

天然植物葡萄为原料制备5-羟甲基糠醛的初步研究

陈明鸽¹, 葛振红^{1*}, 吴胜利¹, 唐雪娇¹, 席蓝萍¹, 高寒¹, 田维亮^{1,2}

(1. 塔里木大学新疆兵团南疆化工资源利用工程实验室生命科学学院, 新疆阿拉尔市 843300; 2. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 根据国内外有关5-羟甲基糠醛(5-HMF)制备的研究进展, 利用天然植物葡萄为原料制备5-HMF。实验结果表明, 铜离子影响氯化铬的催化效果, 产率显著降低, 酸性基团硅钨酸在氯化铬的催化体系影响甚微, 没有提高催化效果; 葡萄液制备5-羟甲基糠醛的最佳工艺条件: 反应温度为120℃, 反应时间为2 h, 葡萄液: 二甲基亚砜(体积比) = 1:5, 通过反应溶液的置换, 能够提高5-HMF产率, 产率可达36%。该方法可以促进5-HMF制备成本的降低, 推进其产业化进程。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 葡萄; 复合催化

中图分类号: TQ251.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)05-0120-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.028

Preliminary study on the preparation of 5-hydroxymethylfurfural from grapes

CHEN Ming-ge¹, GE Zhen-hong^{1*}, WU Sheng-li¹, TANG Xue-jiao¹, XI Lan-ping¹, GAO Han¹, TIAN Wei-liang^{1,2}

(1. Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang, College of Life Science, Tarim University, Alar 843300, China; 2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Based on global research progress on the preparation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), 5-HMF has been prepared by using natural grape as raw material. The experimental result shows that copper ion affects catalytic effect of chromium chloride, causing the yield of 5-HMF to drop significantly. But acid group silicotungstic acid has little influence on catalytic effect of chromium chloride, which cannot improve catalytic effect too. The optimum conditions of preparing 5-HMF from grape include that temperature is 120℃, reaction time is 2 h, and the volume ratio of grape solution to dimethyl sulfoxide is 1:5. The replacement of reaction solution can improve the yield of 5-HMF to 36%. The production cost of 5-HMF can be cut down through using natural plant liquid as raw materials, promoting its industrialization.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural(5-HMF); grape; composite catalysts

能源危机已经成为影响当今社会可持续发展的主要障碍之一, 开发新的可替代能源已成为全球重大战略课题^[1-3]。生物质是世界上储量最为丰富的可再生资源, 具有代替石油、天然气、煤等化工产业的发展潜力。

5-羟甲基糠醛(5-HMF)被誉为“沉睡的巨人”^[4-6], 是链接于碳水化合物资源与石油工业之间的桥梁^[7-8], 是一种重要平台化合物^[9], 也是一种重要的呋喃类化合物, 可通过多种反应代替石油化工产业中的部分产品, 如制备新型高分子材料、医药、树脂类塑料、柴油燃料添加剂等^[10]。因此, 利用天然生物质制备5-羟甲基糠醛是生物质能源有效利用的重要方向之一^[11]。

目前, 利用果糖^[12]、葡萄糖^[13]、纤维素^[14]等为

原料制备5-HMF的研究已取得一定的进展, 一些新制备原料也逐渐被开发, 如淀粉、松木^[15]和植物秸秆^[16]等。如何从植物直接转化制备5-HMF, 减少纯化过程, 降低成本, 实现5-HMF早日产业化, 也是一个重要课题。

笔者以天然植物(葡萄)原液为原料制备5-HMF, 探索转化的工艺路线, 实现原料低廉经济、来源广泛的目标。

1 实验材料和方法

1.1 仪器与试剂

LC-20型高效液相色谱仪, 岛津公司生产。

新疆吐鲁番产无核白葡萄; [EMIM]Cl, 上海成捷化学有限公司生产; 氯化铜, 分析纯, 上海振欣试

收稿日期: 2016-11-07

基金项目: 兵团高等学校优秀青年教师培养计划项目; 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室开放课题(CRE-2012-C-105); 塔里木大学校长基金(TDZKSS201204)

作者简介: 陈明鸽(1968-), 女, 硕士研究生, 实验师, 研究方向为生物质能源, 1142778145@qq.com; 葛振红(1978-), 女, 硕士研究生, 实验师, 研究方向为无机功能材料和生物质能源, 通讯联系人, gzhtlmdx@163.com。

剂厂生产;二甲基亚砷(DMSO),分析纯,天津致远化学试剂有限公司生产; CrCl_3 ,分析纯,天津大茂化学试剂厂生产;硅钨酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;葡萄糖,分析纯,天津北联精细化学有限公司生产;5-羟甲基糠醛,上海成捷化学有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 5-HMF 标准曲线绘制

