

金属离子改性分子筛催化葡萄糖生成 5-羟甲基糠醛

施金亮, 刘 民, 贾松岩, 邱金丽, 郭新闻

(大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116012)

摘要:在[EMIM]Br离子液体体系中,研究了不同金属离子改性的分子筛及CrCl₃改性的不同结构分子筛催化葡萄糖制5-羟甲基糠醛(HMF)的反应性能,发现Cr-Beta分子筛催化性能最佳。考察了反应温度、反应时间、催化剂用量等因素对HMF收率的影响。结果表明在反应温度130℃、时间为60 min、*m*(离子液):*m*(葡萄糖):*m*(催化剂)=50:5:1(质量比)的条件下,HMF的收率可以达到35%以上。

关键词:5-羟甲基糠醛;葡萄糖;H-Beta;金属离子改性

中图分类号:TQ426.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0054-04

Catalytic conversion of glucose into HMF with metal ions modified molecular sieves

SHI Jin-liang, LIU Min, JIA Song-yan, QIU Jin-li, GUO Xin-wen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: In an ionic liquid, [EMIM] Br, the catalytic conversion of glucose into HMF using molecular sieves modified by different metal ions and with different framework modified by CrCl₃ is investigated. Cr-Beta is found to be the most effective one for the reaction. The effects of reaction temperature, time and catalyst amount on the yield of HMF are researched. A 35% yield of HMF can be obtained when the reaction is catalyzed using H-Beta molecular sieve modified by CrCl₃ with mass ratio of ionic liquid, reactant and catalyst as 50:5:1 at 130℃ for 60 min.

Key words: HMF; glucose; H-Beta; modification with metal ions

资源丰富的生物质可作为燃料和各种化工产品有效的替代品^[1]。糖类(例如果糖和葡萄糖)可用于生产高附加值的化工产品,目前很多研究集中在将六碳糖选择性催化生成5-羟甲基糠醛(HMF)^[2-3]。葡萄糖作为纤维素的单元结构^[4],由于价格低廉,相对于其他糖类具有更大应用背景。目前用于葡萄糖催化转化的催化体系有硫酸^[4]、离子液体加CrCl₂的混合体系^[5]、二氧化钛^[6-8],这些方法存在污染严重、催化剂的分离及回收困难,HMF收率太低等问题。而使用SO₄²⁻/ZrO₂^[9]作为催化剂虽解决了催化剂分离和回收的问题,但需要氮气气氛,反应时间较长,反应条件较为苛刻。金属离子改性的分子筛催化剂表现出良好的性质,如Fe、La改性Beta催化剂^[10]。Cr²⁺离子催化葡萄糖转化制HMF^[5],收率很高,但催化剂与产物较难分离,产生的Cr²⁺可能会造成严重的水体污染。笔者开发了一种基于Cr元素的分子筛催化剂,可有效地催化葡萄糖脱水转化制HMF,同时解决催化剂的回

收以及对环境造成污染的问题。

1 实验部分

1.1 主要试剂

5-羟甲基糠醛 HMF,纯度98%,百灵威科技有限公司;葡萄糖,分析纯;乙基咪唑溴离子液[EMIM]Br,纯度99%,河南利华制药有限公司;三氯化铬,纯度99%。

1.2 催化剂的制备

采用CrCl₃、CuCl₂、FeCl₂、FeCl₃、MoCl₅溶液(0.75 mol/L)以及CuCl₂和CrCl₃的混合溶液(各0.25 mol/L)分别对H-Beta分子筛(大连理工大学实验室制)进行改性,其中金属离子溶液体积(mL)与H-Beta质量(g)比为10:1,在80℃下搅拌2 h,然后用去离子水洗至滤液为无色澄清,100℃下烘干。同样条件下再处理一次,烘干,在马弗炉中540℃焙烧6 h,制得不同金属离子改性的H-Beta分子筛催化剂。在同样处理条件下,采用CrCl₃溶液(0.75 mol/L)

收稿日期:2010-03-19

基金项目:国家自然科学基金项目(20803005)资助

作者简介:施金亮(1984-),男,硕士;刘民(1976-),男,博士,副教授,主要从事生物质转化、钛硅分子筛的合成和丙烯环氧化方面的研究;郭新闻(1967-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事分子筛催化、杂原子分子筛的合成及其催化性能、多环芳烃择形催化制备功能材料单体等方面的研究,通讯联系人,0411-39893990, guoxw@dlut.edu.cn。

