于 Aspen Plus 软件平台,对年产 1.3 万 t 2-甲基四氢呋喃的工艺流程进行了系统模拟。该流程采用固定床反应器,以 2-甲基呋喃和氢气为原料,涵盖从反应进料到产品分离的全过程。通过精馏塔进行分离纯化,最终产品纯度达到 99% 以上,精馏工段的产品收率高于 94.5%。同时,流程中引入二级闪蒸单元实现氢气循环利用,氢气回收率超过 86%,大幅降低原料氢消耗。经核算,每年可节约氢气成本超过 570 万元(参考上海环境能源交易所 2025 年 8 月 4 日氢气价格 33.69 元/kg)。为优化 Pd/ SiO_2 催化剂的性能,本研究系统考察了反应温度、操作压力、进料空速以及 Pd 金属负载量等关键参数对催化反应过程的影响。通过精密调节这些制备与反应条件,并利用气相色谱仪(GC)对反应产物进行定量分析,最终在优化条件下(空速 1.5 h^{-1} ,反应压力 1.5 MPa,反应温度 100°C)实现了优异的催化效果:2-甲基呋喃的转化率和 2-甲基四氢呋喃的选择性都超过了 99%。

参考文献

- [1] Sánchez J, Curt M D, Robert N, *et al.* Biomass resources. The role of bioenergy in the bioeconomy [M]. Academic Press, 2019: 25–111.
- [2] Long H, Li X, Wang H, *et al.* Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 26: 344–352.
- [3] Gertler M S. Implementing advanced manufacturing technologies in mature industrial regions: Towards a social model of technology production [J]. Regional Studies, 1993, 27(7): 665–680.
- [4] Patterson K A, Grimm C M, Corsi T M. Adopting new technologies for supply chain management [J]. Transportation Research Part E: Logistics and Transportation Review, 2003, 39(2): 95–121.
- [5] Conley R T, Metil I. An investigation of the structure of furfuryl alcohol polycondensates with infrared spectroscopy [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963, 7(1): 37–52.
- [6] Dannan G A. Hamilton and Hardy's Industrial Toxicology, Tetrahydrofuran [M]. Hoboken: John Wiley and Sons, 2015.
- [7] 方姿予. 2-甲基呋喃气相加氢制 2-甲基四氢呋喃 Ni 基催化剂的研究 [D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2023.
- [8] Tang Y, Smith J R L, Yang B, *et al.* Efficient hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1,5-pentanediol over NiLa@ZrO₂ catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 508: 160968.
- [9] 李容容. Ni 基催化剂构筑及糠醛衍生物选择加氢制备 1,5-戊二醇性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2024.
- [10] Nimbalkar A S, Oh K R, Hong D Y, *et al.* Continuous production of 1,2-pentanediol from furfuryl alcohol over highly stable bimetallic Ni-Sn alloy catalysts [J]. Green Chemistry, 2024, 26(22): 11164–11176.
- [11] 许银辉, 陈大铜, 王枫亮, 等. 糠醛加氢制备环戊酮研究进展 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(5): 30–43.
- [12] 冯晨霄. Pd 基催化剂用于糠醇加氢重排制备环戊酮的性能及

