

磷钨酸负载分子筛催化果糖制 5-羟甲基糠醛的研究

刘思乐¹, 何鑫¹, 尚冬梅¹, 吴静^{1,2*}

(1. 沈阳科技学院, 辽宁 沈阳 110167; 2. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:以分子筛 ZSM-5 为载体, 磷钨酸 (TPA) 为活性组分, 采用浸渍法制备磷钨酸负载分子筛催化剂 (TPA/ZSM-5), 研究其对果糖脱水过程的影响, 以实现 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 绿色化、低成本制备。利用 XRD、BET 对催化剂的结构、比表面积、孔径、孔容进行表征, 并考察了反应温度、反应时间、催化剂质量对 5-羟甲基糠醛收率的影响。结果表明, TPA/ZSM-5 具有较好的分散度及催化活性, 当果糖质量为 5 g、反应温度为 140℃、反应时间为 2 h、催化剂质量为 0.5 g 时, 5-HMF 的收率为 77.62%。

关键词: 磷钨酸; 催化剂; 果糖; 5-羟甲基糠醛

中图分类号: TQ517.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0159-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.09.032

Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by molecular sieves supported phosphotungstic acid

LIU Si-le¹, HE Xin¹, SHANG Dong-mei¹, WU Jing^{1,2*}

(1. Shenyang Institute of Science and Technology, Shenyang 110167, China;

2. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: ZSM-5 molecular sieves are used as carrier and phosphotungstic acid (TPA) is used as active ingredient to prepare molecular sieve supported phosphotungstic acid catalysts via impregnation method. The influences of the catalysts on fructose dehydration process are studied in order to realize the preparation of 5-hydroxymethylfurfural in a green and low-cost way. The structure, specific surface area, pore size and pore volume of the catalysts are investigated by XRD and BET. The influences of reaction temperature, reaction time and catalyst dosage on the yield of 5-hydroxymethylfurfural are examined. It is indicated that TPA/ZSM-5 with a mass ratio of 20:10 has a good dispersion and catalytic activity, over which the yield of 5-hydroxymethylfurfural can reach 77.62% as fructose dosage is 5 g, reaction temperature maintains at 140℃, reaction lasts for 2 h and catalyst dosage is 0.5 g.

Key words: phosphotungstic acid; catalyst; fructose; 5-hydroxymethylfurfural

随着经济的快速发展,传统能源煤、石油、天然气被不断消耗,人类将面临着日益严重的能源危机。为解决这一问题,寻找可再生、无污染、清洁的新型能源备受学者关注^[1-2]。

与传统能源相比,生物质能源是一种含量丰富、可再生的能源,有望成为世界各国用来解决传统能源危机和实现可持续性发展战略的重要选择。目前,采用生物质资源转化制备 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 备受关注。理由是 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 是一种重要医药化工中间体,通过诸多化学反应能够制备出数百种化学品,被广泛应用于医药品、高分子材料、染料添加剂等方面,同时也有希望成为利用可再生的生物质资源替代传统资源合成化学品的突破

点,其应用前景非常广阔^[3-5]。

近年来,在果糖转化制备 5-HMF 的研究中,固体酸催化剂以制备简单、不腐蚀设备、热稳定性好、低温活性好、易分离、可重复使用等优点一直备受关注。Yang^[6]研究了功能硅纳米酸性催化剂用于果糖脱水制备 5-HMF 的工艺;Filipe 等^[7]研究了磷酸催化果糖制备 5-HMF;刘彦丽^[8]研究了 WO₃/ZrO₂ 固体酸催化果糖脱水制备 5-HMF;张玉军等^[9]研究了氧化锆负载磷钨酸催化果糖制备 5-HMF。笔者以分子筛为载体,磷钨酸为活性组分,采用浸渍法制备负载型分子筛磷钨酸催化剂 (TPA/ZSM-5),并应用于果糖脱水制 5-HMF 工艺中,同时考察了反应温度、反应时间及催化剂质量对果糖

