

氧化钽催化葡萄糖制备乳酸

余开荣, 庄军平*, 朱俏俏, 刘颖, 武书彬

(华南理工大学, 制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要:将 Ta₂O₅ 作为催化剂用于葡萄糖制备乳酸, 结果发现 Ta₂O₅ 的催化效果比较优异。利用 SEM 对 Ta₂O₅ 进行表征, 结果表明, Ta₂O₅ 表面由许多球状颗粒堆砌形成, 颗粒尺寸为 200~300 nm。此外, 利用正交实验分析不同反应条件对催化效果的影响程度, 实验证明反应温度>底物质量浓度>反应时间>催化剂质量。最后考察了催化剂重复使用性能和不同反应条件对于催化效果的影响, 结果表明, 反应温度为 190℃、反应时间为 4 h、底物质量浓度为 6 g/L、催化剂质量为 0.06 g 时, 催化效果最佳, 葡萄糖转化率达到 92.3%, 乳酸得率达到 71.9%。催化剂经重复使用 5 次后, 乳酸得率仍有 46.7%。

关键词:葡萄糖; 乳酸; 氧化钽

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)08-0162-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.034

Study on conversion of glucose to lactic acid over tantalum oxide

YU Kai-rong, ZHUANG Jun-ping*, ZHU Qiao-qiao, LIU Ying, WU Shu-bin

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

Abstract: Ta₂O₅ is selected as the catalyst for the conversion of glucose to lactic acid. It is found that Ta₂O₅ exhibits an excellent catalytic performance. SEM characterization shows that Ta₂O₅ surface is composed of many spherical particles with a size of 200–300 nm. In addition, orthogonal experiments are performed to analyze the influence level of different reaction conditions on catalytic efficiency. Experimental results indicate that the order of influence degree from big to small is reaction temperature, substrate concentration, reaction time, catalyst dosage. Finally, the reusability of catalysts and the effects of different reaction conditions on the catalytic efficiency are investigated. The results show that the conversion of glucose and the yield of lactic acid are 92.3% and 71.9%, respectively under the best conditions that reaction temperature is set at 190℃, the reaction time is 4 h, the concentration of substrate is 6 g·L⁻¹ and 0.06 g of catalyst is added. The yield of lactic acid can still reach 46.7% after the catalyst is used for five times.

Key words: glucose; lactic acid; tantalum oxide

生物质资源是一种含量丰富、可再生的环境友好型资源, 是用来解决化石资源危机和实现可持续性发展战略的不二之选^[1-2]。据报道, 自然界每年能产出 1 700 亿 t 的生物质, 其中 75% 是糖类, 其余 25% 是脂肪酸、脂类、蛋白质和其他物质, 事实上, 这些糖类化合物只有 4% 左右被广泛应用, 而且是在食品 and 食品相关领域^[3]。乳酸作为一种重要的化学中间体, 在医药、食品、农业畜业等领域都有广泛地应用。当前的乳酸制备主要有生物法和化学合成法, 生物法主要通过酶水解得到, 但酶解反应速率慢、时空产率低、能耗大、原料纯化难度大^[4-6]。因此寻求高效环保的化学合成法已成为人们努力探索的主要目标。

2010 年, Holm 等^[7]以生物质基碳水化合物葡萄糖、果糖、蔗糖为原料, 固体酸 Sn-β、Zn-β、Ti-β 沸石分子筛为催化剂, 分别在水相介质中制备乳酸, 其中以蔗糖为原料, Sn-β 为催化剂, 在反应温度为

