

Au/Sn-deAl- β 的制备及其催化甘油氧化酯化的性能研究

贾豪强, 李馨, 孙培永*, 姚志龙, 张胜红

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:以 SnCl₄ 接枝的脱铝 β 分子筛 (Sn-deAl- β) 为载体, 采用沉积-沉淀 (DP) 法制备了不同 Au 质量分数的 Au/Sn-deAl- β 催化剂; 利用 XRD、XRF、N₂ 物理吸附和 NH₃-TPD 对 Au/Sn-deAl- β 进行表征, 并考察了催化剂制备方法、组成、结构和反应条件对甘油氧化酯化制备乳酸甲酯性能的影响。结果表明, Si/Al 摩尔比为 510, Au 理论质量分数为 1% 且 DP 过程中 pH 为 9.00 的条件下制备的 Au/Sn-deAl- β 催化剂具有最高的乳酸甲酯选择性; Au/Sn-deAl- β 催化剂兼具氧化脱氢位点和 Lewis 酸中心, 能够高选择性地实现甘油氧化酯化制备乳酸甲酯。此外, 甘油氧化酯化的产物与 Au 颗粒尺寸和催化剂酸性密切相关, 小尺寸的 Au 颗粒相对有利于甘油酸甲酯和乙醇酸甲酯的生成。

关键词: 甘油; 氧化酯化; 乳酸甲酯; 催化

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0188-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.034

Preparation of Au/Sn-deAl- β and its catalytic performance for oxidative esterification of glycerol to methyl lactate

JIA Hao-qiang, LI Xin, SUN Pei-yong*, YAO Zhi-long, ZHANG Sheng-hong

(Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Sn-deAl- β is prepared by grafting SnCl₄ onto the dealuminated H β zeolite, and used as a carrier to load Au via a deposition-precipitation (DP) method to obtain Au/Sn-deAl- β catalysts, which are characterized by means of XRD, XRF, N₂ physical adsorption, and NH₃-TPD. The effects of composition, preparation process and structure of catalysts, as well as reaction conditions on the performance of Au/Sn-deAl- β catalysts are investigated in the oxidative esterification of glycerin to methyl lactate. The results indicate that Au/Sn-deAl- β catalyst, with a Si/Al molar ratio of 510, a theoretical Au loading of 1 wt%, and prepared at a controlled pH value of 9.00 in the DP process, delivers the highest selectivity of methyl lactate. Au/Sn-deAl- β catalysts have both oxidative dehydrogenation sites and Lewis acid centers, which can convert efficiently glycerin to methyl lactate. In addition, the products from oxidative esterification of glycerin are closely related to the acidity of catalyst and the size of Au particles. The preferred selectivity of methyl glycerate and methyl glycolate can be obtained over the catalyst with smaller Au particles.

Key words: glycerin; oxidative esterification; methyl lactate; catalysis

乳酸是结构最为简单的手性 α -羟基酸, 因其良好的生物可降解性、人体相容性和易吸收性, 广泛应用于聚乳酸、食品、医药、日化和生物医用新材料等领域^[1]。目前, 90% 的工业乳酸来源于微生物发酵法, 涉及糖类底物预处理、发酵、分离、提纯和精制等多个步骤^[2], 存在与民争粮、效率不高、工艺繁琐、环境不友好等弊端。近年来, 以非食用生物质及其衍生物为原料采用化学法制备可再生乳酸备受关注。其中, 以甘油为原料采用“氧化酯化-水解”法制备乳酸极具市场竞争力, 但其技术难点在于甘油的氧化酯化^[3]。

Heeres 等^[4]报道了 Au/USY 催化甘油氧化酯化制备乳酸甲酯, 但产品中含有大量的 1,3-二羟基丙酮 (DHA) 等中间产物, 乳酸甲酯的收率只有 60%。鉴于含锡 Lewis (L) 酸催化 DHA 脱水异构的高活性, 杨晓梅等将该体系拓展到兼具氧化脱氢活性位点和 L 酸中心的 Au/Sn-USY 双功能催化剂, 乳酸甲酯的选择性和收率分别提高到 90% 和 79%^[5-6]。最近, Pescarmona 等采用 AuPd/CNT 和 Sn-MCM-41 催化甘油氧化酯化, 获得高达 86% 的乳酸甲酯收率^[7-8]; 芦天亮等利用 Au/CuO 和 Sn- β 复合催化剂进一步将反应温度降低到 90°C, 但乳酸甲酯的收率

