

金属盐改性凹凸土的制备及催化竹粉制备糠醛和 5-羟甲基糠醛的研究

毕浩然^{1,2}, 张宇^{1,2}, 黄玲玲^{1,2}, 刘玉环^{1,2}, 付桂明^{1,2}, 彭红^{1,2*}

(1.南昌大学生物质转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047;

2.南昌大学食品科学与技术国家重点实验室, 江西 南昌 330047)

摘要:以被离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐 (BmimAc) 预处理的竹粉为原料, 在水/甲基异丁基酮 (MIBK) 双相体系中微波加热下制备糠醛 (FF) 和 5-羟甲基糠醛 (HMF)。考察了 8 种金属盐 (ZnCl₂、FeCl₂、SnCl₂、CrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、Fe₂(SO₄)₃、Al₂(SO₄)₃) 的催化活性, 并将催化活性最强的金属盐 (MS) 负载到凹凸棒土 (ATP) 上获得固体酸催化剂, 对制备的固体酸催化剂进行表征并评估其催化性能。结果表明, 在相同反应条件下 FeCl₃ 的催化活性最高, FF 和 HMF 的产率分别达到 78.96% 和 35.04%; 与 ATP 相比, 经 FeCl₃ 和 H₂SO₄ 共同改性后获得的 ATP-S-Fe 固体催化剂的比表面积、孔径以及酸强度都发生了不同程度的增大; 在相同反应条件下, ATP-S 和 ATP-S-Fe 的催化活性相当, 且均稍弱于 1% H₂SO₄。

关键词:竹粉; FF; 5-羟甲基 FF; 改性凹凸土; 减压蒸馏

中图分类号: TQ251.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0108-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.021

Preparation of metal salts modified attapulgite and its application for catalytic production of furfural and 5-hydroxymethyl furfural from bamboo powder

BI Hao-ran^{1,2}, ZHANG Yu^{1,2}, HUANG Ling-ling^{1,2}, LIU Yu-huan^{1,2},

FU Gui-ming^{1,2}, PENG Hong^{1,2*}

(1.Engineering Research Center for Biomass Conversion of Ministry of Education, Nanchang University,

Nanchang 330047, China; 2.State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Furfural (FF) and 5-hydroxymethyl furfural (HMF) are prepared from bamboo powder pretreated with 1-butyl-3-methylimidazole acetate (BmimAc) ionic liquid under microwave heating in water/methyl isobutyl ketone (MIBK) two-phase medium. The catalytic activities of eight kinds of metal salts, including ZnCl₂, FeCl₂, SnCl₂, CrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, Fe₂(SO₄)₃, and Al₂(SO₄)₃, are compared and evaluated. The metal salt with the strongest catalytic activity is loaded onto attapulgite (ATP) to obtain a solid acidic catalyst, which is then characterized and its catalytic performance is evaluated. It is shown that the highest yields of FF (78.96%) and HMF (35.04%) are obtained when FeCl₃ is used as the catalyst under the same reaction conditions. Compared with ATP, the specific surface area, pore size, and acidic strength of ATP-S-Fe obtained through modification of ATP by FeCl₃ and H₂SO₄ together increase. Under the same reaction conditions, the catalytic activities of ATP-S and ATP-S-Fe are almost equivalent, and both slightly weaker than that of 1 wt% H₂SO₄.

Key words: bamboo powder; furfural; 5-hydroxymethyl furfural; modified attapulgite; vacuum distillation

随着全球化石资源日益消耗及其带来的环境问题的日益突出, 可再生资源替代化石资源迫在眉睫^[1-2]。木质纤维生物质是重要可再生资源, 具有产量丰富、来源广、碳含量丰富等优点, 以其为原料开发燃料、化学品和材料等已受到广泛关注^[1-6]。纤维素 (CE) 和半纤维素 (HE) 是木质纤维生物质的重要组成, 其质量分数达到 80% 以上, CE 和 HE 均属多糖^[1-2], 可通过化学和生物途径将其转化为多种化学品^[1-7], 其中重要平台化合物糠醛 (FF) 与 5-