收稿日期: 2019-12-06; 修回日期: 2020-07-03

基金项目: 辽宁省科学研究经费项目 (20191362103); 辽宁省自然科学基金 (2019-ZD-0347); 国家级大学生创新训练项目 (201913621017)

作者简介: 刘思乐 (1986-), 女, 硕士, 讲师, 主要从事先进能源技术和资源综合利用及化工过程的开发与强化等研究, sl.0117@163.com; 吴静 (1959-), 女, 博士, 教授, 主要从事绿色化学工艺和催化反应过程的开发、精细化工催化、催化新材料与新技术等研究, 通讯联系人, wujing7275@163.com。

脱水工艺的影响。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

实验药品:果糖、氮气、二甲亚砷、磷钨酸、分子筛、氨水、甲醇。

实验仪器:焙烧炉、集热式恒温磁力搅拌器、电热鼓风干燥箱、液相色谱仪、超声仪。

1.2 催化剂制备

浸渍法制备磷钨酸负载分子筛催化剂的过程如下:在 600℃,将分子筛(ZSM-5)焙烧 4 h 进行活化,将一定质量的磷钨酸(TPA)溶于水中,配置成饱和溶液,将一定质量的分子筛浸渍于磷钨酸饱和溶液中(分子筛与磷钨酸按质量比计算),浸渍 24 h,之后在 110℃下干燥 3 h,250℃下焙烧 4 h,冷却至室温,制得磷钨酸负载分子筛催化剂。根据磷钨酸与分子筛质量比的不同,制备 A-TPA/ZSM-5 (5:10)、B-TPA/ZSM-5 (10:10)、C-TPA/ZSM-5 (15:10)、D-TPA/ZSM-5 (20:10)、E-TPA/ZSM-5 (25:10) 5 种催化剂。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 X-射线衍射分析(XRD)

催化剂样品的晶相分析在 Rigaku D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪上完成,测定条件为:室温,Cu 靶 K α 射线,Ni 滤波,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,波长为 0.154 06 nm,夹缝为 1 nm。

1.3.2 比表面积测定(BET)

催化剂的比表面积和孔结构测试在美国康塔公司 Autosorb-iQ-C 型物理化学吸附仪上进行。首先于 300℃将催化剂样品真空脱气处理 3 h,除去样品已吸附的杂质气体和水分。采用氮气作为吸附质,在液氮温度(77 K)下吸附。根据吸附等温线并采用 BET 法计算比表面积、孔容和平均孔径。

1.4 5-HMF 的制备及分析方法

1.4.1 5-HMF 的制备

利用油浴加热冷凝回流反应装置,在氮气保护条件下,以 TPA/ZSM-5 为催化剂、果糖为原料脱水制 5-羟甲基糠醛。在三口烧瓶中加入一定量果糖、二甲亚砷、TPA/ZSM-5,在一定的温度下反应 1~3 h,反应结束后用布氏漏斗过滤分离固体酸催化剂和产物,将产物进行液相色谱的定量分析。

1.4.2 5-HMF 的分析方法

利用液相色谱的外标法对 5-HMF 进行定量分析。具体过程如下:配制 5 种不同浓度的 5-HMF 的

标准溶液,利用液相色谱测定不同浓度下对应的峰面积,根据浓度和峰面积绘制出 5-HMF 标准溶液曲线,并得到线性回归方程,利用方程计算产物中 5-羟甲基糠醛的收率。

2 实验结果与讨论

2.1 最优催化剂配比的选择

以果糖为原料并采用浸渍法制备 TPA/ZSM-5 催化剂,据 TPA 与 ZSM-5 质量的不同,制备 A、B、C、D、E 5 种催化剂。在反应温度为 140℃、反应时间为 2 h、催化剂质量为 0.5 g 的条件下,考察了 A、B、C、D、E 5 种催化剂对果糖脱水制 5-HMF 收率的影响,结果如表 1 所示。

