

兰州化物所生物质平台化合物转化研究取得新进展

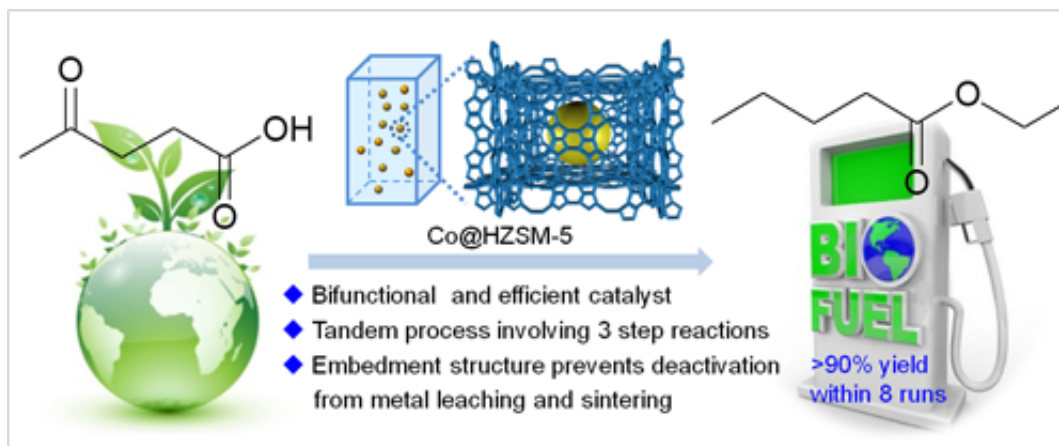
生物质是唯一可再生的有机碳资源，是替代石油生产燃料和化学品的理想选择。因此发展生物质转化制燃料和化学品的新路线和新方法，是未来可持续能源体系发展的重要目标。

然而，将富氧的生物质原料加氢脱氧转化为类石油基产品时都需要大量的贵金属催化剂，如铂、钨、钨等，这成为生物炼制大规模应用的一个重要瓶颈。因此，大幅度减少生物质原料转化过程中贵金属催化剂的使用量，并最终采用地球上丰富的“廉”金属元素完全替代贵金属成为该领域的重大挑战。

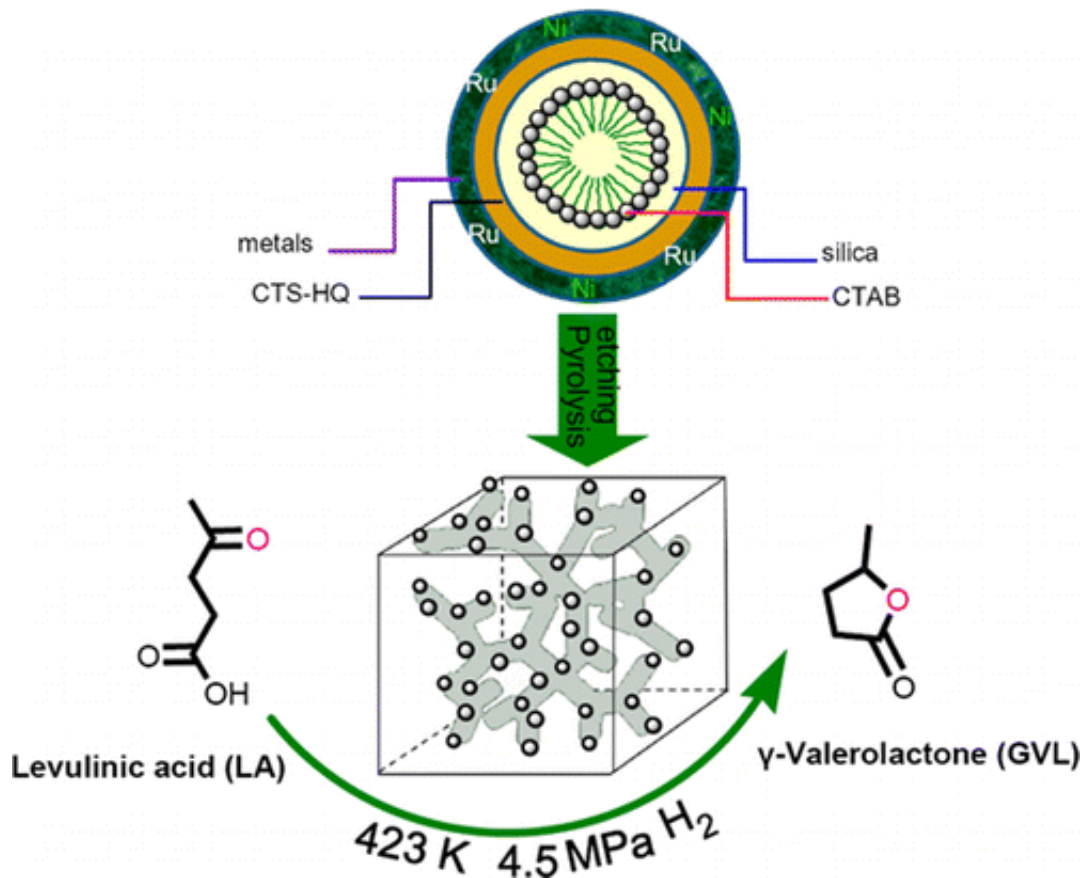
已有的研究表明，非贵金属具有优异的加氢特性，然而由于在液相催化过程中非贵金属极易团聚和流失，从而使催化剂很快失去催化反应活性。

中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室李福伟“百人计划”项目团队在贵金属替代方面取得新进展。他们将非贵金属纳米钴包覆到酸性HZSM-5分子筛晶粒中，用于生物质平台化合物乙酰丙酸转化为戊酸酯（戊酸酯类产品非常适合作为汽油或柴油的添加剂，已经通过壳牌公司的250000公里路试，被誉为新一代的纤维素基运输燃料）。