羟甲基糠醛 (HMF) 分别是 HE 和 CE 降解的重要产物之一^[4-5,7,9]。

以木质纤维生物质为原料制备 FF 和 HMF 时最常用的催化剂是 HCl、H₂SO₄^[2]。Guo 等^[4]以果糖-葡萄糖混合物为原料, 在 155℃、0.05 mol/L 的 H₂SO₄ 为催化剂及 MIBK 和水为反应溶剂, HMF 的最高收率为 81%, 果糖和葡萄糖的转化率分别为 96% 和 95%。但无机酸催化剂存在污染环境、副产物多和对设备腐蚀严重等不足。多种金属盐 (MS)

收稿日期: 2021-10-16; 修回日期: 2022-07-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22068025); 江西省研究生创新专项资金项目 (YC2020-S058)

作者简介: 毕浩然 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为木质纤维生物质资源的高值化利用, 764343322@qq.com; 彭红 (1978-), 女, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为木质纤维生物质资源的高值化利用, 通讯联系人, penghong@ncu.edu.cn。

具有 Lewis 酸或 Brønsted 酸的特性,也具有催化葡萄糖、木糖、CE 和 HE 生成 FF 和 HMF 的催化活性。但 MS 需要以水作为反应介质时才表现出催化活性,且易与水形成络合物,不易实现催化剂与反应介质和产物的分离,从而限制了其作为催化剂的大规模的使用。因此,需发展催化活性高、易于产物分离、易制备、成本低、对设备腐蚀强度弱的固体催化剂。目前,已开发多种可催化木质纤维素生物质制备 FF 和 HMF 的固体催化剂^[7-8]。

凹凸棒土(ATP)是一种含水富硅铝镁酸盐的具有链层状结构的黏土矿物,其分子式为 $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH)_4 \cdot 4H_2O$ 。由于 ATP 中的 Mg 常常被 Al 和 Fe 所代替,故其分子式也可表示为 $MgAlFeSi_8O_{20}(OH)_2(OH)_4 \cdot 4H_2O$ 。ATP 具有储量丰富、稳定性好、无毒、价格低、吸附力强、离子交换活性强、强度高特点,广泛应用于吸附剂和催化剂载体等领域^[9-10]。

笔者通过对不同 MS 在由水和 MIBK 组成的双相反应体系中催化竹粉转化为 FF 和 HMF 的效果进行比较,筛选出催化效果最好的 MS,将其负载到 ATP 上制备出固体催化剂,并对催化剂进行表征,以 FF 和 HMF 的产率来评估催化活性。最后通过减压蒸馏和减压精馏相结合的方式分离纯化,以期能够获得目标产物和回收萃取相 MIBK。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

毛竹,采自江西省南昌市梅岭镇,将毛竹切片后干燥、粉碎、过筛,粒径为 40~100 目; H_2SO_4 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 和甲醇(色谱纯),西陇科学股份有限公司生产;MIBK、FF 和 HMF 标准品(色谱纯)、 $ZnCl_2$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 和 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$,上海麦克林生化科技有限公司生产; $AlCl_3 \cdot 6H_2O$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; $CrCl_3$,上海源叶生物科技有限公司生产;1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐(BmimAc),上海成捷化学有限公司生产;ATP(325 目),河南铂润铸造材料有限公司生产。以上试剂除特定标明外,均为分析纯。

1.2 实验装置

DF-101S 集热式恒温磁力搅拌器,巩义予华仪器有限公司生产;FZ102 微型植物粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司生产;YB-FD-1 冷冻干燥机,上海亿倍实业有限公司生产;1260 高效液相色谱(HPLC),美国 Agilent 公司生产;Discover-SP 环

形聚焦单模微波合成仪,美国 CEM 公司生产;DZF-6020 真空干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司生产;马弗炉,上海一恒科技有限公司生产;HUASIDAS-7200 全自动动态吸附仪(NH_3 -TPD),湖南华思仪器有限公司生产;D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司生产;Thermo Fisher Scientific 傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国 Nicolet 公司生产;Autosorb iQ03031399 气体吸附仪(BET),美国康塔仪器生产。

1.3 实验方法

1.3.1 毛竹竹粉的预处理及成分的测量

将原料竹粉(RB)与离子液体 BmimAc 按质量比 1:5 混合后,在 CEM 微波合成仪中 100℃ 微波加热 15 min,功率为 80 W,并搅拌。后向竹粉与 BmimAc 混合物中加入无水乙醇 100 mL,搅拌后静置 2 h,5 000 r/min 离心 5 min。将离心得到的沉淀用蒸馏水洗涤以去除残留的离子液体,后冷冻干燥 12 h,获得预处理竹粉(PB)。

