(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106967018 B
(45)授权公告日 2019.11.22

(21)申请号 201710267239.9

(22)申请日 2017.04.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106967018 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(73)专利权人 中国科学技术大学
地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路96号

(72)发明人 张颖 李闯 许光月

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 赵青朵

(51)Int.Cl.
C07D 307/12(2006.01)
B01J 27/185(2006.01)

(56)对比文件
CN 106543115 A,2017.03.29,
张定林 等,.羟基磷灰石作催化剂和催化剂载体的应用.《化学进展》.2011,第23卷(第4期),20110430.
Chuang Li et al.,.Hydrogenation of biomass-derived furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over hydroxyapatite supported Pd catalyst under mild conditions.《Industrial & Engineering Chemistry Research》.2017,第1-22页.

审查员 宋时雨

权利要求书1页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

一种磷灰石类物质在催化加氢中的应用及一种四氢糠醇的制备方法

(57)摘要

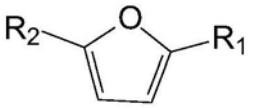
本发明公开了一种磷灰石类物质作为催化剂在呋喃环类化合物催化加氢中的应用和一种四氢糠醇的制备方法,该方法可于醇类或者烷烃溶剂体系中,糠醛在羟基磷灰石与钯金属通过离子交换法制备的Pd-HAP等催化剂作用下,在0.1-6MPa氢气气氛中,0-200℃温度下,完全加氢生成四氢糠醇,为高效利用生物质原料提供了一种方法。本发明使用的催化剂可以在醇类或者烷烃溶剂体系中高转化率高收率的制备四氢糠醇,糠醛的转化率和四氢糠醇的收率都能达到100%。本发明制备四氢糠醇工艺简洁,反应设备简单,操作简便,产物与催化剂易分离,催化剂廉价易得,催化剂水热稳定性和循环使用性能良好,适用于工业生产,具有非常广泛的应用前景。

CN 106967018 B

1.一种磷灰石类物质作为催化剂在呋喃环类化合物通过氢气催化加氢中的应用,所述磷灰石类物质包括磷灰石类载体和负载在磷灰石类载体上的金属;

所述磷灰石类载体为:$Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Mg_2Ca_3(PO_4)_3(OH)$、$Ce_5(VO_4)_6(OH)_2$、$Ca_5(PO_4)_3(HCO_3)$、$Ca_5(PO_4)_3F$或$Na_{10}(PO_4)_3(OH)$;

所述呋喃环类化合物具有式I结构:



式I;

式I中,R_1和R_2独立地选自CH_2-OH、H、CH_3或CH=O;

所述负载在磷灰石类载体上的金属为钯、铱、铂、镍、铜和钴中的一种或多种。

2.一种四氢糠醇的制备方法,包括以下步骤:

将糠醛与氢气在催化剂存在下在溶剂中反应,得到四氢糠醇;

所述催化剂为包括磷灰石类载体和负载在磷灰石类载体上的金属的磷灰石类物质;

所述磷灰石类载体为:$Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Mg_2Ca_3(PO_4)_3(OH)$、$Ce_5(VO_4)_6(OH)_2$、$Ca_5(PO_4)_3(HCO_3)$、$Ca_5(PO_4)_3F$、$Na_{10}(PO_4)_3(OH)$;

所述负载在磷灰石类载体上的金属为钯、铱、铂、镍、铜和钴的一种或多种。

3.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂选自醇类和烷烃中的一种或多种。

4.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂中金属负载量为0.5～5wt%。

5.根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂为使用离子交换法制备得到的磷灰石类物质。

6.根据权利要求2～5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述反应的温度为0～200℃。

7.根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述反应体系中,氢气压强保持为0.1～6MPa。

8.根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述反应的时间为1～10h。

一种磷灰石类物质在催化加氢中的应用及一种四氢糠醇的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化加氢技术领域，尤其涉及一种磷灰石类物质在催化加氢中的应用及一种四氢糠醇的制备方法，具体是一种糠醛选择性加氢制备四氢糠醇的方法。

背景技术

[0002] 糠醛是一种重要的生物质基平台分子，广泛地应用于医药、农药、树脂、日化和石油等行业。迄今为止，糠醛主要以植物纤维为原料制得，同时也是为数不多的几种以木质纤维素类生物质为原料大规模商业化生产的生物质基平台化学品。由于四氢糠醇具有可降解性、低毒和较强的稳定性等，它可以作为工业上较为绿色的溶剂使用。在生物质转化过程中，由糠醛选择性加氢转化生成四氢糠醇是一个重要的反应之一，其反应方程式如下：

[0003]

[0004] 其中，用于催化糠醛制备四氢糠醇的传统催化剂主要是以Cu-Cr催化剂为主。然而，传统催化剂的金属流失以及严重的铬污染问题较为严重，并且传统制备方法中糠醛在较高温度下以及酸性催化条件下都非常容易结焦，导致糠醛的转化效率较低，四氢糠醇的收率也比较低。另外，由糠醛选择性加氢制备四氢糠醇的关键在于反应的选择性问题，选取一种高选择性的催化剂对实现该反应至关重要。

[0005] 目前已经开发了多种由糠醛加氢制备四氢糠醇的催化剂，其中贱金属类型的催化剂主要有Raney Ni、Ni/SiO_2、Ni/Al_2O_3、CuNi/MgAlO等，但这些催化剂在反应过程中的流失现象非常严重。贵金属负载的非均相催化剂则会相对较为稳定，已经发展的贵金属催化体系主要有$Ni-Pd/SiO_2$、$Pd-Ir/SiO_2$、$Ni-Pd/TiO_2-ZrO_2$、Pd/MFI、Pd/Al_2O_3等，但这些催化剂催化反应条件较为苛刻，对四氢糠醇的选择性较差。因此，寻找一种简单、绿色、高效的催化剂在较温和的条件下，催化糠醛高选择性加氢制备四氢糠醇以及多种呋喃环类衍生物加氢具有重要意义。