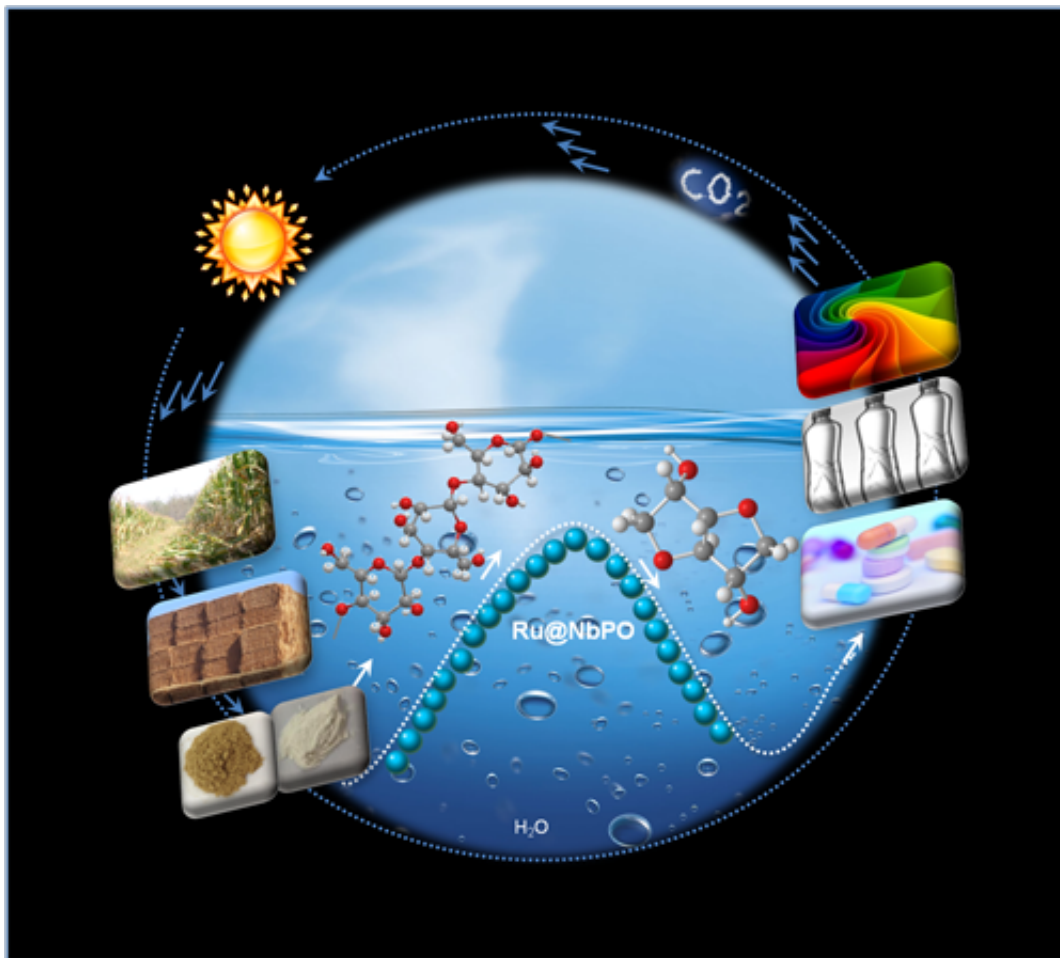
该反应过程在液相条件下进行，浸渍法负载的非贵金属流失严重。然而，将纳米钴包覆到分子筛晶粒中由于限域效应可抑制金属的团聚和流失，同时分子筛的孔道结构提供分子运输通道，使金属与反应物分子有效接触。在釜式反应器和固定床连续反应器中分别测试该催化剂的活性和稳定性，乙酰丙酸均可完全转化，产物选择性达90%以上，催化剂可稳定运行。该项研究为石油炼制及生物炼制领域的贵金属替代研究提供了行之有效的途径。该成果发表在ACS Catalysis (2014, 4 (11), 4136-4142)，并已申请中国发明专利。



该团队近年致力于生物质及其衍生物转化为燃料和化学品的研究。经多组分组装直接碳化法，成功制备出了分散均匀、成分可控、原位自生的Ru-Ni双金属基有序介孔碳催化剂。将该催化剂用于乙酰丙酸加氢制备γ-戊内酯反应，单次反应TON值59000左右，催化剂表现出了很好的稳定性，重复使用15次后活性未见明显下降。值得一提的是，该反应可在水中进行，整个反应过程也只有水副产物生成，完美地体现了绿色化学化工的理念。催化剂的高活性、高稳定性和反应体系的环境友好，为该反应体系进一步的放大应用奠定了良好的基础。相关工作发表在ACS Catalysis (2014, 4 (5), 1419-1425)，并申请中国发明专利1项。



此外，该团队还研制了“金属-固体酸”双功能催化剂用于纤维素“一锅法”直接催化转化制备高附加值聚酯单体异山梨醇，所发展的耐水、强酸性介孔磷酸铈负载型钌催化剂能够在水热环境中保持强酸性和结构稳定，在无需使用液体酸的条件下，可高效水解微晶纤维素及催化后续有加氢、脱水反应。异山梨醇收率可达52%，是目前报道的最好结果之一，催化剂可以实现多次稳定循环使用。该工作被ChemSusChem选为后封面（2013, 6(11), 2190-2197）并申请中国发明专利2项。



以上工作得到了中科院“百人计划”、国家自然科学基金(21002106, 21133011和21373246)、兰州化物所“一三五”培育项目以及江苏省自然科学基金(BK20130354)的资助。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/70700.html>