收稿日期: 2022-06-09; 修回日期: 2023-04-01

基金项目: 北京市教育委员会科技计划项目 (KM 201910017010)

作者简介: 贾豪强 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事甘油催化转化技术开发研究, 1303120867@qq.com; 孙培永 (1979-), 男, 博士, 副教授, 主要从事生物质精细化工研究, 通讯联系人, sunpeiyong@bipt.edu.cn。

也随之降低到 60% 左右^[9-10]。在反应过程方面,甘油首先脱氢氧化为 DHA 或甘油醛,二者为互变异构体且在 Brønsted(B)酸或 L 酸催化作用下进一步脱水生成丙酮醛;丙酮醛在醇溶剂中主要以缩醛的形式存在,能够在 L 酸作用下发生分子内 Cannizzaro 反应重排为乳酸酯,或在 B 酸作用下持续脱水形成稳定的丙酮醛缩醛^[7-12]。其中,甘油氧化脱氢过程是整个反应的决速步。尽管目前研究结果支持甘油氧化酯化反应中活性位点分离的推论,但催化剂的具体构效关系仍有待进一步明确。

为此,笔者采用硝酸处理 H β 分子筛进行部分脱铝以减少催化剂的 B 酸量,采用液相 SnCl₄ 接枝法在上述脱铝 β 分子筛(deAl- β)骨架引入具有 L 酸性的 Sn 位点得到 Sn-deAl- β ,并以此为载体采用沉积-沉淀(DP)法制备了兼具氧化脱氢位点和 L 酸中心的 Au/Sn-deAl- β 催化剂。在优化催化剂组成和制备方法的基础上进一步探讨其催化甘油氧化酯化的构效关系。

1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司生产;H β 分子筛(Si/Al 摩尔比为 25),天津南化催化剂有限公司生产。GC-2014 型气相色谱仪,日本 Shimadzu 公司生产;D8 Focus 型 X-射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司生产;Autosorb-iQ 型气体吸附分析仪,美国 Quantachrome 公司生产;Zetium 型 X-射线荧光光谱仪(XRF),荷兰 Malvern Panalytical 有限公司生产;DAS-7200 型程序升温装置,湖南华思仪器有限公司生产。

2 实验方法

2.1 催化剂制备

2.1.1 Sn-deAl- β 的制备

采用硝酸处理 H β 的方法制备脱铝 β 分子筛,进一步液相接枝制备 Sn-deAl- β 分子筛。室温条件下将适量 SnCl₄·5H₂O 溶于异丙醇配置成 0.5 mol/L 的溶液并升温至 50℃,然后按照 0.01 g/mL 的比例加入 deAl- β 分子筛并在此温度下搅拌 8 h。所得固体冷却、分离、洗涤和 80℃ 干燥后,采用管式炉在 550℃ 和流动空气中(50 mL/min)焙烧 3 h,得到 Sn 质量分数约为 1.5% 的 Sn-deAl- β 分子筛。

2.1.2 Au/Sn-deAl- β 的制备

采用沉积-沉淀(DP)法制备 Au/Sn-deAl- β 催化剂,并通过改变 HAuCl₄ 的浓度调控 Au 的负载

量。将 Sn-deAl- β 分子筛按照 0.01 g/mL 的比例在 60℃ 条件下分散于浓度为 $1.6 \times 10^{-4} \sim 9.6 \times 10^{-4}$ mol/L 的 HAuCl₄ 水溶液中,用浓氨水调节溶液至特定的 pH,并于 60℃ 持续搅拌 8 h。所得固体离心分离后用适量去离子水洗涤 3 次,80℃ 干燥后在 300℃ 流动 N₂ 氛围中焙烧 3 h,得到 Au/Sn-deAl- β 催化剂。

2.2 催化剂表征

XRD 分析:Cu 靶(K α), $\lambda = 0.1542$ nm,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描速率为 4°/min,扫描范围为 5~60°。

N₂ 物理吸-脱附分析:300℃ 脱气处理样品,-196℃ 进行 N₂ 吸附,采用多点 BET 法计算比表面积,以 $p/p_0 = 0.99$ 处的吸附量计算孔径。

氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)分析:500℃ 预处理样品,100℃ 吸附 NH₃ 并用 He 吹扫至基线平稳,然后 10℃/min 升温至 600℃ 进行 NH₃ 脱附,TCD 监测脱附的 NH₃。

2.3 甘油氧化酯化性能评价

甘油氧化酯化的反应性能采用微型高压反应釜进行评价。在 50 mL 不锈钢反应釜体中加入 20 mL 浓度为 0.25 mol/L 的甘油甲醇溶液(0.01% 的萘作为内标物),常温下加入适量催化剂并充入氧气至目标压力,以 10℃/min 的速率升温至既定反应温度并开始计时。反应后的溶液经水浴冷却和微孔滤膜(0.45 μ m)分离后,采用配置有 HP-5 毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm×0.25 μ m)的气相色谱仪进行分析。产物主要有乳酸甲酯(ML)、甘油酸甲酯(MGe)、乙醇酸甲酯(MGo)和丙酮酸甲酯(MP),整体反应的碳平衡为 92%~98%。其中,甘油的转化率[X(GLY)]采用内标法进行计算,产物 P_i 选择性[S(P_i)]以转化的甘油为基准进行计算,其计算式分别为:

$$X(\text{GLY})/\% = [n(\text{GLY})_{\text{conv}}/n(\text{GLY})_0] \times 100 \quad (1)$$

$$S(P_i)/\% = [n(P_i)/n(\text{GLY})_{\text{conv}}] \times 100 \quad (2)$$

式中: $n(\text{GLY})_0$ 、 $n(\text{DHA})_{\text{conv}}$ 和 $n(P_i)$ 分别为反应前甘油的物质的量、反应中甘油转化的物质的量以及产物 P_i 的生成的物质的量。

3 结果与分析

3.1 Au/Sn-deAl- β 催化剂

3.1.1 制备过程 pH 的影响

以氨水调控 HAuCl₄ 溶液的 pH,Au/Sn-deAl- β 采用 DP 法进行制备。制备过程中溶液的 pH 对催

剂表面 Au 负载量及其催化甘油氧化酯化反应性能的影响如表 1 所示。对于理论负载量为 1% 的 Au/Sn-deAl- β 催化剂,随着溶液 pH 从 8.50 增加到 9.00, Au 的实际负载量从 0.64% 增大到 0.91%; 然后随 pH 的持续升高而缓慢降低,表明 pH 为 9.00 时有利于 AuCl 负离子在 Sn-deAl- β 载体表面的沉积。N₂ 物理吸附实验结果显示, Au/Sn-deAl- β 的比表面积(S_{BET})和孔体积(V_p)也大致随 pH 的提高先增大后降低,在 pH 为 9.00 时分别为 374 m²/g 和 0.331 mL/g。以上数据表明,控制 DP 过程中溶液的 pH 为 9.00 不仅能够获得较高的 Au 利用率,而且能够最大限度地维持 H β 分子筛的骨架结构。

表 1 DP 法 pH 对 Au/Sn-deAl- β 物性及其催化甘油氧化酯化反应性能的影响

pH	Au 质量 分数/%	$S_{\text{BET}}/$ (m ² ·g ⁻¹)	$V_p/$ (mL·g ⁻¹)	$X(\text{GLY})/$ %	$S(\text{ML})/$ %
8.50	0.64	361	0.311	20.1	63.0
8.75	0.87	364	0.297	21.0	72.6
9.00	0.91	374	0.331	20.4	74.5
9.25	0.89	330	0.325	20.1	67.4
9.50	0.87	341	0.316	18.5	61.3
9.75	0.87	306	0.298	20.4	55.6
10.00	0.76	292	0.280	18.3	51.9

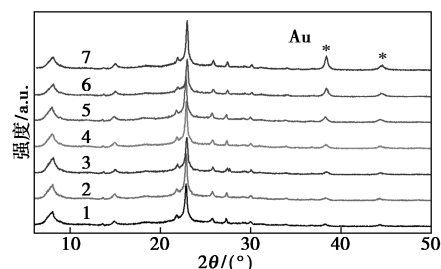
注:反应条件:反应温度为 160℃, 1.0 MPa O₂, 0.25 mol/L 甘油甲醇溶液。