表 1 催化剂种类与 5-HMF 收率关系

催化剂种类	A	B	C	D	E
5-HMF 收率/%	55.87	62.73	70.71	77.75	32.20

由表 1 可知,5-羟甲基糠醛的收率随催化剂活性组分和载体质量比的增加先增大后减小,当 TPA 与 ZSM-5 的质量比为 20:10 时,产物的收率最大。

2.2 反应条件优化

为进一步优化 TPA/ZSM-5 催化剂对果糖脱水制 5-HMF 收率的影响,针对制备的 TPA/ZSM-5 (20:10) 催化剂,考察了反应温度、反应时间、催化剂质量对果糖脱水制 5-HMF 收率的影响。

2.2.1 反应温度对收率的影响

以 TPA/ZSM-5 (20:10) 为催化剂,在果糖质量为 5 g、反应时间为 2 h、催化剂质量为 0.5 g 条件下,考察反应温度对 5-HMF 收率的影响,结果如图 1 所示。

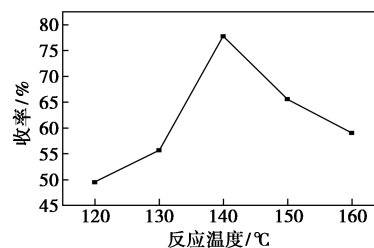


图 1 反应温度与收率关系

由图 1 可知,5-HMF 的收率随反应温度的升高先增大后减小,当温度在 140℃时,5-HMF 收率达到最大。其原因是当反应温度较低时,果糖脱水生成 5-HMF 的速率相对较慢,需要较长的时间才会反应完全;当反应温度较高时,虽然有利于加快反应速率,缩短 5-HMF 形成的时间,但温度过高容易使

果糖焦化、碳化,催化剂的活性降低甚至失活。因此,适宜的反应温度为140℃。

2.2.2 反应时间对收率的影响

以TPA/ZSM-5(20:10)为催化剂,在果糖质量为5g、催化剂质量为0.5g、反应温度为140℃条件下,考察反应时间对5-HMF收率的影响,结果如图2所示。

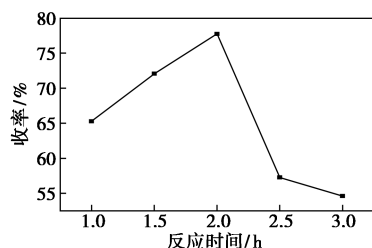


图2 反应时间与收率关系

由图2可知,5-HMF的收率随反应时间的增大先增大后减小,当反应时间为2h时,5-HMF的收率达到最大。当反应时间为2.5h后,5-HMF的收率随着反应时间的不断延长而呈现下降趋势,此时说明反应基本达到了平衡,5-HMF分子与自身或其他分子之间自由碰撞发生了聚合反应,导致其产率小于聚合率。与此同时,当5-HMF的产量增加到一定程度时会进一步发生分解反应,进而使得5-HMF的收率降低^[10]。

2.2.3 催化剂质量对收率的影响

以TPA/ZSM-5(20:10)为催化剂,在果糖质量为5g、反应时间为2h、反应温度为140℃条件下,考察催化剂质量对5-HMF收率的影响,结果如图3所示。

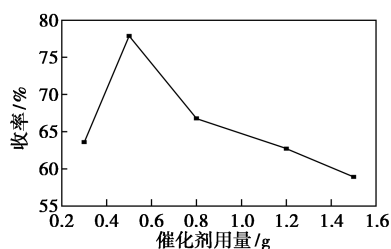


图3 催化剂质量与收率关系

由图3可知,5-HMF的收率随催化剂质量的增加先增大后减小,当催化剂质量过高时,产物中5-HMF的浓度比较高,分子间易发生聚合反应;当催化剂质量过低时,果糖解聚过程缓慢,形成5-HMF的浓度也较低,当催化剂质量为0.5g时,5-HMF的收率最高。因此,适宜的催化剂质量能够促进果糖的转化。

