

硅钨酸盐催化葡萄糖降解制备 乙酰丙酸的研究

王兰英, 庄军平*, 周彦斌, 武书彬

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要:制备了一系列硅钨酸盐 ($\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) 固体酸催化剂, 并将 4 种不同的硅钨酸盐催化剂用于催化葡萄糖降解制备乙酰丙酸的实验中。采用 FTIR、XRD 和 SEM 等对该系列催化剂进行催化前后结构和性能表征。FTIR 和 XRD 分析结果表明, 所合成的硅钨酸盐催化剂保持了硅钨酸的杂多酸结构, 具有典型的 Keggin 结构; SEM 图谱分析结果可以看出, 新鲜催化剂颗粒表面光滑, 粒子呈现出大面积规则的多面体形貌; 催化剂重复使用 3 次后没有明显大面积规则的多面体形貌, 具有明显簇状细小颗粒。在硅钨酸盐催化剂质量为 0.5 g、40 mL 的 10 g/L 的葡萄糖溶液中, 120°C 下反应 2 h, $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 所得目标产物乙酰丙酸得率最高可达 34.57%。

关键词: 乙酰丙酸; 葡萄糖; 硅钨酸盐; 降解

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0143-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.033

Degradation of glucose to prepare levulinic acid catalyzed by silicotungstates

WANG Lan-ying, ZHUANG Jun-ping*, ZHOU Yan-bin, WU Shu-bin

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: A series of silicotungstates catalysts ($\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) are prepared, and all of them are used in the catalytic degradation of glucose to produce levulinic acid. These silicotungstate catalysts are all characterized by FTIR, XRD and SEM before and after catalytic reaction. FTIR and XRD analysis results reveal that they all silicotungstate catalysts retains heteropolyacid's structure from silicotungstic acid, with typical Keggin structure; SEM spectra show that fresh catalyst particles have smoother surface and exhibit large area of regular polyhedron shape; the catalysts are of obvious clusters of tiny particles instead of large area of regular polyhedron shape after they have been used for three times. It is found that the highest yield of levulinic acid can reach 34.57% under the conditions of $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dosage at 0.5 g, 40 ml glucose solution with concentration of $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, reaction temperature at 120°C and reaction time being 2 h.

Key words: levulinic acid; glucose; silicotungstates; degradation

乙酰丙酸 (levulinic acid, LA) 分子中有 1 个羧基和 1 个羰基, 活性很高, 既可作为羧酸, 又可以作为酮, 通过加氢、缩合、酯化和氧化脱氢等反应制取各种产品, 是美国能源部提出的 12 种重要的平台化合物之一^[1]。近年来, 伴随着化石燃料的迅速消耗和环境问题的日益加重, 利用生物质资源生成平台化合物的研究引起了国际上的广泛关注^[2]。传统无机液体酸催化水解工艺大多采用盐酸或硫酸等液体酸, 存在设备腐蚀、废液较多、副产物多、污染严重及后处理工艺复杂等问题^[3]。目前, 以固体酸替代液体酸的绿色工艺中, 人们对不同种类的固体酸如磷酸钛、磷酸铌、分子筛、二氧化锆和二氧化钛等进行了尝试, 研究结果发现, 其催化单糖降解制备 LA 收率较低^[1]。

杂多酸 (Heteropolyacid) 也称多金属氧簇, 是一类由氧原子桥接金属原子形成的金属-氧簇化合物, 具有良好的催化性能和绿色环保等优点^[4]。杂

多酸固体超强酸主要具有 Keggin 结构 ($\text{H}_8-n\text{X}_n\text{M}_{12}\text{O}_{40}$), 是酸性极强的固体酸催化剂, 可使一些难以进行的酸催化反应在温和的条件下进行。人们已将杂多酸及其盐用于催化单糖合成 5-羟甲基糠醛的研究中, 并显示出较高的催化活性^[1]。笔者选择性地制备了 4 种硅钨酸盐, 将其用于催化葡萄糖降解制备乙酰丙酸的实验中, 旨在为生物质资源催化转化过程中高活性、高选择性催化剂的开发提供重要的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

