

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.0424

活性羽毛碳催化剂催化 5-羟甲基糠醛消去 合成 2,5-二甲基呋喃

康 博^{1,2}, 赵 奎², 郝盼盼², 周生虎³, 谌春林^{2*}, 张 建²

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201;

3. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要: 在生物衍生的燃料中, 2,5-二甲基呋喃(DMF)具有优异的能量密度和高辛烷值, 被认为是汽油的理想替代品. 将羽毛衍生活化得到的层状多孔碳(AFC)作为催化剂载体, 负载 Pd 纳米粒子作为催化剂, 将 5-羟甲基糠醛(HMF)转化为 DMF. 其中 Pd/AFC-3 催化剂具有相对较大的比表面积和合适的孔结构, 使用甲酸作为氢供体, 可实现 99% 的 HMF 转化率和 95% 的 DMF 收率. 此外, HMF 的羟基被有效吸附在 AFC 表面, 形成 O—H $\cdots$ N 或 O—H $\cdots$ π 的强相互作用, 有望加速 HMF 的氢解. 甲酸不仅作为醛基加氢的氢源, 而且与羟基发生酯化反应, 形成羟基酯, 脱氧后形成 DMF. 与商用载体制备的催化剂相比, 活性羽毛碳催化剂的催化活性出色, 并可以维持多个催化循环.

关键词: 羽毛; 生物质燃料; 2,5-二甲基呋喃; 甲酸; 催化剂

中图分类号: TQ426.81

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2024) 06-0080-10

近年来, 从各种废弃物中提取的绿色异相催化剂越来越受到研究者的关注. 一些研究利用废弃动物骨头、蛋壳以及其他容易获得的食物垃圾成功开发出高效、低成本的异相催化剂^[1-3]. 羽毛作为一种重要的生物质资源, 其主要成分是 β -蛋白质, 长期以来一直被忽视. Li 等^[4]在高温下将羽毛水解为短链蛋白质, 并将其加工成动物饲料. Dieckmann 等^[5]将羽毛纤维与棉纤维结合, 制备了碳含量较低的羽毛纤维板, 有望运用于汽车工业领域. Chen 等^[6]以羽毛为原料, 制备 H₃PO₄ 改性生物炭(CFCP), 发现其对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 有很好的吸附效果. 同样, 随着化石燃料资源的严重枯竭和科学技术的飞速发展, 研发生物质燃料已成为实施可持续发展战略的一条重要途径. 研究人员正在努力寻找绿色、清洁的燃料来作为未来的替代能源. 2,5-二甲基呋喃

(DMF)具有优越的燃料特性而备受关注. DMF 能量密度较高(30 MJ·L⁻¹), 超过乙醇(23 MJ·L⁻¹), 与汽油(35 MJ·L⁻¹)相当; 沸点 93 °C, 超过乙醇的沸点(78 °C). DMF 的辛烷值为 119, 超过乙醇的辛烷值(110)和汽油的辛烷值(90~100)^[7-8]. 此外, 呋喃燃料的主要来源是碳水化合物, 其与木质纤维素生物质和化石燃料一样被认为是生物燃料.

在催化 5-羟甲基糠醛(HMF)加氢制备 DMF 过程中, 可能会发生涉及多种官能团的反应, 如羰基加氢或呋喃环加氢、羟基官能团的消除以及醚键的断裂等^[9-10]. 在加氢过程中 DMF 的选择性很大程度上取决于催化剂^[11-13], 且该过程反应条件苛刻. 降低反应条件的一种有效方法是采用液相氢供体作为氢源^[14-15]. 在各种液相氢供体中, 甲酸(FA)因其无毒性 and 稳定性好(室温)被认为是理想的氢供

收稿日期: 2024-04-23.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(22072170, U23A20125); 浙江省重点研发计划(2021C03170).

第一作者: 康博, 硕士研究生, 主要研究方向: 生物质催化. E-mail: kangbo@nimte.ac.cn

*通信作者: 谌春林, 研究员, 主要研究方向: 生物质转化与多相催化. E-mail: chenchunlin@nimte.ac.cn

体^[16]。甲酸作为一种低成本、绿色液相氢供体,可以在常压和催化剂作用下分解产生活性氢物种,有效避免气态氢分子需要高压反应的条件。更重要的是,甲酸可从木质纤维素生物质中获得^[17-19],使用甲酸作为氢供体,由HMF制备DMF可以进一步实现生物质资源利用的多样化^[20-22]。

本文利用废弃羽毛球羽毛作为生物基碳源,制备具有巨大比表面积($S_{\text{BET}}=1\,359\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的活性羽毛碳(AFC),并将AFC用作制备Pd/AFC催化剂的载体用于催化反应。以AFC为载体的Pd催化剂,在以甲酸为氢供体,从HMF催化加氢制备DMF的过程中性能优异,其HMF转化率达到99%,DMF收率达到95%。有关废弃羽毛球高附加值应用目前尚未见报道,本研究成果可以为废弃羽毛球的利用提供新途径。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验所用羽毛球均为羽毛球场上废弃的YaKe-201羽毛球。5-羟甲基糠醛(>99.9%)、2,5-二羟甲基呋喃(BHMF, >99.9%)购自浙江糖能科技股份有限公司。二氯化钯(PdCl_2 , >59%)、氯化钠(NaCl , >99.5%)、甲酸(HCOOH , >98%)、1,4-二氧六环($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, >99%)、氢氧化钾(KOH , >95%)、2,5-二甲基呋喃(99%)和四氢呋喃(THF, >99%)购自上海阿拉丁化学技术有限公司。硼氢化钠(NaBH_4 , 96%)、盐酸(HCl , 36%~38%)和N,N-二甲基甲酰胺($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 94%~95%)购自国药集团化学试剂有限公司。十三烷($\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, 99%)购自北京百灵威科技有限公司。Pd/C(5%, D5H5U)购自山西磐石新材料有限公司。所有药品均未进一步纯化,直接使用。