160℃ 反应 20 h 后, 得到乳酸的产率为 30%。Kong 等^[8]在水热条件下, 以不同均相金属盐 Cr、Ni、Zn、Co 为催化剂, 在较低温度 140℃ 条件下, 催化转化丙糖得到乳酸的产率为 52%。当将该方法扩展到以葡萄糖为原料时, 用 Co²⁺ 为催化剂, 葡萄糖转化率为 72%, 但乳酸选择性仅为 12%。Rasrendra 等^[9]以 AlCl₃ 为催化剂, 考察其对葡萄糖催化转化制取乳酸的催化效果, 结果表明, 在 140℃ 下反应 6 h, 葡萄糖转化率为 98%, 乳酸得率不到 20%。Wattanapaphawong 等^[10]制备了一种混合氧化物 ZrO₂-Al₂O₃ 用于催化纤维素合成乳酸, 乳酸的得率约为 31.7%。Dong 等^[11]在研究催化葡萄糖合成乳酸时发现, Zn-Sn-Beta 的催化效果要明显优于 Sn-Beta, 其葡萄糖转化率为 99%, 乳酸得率为 54%, 而在 Sn-Beta 催化下, 葡萄糖转化率为 97%, 乳酸得率仅为 23%。

为了寻找一种在催化葡萄糖转化乳酸中具有优异催化性能的固体酸催化剂, 笔者选择性地选取了

收稿日期: 2018-11-12; 修回日期: 2019-05-14

基金项目: 广州市科技计划项目(201607020025)

作者简介: 余开荣(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质科学与工程和生物质基化学品研究, 18292560212@163.com; 庄军平(1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事生物质化学品催化转化研究, 通讯联系人, 020-22236719, zhuangjp@scut.edu.cn。

几种固体酸氧化物(Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 Al_2O_3 和 Zr_2O_3), 并用于催化葡萄糖降解制备乳酸的研究, 结果发现, Ta_2O_5 的催化效果最佳, 故而重点探究了 Ta_2O_5 对于催化葡萄糖制备乳酸的影响。利用 SEM 对催化剂进行表征, 并考察了不同反应条件对于催化反应的影响以及催化剂重复使用性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

葡萄糖、乳酸均为色谱纯; 硫酸、氧化钽均为分析纯; 去离子水、超纯水, 实验室自制。

Parr 5500 型高温高压反应釜, 美国 Parr 公司生产; Agilent 1100 型和 1200 型高效液相色谱仪, Agilent 公司生产; Merlin 型高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM), 德国 Zeiss 公司生产。

1.2 乳酸的制备

称取一定量的氧化钽催化剂于 50 mL Parr 5500 型高温高压反应釜中, 加入一定浓度的葡萄糖溶液 20 mL, 用氮气排空反应釜后再充入 2 MPa 压力的氮气。密闭反应釜后加热, 待反应釜升温到目标温度后开启搅拌, 搅拌速度设置为 500 r/min, 此时开始计时。反应结束后关闭加热装置, 待反应釜冷却至室温后取出反应釜, 打开放气阀, 排空氮气后将釜内样品取出。

1.3 产物分析

将反应后的样品通过高效液相色谱定量分析其各成分。葡萄糖的含量采用 Agilent 1200 高效液相色谱(HPLC)进行分析检测, 使用 Shodex SUGAR SC1011 色谱柱(300 mm×8 mm), 柱温为 80℃, 采用示差检测器, 检测器温度为 50℃, 流动相为超纯水, 流速为 1 mL/min。

乳酸的含量采用 Agilent 1100 高效液相色谱(HPLC)进行分析检测, 使用 Shodex SUGAR SC1011 色谱柱(300 mm×8 mm), 柱温为 70℃, 采用紫外检测器, 紫外波长为 210 nm, 流动相为 0.5 mmol/L 硫酸, 流速为 0.6 mL/min。

葡萄糖转化率 X 和乳酸得率 Y 的计算式分别为:

$$X = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = (C_2/C_0) \times 100\% \quad (2)$$

其中: C_0 为葡萄糖初始质量浓度, g/L; C_1 为反应后葡萄糖的质量浓度, g/L; C_2 为反应后乳酸的质量浓度, g/L。

1.4 催化剂的表征

催化剂的 SEM 分析采用德国 Zeiss 公司生产的 Merlin 型高分辨场发射扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

Ta_2O_5 的 SEM 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出, Ta_2O_5 表面是由大量球状颗粒堆砌形成的不规则形状, 颗粒尺寸在 200~300 nm, 堆砌的颗粒之间并没有严格的排列, 表面形成大量的缝隙, 有利于催化剂活性中心和底物之间的接触。