葡萄糖, 分析纯, 上海博奥生物科技有限公司生产; LA (质量分数 $\geq 99.0\%$), 上海晶纯试剂有限公司生产; 硅钨酸, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 硝酸铜, 分析纯 (质量分数 $\geq 99.0\%$), 广州市试剂厂生产; 硝酸锌、硝酸铝, 分析纯 (质量

收稿日期: 2017-03-13

作者简介: 王兰英 (1990-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物质预处理及生物质基化学品研究, 1113225177@qq.com; 庄军平 (1971-), 男, 博士, 副教授, 主要从事植物资源化学和生物质基化学品方向的研究, 通讯联系人, zhuangjp@scut.edu.cn。

分数 $\geq 99.0\%$),天津市大茂化学试剂厂生产;硝酸银,分析纯(质量分数 $\geq 99.0\%$),国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水,实验室自制。

1.2 催化剂的制备

分别配制 0.1 mol/L 过渡金属盐溶液和 0.08 mol/L 硅钨酸溶液,按一定比例将金属盐溶液缓慢滴加到硅钨酸溶液中,期间不断搅拌;滴加完毕后继续搅拌 0.5 h,室温下静置 12 h,于 50℃ 缓慢蒸干水分,再将其 90℃ 烘干 4 h。使用前在马弗炉中于 500℃ 活化 3 h^[1]。

1.3 乙酰丙酸的制备

称取一定量硅钨酸盐催化剂于 50 mL 美国 PARR 公司生产的 5 500 高压反应釜中,加入 10 g/L 的葡萄糖溶液 40 mL,设定反应温度为 120℃,搅拌速率为 500 r/min^[1]。当高压反应釜温度达到指定温度后开始计算反应时间。反应结束后将反应釜从加热套中取出并在冰水中冷却至室温。

1.4 产物分析

通过色谱定量分析反应液中的各种产物^[1]。葡萄糖在安捷伦高效液相色谱(HPLC1200)上进行,采用 SUGAR SC1011 糖分析柱进行定量分析。检测条件为:流动相为超纯水,流速为 1 mL/min,柱温为 80℃,示差检测器温度为 50℃,进样体积 5 μ L。

乙酰丙酸在安捷伦高效液相色谱(HPLC 1100)上进行,采用 C18 色谱柱进行定量分析。检测条件为:流动相为 $V(\text{乙腈})/V(\text{水}) = 1:9$,流速为 0.45 mL/min,柱温为 30℃,扫描波长为 210 nm。

葡萄糖转化率和乙酰丙酸产率计算式:

葡萄糖转化率(mol%):

$$C = \frac{n(\text{初始葡萄糖}) - n(\text{反应后葡萄糖})}{n(\text{初始葡萄糖})} \times 100\%$$

乙酰丙酸产率(mol%):

$$Y = \frac{n(\text{生成的乙酰丙酸})}{n(\text{初始葡萄糖})} \times 100\%$$

1.5 催化剂的表征

样品的 FTIR 测试采用美国 Nicolet 公司生产的 TENSOR27/HYPERION 型红外光谱仪, KBr 压片法,于 400~4 000 cm^{-1} 范围内进行扫描测定,分辨率优于 3 cm^{-1} 。

样品的 XRD 分析采用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪。XRD 分析测定条件为^[5]:管电流为 20 mA,扫描速率为 100°/min,扫描范围 5~60°,步长为 0.02°。

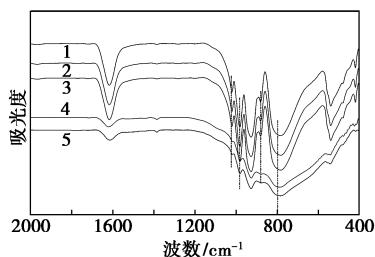
硅钨酸盐使用前后的 SEM 分析采用德国 Zeiss 公司生产的 LEO1530VP 场发射扫描电子显微镜进行分析,加速电压为 5 kV。