采用硝酸乙醇法测定 PB 中 CE 的质量分数,酸不溶木素和 HE 质量分数分别按照 GB/T 2677.8—94 和 GB/T 2677.9—94 中所述的方法进行测定。PB 中 CE、HE 和木素的质量分数分别为 35.74%、22.18% 和 16.85%。

1.3.2 MS 的筛选

将 0.02 g MS、0.1 g PB、2 mL 蒸馏水和 10 mL MIBK(作为萃取相)加入 35 mL 石英管中,密封,后在 CEM 微波合成仪中加热至 180℃ 并搅拌,并保持 20 min,微波功率为 80 W。反应完毕后迅速冷却至 50℃。将反应相和萃取相分离,用 HPLC 分析 FF 和 HMF 的质量分数,采用外标法进行定量,通过式(1)和式(2)计算 FF 和 HMF 的产率。评估的 MS 包括 $FeCl_3$ 、 $FeCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $SnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 和 $CrCl_3$,并与 1% H_2SO_4 进行比较,根据 FF 和 HMF 的产率确定具有高催化活性的目标 MS。

FF 产率 =

$$m_1 / \{ [(m \times A_1) / 132.115] \times 96.09 \} \times 100\% \quad (1)$$

HMF 产率 =

$$m_2 / \{ [(m \times A_2) / 162.109] \times 126.11 \} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m 为 PB 质量; m_1 为测定的 FF 质量; m_2 为测定的 HMF 质量; A_1 为 PB 中 HE 相对质量分数 22.18%; A_2 为 PB 中 CE 相对质量分数 35.74%。

HPLC 分析条件:Agilent 1260 高效液相色谱仪,Agilent Eclipse Plus C18 柱(5 $\mu m \times 4.6 mm \times 250 mm$),柱温为 30℃,紫外检测器,检测波长为

280 nm, 进样量为 20 μL , 流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{超纯水})=2:3$, 洗脱速度为 0.4 mL/min。所有待测样品进样前均使用 0.22 μm 微孔滤膜过滤。

1.3.3 ATP-S 固体催化剂的制备

称取 15.0 g ATP 放入 150 mL 1 mol/L H_2SO_4 溶液中, 30 $^\circ\text{C}$ 搅拌 3 h 后静置 12 h 并离心, 获得的沉淀在 80 $^\circ\text{C}$ 真空干燥, 随后在 500 $^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h, 最终获得改性凹凸土(ATP-S)。另外, 称取 15.0 g ATP 和 2.0 g 具有最强催化活性的 MS 同时放入 150 mL 1 mol/L H_2SO_4 溶液中, 其他条件不变, 获得 H_2SO_4 和 MS 同时改性的凹凸土。

1.3.4 ATP-S 催化剂的表征

利用 FT-IR 分析凹凸土改性前后官能团变化。样品与 KBr 混合压片, 扫描范围 4 000~500 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

利用 XRD 分析 ATP-S 固体催化剂的晶体结构。扫描范围 5~70 $^\circ$, 扫描速度为 6 $^\circ/\text{min}$, 步长 0.02 $^\circ$ 。

利用 N_2 等温吸附-脱附法测定 ATP-S 固体催化剂的比表面积、孔容和孔径。用 BJH 算法计算催化剂平均孔径, 用 BET 算法计算催化剂比表面积。

利用 NH_3 -TPD 分析 ATP-S 固体催化剂酸含量。样品在 300 $^\circ\text{C}$ 脱气, 降温至 100 $^\circ\text{C}$ 吸附 NH_3 30 min 后吹扫样品, 以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度加热至 700 $^\circ\text{C}$, 同时记录 NH_3 -TPD 信号。

1.3.5 ATP-S 固体催化剂催化竹粉制备 FF 和 HMF

用 ATP-S 催化 PB 中 HE 和 CE 转化为 FF 和 HMF, 并根据 FF 和 HMF 产率评估 ATP-S 的催化活性。反应条件: H_2O 与 MIBK 的体积比为 2:10, 催化剂质量为 0.04 g, PB 添加质量为 0.1 g, 温度为 180 $^\circ\text{C}$, 时间 20 min, 并与未改性凹凸土和 1% H_2SO_4 的催化效果进行比较。