发明内容

[0006] 有鉴于此，本申请提供一种磷灰石类物质在催化加氢中的应用及一种四氢糠醇的制备方法，本申请选用的磷灰石类物质作为催化剂，能在较温和的条件下催化呋喃环类物质加氢，利于应用。

[0007] 本发明提供一种磷灰石类物质作为催化剂在呋喃环类化合物催化加氢中的应用，所述磷灰石类物质包括磷灰石类载体和负载在磷灰石类载体上的金属；

[0008] 所述磷灰石类载体的通式为$M_a(XO_b)_c(Z)_d$；

[0009] 其中，M选自金属阳离子中的一种或多种，X选自Si、P、S、V和As中的一种或多种，Z选自OH^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、F^-和Cl^-中的一种或多种，a、b、c和d在化学式价键平衡的条件下各自独立地选自3～10；

[0010] 所述呋喃环类化合物具有式I结构：

[0011] 式I;

[0012] 式I中，R_1和R_2独立地选自CH_2-OH、H、CH_3或CH＝O。

[0013] 本发明所述磷灰石类物质为金属负载在磷灰石类载体上的物质，可作为糠醛加氢催化剂，使糠醛与氢气在糠醛加氢催化剂存在下反应生成四氢糠醇，反应条件温和，催化效率高。

[0014] 在本发明公开的一些实施方案中，所述的磷灰石类载体的通式为$M_a(XO_b)_c(Z)_d$，或为其混合物。

[0015] 其中，M为一种或多种金属阳离子，优选选自钇(Y)、铈(Ce)、铅(Pb)和IA族以及IIA族金属阳离子中的一种或多种，再优选为钙(Ca)、镁(Mg)、Ce、钠(Na)和钾(K)中的一种或多种，特别优选为Ca。

[0016] X为硅(Si)、磷(P)、硫(S)、钒(V)和砷(As)中的一种或多种，优选为P或V。Z是带负电性的基团，选自OH^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、F^-、Cl^-中的一种或多种，优选为OH^-、F^-或Cl^-。a、b、c和d在化学式的价键平衡的条件下各自独立地为3-10。

[0017] 具体的，本发明中磷灰石类载体可为：$Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Mg_2Ca_3(PO_4)_3(OH)$、$Ce_5(VO_4)_6(OH)_2$、$Ca_5(PO_4)_3(HCO_3)$、$Ca_5(PO_4)_3F$、$Na_{10}(PO_4)_3(OH)$，特别优选为$Ca_5(PO_4)_3(OH)$，其为羟基磷灰石，可简称为HAP。

[0018] 在本发明公开的一些实施方案中，所述负载在磷灰石类载体上的金属选自元素周期表中VIIIB、IB和IIB族中过渡金属的一种或多种；优选为钯(Pd)、铱(Ir)、铂(Pt)、镍(Ni)、铜(Cu)和钴(Co)中的一种或多种，更优选为Pd、Ir或Pt，最优选为Pd。

[0019] 具体的，本发明所述磷灰石类物质可为：$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Pd/Mg_2Ca_3(PO_4)_3(OH)$、$Pd/Ce_5(VO_4)_6(OH)_2$、$Pd/Ca_5(PO_4)_3(HCO_3)$、$Pd/Ca_5(PO_4)_3F$、$Pd/Na_{10}(PO_4)_3(OH)$、$Ir/Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Pt/Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Ni/Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Cu/Ca_5(PO_4)_3(OH)$、$Co/Ca_5(PO_4)_3(OH)$、Pd-Ir/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$、Pt-Ir/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$，特别优选为$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$，其可简称为Pd-HAP。此外，上述的“/”代表金属与载体负载的意思；“Pd-Ir”等中的“-”代表这两种金属共同负载在载体上。

[0020] 在本发明公开的一些实施方案中，所述磷灰石类物质中金属负载量为0.5～5wt％，如0.5％、1％、2％、3％、4％、5％等，优选为1～4％，最优选为1wt％。

[0021] 在本发明公开的一些实施方案中，所述磷灰石类物质使用离子交换法制备得到；具体包括：将可溶性金属盐溶液浸渍磷灰石类载体，进行吸附，吸附平衡后，依次进行过滤、洗涤和干燥，然后用氢气还原，得到负载有金属的磷灰石类物质。

[0022] 其中，所述可溶性金属盐优选为金属醋酸盐，如$Pd(OAc)_2$，可溶于丙酮中。在本发明的具体实施例中，可采用每毫升0.228mg-2.28mg $Pd(OAC)_2$的丙酮溶液50mL-150mL，浸渍0.50g-1.00g的磷灰石类载体，搅拌12h-24h后，达到吸附平衡。然后，本发明实施例过滤并用丙酮洗涤，在20-100℃条件下干燥6h-12h；再在150-400℃下用氢气(H_2)还原1小时-6小时，可得到负载钯质量分数为0.5-5％的磷灰石类物质。在本发明的实施例中，所述干燥的温度可为40～80℃；时间优选为7～11h。所述还原的温度优选为200～300℃；时间优选为2