1.2 催化剂制备

1.2.1 活性羽毛碳的制备

将10 g洗净并烘干的羽毛放入管式炉中,在氮气环境下从室温加热至 $220\text{ }^\circ\text{C}(10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$,并在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持8 h。将所得羽毛进一步加热至 $450\text{ }^\circ\text{C}(10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$,并在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持1 h得到羽毛碳(FC)。活性羽毛碳用KOH活化制备。通常在加入乙醇和水溶液前,先将2 g FC和6 g KOH均匀搅拌。KOH溶解后将混合物加热至几乎干燥;然后在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下进一步干燥24 h,将得到的混合物在氮

气气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧1 h;最后将所得产物用盐酸和去离子水洗涤至中性,干燥后得到AFC-3.0($m_{\text{KOH}}:m_{\text{FC}}=3:1$)。不同KOH和FC质量比的AFC被分别命名为AFC-1.5、AFC-3.0和AFC-4.5。

1.2.2 催化剂Pd/AFC的制备

通过简单的液相还原法制备Pd/AFC催化剂。首先将0.5 g AFC-3.0超声分散到40 mL水溶液中;然后向上述溶液中滴加1.96 mL Na_2PdCl_4 水溶液($0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),并在磁力搅拌下混合1 h,将得到的固体产物用去离子水洗涤数次;接着在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,得到Pd/AFC-3.0。Pd/FC、Pd/AFC-1.5和Pd/AFC-4.5通过类似程序制备。

1.2.3 催化剂Pd/XC-72等的制备

通过液相还原法制备Pd/XC-72催化剂。首先将0.5 g XC-72超声分散到含有38 mL去离子水和2 mL乙醇溶液中;然后在该溶液中加入1.96 mL $\text{Na}_2\text{PdCl}_4(0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$,磁力搅拌1 h,将收集到的固体用去离子水洗涤数次;接着在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,得到Pd/XC-72。同样,催化剂Pd/C、Pd/CNT、Pd/N-CNT、Pd/AC、Pd/rGO、Au/XC-72、Ru/XC-72、Pt/XC-72的制备过程类似。N-CNT为碳纳米管(CNT)和氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)通过水热作用合成的氮化碳纳米管。

1.3 催化剂表征

使用配备INCA Sight X能量色散光谱的美国赛默飞公司Talos F200x型透射电子显微镜(TEM),获得样品的元素分布和形态;在管电压为40 kV、电流为30 mA的单色铜K α 辐射下的德国布鲁克公司AXS D8型X射线衍射仪(XRD)中记录粉末X射线衍射图;以C 1s峰为参考,使用德国布鲁克公司D8 Advance型X射线光电子能谱仪(XPS)测量样品元素的X射线光电子能谱;使用德国斯派克公司SPECTRO ARCOS型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定样品中Pd含量;C、H、O、N元素分析在德国艾力蒙塔公司vario EL CUBE型仪器上完成;使用美国麦克仪器公司ASAP 2020 HD88型仪器进行氮吸附/解吸测量,以此确定各种样品的孔径特性。

1.4 催化剂性能评价

通常在50 mL高压间歇反应器中将HMF催化加氢转化为DMF。将HMF(0.25 g, 2 mmol)、1,4-二

氧六环(15 mL)、甲酸(0.76 mL, 20 mmol)、Pd/AFC (0.2 g)和已知量的正十三烷作为内标加入高压釜中, 在 120 °C 下反应 15 h. 采用配备 DBWAX 色谱柱和 FID 检测器的 Agilent 8890 型气相色谱光谱仪测定产物收率, 使用气相色谱-质谱(GC-MS)进一步鉴定产物的结构.

HMF 转化率(C_{HMF})和 DMF 收率(Y_{DMF})的计算公式为:

$$C_{\text{HMF}} = \frac{n_{\text{HMF},\text{O}} - n_{\text{HMF},\text{F}}}{n_{\text{HMF},\text{O}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$Y_{\text{DMF}} = \frac{n_{\text{DMF}}}{n_{\text{HMF},\text{O}}} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: $n_{\text{HMF},\text{O}}$ 是起始 HMF 摩尔量; $n_{\text{HMF},\text{F}}$ 是反应结束时剩余 HMF 摩尔量; n_{DMF} 是生成 DMF 摩尔量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂合成与表征

羽毛球的羽毛首先在氮气氛围下通过热处理转化为羽毛碳, 然后通过 KOH 活化进一步转化为 AFC^[23]. 通过改变 KOH 添加量制备得到 Pd/FC、Pd/AFC-1.5、Pd/AFC-3.0 和 Pd/AFC-4.5 催化剂, 将上述 4 种催化剂在透射电子显微镜下观察, 得到 TEM 图像, 并进行粒径统计(图 1).