2 结果与讨论

2.1 MS 的筛选

不同 MS 和 1% H_2SO_4 催化 PB 制备 FF 和 HMF 的结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 不同金属氯化物催化 PB 制备 FF 的产率大小顺序: $\text{FeCl}_3 > \text{SnCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_2 > \text{CrCl}_3 > \text{ZnCl}_2$ 。 FeCl_3 和 SnCl_2 催化竹粉制备 FF 的效果最好, FF 产率分别为 78.96% 和 67.54%, 高于 1% H_2SO_4 作为催化剂时的 FF 产率 (62.79%), ZnCl_2 催化时 FF 的收率仅有 20.18%。原因是金属氯化物的 Lewis 酸的强度和金

属离子的氧化性对 FF 产率有较大影响^[11-12]。以金属氯化物催化 PB 时获得的 HMF 产率大小顺序为: $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{CrCl}_3 > \text{SnCl}_2 > \text{FeCl}_2 > \text{ZnCl}_2$, 表明金属氯化物的催化活性和 Lewis 酸强度呈正相关^[12]。

表 1 不同 MS 催化 PB 时 FF 和 HMF 的产率

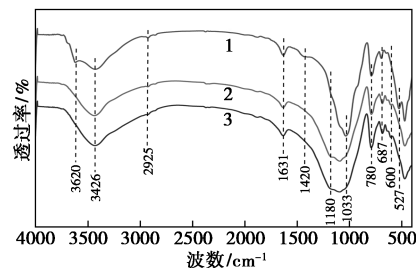
金属盐	产率/%	
	FF	HMF
H_2SO_4	62.79 \pm 6.82	23.54 \pm 1.58
ZnCl_2	20.18 \pm 4.35	3.09 \pm 0.66
FeCl_2	37.69 \pm 2.76	8.62 \pm 2.41
SnCl_2	67.54 \pm 3.61	21.96 \pm 5.77
CrCl_3	35.34 \pm 1.83	27.72 \pm 1.99
FeCl_3	78.96 \pm 3.56	35.04 \pm 0.26
AlCl_3	44.68 \pm 2.10	36.33 \pm 4.79
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	41.85 \pm 3.75	5.55 \pm 0.84
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	35.02 \pm 1.84	8.28 \pm 1.46

对比 AlCl_3 、 FeCl_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的催化效果, 金属阳离子相同时, 氯化物催化的产率比硫酸盐的高, 说明氯离子对反应具有一定的催化作用, 从而导致 FF 和 HMF 的产率更高。综合分析, 选用 FeCl_3 作为凹凸土的改性剂。

2.2 ATP-S 固体催化剂的表征

2.2.1 FT-IR 分析

ATP、ATP-S 和 ATP-S-Fe 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 3 620 cm^{-1} 处是 ATP 中四面体和八面体结构内部 Al—Al—OH 的伸缩振动特征峰^[13], 3 426 cm^{-1} 处是四面体和八面体之间的一OH 的伸缩振动特征峰^[14]; 2 925 cm^{-1} 处是有机杂质的 C—H 的特征峰; 1 631 cm^{-1} 处是物理吸附水的特征峰; 1 420 cm^{-1} 处是碳酸盐中羰基 C=O 的拉伸振动峰; 1 180 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 处分别出现— SO_3H 中 S=O 和—OH 的特征吸收峰^[15]; 1033 处的吸收峰是 Si—O—Si 的反对称伸缩振动特征峰^[14]; 780 cm^{-1} 和 687 cm^{-1} 分别为 Si—O 的弯曲振动和



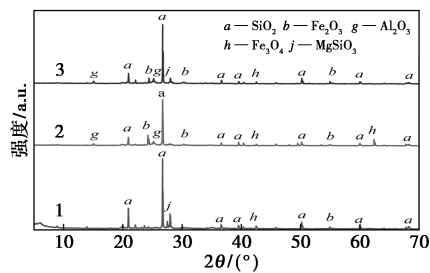
1—ATP; 2—ATP-S; 3—ATP-S-Fe

图 1 ATP 改性前后的 FT-IR 谱

Si—O—Mg 重叠振动^[16]; 527 cm^{-1} 处是 Si—O—Al 的弯曲振动特征峰^[16]。ATP-S 和 ATP-S-Fe 在 3 620 cm^{-1} 和 1 420 cm^{-1} 处的峰消失,说明 1 mol/L H_2SO_4 破坏了 ATP 中四面体与八面体之间的结构,除去了 ATP 中的碳酸盐;在 527 cm^{-1} 处的振动峰消失,表明 Si—O—Al 键被破坏;在 1 180 cm^{-1} 和 600 cm^{-1} 处出现新峰,说明 H_2SO_4 已成功连接到 ATP1。