～5小时。

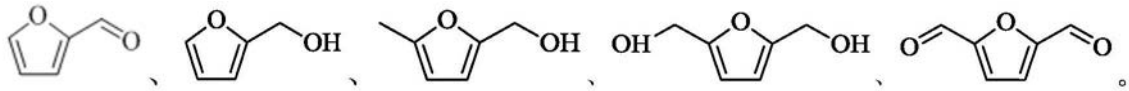
[0023] 在本发明的一些具体实施例中，将Pd负载到载体HAP；Pd颗粒的平均粒径可为0.95nm，且分散均匀。

[0024] 另外，其他金属(Ir或Pt)负载到羟基磷灰石的催化剂制备方法与Pd负载到羟基磷灰石催化剂制备方法类似。

[0025] 本发明所述磷灰石类物质可作为催化剂，应用到呋喃环类化合物的加氢反应中。在本发明公开的一些实施方案中，所述呋喃环类化合物具有式I结构；式I中，R_1和R_2独立地选自CH_2-OH、H、CH_3或CH＝O。R_1可为CH_2-OH或CH＝O；R_2可为H、CH_3、CH_2-OH或CH＝O。

[0026] 具体的，本发明所述呋喃环类化合物可为：

[0027]



[0028] 在本发明的一些实施例中，在呋喃环类化合物催化加氢中，上述负载金属的磷灰石类催化剂与呋喃环类化合物的质量比在0.01-1.0范围内。本发明实施例采用氢气(H_2)，可使呋喃环上加氢，也可使呋喃环和羰基加氢。

[0029] 本发明还提供一种四氢糠醇的制备方法，具体是由糠醛制备四氢糠醇的方法，包括以下步骤：

[0030] 将糠醛与氢气在催化剂存在下在溶剂中反应，得到四氢糠醇；

[0031] 所述催化剂为包括磷灰石类载体和负载在磷灰石类载体上的金属的磷灰石类物质；

[0032] 所述磷灰石类载体的通式为$M_a(XO_b)_c(Z)_d$；

[0033] 其中，M选自金属阳离子中的一种或多种，X选自Si、P、S、V和As中的一种或多种，Z选自OH^-、CO_3^{2-}、HCO_3^-、F^-和Cl^-中的一种或多种，a、b、c和d在化学式价键平衡的条件下各自独立地选自3～10。

[0034] 在本发明公开的一些实施方案中，所述由糠醛制备四氢糠醇的方法包括：使糠醛与氢气在催化剂存在下反应生成四氢糠醇；所述催化剂即糠醛加氢催化剂，其为包括磷灰石类载体和负载在磷灰石类载体上的金属的磷灰石类物质，可称为负载在磷灰石类载体上的金属催化剂、负载型金属催化剂。

[0035] 本发明以所述磷灰石类物质为催化剂，催化糠醛加氢而制备得到四氢糠醇。该催化剂绿色环保，具有较好的稳定性、较高的催化活性和选择性。所述磷灰石类物质的内容如前所述，在此不再一一赘述。

[0036] 在本发明公开的一些实施方案中，所述负载在磷灰石类载体上的金属选自VIIIB、IB和IIB族中过渡金属的一种或多种；优选为Pd、Ir、Pt、Ni、Cu和Co中的一种或多种，更优选为Pd、Ir或Pt，最优选为Pd。在本发明公开的一些实施方案中，所述催化剂是使用离子交换法制备出的负载在磷灰石类载体上的金属催化剂。

[0037] 本发明实施例在有溶剂的体系中催化糠醛加氢制备四氢糠醇；在本发明公开的一些实施方案中，所述的反应体系中，溶剂选自醇类和烷烃中的一种或多种。本发明实施例使用醇类或者烷烃作为反应溶剂，优选以醇类作为反应溶剂。

[0038] 其中，所述醇类溶剂优选选自碳原子数为1～10的一元醇，如异丙醇、乙醇、甲醇、

丁醇、戊醇、正己醇、辛醇等，更优选为异丙醇、乙醇或甲醇。所述烷烃溶剂可为碳原子数为1～16的直链或支链烷烃，也可以为取代的烷烃；所述烷烃溶剂包括但不限于正己烷、十二烷、二氯甲烷、辛烷。

[0039] 本发明对所述催化剂和反应溶剂的用量没有特殊限制；在本发明一些具体实施例中，所用的催化剂的质量可占糠醛质量的1%-50%，溶剂用量控制在每毫克原料使用0.05-5mL溶剂范围内。

[0040] 在本发明公开的一些实施方案中，所述反应的温度为0～200℃；优选为20-160℃，更优选为40-120℃。

[0041] 在本发明公开的一些实施方案中，所述反应体系中，氢气压强保持为0.1～6MPa；优选为0.5-4MPa，更优选为1-4MPa。

[0042] 在本发明公开的一些实施方案中，所述反应的时间为1h～10h；优选为2-6h。本发明对反应原料的来源等没有特殊限制；本发明采用上述催化剂催化生物质原料糠醛，可以制备得到四氢糠醇。

[0043] 在本发明的实施例中，使用离子交换法制备出Pd负载在羟基磷灰石载体(HAP)上的金属催化剂，在相当温和的条件下(40℃，1MPa H_2，3h)催化生物质原料糠醛，可以高转化率(100%)高选择性(100%)的制备得到四氢糠醇。Pd-HAP在催化糠醛到四氢糠醇的反应过程中具有较高的催化活性的主要原因是：由于在反应温度较为温和的条件下载体HAP呈现碱性，可以明显抑制糠醛转化过程中的结焦形成；载体具有很强的离子交换能力，可以使负载金属分散效果非常好而使其表现出较高的催化活性。同时，载体HAP含有弱酸位点，可以对羰基和呋喃环具有吸附作用，这些都会导致催化剂表现出较好的加氢活性。实验表明，本发明在较温和的条件下，糠醛的转化率和四氢糠醇的收率都能达到100%。