2 结果与讨论

2.1 硅钨酸盐的表征

2.1.1 FTIR 结果

硅钨酸及其不同硅钨酸盐的 FTIR 图谱如图 1 所示。由图 1 可以看出,硅钨酸与 4 种硅钨酸盐的红外光谱峰形相似,峰位变化较小,且硅钨酸盐均保持了硅钨酸的杂多酸结构。其在 700~1 100 cm^{-1} 之间均出现 4 个典型的 Keggin 结构:1 032 cm^{-1} 附近的中心四面体 Si—Oa 的反对称伸缩振动;975 cm^{-1} 附近的端氧键 W=Od 的反对称伸缩振动;876 cm^{-1} 附近的三金属簇之间桥氧键 W—Ob—W 的反对称伸缩振动;799 cm^{-1} 附近的三金属簇内桥氧键 W—Oc—W 的反对称伸缩振动^[6]。从图 1 中还可以看出, Si—Oa 处于结构内部,几乎不受任何影响,受影响较明显的是 W—Ob—W 键。这是由于金属离子的引入,使杂多阴离子的对称性降低引起的,这与文献^[7]的研究结果相一致。

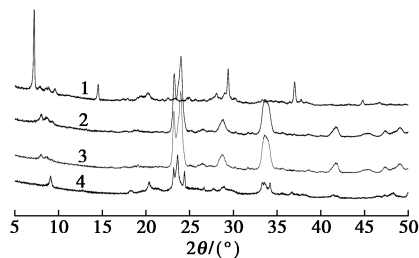


1— $\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 2— $\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 3— $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$;
4— $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 5— $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

图 1 硅钨酸盐的 FTIR 图谱

2.1.2 XRD 表征结果

XRD 是分析晶体内原子排列的重要手段。各种晶体的谱线都有其特定的位置和强度,其中较强的谱线可作该物质的特征衍射峰^[8]。具有 Keggin 结构的杂多酸晶型衍射峰的位置主要集中在 4 个不同的区间:8~12°、16~23°、25~30°和 31°~38°^[1]。4 种不同硅钨酸盐的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2



1— $\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 2— $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$; 3— $\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$;
4— $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

图 2 硅钨酸盐的 XRD 图谱

中可以看出,4种硅钨酸盐均出现了 Keggin 结构的4组衍射峰,且吸收位置相近,特征衍射峰出现的位置也基本相同,表明硅钨酸盐保持了硅钨酸的杂多酸结构,且与 FTIR 结果相吻合。

2.1.3 SEM 表征结果

4种不同硅钨酸盐催化前后的 SEM 图谱如图3所示,由图3可以看出,新鲜催化剂颗粒表面光滑,粒子呈现出大面积规则的多面体形貌,这与硅钨酸结构相一致。但颗粒粒径大小差别明显,这是由于在研钵中粉碎不均匀引起的。重复使用3次后的4种硅钨酸盐催化剂没有明显大面积规则的多面体形貌,具有明显簇状细小颗粒;且反应后催化剂的颜色由白色变为黑灰色,此结论与文献[9]结论一致,簇状细小颗粒的形成是由于葡萄糖降解产物沉积在催化剂表面引起的。