2.2.2 XRD 分析

改性前后 ATP 的 XRD 谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在 20.9、26.7、36.6、39.5、50.2、60.0° 和 68.1° 等处出现了 ATP 特征衍射峰,其中 20.9° 和 26.7° 分别对应 SiO_2 晶体的 (110) 和 (203) 晶面^[17-18],36.6° 分别对应硅酸盐晶体的 (111) 晶面^[18]; 15.6° 处是 Al_2O_3 的衍射峰; 28.0° 处是 MgSiO_3 的衍射峰; 42.5° 和 54.9° 处分别对应于 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的衍射^[19-20]。



1—ATP; 2—ATP-S; 3—ATP-S-Fe

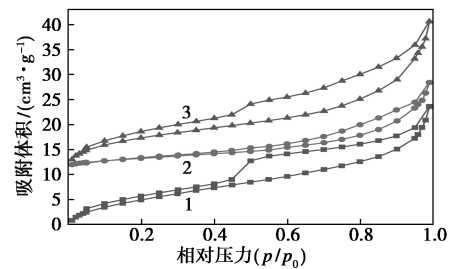
图 2 ATP 改性前后的 XRD 谱

ATP 改性前后的主要区别在于部分金属氧化物晶型的改变。ATP-S 中晶体 SiO_2 的特征衍射峰强度减弱,表明 ATP 经过 H_2SO_4 处理后结构改变; 28.0° 处衍射峰消失,原因是 H_2SO_4 和 ATP 表面的 MgSiO_3 发生了反应, MgSiO_3 的晶型结构遭破坏; 在 24.4° 和 30.2° 处出现 Fe_2O_3 的特征峰, 25.2° 和 62.4° 处分别出现 Al_2O_3 和 Fe_3O_4 的衍射峰,这是由于 ATP 经过 H_2SO_4 处理后金属离子暴露出来,经过高温煅烧后形成了对应的金属氧化物。与 ATP-S 相比, ATP-S-Fe 仅在 33.1° 和 54.9° 处出现了 Fe_2O_3 衍射峰,说明 FeCl_3 和 ATP 发生了化学作用,导致 FeCl_3 被负载在 ATP 上。

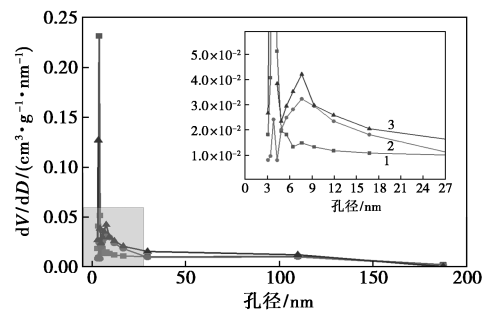
2.2.3 BET 分析

利用 N_2 等温吸附-脱附法对改性前后的 ATP 进行表征,如图 3 所示。由图 3(a) 可知,三者均属于第 IV 型吸附等温线,在低压区主要发生单分子层吸附, N_2 吸附量随着 p/p_0 值的增大而上升,并带有 H_2 型滞后环,说明 ATP 改性前后都具有介孔结

构^[21]。由图 3(b) 可知, ATP 的孔径集中分布在 3~4.5 nm 之间; ATP 经过 H_2SO_4 和高温处理后, 3~4.5 nm 范围内的孔径减少; ATP 同时经过 H_2SO_4 、 FeCl_3 和高温处理后,孔径在 3~4.5 nm 范围内的数量介于 ATP 和 ATP-S 之间,在 6~15 nm 范围内的孔径数量比 ATP-S 中更多。



(a) N_2 吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

1—ATP; 2—ATP-S; 3—ATP-S-Fe

图 3 ATP 改性前后 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布

ATP 改性前后的孔结构参数如表 2 所示。由表 2 中可以看出, ATP 的比表面积、孔容和平均孔径分别为 32.838 m^2/g 、0.043 cm^3/g 和 5.271 nm。与 ATP 相比, ATP-S 的比表面积和孔容减小,而孔径增大; ATP-S-Fe 的比表面积、孔容和孔径均增大。原因是 ATP 经过 H_2SO_4 处理后,内部较小的孔径溶解,引起孔塌陷形成了更大的孔。高温煅烧也会引起小孔的塌陷和大孔的形成。ATP 在 H_2SO_4 和 FeCl_3 共同处理时, Fe^{3+} 同时吸附在溶解物质的位置和未溶解部位,造成 ATP-S-Fe 的比表面积和孔容增大。