附图说明

[0044] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0045] 图1为实施例1中HAP的SEM照片；

[0046] 图2为实施例1中Pd-HAP的SEM照片；

[0047] 图3为实施例1中Pd-HAP的HAADF-STEM照片；

[0048] 图4为实施例1中HAP和Pd-HAP的XRD图；

[0049] 图5为实施例1中HAP的DSC-TGA曲线；

[0050] 图6为实施例1中催化加氢产物的气相色谱图。

具体实施方式

[0051] 下面对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0052] 为了进一步理解本申请，下面结合实施例对本申请提供的磷灰石类物质在催化加氢中的应用及一种四氢糠醇的制备方法进行具体地描述。

[0053] 实施例1

[0054] 1、下述实施例中所使用的负载型Pd催化剂，按照如下方法制备得到：

[0055] 采用每毫升0.456mg Pd(OAC)$_2$的丙酮溶液100mL，浸渍1.00g的磷灰石类载体HAP($Ca_5(PO_4)_3(OH)$)，搅拌24h待达到吸附平衡后，过滤并用丙酮洗涤，在40℃条件下干燥10h，然后在280℃下用H_2还原3小时，得到负载钯质量分数为1％的负载Pd催化剂，化学式为Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$，简写为Pd-HAP。

[0056] 对该载体和负载产物进行电镜分析、X射线衍射分析和热重分析，结果参见图1～5。图1为实施例1中HAP的SEM照片，图2为实施例1中Pd-HAP的SEM照片，图3为实施例1中Pd-HAP的AADF-STEM照片，图4为实施例1中HAP和Pd-HAP的XRD图，图5为实施例1中HAP的DSC-TGA曲线。

[0057] 从图1～3可以看出，Pd负载到载体HAP之后，载体HAP几乎没有发生任何形貌变化，从普通扫描电镜中几乎是观察不到金属Pd颗粒，这说明Pd颗粒非常小。这一点从暗场电镜中计算出Pd的平均颗粒只有0.95nm，并且从暗场扫描电镜中可以看出，Pd在载体HAP上分散非常均匀。

[0058] 通过图4羟基磷灰石载体负载金属前后的形貌对比表明，负载金属后在羟基磷灰石的XRD谱图上没有观察到任何Pd金属物种的衍射峰，这说明Pd在载体HAP上分散非常均匀，同时也说明了羟基磷灰石载体形貌结构的稳定性非常好。

[0059] 从图5羟基磷灰石载体的热重曲线可以看出，在程序升温从室温到800℃的过程(升温速率为10℃min^{-1}，气氛是氮气氛围)中，羟基磷灰石载体的热失重率不到1％，说明羟基磷灰石类载体热稳定性非常好。

[0060] 2、在50mL的反应釜中加入100mg糠醛和30mg的Pd/HAP催化剂，加入10mL的异丙醇，在氢气气氛中，氢气压力设为1MPa，加热到40℃，搅拌条件下，反应3个小时后，冷却、放气、过滤，使催化剂与反应液分离，反应液用异丙醇稀释后，用气相色谱分析。

[0061] 气相色谱条件如下：GC1690气相色谱FID检测器，毛细管色谱柱(Innowax，30m×0.250mm×0.25μm)，采取程序升温，起始柱温为40℃，以10℃/min的升温速率升至250℃保持10分钟。载气为99.99％的高纯N_2，流速为1mL/min。

[0062] 三次重复实验的气相色谱分析结果详见图6和表1，图6为实施例1中催化加氢产物的气相色谱图，表1为实施例和比较例制备四氢糠醇的条件和结果。图6中，t＝10.382min四氢糠醇，t＝8.157min内标物正己醇；图6反映了内标法对反应产率进行定量。

[0063] 实施例2～6

[0064] 1、将Pd分别负载到$Mg_2Ca_3(PO_4)_3(OH)$、$Ce_5(VO_4)_6(OH)_2$、$Ca_5(PO_4)_3(HCO_3)$、$Ca_5(PO_4)_3F$、$Na_{10}(PO_4)_3(OH)$载体上，得到不同载体的负载型Pd催化剂，制备方法同实施例1。

[0065] 2、分别使用这些催化剂在40℃，1MPa氢气，在异丙醇溶剂中，反应3h，催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇，反应条件同实施例1。

[0066] 按照实施例1中的气相色谱分析方法，对催化糠醛加氢反应液进行分析，结果参见表1实验序号为2-6的结果。

[0067] 比较例1～6

[0068] 1、将Pd分别负载到MgO、CeO_2、ZrO_2、TiO_2、Al_2O_3、SiO_2载体上，得到不同载体的负载型Pd催化剂，制备方法同实施例1。

[0069] 2、分别使用这些催化剂在40℃，1MPa氢气，在异丙醇溶剂中，反应3h，催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇，反应条件同实施例1。

[0070] 按照实施例1中的气相色谱分析方法，对催化糠醛加氢反应液进行分析，结果参见表1实验序号为7-12的结果。

[0071] 实施例7～12

[0072] 分别以不同负载量(0.5％、1％、2％、3％、4％、5％)的金属Pd负载在磷灰石类载体HAP上的物质(制备方法与实施例1类似)，作为负载型金属催化剂，在60℃，2MPa氢气，在乙醇溶剂中，反应4h，催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇。具体包括：