2.2.4 适宜工艺条件的确定

为确定果糖脱水制5-HMF适宜的反应条件,以5-HMF收率为实验指标,进一步考察了反应温度、反应时间、催化剂质量对果糖脱水制5-HMF收率的影响,并采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交实验。因素水平表如表2所示。

表2 因素水平表

因素	反应温度/℃	反应时间/h	催化剂质量/g
水平	a	b	c
1	130	1	0.5
2	140	2	0.8
3	150	3	1.2

极差分析结果如表3所示。

表3 极差分析结果表

均值	反应温度/℃	反应时间/h	催化剂质量/g
I_j/k_j	155.31	164.17	194.34
II_j/k_j	200.88	188.72	166.63
III_j/k_j	158.71	162.01	153.93
D_j	22.785	13.355	20.205

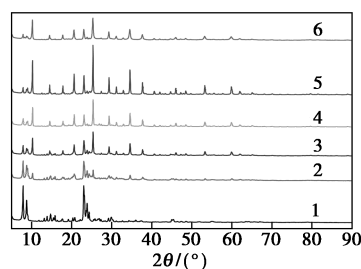
注: I_j 为正交表中第 j 列“1”水平所对应的氢产率之和; k_j 为正交表中第 j 列同一水平出现的次数; I_j/k_j 为第 j 列“1”水平所对应的静吸附容量的平均值; D_j 为第 j 列的极差。

由表3的极差分析结果可知,反应温度对5-HMF的收率影响最大,催化剂质量次之,影响最小的是反应时间,最优的反应条件为:反应温度为140℃,反应时间为2h,催化剂质量为0.5g,在此条件下5-HMF的收率为77.62%。

2.3 催化剂表征

2.3.1 X-射线衍射分析(XRD)

为了研究活性组分在载体上的分散效果和晶体结构,分别对ZSM-5及不同质量比的TPA/ZSM-5进行X射线衍射,结果如图4所示。



1—A-ZSM-5;2—B-TPA/ZSM-5(5:10);
3—C-TPA/ZSM-5(10:10);4—D-TPA/ZSM-5(15:10);
5—E-TPA/ZSM-5(20:10);6—F-TPA/ZSM-5(25:10)

图4 不同TPA负载量的XRD谱图

由图 4 中谱线 1 可知,纯 ZSM-5 载体在 7.8、8.7、23.04° 处出现很明显的特征峰。由图 4 中谱线 2~6 可以看出,当 TPA 负载到 ZSM-5 后,除了出现 ZSM-5 的特征峰,还在 10.2、25.4、29.4° 和 53.3° 处出现 TPA 晶体的特征峰,并且随着 TPA 负载量的增大,衍射峰高度也越来越明显,这是由于分子筛载体拥有比较大的比表面积,而且大的孔道使得活性组分在载体上得到高度分散。

2.3.2 比表面积测定(BET)

催化剂的比表面测定结果如表 4 所示。

表 4 催化剂的比表面测定结果

样品名称	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
ZSM-5	328.2	0.269	3.58
A	263.2	0.228	3.47
B	234.9	0.192	3.36
C	195.0	0.187	3.19
D	157.0	0.149	3.06
E	100.6	0.132	2.97

由表 4 可知,随着 TPA 负载量的增大,TPA-ZSM-5 催化剂的比表面积、孔体积及孔径都减小,符合负载型固体酸的一般规律。催化剂的比表面积越大,TPA 在 ZSM-5 表面上分散性能越好,分散程度越高,形成的酸中心越多,有利于催化剂活性的发挥,但当负载量过大时会严重阻塞分子筛孔道,从而降低催化剂的催化性能。