此外,DP 法制备过程中溶液的 pH 也影响 Au/Sn-deAl- β 催化甘油氧化酯化反应的性能,如表 1 所示。从表 1 中可以看出,乳酸甲酯的选择性随 DP 法 pH 的提高先增大后降低,在 pH 为 9.00 时达到最大值 74.5%; 当 pH 超过 9.00 时,乳酸甲酯选择性随着 pH 的升高持续降低并与催化剂比表面积和孔体积的变化规律一致。结合 DP 过程中溶液 pH 对 Au/Sn-deAl- β 表面 Au 负载量、比表面积及其催化甘油氧化酯化反应性能的影响,可以初步推断控制 pH 为 9.00 是 DP 法制备 Au/Sn-deAl- β 催化剂的适宜条件。

3.1.2 催化剂表面 Au 负载量的影响

控制 DP 过程中溶液的 pH 为 9.00, 改变 HAuCl₄ 的用量制备了不同 Au 负载量的 Au/Sn-deAl- β 催化剂,并利用 XRD 对其结构进行表征,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,2 θ 为 8.0°、22.9°、25.8° 和 27.4° 处的强衍射峰为 β 分子筛的特征衍射峰^[13],证实 Au/Sn-deAl- β 中 β 分子筛的骨

架得以保持;在 2 θ 为 38.3° 和 44.4° 处观察到的弱衍射峰分别对应于 Au 的 (111) 和 (200) 晶面。随 Au 负载量的提高,38.3° 和 44.4° 处衍射峰的强度逐步增强,由 Scherrer 公式计算出 Au 的平均粒径也相应从 5.3 nm 增加到 22.1 nm。



1—0.18%; 2—0.43%; 3—0.50%; 4—0.76%; 5—0.91%; 6—1.19%; 7—1.36%

图 1 不同金质量分数的 Au/Sn-deAl- β 催化剂的 XRD 谱图

Au 质量分数的提高对甘油氧化反应中乳酸甲酯的选择性无明显影响,如表 2 所示。从表 2 中可以看出,随着 Au 质量分数从 0.33% 提高到 1.36%, 乳酸甲酯和甘油酸甲酯的选择性始终分别在 70% 和 8% 附近波动,但乙醇酸甲酯的选择性却从 10.6% 持续降低到 4.8%。尽管 DHA 是 Au 催化甘油氧化脱氢的主要初始产物,但其后续在 L 酸作用下脱水异构为乳酸甲酯的过程与氧化脱氢位点无关。因此,在相似的甘油转化率时乳酸甲酯的选择性与 Au/Sn-deAl- β 催化剂表面 Au 粒子尺寸无直接联系。另一方面,乙醇酸甲酯的选择性随 Au 粒子尺寸的增大而降低,表明小尺寸 Au 粒子在甘油氧化过程中更容易断裂其分子内的 C—C 键,形成乙醇酸甲酯以及草酸二甲酯等氧化裂解产物。

表 2 金质量分数对 Au/Sn-deAl- β 催化甘油氧化酯化性能的影响

Au 质量 分数/%	转化率/ %	选择性/%			
		ML	MP	MGo	MGe
0.18	23.8	70.1	4.59	10.6	7.3
0.43	21.1	69.1	3.45	8.3	7.7
0.50	20.1	70.4	4.24	7.3	7.1
0.76	19.7	69.3	3.37	6.8	9.2
0.92	19.9	70.8	3.30	5.4	8.2
1.19	21.3	72.3	3.27	4.8	8.7
1.43	21.9	71.2	2.56	3.7	10.4

注:反应条件:反应温度为 160℃, 1.0 MPa O₂, 0.25 mol/L 甘油甲醇溶液。

3.1.3 催化剂 Si/Al 摩尔比的影响

Si/Al 摩尔比对 Au/Sn-deAl- β 催化剂的结构及其催化甘油氧化酯化反应的性能的影响如图 2 和表 3 所示。从图 2(a) 中可以看出,随着 Si/Al 摩尔比从 370 增大到 1 370, Au(111) 和(200) 晶面的衍射峰强度逐步降低,由此计算得到的 Au 粒子的平均粒径从 15.6 nm 减小为 9.1 nm,说明高 Si/Al 摩尔比的 Sn-deAl- β 分子筛能够促进 Au 颗粒的分散。此外,从图 2(b) 中可以看出,300℃ 左右的 NH₃ 脱附峰对应于催化剂表面的中强酸位点,其峰强度和面积随 Si/Al 摩尔比的增大逐步减弱并在 Si/Al 摩尔比为 1 370 时基本消失,表明 Au/Sn-deAl- β 催化剂的酸性随 Si/Al 摩尔比的提高迅速降低。