从图 1 可见, Pd/FC 上 Pd 纳米颗粒(NPs)存在

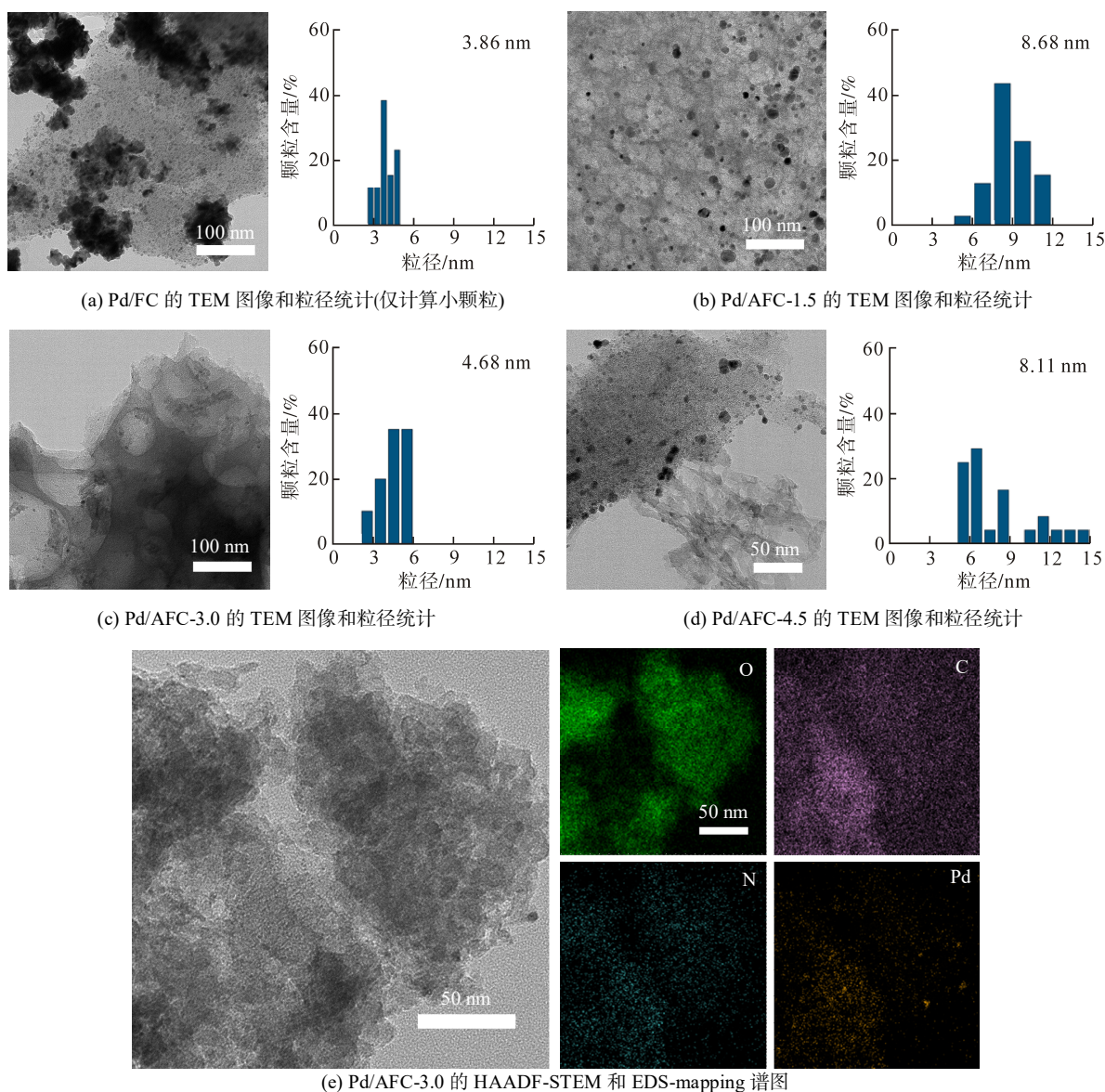


图 1 各类 Pd 负载的羽毛碳催化剂的 TEM、HRTEM 和 EDS 谱图

严重的团聚现象,这主要是由于未经 KOH 活化的羽毛碳比表面积小,导致 Pd 无法较好分散.而在 KOH 活化后的 AFC 载体上,可以观察到 Pd 分散效果较好.

元素分析发现,所有样品中碳元素均占有最大的比例,不同的是在未经 KOH 活化的羽毛碳中氮元素占比达到 14.1%,而经过 KOH 活化后各种活化羽毛碳 AFC 中氮元素含量明显降低,仅有 2% 左右,表明 KOH 消除了氮物种. Pd/AFC-3.0 的 HAADF-STEM 图像和 EDS 元素图谱(图 1(e))显示, N、Pd、C、O 等元素在 AFC-3.0 中分布均匀.

此外, ICP-AES 测试结果表明, Pd/FC 实际 Pd 负载量仅为 1.04%, 远低于 5% 的理论值. 而被 KOH 活化后的 3 种催化剂(Pd/AFC-1.5、Pd/AFC-3.0 和 Pd/AFC-4.5), Pd 纳米颗粒相对较小, Pd 平均粒径分别为 8.68、4.68、8.11 nm, 实际 Pd 负载量分别为 4.82%、4.89% 和 4.95%, 与理论负载量吻合. AFC-1.5、AFC-3.0 和 AFC-4.5 的比表面积分别为 2 856、1 359 和 1 085 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 远大于 FC 的 2.92 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1). 在各种 AFC 中, AFC-1.5 的微孔比 AFC-3.0 和 AFC-4.5 多, 表明过多的 KOH 会破坏微孔, KOH 与 FC 质量比越高微孔越少. 通常过多的微孔可能会影响反应物的传质, 从而降低某些反应产物的产量^[24].

表 1 FC 和各种 AFC 的本质特性

样品	Pd 负载量/%	孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)		
			全孔	微孔	介孔
FC	1.04	0.003	2.92	N/A	2.92
AFC-1.5	4.82	1.477	2 856	471	2 385
AFC-3.0	4.89	0.852	1 359	50	1 309
AFC-4.5	4.95	0.754	1 085	11	1 074

注: N/A 表示无有效数据.

图 2 为各种 Pd 基催化剂的 XRD 图谱. 从图 2 可见, 所有催化剂显示的衍射峰均对应 Pd 的(111)晶面. 可能由于颗粒粒径相对较小, 因此未见高角度衍射峰的存在.

为研究各种元素的化学状态, 采用 XPS 对催化剂表面进行成分分析, 结果如图 3 所示. 扫描光谱显示, 在 Pd/FC、Pd/AFC-1.5、Pd/AFC-3.0 和 Pd/AFC-4.5 催化剂中存在 Pd、C、O 和 N 元素. Pd 主要以金属态存在, 而由于在 XPS 测量前样品暴露