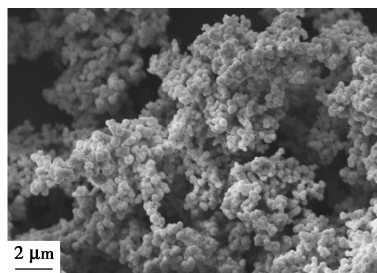


图 1 Ta_2O_5 的 SEM 图

2.2 正交实验及其结果分析

主要考察了反应温度、反应时间、底物质量浓度和催化剂质量对催化反应性能的影响, 据此设计了 $L9(3^4)$ 正交实验表来确定各因素影响程度。正交实验因素及水平如表 1 所示, 正交实验结果如表 2 所示。

表 1 氧化钽催化葡萄糖制备乳酸正交实验表

水平	反应时间/ h	反应温度/ ℃	底物质量浓度/ (g·L ⁻¹)	催化剂质量/ g
1	4	200	6	0.02
2	6	210	8	0.06
3	8	220	10	0.10

表 2 氧化钽催化葡萄糖制备乳酸正交实验的结果

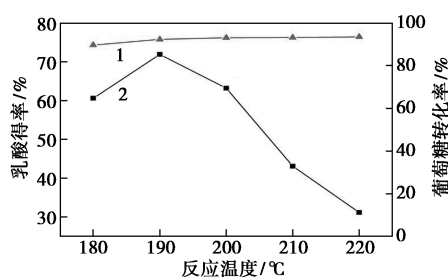
试验号	反应温度/ ℃	反应时间/ h	底物质量浓度/ (g·L ⁻¹)	催化剂 质量/g	乳酸 得率/%
1	200	8	6	0.06	47
2	210	8	10	0.10	33
3	220	8	8	0.02	13
4	200	6	8	0.10	41
5	210	6	6	0.02	40
6	220	6	10	0.06	16
7	200	4	10	0.02	40
8	210	4	8	0.06	50
9	220	4	6	0.10	36
K1	128	93	89	110	
K2	123	97	104	113	
K3	65	126	123	93	
k1	42.7	31.0	29.7	36.7	
k2	41.0	32.3	34.7	37.7	
k3	21.7	42.0	41.0	31.0	
R	21.0	11.0	11.3	6.7	

从表 2 可以看出,极差 R 表示各因素对催化效率的影响,影响最大的为反应温度,其次为底物质量浓度和反应时间,影响最小的是催化剂质量。通过正交实验结果得到的最佳反应条件为:反应温度为 200°C ,葡萄糖质量浓度为 6 g/L ,反应时间为 4 h ,催化剂质量为 0.06 g 。综合实验具体条件,在此优化条件下,还需进一步考虑不同单因素变量对催化效率的影响。

2.3 不同反应条件对催化效率的影响

2.3.1 反应温度的影响

固定催化剂质量为 0.06 g 、反应时间为 4 h 、葡萄糖质量浓度为 6 g/L ,考察反应温度对乳酸得率和葡萄糖转化率的影响,结果如图 2 所示。



1—葡萄糖转化率;2—乳酸得率

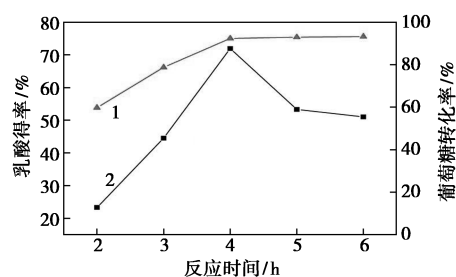
图 2 反应温度对乳酸得率及葡萄糖转化率的影响

在平衡转化反应中,一般认为温度与反应速率成正比,高温有利于反应的顺利进行,从图 2 中可以看出,当温度升高到 180°C 后,葡萄糖的转化率达到 90% 以上,继续升高温度,葡萄糖的转化率小幅提升。乳酸的得率随着温度的升高不断提高,在 190°C 时达到最大,为 71.9% ;继续升高温度,乳酸得率反而开始下降,这是因为提高反应温度虽然有利于加快反应速率,使得葡萄糖的转化率不断提升,但是过高的温度,不利于反应的平衡,副反应容易被引发,使得产物得率下降。此外,温度过高,生成的乳酸在此环境下并不稳定,容易在催化剂的催化下转化成其他物质。因此,综合考虑反应温度设置为 190°C 。