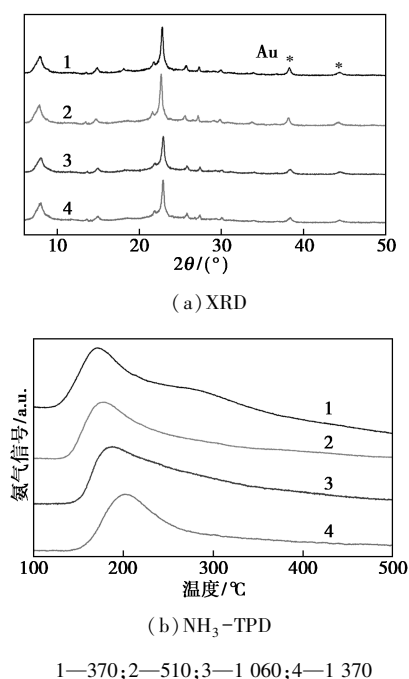


图 2 不同 Si/Al 摩尔比的 Au/Sn-deAl- β 催化剂的 XRD 图和 NH₃-TPD 图谱

从表 3 中可以看出,随着 Si/Al 摩尔比从 370 提高到 510,乳酸甲酯的选择性相应从 65.1% 增加到 75.9%,但持续提高 Si/Al 摩尔比到 1 370 却导致乳酸甲酯的选择性降低为 53.6%;同时,甘油酸甲酯和乙醇酸甲酯的选择性分别从 5.0% 和 6.2% 增加到 11.6% 和 12.2%。原因是 Si/Al 摩尔比的提高一方面降低了催化剂的酸性及其催化 DHA 脱水重排反应的活性;另一方面也有助于促进 Au 的分散并获得小尺寸的 Au 粒子,进而提高甘油深度氧化和裂解产物的选择性。因此,Si/Al 摩尔比为 510 的 Sn-deAl- β 分子筛是 DP 法负载 Au 的适宜载体。

表 3 Si/Al 摩尔比对 Au/Sn-deAl- β 催化性能的影响

Si/Al 摩尔比	Au 质量分数/%	转化率/%	选择性/%		
			ML	MGe	MGo
370	0.87	20.7	65.1	6.7	6.3
510	0.88	21.0	75.9	5.0	6.2
1060	0.91	18.8	68.6	10.1	6.0
1370	0.79	20.0	53.6	11.6	12.2

注:反应条件:反应温度为 160℃,1.0 MPa O₂,0.25 mol/L 甘油甲醇溶液。

3.2 Au/Sn-deAl- β 催化甘油氧化酯化

3.2.1 反应参数的优化

以 Si/Al 摩尔比为 510 的 Sn-deAl- β 为载体,在 pH 为 9.00 的条件下采用 DP 法制备了 Au 实际负载质量分数为 0.91% 的 Au/Sn-deAl- β 催化剂,考察了氧气压力和温度对其催化甘油氧化酯化反应性能的影响,结果如表 4 和表 5 所示。从表 4 中可以看出,随着氧气压力从 0.4 MPa 增加到 0.6 MPa,乳酸甲酯的选择性从 56.8% 增加到 73.6%;一旦氧气压力超过 0.6 MPa,乳酸甲酯的选择性基本恒定,维持在 74% 左右。与此相反,甘油酸甲酯和乙醇酸甲酯的选择性大致随氧气压力的增大而降低,表明氧气压力的提高相对有利于甘油分子内仲羟基的氧化脱氢和乳酸甲酯的选择性。因此,选择 1.0 MPa 的氧气压力进行后续甘油氧化酯化性能的评价。

表 4 氧气压力对 Au/Sn-deAl- β 催化甘油氧化酯化反应的性能

氧气压力/MPa	转化率/%	选择性/%			
		ML	MP	MGo	MGe
1	17.5	56.8	2.1	12.2	3.6
2	22.8	63.4	2.6	10.6	10.9
3	18.2	73.6	1.7	4.8	10.5
4	18.4	74.8	1.8	4.6	9.9
5	19.3	74.5	1.7	4.4	7.8
6	20.5	74.2	1.8	3.5	7.6

