



[首页](#) | [实验室简介](#) | [实验室定位](#) | [科研方向](#) | [科研骨干](#) | [科研成果](#) |

► 实验室组织

现在位置: 首页 > 实验室动态

► 学术委员会

► 承担课题

► 科研设备

► 开放课题

► 《分子催化》杂志

► 均相催化专业委员会

► 人才招聘

► 联系方式

兰州化物所在均多相融合选择性催化制备生物基可降解聚酯单体方面取得新进展

日期: 2022-01-26 | 【大 中 小】

众所周知,植物可以通过光合作用将二氧化碳和水高效地转化为各种各样的生物质资源(根据相关研究,2010-2020年间我国陆地生态系统每年的固碳量为10-13亿吨)。随着世界各地“碳中和、碳达峰”目标的加速实现和植被覆盖率的不断提升,生物质固碳在双碳目标达成和生态环境改善中的作用愈发重要,因此可再生的生物质资源也将越来越丰富。羟基脂肪酸酯(PHA)是制备生物可降解聚酯高分子材料(最终分解为 CO_2 和 H_2O)的重要单体,现有制备方法大多从化石资源出发,需要经历多步反应才能实现含氧官能团的选择性构筑,存在催化效率和选择性低等不足。而相对不可再生的煤炭、石油等化石资源,生物质富含氧(约占其总质量的30%~50%),并以不同形式的C-O和C=O键存在。因此,从可再生的生物基碳氧资源出发,在高原子经济地利用其特殊碳氧分子结构的基础上,发展简便、高效、高选择性的催化制备生物基羟基脂肪酸酯单体的新技术具有重要的研究意义和潜在的应用价值。

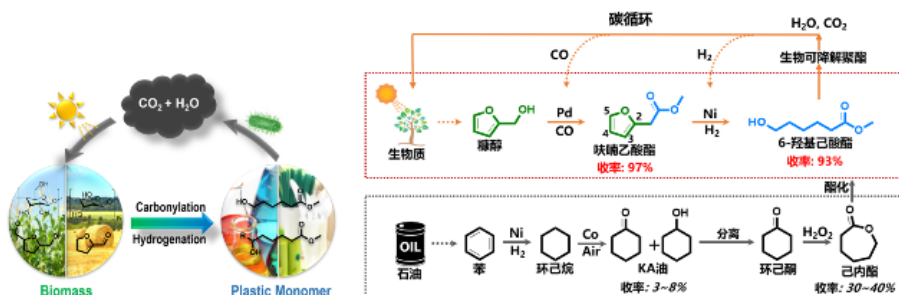


图1. 基于生物质资源的羟基脂肪酸酯合成路线

近日,中科院兰州化学物理研究所的李福伟研究员团队从半纤维素下游产品糠醇出发,在前期羰基化增碳引入羰基官能团研究的基础上(*Nat. Commun.*, 2021, 12, 1875; *Chin. J. Catal.*, 2020, 41, 1152; *ACS Catal.*, 2018, 8, 10340等),发现Pd与具有一定咬角结构的双膦配位后能够高效、高选择性地实现均相催化切断糠醇的羟基C-O键,插入制备PHA所需要的羧酸酯官能团,催化转化数(TON)高达 10^4 以上。减压蒸馏出呋喃乙酸酯产物后,催化剂可以循环使用二十次而不失活,为生物质的“量体裁衣”增碳提供了一个新的方法。在呋喃环的C-O键选择性催化断裂开环制备羟基化合物方面,已报道多相催化剂多为贵金属体系,存在选择性不够理想、催化剂寿命短等不足,限制了生物质呋喃类分子低成本、高值化利用的规模应用。一系列的多相催化剂筛选结果表明,在相同加氢反应条件下,8.0wt%Ni负载量的Ni/CeO₂催化剂在上述所得呋喃乙酸酯的“一锅”选择性加氢转化中,表现出了优于现有贵金属催化剂的催化活性和选择性,在固定床连续反应中呋喃环C2-O键的断裂选择性达到97%以上,6-羟基己酸甲酯产物的收率90%左右,反应体系碳平衡接近100%,且催化剂可稳定运行2400个小时。更进一步,从半纤维素出发,通过合成糠醇,并结合上述两步转化,可以实现92%的羟基脂肪酸酯质量收率。基于原位光电子能谱、拉曼光谱及同步辐射X射线吸收光谱等手段详细分析了xNi/CeO₂催化剂中Ni物种的结构特点,并利用近常压光电子能谱跟踪Ni物种在制备过程中的演变规律。结果显示8Ni/CeO₂中存在金属Ni⁰物种和界面Niⁿ⁺-V_O-Ce物种,构效关系研究表明这两种Ni物种分别催化呋喃环C=C键加氢反应和C2-O键选择性断裂开环反应,原位红外和第一性原理计算结果进一步证实了该发现。此外,所发展的均相羰基化增碳-多相选择加氢开环策略还能够高效地应用于纤维素下游产品5-羟甲基糠醛(HMF)及其衍生物的增值转化制备相应的羟基脂肪酸酯。

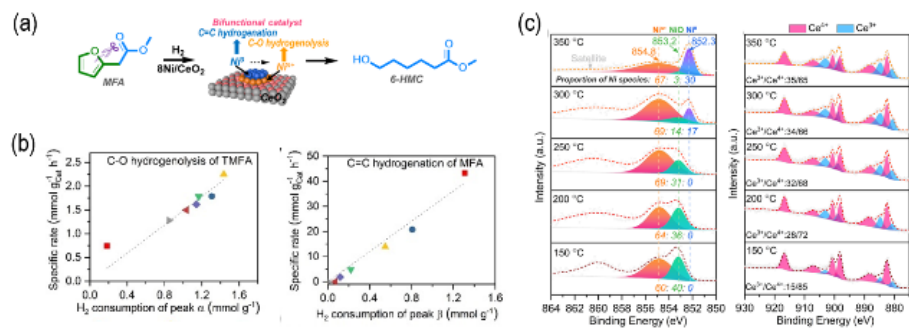


图2. (a) 不同Ni物种在加氢开环反应中的催化作用示意图, (b)量化分析Ni物种含量与催化活性关系, (c) NAP-XPS解析催化剂Ni物种演变

该研究基于生物基化学品不同C-O键的选择性羰基化和氢解反应, 发展了一条相较于已有化石路线更简便、绿色制备羧基酸酯聚酯单体的新方法, 展现出高选择性、高稳定性的Ni/CeO₂催化剂突破了该领域贵金属和催化剂稳定性差的限制, 具有一定的应用潜力, 也为进一步升级生物质催化转化提供了新思路。相关工作近期以题为“Selective and Stable Upgrading of Biomass-Derived Furans into Plastic Monomers by Coupling Homogeneous and Heterogeneous Catalysis”全文发表于*Chem* (DOI: 10.1016/j.chempr.2021.12.004), 文章的第一作者为赵泽伦、高广。该团队的研究工作得到了国家重点研发计划、国家自然科学基金、中科院“西部之光”交叉团队、兰化所“一三五”重点培育等项目的支持, 部分催化剂表征也得到了中科院山西煤化所、中科院苏州纳米所和上海光源老师们的大力支持与帮助。