2.3.2 反应时间的影响

控制催化剂质量为 0.06 g 、反应温度为 190°C 、葡萄糖质量浓度为 6 g/L ,考察反应时间对乳酸得率和葡萄糖转化率的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,随着反应时间的延长,葡萄糖的转化率开始快速增长,当反应时间到达 4 h 后,葡萄糖的转化率达到最大,超过 90% ,继续延长反应时间,葡萄糖的转化率几乎不再变化,这是因为葡萄



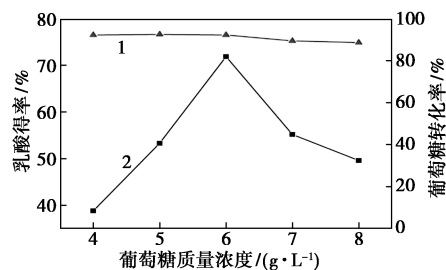
1—葡萄糖转化率;2—乳酸得率

图 3 反应时间对乳酸得率和葡萄糖转化率的影响

糖的转化反应基本上达到化学平衡。而乳酸的得率随着反应时间的增加先是快速增加,在 4 h 时达到最大转化率 71.9% ,而后随着时间的延长先是快速降低,然后再趋于平缓,这是因为随着生成的乳酸浓度的上升,由于乳酸本身的不稳定性,在高温及催化剂的作用下,乳酸开始向其他物质转化,此时乳酸浓度下降,使得反应基本达到化学平衡,乳酸的浓度开始趋于平缓。因此综合考虑反应时间选择为 4 h 。

2.3.3 葡萄糖质量浓度的影响

控制反应温度为 190°C 、反应时间为 4 h 、催化剂质量为 0.06 g ,考察底物质量浓度对乳酸得率和葡萄糖转化率的影响,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,在所有的反应条件下,葡萄糖的转化率都超过 85% ,而随着底物质量浓度的增加,在超过 6 g/L 时,葡萄糖的转化率有轻微下降,这是因为底物浓度增加到一定程度时,催化剂酸性活性中心变成了反应进行的限制因素,这时由于有限的催化剂酸性活性中心,葡萄糖的转化率有着轻微下降。乳酸的得率先随着葡萄糖质量浓度增大而上升,在葡萄糖质量浓度为 6 g/L 时达到最大值,继续增大葡萄糖质量浓度,乳酸得率反而开始下降,这是因为葡萄糖质量浓度的增大,使得葡萄糖之间、葡萄糖与反应生成的果糖之间发生反应,生成更多的副产物腐殖质,最终降低反应效果,使得乳酸得率下降。综上所述,



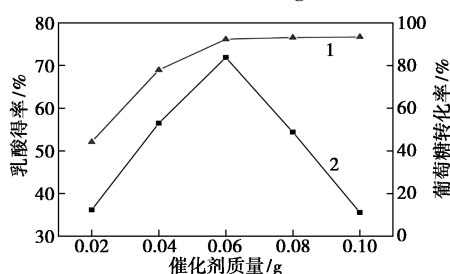
1—葡萄糖转化率;2—乳酸得率

图 4 葡萄糖质量浓度对乳酸得率和葡萄糖转化率的影响

底物质量浓度选择为 6 g/L。

2.3.4 催化剂质量的影响

控制反应温度为 190℃、反应时间为 4 h、底物质量浓度为 6 g/L,考察催化剂质量对乳酸得率及葡萄糖转化率的影响,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,葡萄糖转化率随着催化剂质量的增大先是快速增大,在催化剂质量达到 0.06 g 时达到最大,此时葡萄糖转化率超过 90%,继续增加催化剂制动力,葡萄糖转化率基本不再变化。当催化剂质量较低时,反应体系中的催化活性位点较少,使得底物不能完全参加反应,故而葡萄糖转化率较低,继续增大催化剂质量至 0.06 g 以上时,催化活性中心不再是反应的限制因素,此时葡萄糖的转化率开始趋于稳定。当增加催化剂质量时,乳酸的得率开始增加,在催化剂质量为 0.06 g 时达到最大 71.9%,继续增大催化剂质量,乳酸得率反而明显下降。这是因为过多的催化剂使得反应体系中催化活性位点过量,一方面使得葡萄糖向其他副产物转化,另一方面也使得生成的乳酸继续转化,从而降低乳酸得率。综合考虑,催化剂质量控制 0.06 g。