注:反应条件:反应温度为 160℃,0.25 mol/L 甘油甲醇溶液。

从表 5 中可以看出,随着反应温度从 130℃ 提高到 180℃,乳酸甲酯的选择性大致呈现先增大后减小的趋势并在 160℃ 时达到最大值 74.5%。与此类似,甘油酸甲酯的选择性对温度也不太敏感,在上述反应温度区间始终维持在 10% 左右。结果表明,很难通过温度调节甘油氧化酯化反应产物的选择性,原因是甘油分子中伯羟基氧化脱氢生成甘油醛和仲羟基氧化脱氢生成 DHA 具有相似的反应焓变(分别为 -150 kJ/mol 和 -139 kJ/mol)^[14]。

表 5 反应温度对 Au/Sn-deAl- β 催化甘油氧化酯化反应的性能

温度/ °C	转化率/ %	选择性/%			
		ML	MP	MGo	MGe
130	18.5	68.6	1.5	9.5	11.3
140	19.8	73.7	1.3	6.1	10.0
150	17.9	71.5	1.4	8.2	11.2
160	19.3	74.5	1.6	4.4	7.8
170	19.3	73.9	1.3	4.5	10.8
180	19.5	71.7	1.6	5.2	11.5

注:反应条件:1 MPa O₂, 0.25 mol/L 甘油甲醇溶液。

3.2.2 催化稳定性

Au/Sn-deAl- β 催化剂的稳定性采用循环反应进行评价。单次反应后的催化剂经离心分离后分别采用甲醇和丙酮洗涤 3 次, 80°C 充分干燥后用于下一次催化循环。Au/Sn-deAl- β 连续催化甘油氧化酯化反应的性能如表 6 所示。从表 6 中可以看出, 在前 5 次反应中甘油的转化率大致维持在 22%, 随后开始下降并在第 10 次反应中降为 15.8%, 表明 Au/Sn-deAl- β 在甘油氧化酯化反应中存在失活。随着循环反应次数增加到 10 次, 乳酸甲酯的选择性从 71.5% 降低到 53.7%, 甘油酸甲酯和乙醇酸甲酯的选择性却分别从 11.6% 和 5.8% 提高到 20.8% 和 12.7%, 说明 Au/Sn-deAl- β 结构在连续甘油氧化酯化反应中发生了变化。

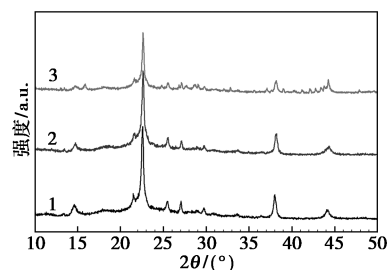
表 6 Au/Sn-deAl- β 连续催化甘油氧化酯化反应的性能

循环 次数	转化率/ %	选择性/%			
		ML	MP	MGo	MGe
1	21.4	71.5	0.6	5.8	11.60
2	23.4	73.2	0.6	5.7	12.80
3	21.7	71.5	0.7	6.2	13.00
4	21.9	67.6	1.1	7.8	15.10
5	22.1	67.6	1.0	8.2	15.61
6	18.7	62.8	1.6	9.2	16.20
7	17.1	60.5	1.7	10.6	16.60
8	16.2	56.9	2.1	12.1	17.10
9	17.5	55.8	2.0	12.2	18.80
10	15.8	53.7	2.4	12.7	20.80

注:反应条件:反应温度为 160°C, 1.0 MPa O₂, 0.25 mol/L 甘油甲醇溶液。

连续反应前后催化剂的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, Au/Sn-deAl- β 连续反应 10 次后 β 分子筛和 Au 的特征衍射峰强度均略有降低, 对应的 Au 颗粒平均尺寸从 20.1 nm 减小为 18.2 nm。同时, XRF 数据显示连续反应 10 次后催化剂中的