[0073] 在50mL的反应釜中加入100mg糠醛和30mg的不同负载量的金属负载在磷灰石类载体上的金属催化剂，加入10mL的乙醇，氢气压力设为2MPa，加热到60℃，搅拌条件下，反应4个小时后，冷却、放气、过滤，使催化剂与反应液分离，反应液用异丙醇稀释后，用气相色谱分析。气相色谱条件同实施例1，三次重复实验的气相色谱分析结果详见表1实验序号为13-18的结果。

[0074] 实施例13～21

[0075] 1、将不同金属如Pd、Ir、Pt、Ni、Cu、Co等及其双金属分别负载在磷灰石类载体HAP上，得到不同金属的负载型金属催化剂，制备方法与实施例1类似。

[0076] 2、分别使用这些催化剂在80℃，2MPa氢气，在甲醇溶剂中，反应4h，催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇。具体包括：

[0077] 在50mL的反应釜中加入100mg糠醛和50mg的不同金属负载在磷灰石类载体上的金属催化剂，加入10mL的甲醇，氢气压力设为2MPa，加热到80℃，搅拌条件下，反应4个小时后，冷却、放气、过滤，使催化剂与反应液分离，反应液用异丙醇稀释后，用气相色谱分析。气相色谱条件同实施例1，三次重复实验的气相色谱分析结果详见表1实验序号为19-27的结果。

[0078] 实施例22～30

[0079] 1、将Pd负载在磷灰石类载体HAP上制备得到催化剂，金属负载量为2％，制备方法与实施例1类似。

[0080] 2、使用上述催化剂，在100℃，3MPa氢气，不同溶剂条件下，反应5h，催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇。具体包括：

[0081] 在50mL的反应釜中加入100mg糠醛和3mg的Pd负载在磷灰石类载体上制备的催化剂，加入10mL不同溶剂，氢气压力设为3MPa，加热到100℃，搅拌条件下，反应5个小时后，冷却、放气、过滤，使催化剂与反应液分离，反应液用异丙醇稀释后，用气相色谱分析。气相色谱条件同实施例1，三次重复实验的气相色谱分析结果详见表1实验序号为28-36的结果。

[0082] 实施例31～40

[0083] 1、将Pd负载在磷灰石类载体HAP上制备得到催化剂，金属负载量为5％，制备方法与实施例1类似。

[0084] 2、使用上述催化剂，在不同温度条件下(0-200℃，依次间隔20℃)，1MPa氢气，不同醇类溶剂，反应6h，催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇。具体包括：

[0085] 在50mL的反应釜中加入100mg糠醛和30mg的Pd负载在磷灰石类载体上制备的催化剂，加入10mL的不同溶剂，氢气压力为1MPa，加热到设定温度，搅拌条件下，反应6个小时后，冷却、放气、过滤，使催化剂与反应液分离，反应液用异丙醇稀释后，用气相色谱分析。气相

色谱条件同实施例1,三次重复实验的气相色谱分析结果详见表1实验序号为37-46的结果。

[0086] 实施例41～48

[0087] 1、将Pd负载在磷灰石类载体HAP上制备得到催化剂,金属负载量为1％,制备方法与实施例1类似。

[0088] 2、使用上述催化剂,在不同氢气压力条件下(0.1-6MPa),40℃,在甲醇溶剂中,反应3h,催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇。具体包括:

[0089] 在50mL的反应釜中加入100mg糠醛和10mg的Pd负载在磷灰石类载体上制备的催化剂,加入10mL的甲醇,氢气压力加到设定氢压,加热到40℃,搅拌条件下,反应3个小时后,冷却、放气、过滤,使催化剂与反应液分离,反应液用异丙醇稀释后,用气相色谱分析。气相色谱条件同实施例1,三次重复实验的气相色谱分析结果详见表1实验序号为47-54的结果。

[0090] 实施例49～56

[0091] 1、将Pd负载在磷灰石类载体HAP上制备得到催化剂,金属负载量为2％,制备方法与实施例1类似。

[0092] 2、使用上述催化剂,在不同反应时间条件下(1-10h),120℃,1MPa氢气,不同溶剂中,催化糠醛加氢一锅法制备四氢糠醇。具体包括:

[0093] 在50mL的反应釜中加入100mg糠醛和5mg的Pd负载在磷灰石类载体上制备的催化剂,加入10mL的不同溶剂,氢气压力设为1MPa,加热到120℃,搅拌条件下,反应设定时间后,冷却、放气、过滤,使催化剂与反应液分离,反应液用异丙醇稀释后,用气相色谱分析。气相色谱条件同实施例1,三次重复实验的气相色谱分析结果,详见表1实验序号为55-62的结果。

[0094] 表1实施例和比较例制备四氢糠醇的条件和结果

[0095]

序号	金属负载量	催化剂	溶剂	反应温度/℃	压强/MPa	反应时间/h	糠醛转化率/%	四氢糠醇收率/%
1	1%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	40	1	3	100	99.8
2	1%	$Pd/Mg_2Ca_3(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	40	1	3	100	99.8
3	1%	$Pd/Ce_5(VO_4)_6(OH)_2$	异丙醇	40	1	3	100	99.6
4	1%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(HCO_3)$	异丙醇	40	1	3	100	99.3
5	1%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3F$	异丙醇	40	1	3	100	99.7
6	1%	$Pd/Na_{10}(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	40	1	3	100	99.5
7	1%	Pd-MgO	异丙醇	40	1	3	83.5	82.1
8	1%	$Pd-CeO_2$	异丙醇	40	1	3	86.7	85.9
9	1%	$Pd-ZrO_2$	异丙醇	40	1	3	90.2	88.9
10	1%	$Pd-TiO_2$	异丙醇	40	1	3	92.3	91.8
11	1%	$Pd-Al_2O_3$	异丙醇	40	1	3	81.1	80.6
12	1%	$Pd-SiO_2$	异丙醇	40	1	3	78.8	76.2
13	0.5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	60	2	4	100	99.8
14	1%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	60	2	4	100	100
15	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	60	2	4	100	100