表 2 ATP 改性前后的比表面积、孔容和平均孔径

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔径/nm
ATP	32.838	0.043	5.271
ATP-S	9.067	0.027	11.971
ATP-S-Fe	37.726	0.053	5.643

2.2.4 NH_3 -TPD 分析

ATP 改性前后的 NH_3 -TPD 谱图如图 4 所示。

由图 4 中可以看出,ATP、ATP-S 和 ATP-S-Fe 在 160℃ 附近和 500~600℃ 范围内分别出现 2 个脱附峰,表明三者同时存在弱酸中心和强酸中心。与 Lewis 酸位配位的 NH₃ 分子比与 Brønsted 酸位结合的 NH₄⁺ 离子更热稳定^[19],可以推断,低温下的脱附峰归因于 NH₄⁺ 离子,高温下的脱附峰归因于 NH₃ 分子。在 500~600℃ 范围内的脱附峰温度 ATP>ATP-S>ATP-S-Fe,说明 ATP 经 H₂SO₄ 和 FeCl₃ 处理后强酸中心强度减弱;同时,在 500~600℃ 范围内的脱附峰面积 ATP<ATP-S<ATP-S-Fe,表明强酸性位数量增加。改性后的 ATP 增加了高温下的脱附峰面积,表明 ATP-S-Fe 和 ATP-S 的酸度明显提高。

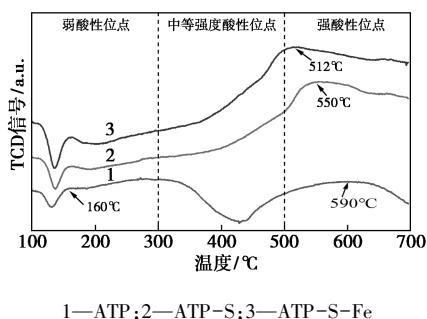


图 4 ATP 改性前后的 NH₃-TPD 曲线

2.3 ATP-S 催化竹粉制备 FF 和 HMF

ATP、ATP-S、ATP-S-Fe 和 1% H₂SO₄ 为催化剂时 FF 和 HMF 的产率如表 3 所示。由表 3 中可以看出,直接以 ATP 为催化剂,FF 和 HMF 的产率极低,说明未改性的 ATP 的催化活性很弱;在 ATP-S 和 ATP-S-Fe 催化作用下,FF 和 HMF 的产率迅速提高,表明催化剂的酸性越强,越有利于竹粉中 CE 和 HE 转化为 FF 类化合物。ATP-S 和 ATP-S-Fe 的比表面积和平均孔径的差异(见表 2),表明固体催化剂的催化活性同时受这 2 个因素的影响。

表 3 改性前后 ATP 催化竹粉时 FF 和 HMF 的产率

催化剂	产率/%	
	FF	HMF
ATP	0.55±0.15	0.54±0.10
ATP-S	52.89±3.36	15.32±3.37
ATP-S-Fe	53.83±1.58	16.28±3.70
H ₂ SO ₄	62.79±6.82	23.54±1.58

改变 ATP-S-Fe 的质量后 FF 和 HMF 的产率如表 4 所示。由表 4 中可以看出,FF 和 HMF 的产率随着 ATP-S-Fe 质量的增加而增大,HMF 和 FF 分别在 ATP-S-Fe 质量为 0.08 g 和 0.06 g 时获得最

大产率(22.96%和 57.16%);进一步增加 ATP-S-Fe 质量,HMF 的产率逐渐下降。这是由于在该条件下 HMF 更容易发生副反应导致产率下降。与采用 1% H₂SO₄ 的催化效果相比(见表 1),在获得相似催化效果的前提下,ATP-S-Fe 更加环保。