Au 质量分数降低了 17%, 表明 Au/Sn-deAl- β 表面大尺寸的 Au 粒子在甘油氧化酯化反应中出现部分流失, 不可避免地会导致催化剂活性的降低。相应地, 小尺寸 Au 粒子的质量分数的上升, 相对有利于中间产物的深度氧化和裂解, 产物中甘油酸甲酯和乙醇酸甲酯的选择性因此随循环反应次数的增加持续上升。此外, DHA 选择性的缓慢增加表明催化剂表面 L 酸性的减弱, 这源于 Sn-deAl- β 结晶度的降低或骨架 Sn 位点的脱除并在长时间单次反应后得以证实^[5]。在 160°C 连续反应 44 h 后, Au/Sn-deAl- β 中分子筛的结晶度降低了近 30%, Au 粒子的平均尺寸减小为 15.8 nm, 进一步证实 Au/Sn-deAl- β 催化剂的结构在反应中发生了显著变化。



1—新鲜催化剂; 2—使用 10 次后; 3—反应 44 h 后

图 3 反应前后 1.19% Au/Sn-deAl- β 催化剂的 XRD 图谱

4 结论

考察了 Au/Sn-deAl- β 催化剂的组成和制备方法对其结构及催化甘油氧化酯化反应性能的影响, 得出以下结论:

(1) 以 Si/Al 摩尔比为 510 的 Sn-deAl- β 分子筛为载体, 在 pH 为 9.00 时采用 DP 法制备的 Au 理论质量分数为 1% 的 Au/Sn-deAl- β 催化剂在甘油氧化酯化反应中具有最高的乳酸甲酯选择性。

(2) Au 粒子尺寸显著影响 Au/Sn-deAl- β 催化甘油氧化酯化反应的性能, 小尺寸的 Au 颗粒有利于甘油的深度氧化和裂解产物的生成。

参考文献

- [1] 詹世平, 万泽韬, 王景昌, 等. 生物医用材料聚乳酸的合成及其改性研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(1): 199-205.
- [2] 孙启梅, 乔凯, 王领民, 等. 发酵液中乳酸的分离提取研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(9): 2656-2662.
- [3] Razali N, Abdullah A Z. Production of lactic acid from glycerol via chemical conversion using solid catalyst: A review[J]. Appl Catal A, 2017, 543: 234-246.

(下转第 199 页)