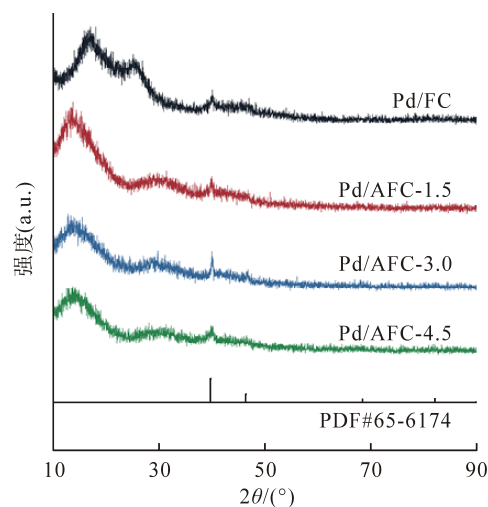
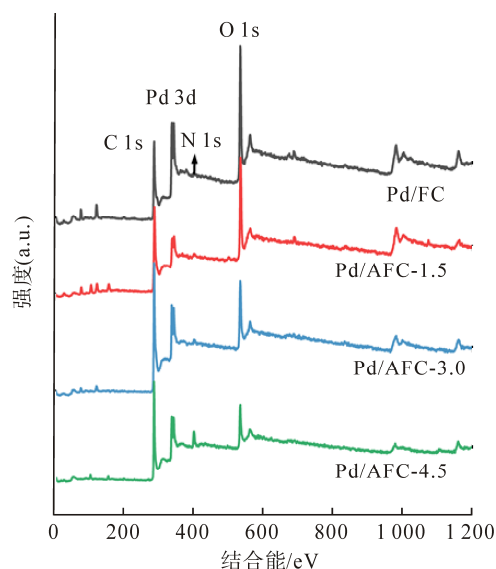
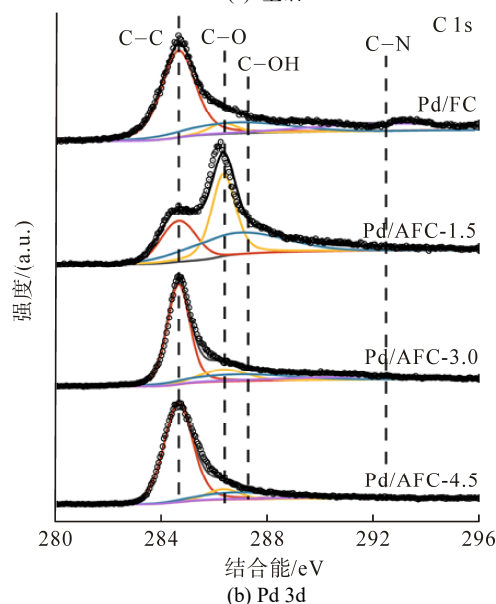


图 2 各种 Pd 基催化剂的 XRD 图谱



(a) 全谱



(b) Pd 3d

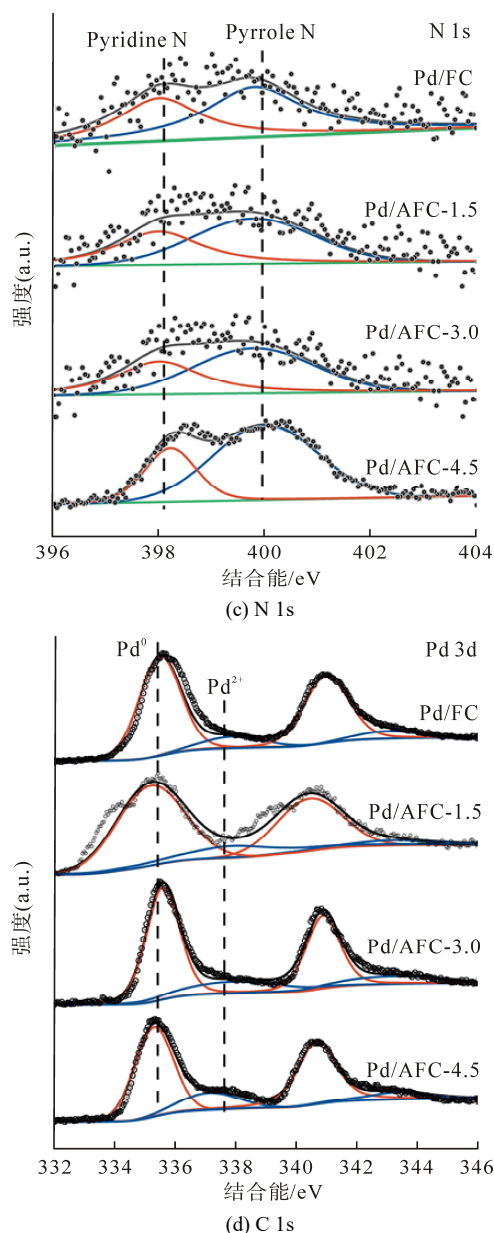


图3 各种催化剂的XPS测试光谱

于空气中, 因此在所有样品中都观察到了小比例的 Pd^{2+} 物种. 值得注意的是, 载体中残留的 K 与 Pd 之间的相互作用可能会导致结合能发生轻微偏移. N 1s 的 XPS 光谱显示氮的化学态可以归结为吡啶氮(398.8 ± 0.2) eV 和吡咯氮(400.5 ± 0.2) eV^[25]. 通常金属 Pd^0 是加氢的主要活性位点^[26], Pd/AFC 中氮位点的存在也可能影响其催化加氢性能. C 1s 光谱分布在 284.6、286.3、286.8、292.5 eV 处, 分别对应 C—C、C—O、C—OH 和 C—N 结构.

2.2 甲酸催化 HMF 转化为 DMF

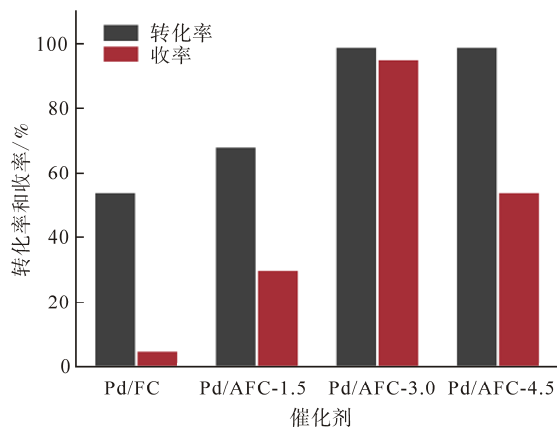
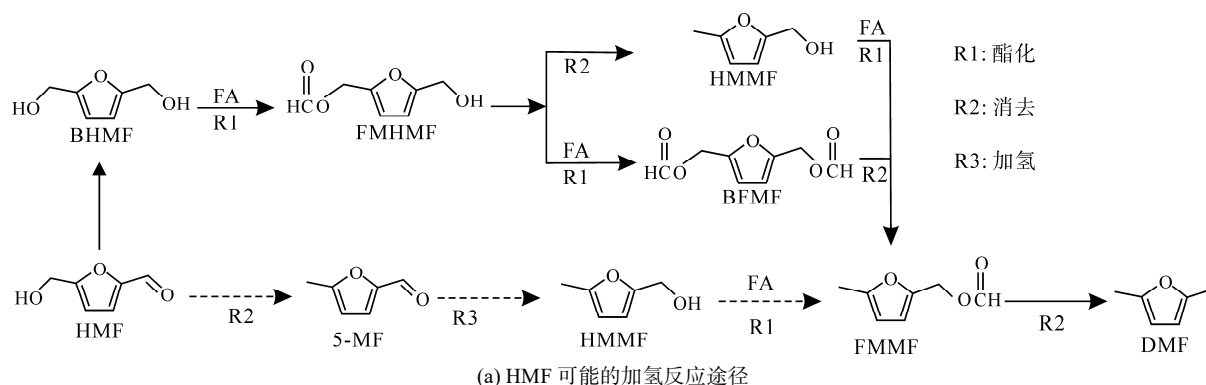
图 4 为所制备催化剂催化 HMF 制备 DMF 性