[0096]

16	3%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	60	2	4	100	100
17	4%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	60	2	4	100	100
18	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	60	2	4	100	100
19	0.5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	100	100
20	0.5%	$Ir/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	100	99.6
21	0.5%	$Pt/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	100	99.4
22	0.5%	$Ni/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	98.2	97.7
23	0.5%	$Cu/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	96.4	95.9
24	0.5%	$Co/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	97.1	96.8
25	0.5%	$Pd\text{-}Ir/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	100	100
26	0.5%	$Pd\text{-}Pt/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	100	100
27	0.5%	$Pt\text{-}Ir/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	80	2	4	100	99.8
28	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	100	3	5	100	100
29	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	100	3	5	100	100
30	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	100	3	5	100	98.9
31	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	正己醇	100	3	5	100	98.3
32	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	辛醇	100	3	5	100	99.0
33	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	正己烷	100	3	5	100	98.5
34	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	十二烷	100	3	5	100	98.3
35	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	二氯甲烷	100	3	5	99.6	98.1
36	2%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	辛烷	100	3	5	98.7	98.0
37	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	0	1	6	80.9	80.2
38	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	20	1	6	90.4	89.9
39	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	60	1	6	100	100
40	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	80	1	6	100	100
41	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	100	1	6	100	100
42	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	120	1	6	100	100
43	5%	$Pd/Ca_5(PO_4)_3(OH)$	戊醇	140	1	6	100	98.7

[0097]

44	5%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	戊醇	160	1	6	100	97.5
45	5%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	180	1	6	100	92.9
46	5%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	乙醇	200	1	6	100	90.3
47	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	0.1	3	90.4	89.3
48	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	0.5	3	95.4	94.6
49	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	1	3	100	100
50	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	2	3	100	100
51	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	3	3	100	100
52	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	4	3	100	100
53	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	5	3	100	98.9
54	1%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	甲醇	40	6	3	100	96.4
55	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	120	1	1	90.2	90.0
56	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	120	1	2	95.4	94.6
57	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	120	1	3	100	100
58	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	120	1	4	100	100
59	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	丁醇	120	1	5	100	100
60	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	丁醇	120	1	6	100	100
61	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	辛醇	120	1	8	100	99.5
62	2%	Pd/$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	异丙醇	120	1	10	100	98.1

[0098] 从以上反应结果来看，以载体$Ca_5(PO_4)_3(OH)$ (HAP)负载Pd金属制备的催化剂(Pd-HAP)在40℃，1MPa H_2条件下，催化糠醛反应3h后，效果已经达到最佳。

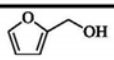
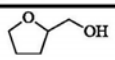
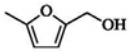
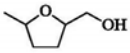
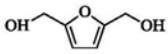
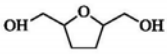
[0099] 实施例57～60

[0100] 将Pd负载在磷灰石类载体HAP上制备的催化剂，在40℃，1MPa氢气，异丙醇溶剂条件下，反应3h，催化多种呋喃环类衍生物加氢的反应。具体包括：

[0101] 在50mL的反应釜中加入100mg呋喃环类原料物(底物)和30mg的Pd负载在磷灰石类载体上制备的催化剂，加入10mL的异丙醇，氢气压力设定为1MPa，加热到40℃，搅拌条件下，反应3个小时后，冷却、放气、过滤，使催化剂与反应液分离，反应液用异丙醇稀释后，用气相色谱分析。气相色谱条件同实施例1，三次重复实验的气相色谱分析结果详见表2的实验结果。

[0102] 表2Pd-HAP催化剂催化呋喃环类化合物加氢反应结果

[0103]

序号	底物	转化率(%)	产物	产率(%)
1[a]		100		100
2		100		100
3		100		100
4[b]		100		100

[0104] 反应条件:100mg底物,30mg 1%Pd-HAP,10mL异丙醇,40℃,1MPa H_2,3h。a.该反应温度为25℃,反应压力是常压氢气球。b.反应温度增加到60℃。

[0105] 由表2可以看出,可以将羟基磷灰石负载的钯金属催化剂加氢反应拓展应用到多种呋喃环类化合物的加氢反应。

[0106] 因此,从以上实施例实验结果表明,本发明主要使载体$Ca_5(PO_4)_3(OH)$(HAP)与Pd金属通过离子交换的方法制备出Pd-HAP催化剂,在相当温和的条件下(40℃,1MPa H_2,3h)可以高转化率(100%)高选择性(100%)的制备得到四氢糠醇。并且,本发明可以将此类型催化剂拓展到多种呋喃环类化合物的加氢反应。采用本发明方法制备四氢糠醇工艺简洁,反应设备简单,操作简便,产物与催化剂易分离,催化剂廉价易得,催化剂水热稳定性和循环使用性能良好,适用于工业生产,具有非常广泛的应用前景。

[0107] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于使本技术领域的专业技术人员,在不脱离本发明技术原理的前提下,是能够实现对这些实施例的多种修改的,而这些修改也应视为本发明应该保护的范围。