称取 50 mg 5-HMF 标样(质量分数为 98%),用 10% 甲醇的水溶液溶解并定容至 50 mL,然后配置不同浓度标准溶液,并各取 2 mL 于离心管中,以 10 000 r/min 的速率离心 15 min,进行色谱分析。高效液相色谱仪型号 Shimadzu LC-20 series,色谱柱为 Diamonsil C18(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),检测器为 SPD-M20A 紫外检测器,柱温为室温,流动相为 10% 甲醇的水溶液(流速为 1 mL/min),检测波长 $\lambda = 284 \text{ nm}$ 。以峰面积为横坐标,5-HMF 质量浓度($\mu\text{g/mL}$)为纵坐标,绘制标准曲线,得到标准曲线方程 $Y = 7.292709 \times 10^{-9}X - 1.296136 \times 10^{-3}$ ($R^2 = 0.9997$)。

1.2.2 5-HMF 的制备

将葡萄洗净去皮和去籽,然后榨取葡萄汁,进行抽滤,取滤液为反应原料。量取 4 mL 葡萄汁进行干燥,待水分被蒸干至恒重,记下固体质量,此实验进行 3 次取平均值,最后得固体质量为 0.8 g。

在圆底烧瓶中加入 4 mL 葡萄汁(或 1 g 葡萄糖)、20 mL 二甲基亚砷、0.05 g 催化剂;组装好恒温电热套油浴加热反应装置后,在 120℃ 下反应 2 h,反应结束后冷却样品,取样分析。

1.2.3 5-HMF 质量浓度的分析

实验结束后,移取 50 μL,用去离子水稀释并定容到 50 mL,其他步骤与绘制标准曲线的操作相同。将所得峰面积代入标准曲线方程计算出 5-HMF 质量浓度,进而计算其产率:

$$Y(5\text{-HMF}) = C(5\text{-HMF}) \cdot V \cdot 10^3 / (M_1 \cdot 10^6)$$

式中: $C(5\text{-HMF})$ 为 5-HMF 的质量浓度; V 为反应液体的体积,mL; M_1 为葡萄糖(葡萄液干燥后固体)的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对 5-HMF 的影响

以葡萄糖为原料,三氯化铬、氯化铜、硅钨酸为催化剂制备 5-HMF,催化效果如表 1 所示。

由表 1 可以看出,氯化铬的产率为 43.05%,硅

表 1 催化剂对 5-HMF 产率的影响

催化剂种类	催化剂用量/g	产率/%
氯化铬	0.30	43.35
氯化铜	0.30	0.52
硅钨酸	0.30	8.76
氯化铜和氯化铬	0.15;0.15	3.12
硅钨酸和氯化铬	0.15;0.15	43.41

钨酸的产率为 8.76%,最小的是氯化铜,产率只有 0.52%,可见,氯化铬的催化效果最好。酸性集团的存在有益于 5-HMF 的形成,本实验中,分别通过氯化铬与氯化铜和硅钨酸进行复配,寻找最佳影响因素。实验结果表明:氯化铬与氯化铜复合催化产率只有 3.12%,氯化铬与硅钨酸复合催化产率为 43.41%,可以看出,氯化铜的加入严重破坏了氯化铬的催化效果,致使产率降低,然而,硅钨酸的加入对氯化铬的催化效果影响不大,几乎持平。因此,酸性集团硅钨酸加入到氯化铬催化体系,并没有明显的催化效果;铜离子的加入破坏了氯化铬的催化效果。

2.2 反应时间对 5-HMF 产率的影响

以葡萄榨取的液体为原料,考察反应时间对 5-HMF 产率的影响,结果如图 1 所示。

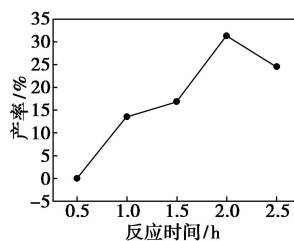


图 1 反应时间对 5-HMF 产率的影响

由图 1 可以看出,随着反应时间的增加,5-HMF 的产率不断增加,直到 2 h 时,产率达到最高 31.39%,这主要是由于葡萄液中的六元糖和五元糖不断转化为 5-HMF;当超过 2 h 后,产率有所下降,原料基本反应完,产物 5-HMF 在高温下不断分解所致。因此,最佳反应时间是 2 h 时左右。

2.3 反应温度对 5-HMF 产率的影响

反应温度对 5-HMF 产率的影响如图 2 所示。

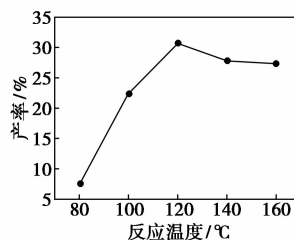


图 2 反应温度对 5-HMF 产率的影响

由图 2 可以看出,从 80℃ 到 120℃ 时,随反应温度的增加,反应速率不断增加;当超过 120℃ 后,5-HMF 产率稍微有点下降,这是由于温度过高,副反应开始加速,影响主反应。因此,最佳反应温度为 120℃ 左右。