能及反应途径. 从图 4 可见, Pd/FC、Pd/AFC-1.5、Pd/AFC-3.0 和 Pd/AFC-4.5 以甲酸为氢供体催化 HMF 合成 DMF 的性能. 在 2 mmol HMF, HMF/Pd 为 20, 20 mmol FA, 15 mL 1,4-二氧六环体系中 120 °C 反应 15 h, 结果发现 Pd/FC 性能最差, HMF 转化率为 54%、DMF 收率为 5%, 原因是其比表面积较小, Pd 分散度较低. 而 AFC-1.5 虽然具有最大的比表面积(表 1)、最小的 Pd 粒径(图 1), 但是 Pd/AFC-1.5 的性能却比 Pd/AFC-3.0 和 Pd/AFC-4.5 差, 推测可能是由于过多的微孔限制了传质^[27].

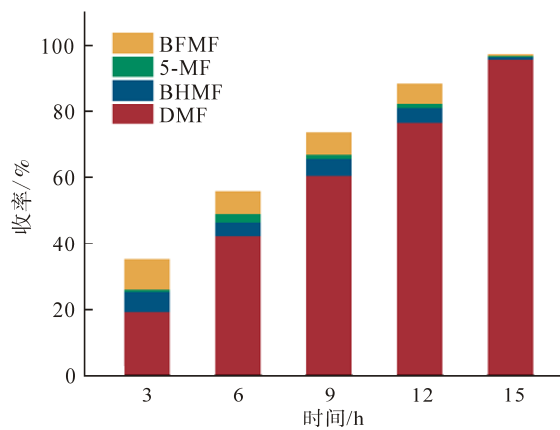
在所有催化剂中 Pd/AFC-3.0 的性能最好, HMF 转化率达 99%、DMF 收率达 95%, 与其他相关文献研究结果的对比见表 2. Pd/AFC-3.0 高活性原因可能是其比表面积相对较大、孔隙结构合适. 此外, 根据催化剂活性位点的性质, HMF 可以通过羟基与表面发生作用, 形成强烈的 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ 或 $\text{O}-\text{H} \cdots \pi$ 相互作用, 即在催化反应初期, HMF 分子会被 AFC 表面的氮位点有效吸附, 从而加速 HMF 的氢解. 事实上, 类似现象已在苯酚选择性加氢中被广泛证实.

图 4(c) 为 Pd/AFC-3 催化 HMF 与甲酸转化为 DMF 过程中各种成分的浓度变化. 从图 4(c) 可见, 在初始反应时间为 12 h 时 BHMF 和 2,5-二甲酰氧基呋喃共占总收率的 15%, 而在反应结束时其只占总收率的 1.3%, 表明 BHMF 和 BFMF 是 HMF 转化为 DMF 的主要中间产物. 与此相反, 5-甲基糠醛(5-MF)在整个反应过程中占比仅为 2.3%, 表明 5-MF 只是一种次要的中间产物. 因此, 可以推测反应途径主要是通过 BHMF 和 BFMF 进行. HMF 首先经过加氢反应生成 BHMF, 然后 2 个羟基分别与甲酸发生酯化反应, 最后经过脱羧反应生成 DMF. 另一种反应途径可能是 HMF 首先发生羟基的酯化反应, 然后发生酯基的脱羧反应生成 5-MF, 随后呋喃环上的醛基以甲酸为氢供体被还原生成 2-羟甲基-5-甲基呋喃(HMMF), 最后呋喃环上的羟基被酯化和脱羧生成 DMF. 由于只有少量的 HMF 通过 5-MF 的反应途径生成 DMF, 因此在 Pd/AFC-3 催化剂上将 HMF 转化为 DMF 的过程中通过 BHMF 和 BFMF 的反应途径起着关键作用.

为进一步验证反应过程中的主要中间体, 将 BHMF 和 HMF 分别用作 Pd/AFC-3.0 催化下的反应



(b) 催化性能



(c) 在 Pd/AFC-3 上 HMF 的转化过程

图 4 催化剂催化 HMF 制备 DMF 性能及反应途径

表 2 催化 HMF 制备 DMF 的各催化剂性能对比

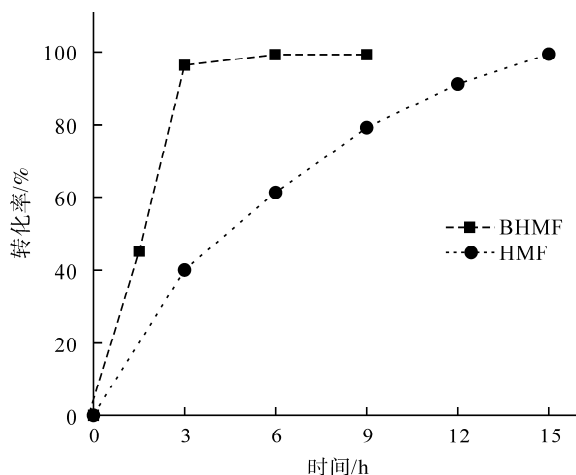
催化剂	氢供体	温度/℃	时间/h	溶剂	转化率/%	收率/%
2%Ni-20%Co/C ^[22]	甲酸	210	24	四氢呋喃	99.0	90.0
Cu/PBSAC ^[28]	异丙醇	190	6	异丙醇	91.9	66.0
Cu ₂ ZnAl ^[29]	异丙醇	180	4	异丙醇	99.9	91.7
Cu ₄ Co ₁₀ Ce ₂ -600 ^[30]	异丙醇	170	12	异丙醇	100.0	95.4
Cu/SiO ₂ -HT-8.5 ^[31]	四氢呋喃	200	8	四氢呋喃	99.9	57.0
CZ-90 ^[32]	异丙醇	180	5	异丙醇	100.0	97.4
Co ₂₀ -Cu@C ^[33]	异丙醇	160	3	异丙醇	100.0	85.0
5%Au/ZrO ₂ ^[34]	四氢呋喃	230	30	四氢呋喃	100.0	72.2
Pd/AFC-3.0	甲酸	120	15	1,4-二氧六环	99.9	95.0