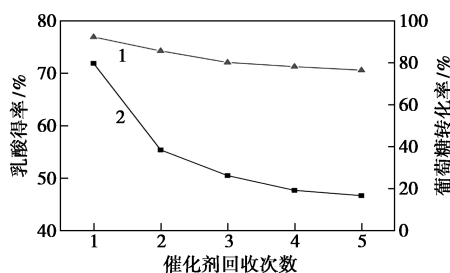


1—葡萄糖转化率;2—乳酸得率

图 5 催化剂质量对乳酸得率和葡萄糖转化率的影响

2.4 催化剂重复使用性能

为了探究催化剂的重复使用性能,在反应温度为 190℃、反应时间为 4 h、底物质量浓度为 6 g、催化剂质量为 0.06 g 的最佳条件下,考察催化剂的重复使用性能,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,葡



1—葡萄糖转化率;2—乳酸得率

图 6 催化剂重复回收性能

萄糖转化率和乳酸得率都随着催化剂使用次数的增加而明显下降,原因是反应过程中产生的腐殖质附在了催化剂表面,导致了催化剂活性位点与底物之间的接触不充分,使得葡萄糖转化率和乳酸得率都有明显下降。

3 结论

(1)通过正交实验分析得出,对催化效果影响最大的因素为反应温度,其次为底物质量浓度和反应时间,影响最小的是催化剂质量。

(2)Ta₂O₅ 催化葡萄糖降解制备乳酸的反应中,最佳的反应条件为:反应温度为 190℃、葡萄糖质量浓度为 6 g/L、反应时间为 4 h、催化剂质量为 0.06 g,此时葡萄糖的转化率为 92.3%,乳酸得率为 71.9%。

参考文献

- [1] Li H, Fang Z, Smith R L, *et al.* Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 55: 98-194.
- [2] Cao D, Cai W, Tao W, *et al.* Lactic acid production from glucose over a novel Nb₂O₅ nanorod catalyst [J]. *Catalysis Letters*, 2017, 147(4): 926-933.
- [3] 张晨. 生物质平台化合物 5-羟甲基糠醛缩醛产物的合成与分离实验研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [4] 许婷婷, 柏中中, 何冰芳. D-乳酸制备研究进展 [J]. *化工进展*, 2009, 28(6): 991-996.
- [5] Datta R, Henry M. Lactic acid: Recent advances in products, processes and technologies—a review [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 81(7): 1119-1129.
- [6] 曾炜, 陈丰秋, 詹晓力. 乳酸的生产技术及其研究进展 [J]. *化工进展*, 2006, 25(7): 744-749.
- [7] Holm M S, Saravanamurugan S, Taarning E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts [J]. *Science*, 2010, 328(5978): 602-605.
- [8] Kong L Z, Li G M, Wang H, *et al.* Hydrothermal catalytic conversion of biomass for lactic acid production [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 83(3): 383-388.
- [9] Rasrendra C B, Makertihartha I G B N, Adisasmito S, *et al.* Green chemicals from d-glucose: Systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions [J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53(15-18): 1241-1247.
- [10] Wattanapaphawong P, Sato O, Sato K, *et al.* Conversion of cellulose to lactic acid by using ZrO₂-Al₂O₃ catalysts [J]. *Catalysts*, 2017, 7(7): 221-231.
- [11] Dong W, Shen Z, Peng B, *et al.* Selective chemical conversion of sugars in aqueous solutions without alkali to lactic acid over a Zn-Sn-Beta lewis acid-base catalyst [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(6): 26713-26721. ■