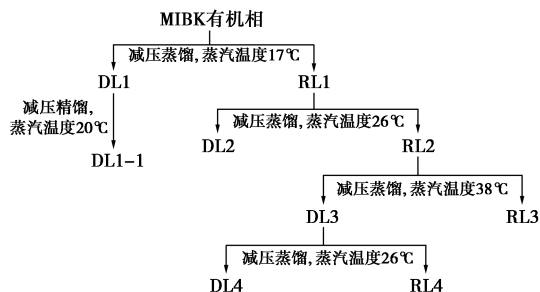
表 4 ATP-S-Fe 用量对 HMF 和 FF 产率的影响

ATP-S-Fe 用量/g	产率/%	
	FF	HMF
0.02	38.40±1.18	7.27±0.33
0.04	53.83±1.58	16.28±3.70
0.06	57.16±0.65	19.56±0.56
0.08	55.51±0.95	22.96±2.17
0.10	56.07±1.00	20.84±3.97
0.20	56.36±2.27	19.94±2.42

注:反应条件:PB 质量为 0.1 g,H₂O 用量为 2 mL,MIBK 用量为 10 mL,180℃ 反应 20 min。

2.4 产物的分离纯化

利用 FF、HMF 和 MIBK 沸点不同进行纯化,具体蒸馏过程和条件如图 5 所示,组分中 FF、HMF 和 MIBK 的质量分数如表 5 所示,代表性的 DL1 和 DL1-1 的 HPLC 谱如图 6 所示。



DL1—第 1 次蒸馏馏分;DL1-1—第 1 次蒸馏馏分再次减压蒸馏馏分;RL1—第 1 次蒸馏剩余组分;DL2—第 2 次蒸馏馏分;RL2—第 2 次蒸馏剩余组分;DL3—第 3 次蒸馏馏分;RL3—第 3 次蒸馏剩余组分;DL4—第 4 次蒸馏馏分;RL4—第 4 次蒸馏剩余组分

图 5 产物的分离纯化流程

表 5 馏出组分和剩余组分中 FF、HMF 和 MIBK 的质量分数

组分	w(FF)/%	w(HMF)/%	w(MIBK)/%
DL1	34.48	—	64.93
DL1-1	1.76	—	97.24
DL2	97.87	—	0.54
DL4	98.64	—	—
RL1	46.63	32.76	15.64
RL3	58.13	31.29	—
RL4	87.29	5.35	—

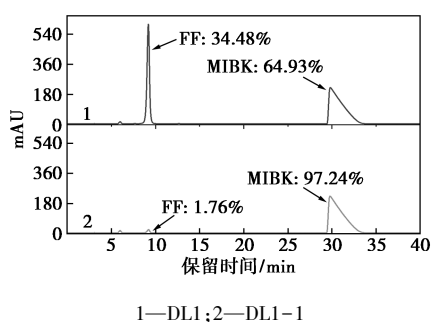


图 6 DL1 和 DL1-1 的 HPLC 谱图

由表 5 可知,经过 4 次减压蒸馏可以很好的将 FF 和 MIBK 分离出来,但 HMF 的分离纯化效果较差。

结果表明,由于 FF 和 HMF 在化学结构和化学性质方面的相似性,完全实现二者的分离比较困难。其中 HMF 较难从产物中分离提纯,原因是由于 HMF 的化学性质更为活泼,在长时间的减压蒸馏过程中大量 HMF 已经氧化聚合生成高聚物。

3 结论

以 FF 和 HMF 产率为评价指标,筛选出催化活性最高的 MS,并用此 MS 和 H_2SO_4 共同对 ATP 进行改性获得 ATP-S 和 ATP-S-Fe 固体催化剂,然后对其进行表征和催化效果评估,并与未改性的 ATP 和经 H_2SO_4 改性的 ATP-S 进行比较,最后对产物进行分离纯化获得目标产品和回收萃取相。主要结论如下:

(1) 在 8 种 MS 中, $FeCl_3$ 表现出最高的催化活性。

(2) 与 ATP 相比,ATP-S-Fe 的比表面积、孔径以及酸强度都提高了;ATP-S 的比表面积远小于 ATP 和 ATP-S-Fe,但 ATP-S 的平均孔径几乎是 ATP 和 ATP-S-Fe 的 2 倍。

(3) 在相同反应条件下,ATP-S 和 ATP-S-Fe 的催化活性相当,且均稍弱于 1% H_2SO_4 。

(4) 采用分步分级减压蒸馏的方式对萃取相进行分离纯化,得到 FF 和 MIBK 的最高纯度分别达到 98.64% 和 97.24%,未获得较高纯度的 HMF 馏分。

参考文献

[1] Singh N, Singhanian R R, Nigam P S, *et al.* Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126415.