底物。如果 BHMF 确实是主要中间体, 由于 HMF 必须首先转化为 BHMF, 则使用 BHMF 作为底物的 DMF 收率应比使用 HMF 作为底物的 DMF 收率更快达到最大值(图 5)。从图 5 可见, 在反应条件下使用 BHMF 作为底物时的 DMF 收率在 3 h 时便达到 82%, 而使用 HMF 作为底物的 DMF 收率在 12 h 时才接近 76%。进一步增加反应时间, 使用 BHMF 作为底物, 6 h 时 BHMF 转化率为 99%、DMF 收率

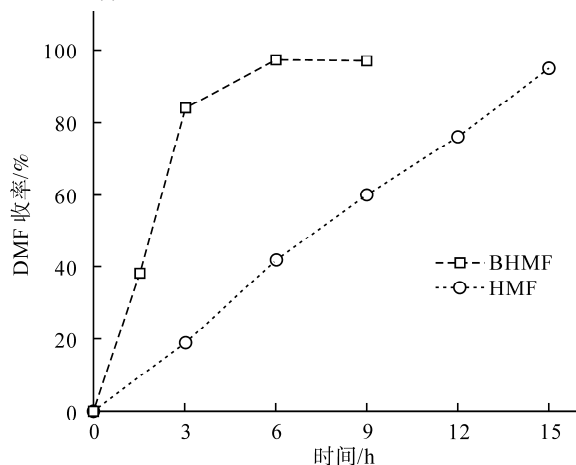
为 96%; 而使用 HMF 作为底物, 15 h 时 HMF 转化率达到 99%、DMF 收率为 95%。这一结果证实当 BHMF 作为反应底物时, BHMF 可以快速生成另一种中间体 BFMF, 并进一步获得最终产品 DMF。

在反应条件为 HMF(2 mmol)、底物与 Pd 的摩尔比为 20:1、溶剂为 15 mL、反应时间为 15 h 时, 反应温度对 HMF 催化转化为 DMF 的影响见表 3。当反应温度为 100 ℃时, HMF 的转化率仅为 59%、

DMF 收率为 3%。随着反应温度的升高, HMF 转化率增加, 在 120 ℃时达到 99%, 而 DMF 收率在 130 ℃时最高, 为 97%。HMF 转化率和 DMF 收率随着温度的升高而增加, 表明温度较高有利于反应中间产物向 DMF 转化, 从而获得较高的选择性。



(a) 以 HMF 和 BHMF 为底物时的转化率



(b) 以 HMF 和 BHMF 为底物时的 DMF 收率

图 5 Pd/AFC-3.0 催化 HMF 制备 DMF 性能

此外, 甲酸的用量对反应的影响很大(表 3)。在 10 mmol 甲酸时, HMF 转化率和 DMF 收率分别为 54%和 32%。在 120℃甲酸增加到 25 mmol 时, HMF 转化率和 DMF 收率分别达到 99%和 96%。这是因为部分甲酸在反应过程中会在 Pd/AFC 催化剂上分解成氢气和二氧化碳^[35]。甲酸不足不仅会降低 HMF 转化率, 还会影响 BHMF 的脱羧反应, 导致 DMF 收率下降^[36]。另外, 溶剂对 DMF 的收率影响很大。在研究的溶剂中, 1,4-二氧六环的性能最好。众所周知, 溶剂可以为催化反应提供独特的反应环境, 合适的溶剂可以促进固体催化剂的传质

和分散, 从而提高催化性能。

表 3 Pd/AFC-3.0 在不同反应条件下将 HMF 催化转化为 DMF 的性能

序号	温度/℃	甲酸/mmol	溶液	转化率/%	收率/%
1	100	20	1,4-二氧六环	59	3
2	110	20	1,4-二氧六环	65	24
3	120	20	1,4-二氧六环	99	95
4	130	20	1,4-二氧六环	99	97
5	140	20	1,4-二氧六环	99	96
6	120	10	1,4-二氧六环	54	32
7	120	15	1,4-二氧六环	78	63
8	120	25	1,4-二氧六环	99	96
9	120	20	二甲基甲酰胺	99	33
10	80	20	四氢呋喃	35	24

2.3 与商用碳载体的性能对比

设反应条件为 BHMF(2 mmol)、甲酸(20 mmol)、底物与 Pd 的摩尔比为 20:1、1,4-二氧六环(15 mL)、温度 120 ℃、反应时间 15 h, Pd/C 为商用催化剂, 其他催化剂自行制备, 所有 Pd 负载量均为 5%。在甲酸存在下测试 BHMF 加氢脱氧制备 DMF 的性能, 结果见表 4。

表 4 在各种碳载体催化剂上使用甲酸将 BHMF 氢解为 DMF 的性能比较

序号	催化剂	时间/h	转化率/%	选择性/%	收率/%
1	Pd/C	15	99	56.00	56
2	Pd/CNT	15	99	73.00	73
3	Pd/N-CNT	15	99	52.00	52
4	Pd/AC	15	99	13.00	13
5	Pd/rGO	15	99	23.00	23
6	Pd/XC-72	15	99	96.00	96
7	Au/XC-72	15	99	64.00	63
8	Ru/XC-72	15	93	0.03	3
9	Pt/XC-72	15	90	0.08	7
10	Pd/XC-72	3	73	59.50	22
11	Pd/AFC-3	3	96	87.50	84