- 工艺研究[D].郑州:郑州大学,2023.
- [13] Lin W, Zhang Y, Ma Z, *et al.* Synergy between Ni_3Sn_2 alloy and Lewis acidic ReOx enables selectivity control of furfural hydrogenation to cyclopentanone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123191.
- [14] 陶用珍, 管映亭. 木质素的化学结构及其应用[J]. *纤维素科学与技术*, 2003, (1): 42-55.
- [15] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用[J]. *纤维素科学与技术*, 2006, (1): 52-59.
- [16] 张宁, 蒋剑春, 李翔宇, 等. 我国非粮燃料乙醇产业发展现状及前景展望[J]. *生物质化学工程*, 2011, 45(4): 47-50.
- [17] Rathour R K, Behl M, Dhashmana K, *et al.* Non-food crops derived lignocellulose biorefinery for sustainable production of biomaterials, biochemicals and bioenergy: A review on trends and techniques [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 204: 117220.
- [18] 袁拥军, 吴玉祥, 滕飞, 等. 磷酸氯喹的合成工艺研究[J]. *化工与医药工程*, 2024, 45(5): 22-25.
- [19] Wang L, Zhang S, Zhang L, *et al.* Regulating the d-band center of Cu nanoparticles for efficient photo-driven catalytic CO_2 reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 355: 124167.
- [20] Ke S, Zhao Y, Min X, *et al.* Tailoring the d-band center in Pt-based catalysts for hydrogen evolution via transition metals incorporation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, 105: 806-816.
- [21] Maris M, Huck W R, Mallat T, *et al.* Palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation of furan carboxylic acids [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 219(1): 52-58.
- [22] Nakagawa Y, Tomishige K. Total hydrogenation of furan derivatives over silica-supported Ni-Pd alloy catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 12(3): 154-156.
- [23] Nguyen-Huy C, Kim J S, Yoon S, *et al.* Supported Pd nanoparticle catalysts with high activities and selectivities in liquid-phase furfural hydrogenation [J]. *Fuel*, 2018, 226: 607-617.
- [24] 张炜, 王金鼎, 张金玉, 等. 镍基催化剂上 2-甲基呋喃气相加氢: 载体的影响 [J]. *分子催化(中英文)*, 2024, 38(4): 331-341.
- [25] 贾晓琼. 2-甲基呋喃的绿色制备及其催化加氢应用研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2024.
- [26] Zhuravlev L T, Potapov V V. Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2006, 80(7): 1119-1128.
- [27] Calzaferri G, Gallagher S H, Lustenberger S, *et al.* Multiple equilibria description of type H1 hysteresis in gas sorption isotherms of mesoporous materials [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 296: 127121.
- [28] Alaizeri Z A M, Alhadlaq H A, Aldawood S, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanocomposites: Enhanced photocatalytic efficiency and selective anticancer properties [J]. *Catalysts*, 2024, 14(12): 923.
- [29] Chang X, Liu A F, Cai B, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of furfural to 2-methylfuran and 2-methyltetrahydrofuran over bimetallic copper-palladium catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(23): 3330-3337. ■
-
- (上接第194页)
- [15] Si Z, Liu C, Xue T, *et al.* Polymeric membranes through self-initiation and self-polymerization for high-performance bioethanol pervaporation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(34): 17699-17709.
- [16] Imad M, Castro-Muñoz R. Ongoing progress on pervaporation membranes for ethanol separation [J]. *Membranes*, 2023, 13(10): 848.
- [17] 张叶, 刘艳梅, 陆双佳, 等. NaA 分子筛膜的制备及其在醇类脱水中的应用 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2010, 32(1): 41-45.
- [18] Zhou L, Li S, Chen L, *et al.* MOFs and COFs based pervaporation membranes for alcohols/water separation: A review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125324.
- [19] Kreiter R, Rietkerk M D A, Castricum H L, *et al.* Evaluation of hybrid silica sols for stable microporous membranes using high-throughput screening [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2011, 57(3): 245-252.
- [20] Castricum H L, Paradis G G, Mittelmeijer-Hazeleger M C, *et al.* Tailoring the separation behavior of hybrid organosilica membranes by adjusting the structure of the organic bridging group [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 21(12): 2319-2329.
- [21] Xu R, Ibrahim S M, Kanezashi M, *et al.* New insights into the microstructure-separation properties of organosilica membranes with ethane, ethylene, and acetylene bridges [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(12): 9357-9364.
- [22] Van Der Voort P, Esquivel D, De Canck E, *et al.* Periodic mesoporous organosilicas: From simple to complex bridges; A comprehensive overview of functions, morphologies and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(9): 3913-3955.
- [23] Kong C, Du H, Chen L, *et al.* Nanoscale MOF/organosilica membranes on tubular ceramic substrates for highly selective gas separation [J]. *Energy and Environmental Science*, 2017, 10(8): 1812-1819.
- [24] Castricum H L, Sah A, Kreiter R, *et al.* Hydrothermally stable molecular separation membranes from organically linked silica [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(18): 2150-2158.
- [25] Yu X, Meng L, Niimi T, *et al.* Network engineering of a BTESE membrane for improved gas performance via a novel pH-swing method [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 511: 219-227.
- [26] Moriyma N, Nagasawa H, Kanezashi M, *et al.* Bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE)-derived silica membranes: Pore formation mechanism and gas permeation properties [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2018, 86(1): 63-72.
- [27] Lou Y, Xi J, Jiang S, *et al.* Nanocellulose-based membranes with pH- and temperature-responsive pore size for selective separation [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130176.
- [28] Nikonovich M, Costa J F S, Fonseca A C, *et al.* Structural, thermal, and mechanical characterisation of PEEK-based composites in cryogenic temperature [J]. *Polymer Testing*, 2023, 125: 108139. ■