- [8] Gómez-Oliván L M, Neri-Cruz N, Galar-Martínez M, *et al.* Binary mixtures of diclofenac with paracetamol, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid and these pharmaceuticals in isolated form induce oxidative stress on *Hyalomma azteca*[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(11):7259–7271.
- [9] Marsik P, Rezek J, Židková M, *et al.* Non-steroidal anti-inflammatory drugs in the watercourses of Elbe basin in Czech Republic [J]. *Chemosphere*, 2017, 171:97–105.
- [10] Djouadi L, Khalaf H, Boukhatem H, *et al.* Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using Bi_2S_3/TiO_2 -Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation [J]. *Applied Clay Science*, 2018, 166:27–37.
- [11] Camacho-Muñoz D, Martín J, Santos J L, *et al.* Concentration evolution of pharmaceutically active compounds in raw urban and industrial wastewater [J]. *Chemosphere*, 2014, 111:70–79.
- [12] Singh K P, Rai P, Singh A K, *et al.* Occurrence of pharmaceuticals in urban wastewater of north Indian cities and risk assessment [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2014, 186(10):6663–6682.
- [13] Praskova E, Voslarova E, Siroka Z, *et al.* Comparison of acute toxicity of ketoprofen to juvenile and embryonic stages of *Danio rerio* [J]. *Neuro Endocrinology Letters*, 2011, 32(S1):117–120.
- [14] Bownik A, Jasieczek M, Kosztowny E. Ketoprofen affects swimming behavior and impairs physiological endpoints of *Daphnia magna* [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 725:138312.
- [15] Liu X, Ma R, Zhuang L, *et al.* Recent developments of doped $g-C_3N_4$ photocatalysts for the degradation of organic pollutants [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 51(8):751–790.
- [16] Zhang R, Wang Y, Zhang Z, *et al.* Highly sensitive acetone gas sensor based on $g-C_3N_4$ decorated $MgFe_2O_4$ porous microspheres composites [J]. *Sensors*, 2018, 18(7):2211.
- [17] Wang W, Yu J C, Shen Z, *et al.* $g-C_3N_4$ quantum dots: direct synthesis, upconversion properties and photocatalytic application [J]. *Chem Commun*, 2014, 50(70):10148–10150.
- [18] Liu B, Wu Y, Han X, *et al.* Facile synthesis of $g-C_3N_4$ /amine-functionalized MIL-101(Fe) composites with efficient photocatalytic activities under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(20):17591–17601.
- [19] 徐泽忠, 邹慧, 曹显志, 等. $SiO_2/g-C_3N_4$ 复合粉体制备及其光催化性能 [J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(8):2748–2754.
- [20] 王晓雪, 高建平, 赵瑞茹, 等. $g-C_3N_4$ 纳米管的制备及其光催化降解性能 [J]. *无机化学学报*, 2018, 34(6):1059–1064.
- [21] 杭祖圣, 谈玲华, 黄玉安, 等. 非等温热重法研究 $g-C_3N_4$ 热分解动力学 [J]. *功能材料*, 2011, 42(2):329–332.
- [22] Liu G, Zhang Z, Lv M, *et al.* Photodegradation performance and transformation mechanisms of sulfamethoxazole by porous $g-C_3N_4$ modified with ammonia bicarbonate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 235:116172.
- [23] 曹雯. $g-C_3N_4/MIL-68(In)-NH_2$ 的制备及对布洛芬的光催化降解性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- [24] 张海潇. $g-C_3N_4/g-C_3N_4(h^+)$ 暗活化过硫酸盐降解亚甲基蓝试验研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- [25] 刘志雄, 尹周澜, 胡慧萍, 等. 低品位氧化铜矿氨-硫酸铵体系过硫酸铵氧化浸出 [J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(5):1488–1496.
- [26] Martínez C, Vilariño S, Fernández M I, *et al.* Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 142–143:633–646. ■
-
- (上接第 192 页)
- [4] Purushothaman R K P, van Haveren J, Melian-cabrera I, *et al.* Base-free, one-pot chemocatalytic conversion of glycerol to methyl lactate using supported gold catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(4):1140–1147.
- [5] Lu T, Fu X, Zhou L, *et al.* Promotion effect of Sn on Au/Sn-USY catalysts for one-pot conversion of glycerol to methyl lactate [J]. *ACS Catal*, 2017, 7(10):7274–7284.
- [6] Yang X, Wu L, Wagn Z, *et al.* Conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate catalyzed by highly active hierarchical Sn-USY at room temperature [J]. *Catal Sci Technol*, 2016, 6(6):1757–1763.
- [7] Tang Z, Fiorilli S L, Heeres, *et al.* Multifunctional heterogeneous catalysts for the selective conversion of glycerol into methyl lactate [J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6(8):10923–10933.
- [8] Tang Z, Boer D G, Syariati A, *et al.* Base-free conversion of glycerol to methyl lactate using a multifunctional catalytic system consisting of Au-Pd nanoparticles on carbon nanotubes and Sn-MCM-41-XS [J]. *Green Chem*, 2019, 21(15):4115–4126.
- [9] Zhou L, Xu Y, Yang X, *et al.* Utilization of biodiesel byproduct glycerol: Production of methyl lactate over Au/CuO and Sn-Beta binary catalyst under mild reaction conditions [J]. *Energy Conv Manag*, 2019, 196:277–285.
- [10] Duan Y, Luo Q Q, Nie R F, *et al.* Catalytic conversion of glycerol to methyl lactate over Au-CuO/Sn-Beta: The roles of Sn-Beta [J]. *Catalysts*, 2022, 12:104.
- [11] Pighin E, Diez V K, Di Cosimo J I. Synthesis of ethyl lactate from triose sugars on Sn/Al₂O₃ catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2016, 517:151–160.
- [12] Pighin E, Diez V K, Di Cosimo J I. Kinetic study of the ethyl lactate synthesis from triose sugars on Sn/Al₂O₃ catalysts [J]. *Catal Today*, 2017, 289:29–37.
- [13] Zhu Z, Xu H, Jiagn J, *et al.* Sn-Beta zeolite hydrothermally synthesized via interzeolite transformation as efficient Lewis acid catalyst [J]. *J Catal*, 2017, 352:1–12.
- [14] Walgode P M, Faria R P V, Rodrigues A E. A review of aerobic glycerol oxidation processes using heterogeneous catalysts: A sustainable pathway for the production of dihydroxyacetone [J]. *Catal Rev Sci Eng*, 2021, 63(3):422–511. ■