3 结论

(1) 采用浸渍法制备的 TPA/ZSM-5 催化剂用于果糖脱水制 5-HMF,并表现出较好的催化活性。

(2) TPA/ZSM-5 催化果糖脱水制备 5-HMF 的反

应过程中表明:适宜的反应温度、反应时间及催化剂质量有利于果糖脱水制 5-HMF 反应的进行。

(3) 各因素对果糖脱水制备 5-HMF 反应影响的显著性依次为反应温度>催化剂质量>反应时间,最优的反应条件为:反应温度为 140℃,反应时间为 2 h,催化剂质量为 0.5 g,此时,5-HMF 的收率为 77.62%。

(4) 由 BET 表征可知,随着 TPA 负载量的增大,TPA-ZSM-5 催化剂的比表面积、孔体积及孔径均减小,符合负载型催化剂的规律。

参考文献

- [1] 罗应,李彦青,柏文俊.葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛工艺研究[J].应用化工,2018,47(9):1884-1891.
- [2] 王建刚,张云云,王勇.分级有序多孔磺化碳催化果糖转化制 5-羟甲基糠醛[J].燃料化学学报,2016,44(11):1341-1347.
- [3] 余开荣,庄军平,王兰英.固体酸催化果糖合成 5-羟甲基糠醛研究进展[J].应用化工,2017,46(9):1792-1800.
- [4] 黄萍珍,顾媛娟,王进兴.由果糖催化合成 5-羟甲基糠醛的研究进展[J].化学通报,2014,77(9):853-864.
- [5] Dou Youwei, Zhou Shuai, Claudio Oldani. 5-Hydroxymethylfurfural production from dehydration of fructose catalyzed by Aquivion@ silica solid acid[J]. Fuel, 2018, 214:45-54.
- [6] Yang Zhenzhen, Qi Wei. Functionalized silica nanoparticles for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296:209-216.
- [7] Filipe N D C Gomes, Fabiana M T Mendes. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid[J]. Catalysis Today, 2017, 279:296-304.
- [8] 刘彦丽,王福余,王崇等.固体酸 WO_3/ZrO_2 催化果糖脱水合成 5-羟甲基糠醛[J].化工进展,2013,33(1):105-109.
- [9] 张玉军,张迎周,任亚辉,等.氧化锆负载磷钨酸催化果糖制备 5-羟甲基糠醛[J].精细石油化工,2013,30(3):16-20.
- [10] Qu Y S, Huang C P, Zhang J, et al. Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a recyclable sulfonated organic heteropolyacid salt[J]. Bioresource Technology, 2012, 106:170-172. ■

(上接第 158 页)

- [4] Tada S, Shimizu T, Kameyama H. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37:5527-5531.
- [5] Yan Xiaoliang, Liu Yuan, Zhao Binran. Methanation over Ni/SiO₂: Effect of the catalyst preparation methodologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38:2283-2291.
- [6] Lu B, Kawamoto K. Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas[J]. Fuel, 2013, 103:699-704.
- [7] Thien An Le, Jong Kyu Kang, Sae Ha Lee, et al. CO and CO₂ methanation over Ni/ γ -Al₂O₃ prepared by deposition-precipitation method[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19

(6):3252-3262.

- [8] 张加赢,辛忠,孟鑫,等.基于 MCM-41 的镍基甲烷化催化剂活性与稳定性[J].化工学报,2014,65(1):160-168.
- [9] 赵化龙,赵彬然,闫晓亮,等.介质阻挡放电等离子体处理载体对 CO 甲烷化 Ni-SiO₂ 催化剂性能的改进[J].化工学报,2013,64(1):283-288.
- [10] 莫文龙,马风云,刘月娥,等.焙烧温度对 CO₂-CH₄ 重整合成气 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J].无机材料学报,2016,31(3):234-240.
- [11] 胡贤辉,王兴军,徐超,等.沉淀剂对镍基甲烷化催化剂性能的影响[J].燃料化学学报,2012,40(4):430-435.
- [12] 王海龙,马风云,莫文龙,等.沉淀剂对浆态床合成甲醇铜基催化剂性能的影响[J].天然气化工,2015,40(3):26-31. ■