2.4 反应原料用量对 5-HMF 产率的影响

葡萄液的用量对 5-羟甲基糠醛产率的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出,葡萄液的用量从 1 mL 至 4 mL 时,5-HMF 产率不断增加,直至达到 31.33%,再随葡萄液的增加,产率迅速降低,这主要是由于反应溶剂二甲基亚砜一定的条件下,伴随葡萄液的加入,含水量增加,影响 5-HMF 的生成,导致产率迅速下降。因此,葡萄液的最佳用量为 4 mL (葡萄液:二甲基亚砜(体积比) = 1:5)。

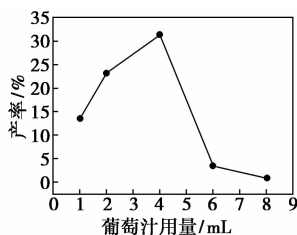


图 3 反应原料量对 5-HMF 的影响

2.5 原料处理方式对 5-HMF 的影响

分别取 3 份葡萄液,一份通过蒸发干燥,得到固体产物,作为反应原料;另一份加入二甲基亚砜制剂,通过旋蒸,把葡萄叶中的水分蒸发出来,用溶剂置换,保持葡萄液中各组分性质不变;第 3 份直接加入,进行反应对比。实验结果如表 2 所示,旋蒸置换处理时,5-HMF 产率最高,达到 36%。可以看出,通过溶液的置换,可以保证葡萄液中各组分的活性,能够提高 5-HMF 产率。

表 2 原料处理方式对 5-HMF 的影响

处理方式	反应原料/mL	5-HMF 产率/%
未处理	4.0	31.40
干燥处理	4.0	32.30
置换处理	4.0	36.00

3 结论

采用新鲜的葡萄为原料,催化制备了 5-HMF,实验结果表明,氯化铬是 5-HMF 制备的良好的催化剂,氯化铜的加入影响氯化铬的催化效果,产率显著降低,但是硅钨酸的加入对氯化铬的催化效果影响甚微,可以看出,酸性基团硅钨酸加入到氯化铬的催化体系,并没有提高催化效果。葡萄液制备 5-羟甲

基糠醛的最佳工艺条件:反应温度为 120℃,反应时间为 2 h,葡萄液的用量为 4 mL (葡萄液:二甲基亚砜(体积比) = 1:5),通过反应溶液的置换,能够提高 5-HMF 产率,最高产率达到 36%。产率还是比较低,应该进一步研究葡萄液中各组分共同存在、协同效应对 5-HMF 产率的影响。

参考文献

- [1] Mosier N, Wyman C, Dale B, *et al.* Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6): 673 - 686.
- [2] Lynd L R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, economics, the environment and policy [J]. *Annual Review of Energy and the Environment*, 1996, (21): 403 - 465.
- [3] Dalgaard T, Jorgensen U, Olesen J E, *et al.* Looking at biofuels and bioenergy [J]. *Science*, 2006, 312(5781): 1743 - 1743.
- [4] Bicker M, Kaiser D, Ott L, *et al.* Dehydration of D-fructose to hydroxyl methyl furfural in sub- and supercritical fluids [J]. *Supercrit Fluids*, 2005, 36: 118 - 126.
- [5] 张正源, 张宗才, 李洁, 等. 离子液体催化制备 5-羟甲基糠醛研究进展 [J]. *化学研究与应用*, 2010, 22: 257 - 261.
- [6] 耿丽, 魏立纲, 马英冲. 离子液体中果糖脱水制 5-羟甲基糠醛 [J]. *现代化工*, 2008, 10: 245 - 247.
- [7] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. *Nature*, 2007, 447(7147): 982 - U5.
- [8] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1979 - 1985.
- [9] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-Phase catalytic processing of biomass-Derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7164 - 7183.
- [10] Leshkov Y R, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxyl methyl furfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312(5782): 1933 - 1937.
- [11] Dhepe P L, Fukuoka A. Cellulose conversion under heterogeneous catalysis [J]. *ChemSuschem*, 2008, 1(12): 969 - 975.
- [12] Stahlberg T, Srensen M G, Riisager A. Direct conversion of glucose to 5-hydroxymethyl furfural in ionic liquids with lanthanide catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(2): 321 - 325.
- [13] Yang F, Liu Q, Bai X, *et al.* Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 3424 - 3429.
- [14] 魏会芳, 刘民, 宋春山, 等. 离子液体中纤维素催化转化制 5-羟甲基糠醛 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2011, 27(3): 387 - 392.
- [15] Zhang Z H, Zhao Z B K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 1111 - 1114.
- [16] Gedye R, Smith F, Westaway K, *et al.* The use of microwave-ovens for rapid organic-synthesis [J]. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27: 279 - 282. ■