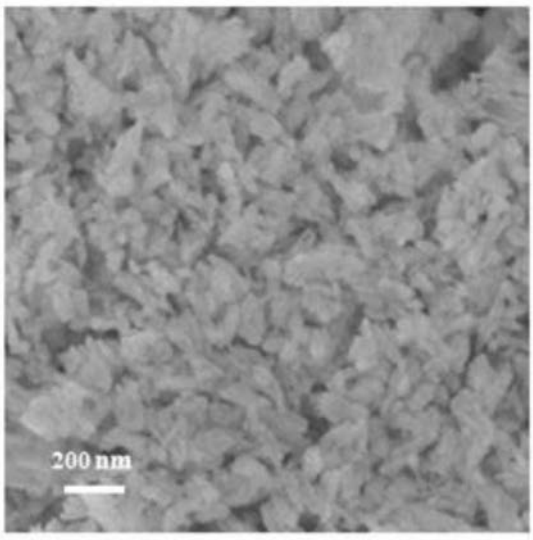


图1

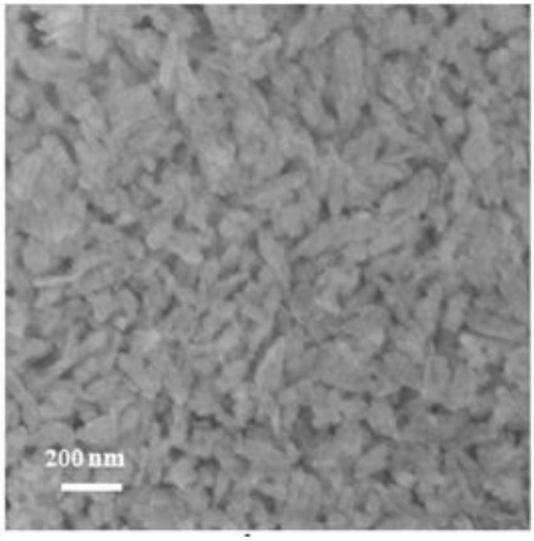


图2

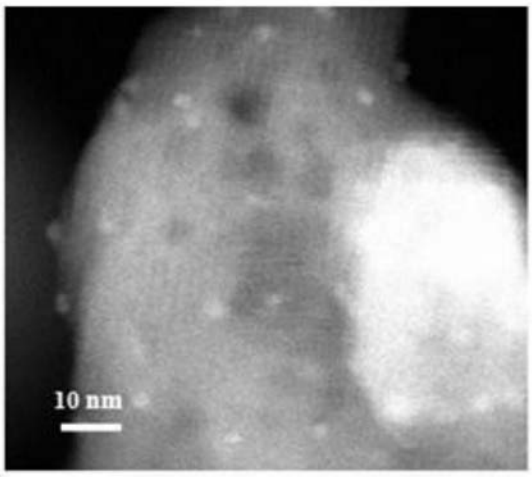


图3

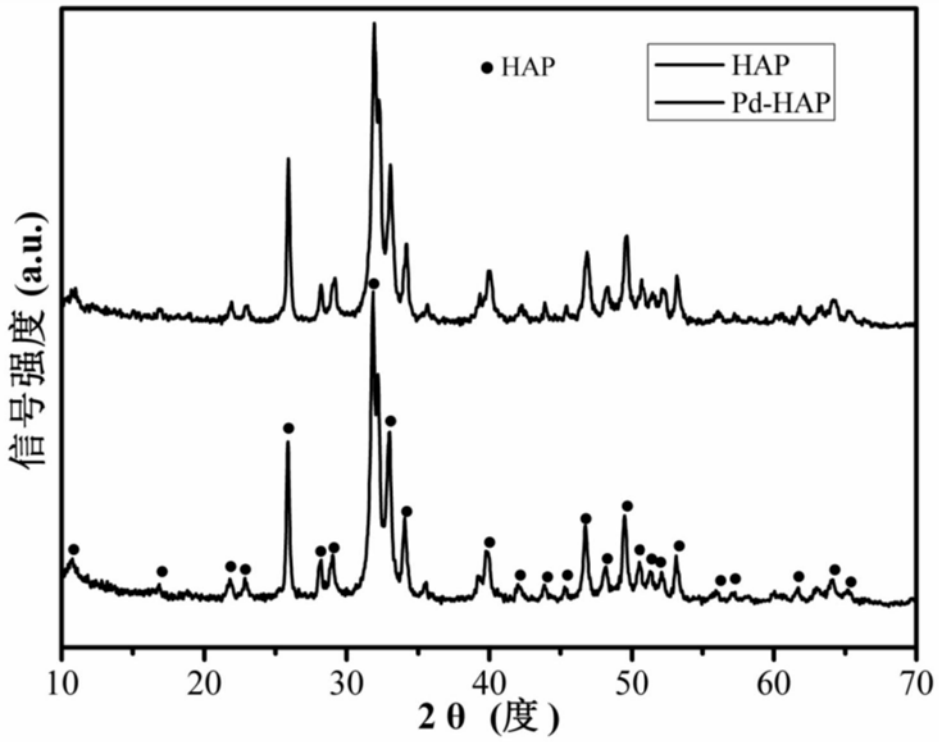


图4

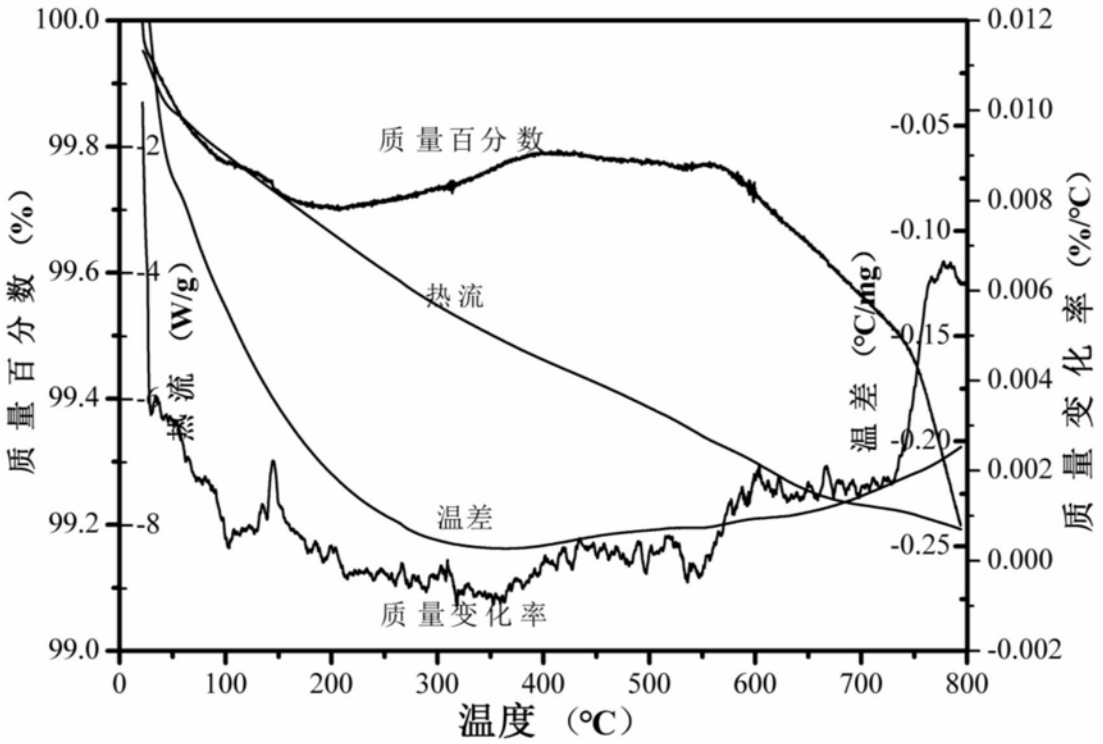

质量百分数（%）
热流（W/g）
温差（℃/mg）
质量变化率（%/℃）
温度（℃）
质量百分数
热流
温差
质量变化率
100.0
99.8
99.6
99.4
99.2
99.0
-2
-4
-6