从表 4 可见, 对于商用催化剂(Pd/C)或其他碳载体(CNT、rGO、AC 和 XC-72)负载 Pd 制备的催化剂, Pd/XC-72 的催化性能最好, 在 120 ℃反应 15 h 时, DMF 的收率为 96%, 而其他碳载体制备 Pd 催化剂性能明显较差。将不同贵金属(Au、Ru、Pt)分别负载到所筛选出的 XC-72 载体上, 在同样的

反应条件下进行活性评价. 发现与 Pd/XC-72 相比, 其他贵金属的催化性能均不如 Pd/XC-72. 除 Au/XC-72 的 DMF 收率达到 60% 外, Ru/XC-72 和 Pt/XC-72 的 DMF 收率均为个位数. 且 Pd/AFC-3.0 比 Pd/XC-72 催化剂具有更好的催化性能, 表现为 Pd/AFC-3.0 催化剂在 3 h 内可以获得 96% 的 BHMF 转化率和 84% 的 DMF 收率. 而相同反应条件下, Pd/XC-72 催化剂的转化率为 73%、DMF 收率仅为 22%, 说明活性羽毛碳与商用载体相比效果更好.

2.4 催化剂 Pd/AFC-3.0 的循环稳定性

在反应条件维持不变的情况下, Pd/AFC-3.0 催化剂的循环稳定性可以通过 5 个反应循环进行评估. 在第 1 个循环后, 通过离心和洗涤收集催化剂用于下次实验, 不再额外添加新的催化剂. 图 6 为 Pd/AFC-3.0 循环稳定性测试结果. 从图 6 可见, Pd/AFC-3.0 在第 2 次循环中仍保持较高的催化性能, 而在第 5 次循环后 HMF 转化率和 DMF 收率明显下降. 这种减少可能是由于每个循环后 Pd/AFC-3.0 催化剂在收集和洗涤过程中有损失、酸性系统中 Pd 纳米颗粒不稳定^[37]造成. 为了证实这一点, 将 5 次催化循环后的催化剂用 ICP-AES 进行测量, 发现 Pd 负载量已降低到 0.38%, 从而验证了前面的猜想.

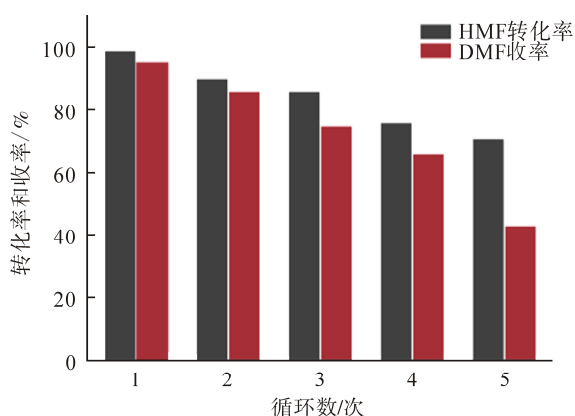


图 6 Pd/AFC-3.0 的循环稳定性

3 结语

本研究通过收集废弃羽毛球羽毛进行热处理并用 KOH 活化, 得到比表面积较大的多孔活性羽毛碳, 用于负载 Pd 纳米颗粒, 生成 Pd/AFC 催化剂. 其中 Pd/AFC3.0 催化剂在甲酸作为氢供体的情况下, 在催化 HMF 加氢制备 DMF 方面性能优异. 由

于其合适的孔径特征和 Pd 良好的分散性, 在反应温度 120 °C 下 HMF 转化率达到 99%、DMF 收率达到 95%. 通过研究反应过程中各组分的浓度变化, 提出该反应的主要反应途径是以 BHMF 和 BFMF 为中间体. 这项工作为废弃羽毛球的回收利用和生物质的利用提供了新思路, 符合绿色化学和可持续发展目标.

虽然本研究在甲酸辅助催化 HMF 加氢转化中成功制备了高收率的 DMF, 但有必要进行有利于加速脱羧反应的金属优化或载体改性, 以期进一步提高催化剂的性能.

参考文献:

- [1] OBADIAH A, SWAROOPA G A, KUMAR S V, et al. Biodiesel production from palm oil using calcined waste animal bone as catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 116:512-516.
- [2] RAHMAN M A. Valorization of harmful algae *E.compressa* for biodiesel production in presence of chicken waste derived catalyst[J]. *Renewable Energy*, 2018, 129:132-140.
- [3] TAN Y H, ABDULLAH M O, KANSEDO J, et al. Biodiesel production from used cooking oil using green solid catalyst derived from calcined fusion waste chicken and fish bones[J]. *Renewable Energy*, 2019, 139:696-706.
- [4] LI H Q, HU J T, CAO Y Y, et al. Development and assessment of a functional activated fore-modified bio-hydrochar for amoxicillin removal[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 246:168-175.
- [5] DIECKMANN E, ELEFTHERIOU K, AUDIC T, et al. New sustainable materials from waste feathers: properties of hot-pressed feather/cotton/bi-component fibre boards [J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2019, 20: e00107.
- [6] CHEN H Y, LI W Y, WANG J J, et al. Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochar generated from chicken feather: selective adsorption and influence of dissolved organic matter[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292:121948.
- [7] BOZELL J J, PETERSEN G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates: the US Department of Energy's "Top 10" revisited[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(4):539-554.
- [8] 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.
- [9] HOANG A T, PANDEY A, HUANG Z H, et al. Catalyst-based synthesis of 2, 5-dimethylfuran from carbohydrates as a sustainable biofuel production route[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(10): 3079-3115.
- [10] TUAN H A, NIŽETIĆ S, ÖLÇER A I, et al. Synthesis pathway and combustion mechanism of a sustainable biofuel 2, 5-Dimethylfuran: progress and prospective[J]. *Fuel*, 2021, 286:119337..
- [11] LI J, LIU J L, LIU H Y, et al. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-imethylfuran over heterogeneous iron catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(7):1436-1447.
- [12] CHEN B F, LI F B, HUANG Z J, et al. Carbon-coated Cu-Co bimetallic nanoparticles as selective and recyclable catalysts for production of biofuel 2, 5-dimethylfuran[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200:192-199.
- [13] WANG H Y, ZHU C H, LI D, et al. Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2, 5-dimethylfuran[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 103:227-247.
- [14] GILKEY M J, XU B J. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation as an effective pathway in biomass upgrading[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(3):1420-1436.
- [15] JIN X, YIN B, XIA Q, et al. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived substrates to value-added chemicals on dual-function catalysts: opportunities and challenges[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(1):71-92.
- [16] ZHAO X, DAI P, XU D Y, et al. Ultrafine PdAg alloy nanoparticles anchored on NH₂-functionalized 2D/2D TiO₂ nanosheet/rGO composite as efficient and reusable catalyst for hydrogen release from additive-free formic acid at room temperature[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59:455-464.
- [17] GANDARIAS I, REQUIES J, ARIAS P L, et al. Liquid-phase glycerol hydrogenolysis by formic acid over Ni-Cu/Al₂O₃ catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 290: 79-89.
- [18] WANG C, CHEN X, QI M, et al. Room temperature, near-quantitative conversion of glucose into formic acid[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(22):6089-6096.
- [19] BULUSHEV D A, ROSS J R H. Towards sustainable production of formic acid[J]. *ChemSusChem*, 2018, 11(5): 821-836.
- [20] THANANATTHANACHON T, RAUCHFUSS T B. Efficient production of the liquid fuel 2, 5-dimethylfuran from fructose using formic acid as a reagent[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2010, 49(37):6616-6618.
- [21] DE S, DUTTA S, SAHA B. One-pot conversions of lignocellulosic and algal biomass into liquid fuels[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(9):1826-1833.
- [22] YANG P P, XIA Q N, LIU X H, et al. Catalytic transfer hydrogenation/hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-dimethylfuran over Ni-Co/C catalyst[J]. *Fuel*, 2017, 187:159-166.
- [23] LI H Q, HU J T, MENG Y, et al. An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather[J]. *The Science of the Total Environment*, 2017, 603/604:39-48.
- [24] CHEN Z, CUI Z M, NIU F, et al. Pd nanoparticles in silica hollow spheres with mesoporous walls: a nanoreactor with extremely high activity[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(35):6524-6526.
- [25] YE S T, FAN G L, XU J J, et al. Nickel-nitrogen-modified porous carbon/carbon nanotube hybrid with necklace-like geometry: an efficient and durable electrocatalyst for selective reduction of CO₂ to CO in a wide negative potential region[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 334:135583.
- [26] YU J Q, SPENCER J B. First evidence that the mechanism of catalytic hydrogenation with homogeneous palladium and rhodium catalysts is strongly influenced by substrate polarity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(22):5257-5258.
- [27] SI W J, ZHOU J, ZHANG S M, et al. Tunable N-doped or dual N, S-doped activated hydrothermal carbons derived from human hair and glucose for supercapacitor applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 107:397-405.
- [28] HSIAO Y W, ZONG X, ZHOU J H, et al. Selective hydrodeoxygenation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to 2, 5-dimethylfuran (DMF) over carbon supported copper catalysts using isopropyl alcohol as a hydrogen donor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 317: 121790.
- [29] WANG T, LI F, XUE W, et al. Highly efficient catalytic transfer hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran over Cu_xZnAl catalysts[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2022, 17(1):

- e2736.
- [30] WANG X F, ZHANG C C, ZHANG Z Y, et al. Tuning dual active sites of Cu/CoCeO_x catalysts for efficient catalytic transfer hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to biofuel 2, 5-dimethylfuran[J]. Fuel, 2022, 320:123996.
- [31] JIA H Y, LV Q, XIA Q N, 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.
- [32] LI X M, YANG P F, ZHANG X Y, et al. Insights into the role of dual-interfacial sites in Cu/ZrO₂ catalysts in 5-HMF hydrogenolysis with isopropanol[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(19):22292-22303.
- [33] ZHANG Q T, ZUO J L, 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.
- [34] LI Z J, ZHU C H, WANG H Y, et al. 5-hydroxymethylfurfural hydrodeoxygenation coupled with water-gas shift reaction for 2, 5-dimethylfuran production over Au/ZrO₂ catalysts[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(18):6355-6369.
- [35] ZHAO X, DAI P, XU D Y, et al. Ultrafine palladium nanoparticles anchored on NH₂-functionalized reduced graphene oxide as efficient catalyst towards formic acid dehydrogenation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(55):30396-30403.
- [36] MITRA J, ZHOU X Y, RAUCHFUSS T. Pd/C-catalyzed reactions of HMF: decarbonylation, hydrogenation, and hydrogenolysis[J]. Green Chemistry, 2015, 17(1):307-313.
- [37] JIANG Y Q, FAN X L, XIAO X Z, et al. Novel AgPd hollow spheres anchored on graphene as an efficient catalyst for dehydrogenation of formic acid at room temperature[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(2):657-666.

Catalytic synthesis of 2,5-dimethylfuran by elimination of 5-hydroxymethylfurfural over activated feather carbon catalysts

KANG Bo^{1,2}, ZHAO Xi², HAO Panpan², ZHOU Shenghu³, CHEN Chunlin², ZHANG Jian²

(1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

3.School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Among the bio-derived fuels, 2,5-dimethylfuran (DMF) is considered as an ideal alternative to gasoline because of its excellent energy density and high octane number. Feather-derived layered porous carbon by activation with KOH (AFC) was used as catalyst support, and supported palladium nanoparticles were used as catalysts for the conversion of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to DMF. The Pd/AFC-3 catalysts achieved a 99% conversion of HMF and a 95% yield of DMF using formic acid as a hydrogen donor due to their relatively large specific surface areas and suitable pore structure. In addition, HMF was effectively adsorbed on the surface of AFC through the hydroxy group to form strong O—H···N or O—H···π interactions, which will be expected to accelerate the hydrogenolysis of HMF. Formic acid not only serves as an H source for the hydrogenation of aldehyde groups but also undergoes esterification with the hydroxy group to form formyloxy ester, which in turn forms DMF after deoxygenation. The catalytic activity of the catalyst is excellent to such an extent that it is even comparative to those catalysts prepared from commercial carriers, and it can be maintained for multiple catalytic cycles.

Key words: feathers; biomass fuels; 2,5-dimethylfuran; formic acid; catalysis

(责任编辑 史小丽)