[2] Saravanan A, Senthil Kumar P, Jeevanantham S, *et al.* Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126203.

[3] Yook S D, Kim G, Gong G, *et al.* High-yield lipid production from lignocellulosic biomass using engineered xylose-utilizing *Yarrowia lipolytica* [J]. *GCB-Bioenergy*, 2020, 12: 670-679.

[4] Guo W, Zhang Z, Hacking J, *et al.* Selective fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural from a fructose-glucose mixture over a sulfuric acid catalyst in a biphasic system: Experimental study and kinetic modelling [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128182.

[5] Lopes M, Dussan K, Leahy J J. Enhancing the conversion of D-xylose into furfural at low temperatures using chloride salts as co-catalysts: Catalytic combination of $AlCl_3$ and formic acid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 278-286.

[6] Zhang T W, Li W Z, Xiao H N, *et al.* Recent progress in direct production of furfural from lignocellulosic residues and hemicelluloses [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 354: 127126.

[7] Tempelman C H L, Oozeerally R, Degirmenci V, *et al.* Heterogeneous catalysts for the conversion of glucose into 5-hydroxymethyl furfural [J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 861.

[8] Saenluang K, Thivasasith A, Dugkhuntod P, *et al.* In situ synthesis of Sn-Beta zeolite nanocrystals for glucose to hydroxymethyl furfural (HMF) [J]. *Catalysts*, 2020, 10: 1249.

[9] 石莹莹.凹凸棒土基复合光催化剂的制备及其对水中四环素去除性能的研究[D].南京:南京大学,2017.

[10] 唐玉婷,丁思淳,韩承霖.腐殖酸负载对凹凸棒土吸附 $Zn(II)$ 的影响[J].*华南理工大学学报*, 2022, 50(4): 110-118.

[11] Lyu X, Botte G G. Investigation of factors that inhibit furfural production using metal chloride catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126271.

[12] Gagne O C, Hawthorne F C. Empirical Lewis acid strengths for 135 cations bonded to oxygen [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science Crystal Engineering and Materials*, 2017, 73(5): 956-961.

[13] 唐玉婷,丁思淳,韩承霖.腐殖酸负载对凹凸棒土吸附 $Zn(II)$ 的影响[J].*华南理工大学学报*, 2022, 50(4): 110-118.

[14] 李迎春,董良飞,仝驰,等.稀土改性凹凸棒土对低浓度磷的吸附性能[J].*环境工程学报*, 2021, 15(10): 3214-3222.

[15] Tian H, Shao Y, Liang C, *et al.* Sulfated attapulgite for catalyzing the conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate: Impacts of sulfonation on structural transformation and evolution of acidic sites on the catalyst [J]. *Renewable Energy*, 2020, 162: 1576-1586.

[16] Wang Y S, Liang D F, Wang C S, *et al.* Influence of calcination temperature of Ni/Attapulgite on hydrogen production by steam reforming ethanol [J]. *Renewable Energy*, 2020, 160: 597-611.

[17] 刘昊天,蔡子楠,贾天飞,等.单活性中心氧化还原体系引发 N-异丙基丙烯酰胺在凹凸棒土表面的高效接枝聚合[J].*高分子材料科学与工程*, 2020, 36(1): 20-26.

[18] 陈茂,张鑫,谢伟,等.生物炭/凹凸棒土的制备及对磺胺嘧啶的吸附[J].*化工进展*, 2002, 41(5): 2623-2635.

[19] 喻红梅,华平,李建华,等.磁性固体酸催化剂 $Fe_3O_4/C-SO_3H$ 制备及表征[J].*日用化学工业*, 2022, 52(4): 396-403.

[20] 夏强,向小倩,廖小刚,等.可磁分离回收多孔 $CoFe_2O_4$ 的制备及其催化过一硫酸盐降解亚甲基蓝溶液的性能[J].*材料工程*, 2022, 50(6): 107-116.

[21] 王芳芳,张金鑫,朱兆连,等.有序介孔碳负载纳米 CuO_x 强化吸附 2,4-二氯苯酚[J].*南京工业大学学报*, 2022, 44(3): 328-334.

[22] Zhang L, Zhang D S, Zhang J P, *et al.* Design of meso- $TiO_2 @ MnO_x-CeO_x/CNTs$ with a core-shell structure as $DeNO_x$ catalysts: Promotion of activity, stability and SO_2 -tolerance [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(20): 9821-9829. ■