-8
0.012
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
-0.002
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
-0.25
0
100
200
300
400
500
600
700
800

图5

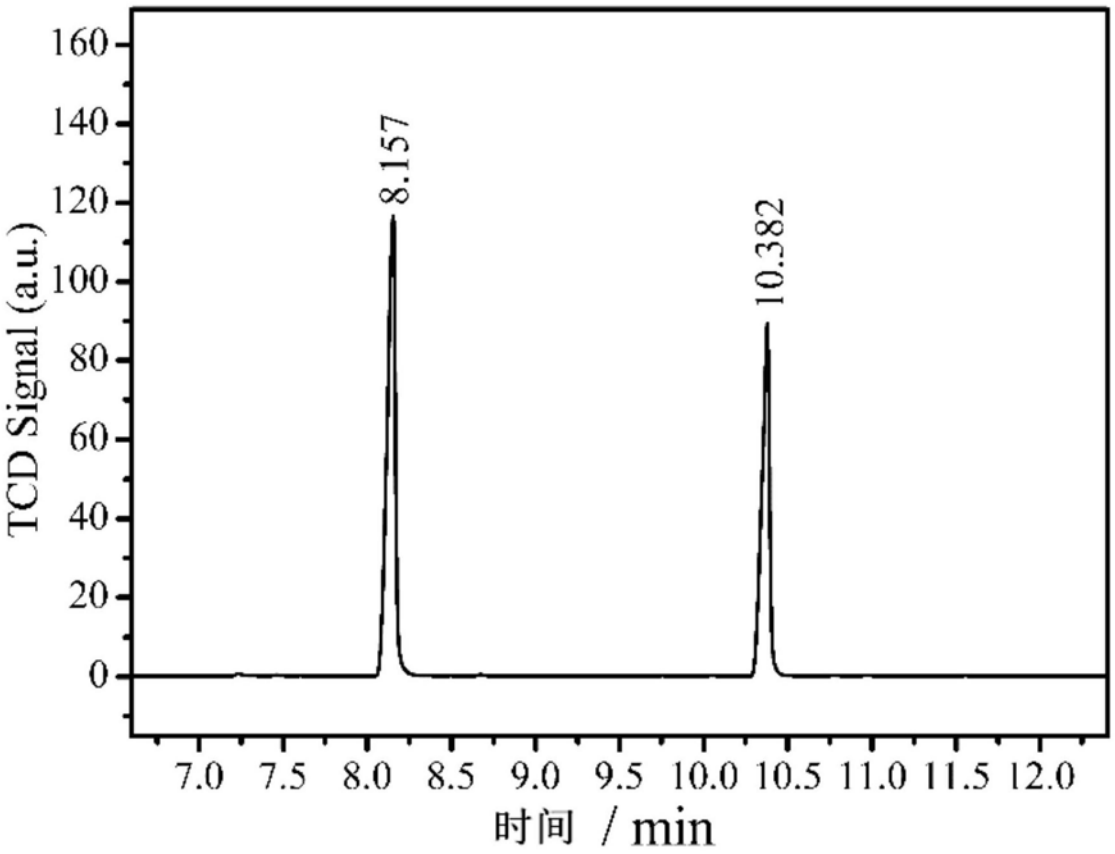

160
140
120
100
80
60
40
20
0
TCD Signal (a.u.)
8.157
10.382
7.0
7.5
8.0
8.5
9.0
9.5
10.0
10.5
11.0
11.5
12.0
时间 / min

图6