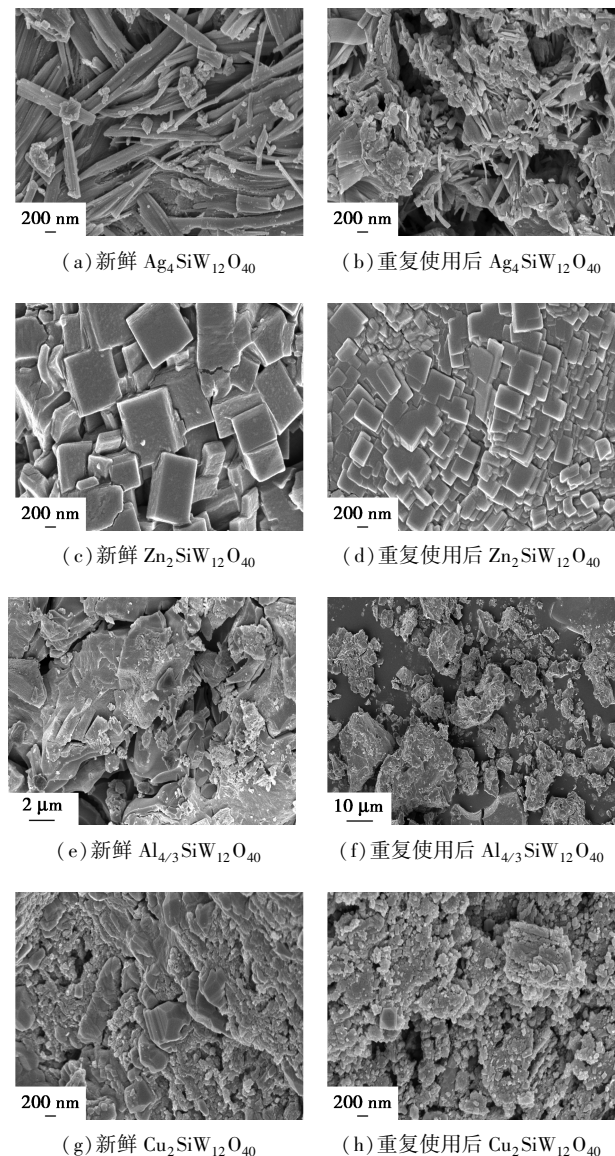


图3 硅钨酸盐使用前后的 SEM 图

2.2 不同催化剂的催化效果

称取 0.5 g 4 种硅钨酸盐催化剂于 50 mL 美国 PARR 公司生产的 5 500 高压反应釜中,加入 10 g/L 的葡萄糖溶液 40 mL,搅拌速率为 500 r/min,在 120℃ 下反应 2 h。4 种不同硅钨酸盐催化剂的反应结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,不同硅钨酸盐催化葡萄糖降解制备目标产物乙酰丙酸时, $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 所得目标产物乙酰丙酸得率最高可达 34.57%。

表 1 不同硅钨酸盐催化剂的催化效果

硅钨酸盐催化剂	$\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$
C/%	74.81	78.02	93.54	79.72
Y/%	28.34	25.23	34.57	15.71

3 结语

(1) 成功制备了 4 种硅钨酸盐 ($\text{Ag}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Cu}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) 固体酸催化剂,其均保持了硅钨酸的杂多酸结构,具有典型的 Keggin 结构;SEM 分析结果可以看出,新鲜催化剂颗粒表面光滑,粒子呈现出大面积规则的多面体形貌;重复使用 3 次后没有明显大面积规则的多面体形貌,具有明显簇状细小颗粒。

(2) 将制备的一系列硅钨酸盐催化剂用于催化葡萄糖降解制备乙酰丙酸的实验中,实验结果发现,在硅钨酸盐催化剂质量为 0.5 g,40 mL 的 10 g/L 的葡萄糖溶液中,120℃ 下反应 2 h, $\text{Al}_{4/3}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 所得目标产物乙酰丙酸得率最高可达 34.57%。

参考文献

- [1] Shen Y, Sun J, Yi Y, *et al.* 5-Hydroxymethylfurfural and levulinic acid derived from monosaccharides dehydration promoted by InCl_3 in aqueous medium [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2014, 394(10): 114-120.
- [2] Shen Y, Xu Y, Sun J, *et al.* Efficient conversion of monosaccharides into 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid in $\text{InCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ medium [J]. *Catalysis Communications*, 2014, 50(14): 17-20.
- [3] Weiqi W, Shubin W. Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016(2), 307: 389-398.
- [4] 雷光. 生物质在甲酸中催化转化合成 5-羟甲基糠醛及 2,5-二甲基呋喃研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [5] 李江. 生物质催化转化制备羧酸化合物的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [6] 申越. 碳水化合物制备 5-羟甲基糠醛等化合物研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
- [7] 许文娟. 木质纤维素类生物质水解制取糠醛及乙酰丙酸的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- [8] 杨柳. 固体催化剂催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛 [D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [9] 赵倩倩. 玉米芯制糠醛与乙酰丙酸的实验研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2015. ■