分别对 H-Y(齐鲁石化催化剂厂)、H-M(Zeolyst 公司)、H-ZSM-5(大连理工绿源环保产业有限公司)分子筛进行处理,制得 CrCl_3 改性的不同结构分子筛催化剂。同样采用相同的处理条件,得到 0.50、0.75、1.00 mol/L 不同浓度 CrCl_3 溶液改性的 H-Beta 分子筛样品。

1.3 催化剂的表征

样品的 XRD 谱采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)测定;样品的骨架结构采用德国 Bruker 公司 EQUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪表征(IR);样品中 Cr 元素的价态采用日本 Jasco 公司 UV-550 型紫外-可见光光谱仪进行分析(UV-Vis);样品热重分析采用瑞士 Mettler Toledo 公司的 TGA/SDTA851° 仪器;样品中铬含量的分析采用美国 Perkin Elmer 公司 Optima 2000DV 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP)分析仪。

1.4 催化反应及分析过程

葡萄糖脱水反应是在常压下、10 mL 的圆底烧瓶中进行。典型的反应过程如下:将 1 g 乙基咪唑溴离子液装入圆底烧瓶中,在油浴锅中不断磁力搅拌的条件下加热至反应所需温度。然后将 0.02 g 催化剂装入反应器中,待温度稳定后,加入 0.1 g 葡萄糖。从加入葡萄糖开始计时,反应结束后用去离子水稀释反应产物,并将其移入到 50 mL 的容量瓶中。通过离心分离的方法将固体催化剂和反应混合液分开,然后取少量液体装入到 5 mL 小瓶中进行液相分析。反应后剩余的葡萄糖以及生成的 HMF 用 Aglient 1200 高效液相色谱进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 不同金属氯化物改性 H-Beta 分子筛的催化性能

表 1 不同金属氯化物改性 H-Beta 分子筛催化葡萄糖转化结果

催化剂	葡萄糖转化率/%	HMF 收率/%
无催化剂	79.5	1.3
CrCl_3	98.0	78.5
H-Beta	83.3	7.3
H-Beta/ CrCl_3	76.0	33.8
H-Beta/ CuCl_2	88.3	1.8
H-Beta/ FeCl_2	55.7	0
H-Beta/ FeCl_3	55.2	0
H-Beta/ MoCl_5	87.8	4.7
H-Beta/ CrCl_3 、 CuCl_2	86.0	20.2

注:反应条件为 120℃,90 min,离子液体/葡萄糖/催化剂质量比为 1:0.10:0.02。

表 1 为不同金属氯化物改性的 H-Beta 分子筛催化葡萄糖脱水生成 HMF 的结果。在 CrCl_3 改性的 H-Beta 分子筛上,葡萄糖转化生成 HMF 收率可以达到 33.8%,而其他几种 HMF 收率很低。这可能是由于 Cr 独特的电子层结构,可促使葡萄糖发生异构化反应生成中间产物果糖(检测结果表明反应过程中有果糖生成),进而脱水生成最终产物 HMF;而其他离子则催化葡萄糖沿着别的反应路径进行,导致 HMF 收率较低^[5]。

在 CrCl_3 和 CuCl_2 共同改性的 H-Beta 分子筛上,其催化效果介于这 2 种金属氯化物单独改性的 H-Beta 分子筛之间,进一步说明了 Cr^{3+} 与 Cu^{2+} 对葡萄糖的催化作用是沿着 2 条不同的路径进行的。与离子液体体系中 Cr^{3+} 的催化性能相比较, CrCl_3 改性 H-Beta 分子筛的催化效果较差,HMF 的收率只有前者的 50%。这可能是因为在经过改性、焙烧等处理之后, Cr^{3+} 被固定在 H-Beta 分子筛上,被固定后的 Cr^{3+} 与葡萄糖的结合能力减弱,导致 HMF 的收率降低。

2.2 CrCl_3 改性不同结构分子筛的催化性能

表 2 为 CrCl_3 改性不同结构分子筛催化葡萄糖脱水生成 HMF 的结果,只有 H-Beta 分子筛对葡萄糖的催化效果较好,HMF 的收率可达到 33.8%,其他几种分子筛的效果均很差,这可能是因为 Beta 分子筛独特的孔道结构所导致。经过离子交换和水洗后的 H-Beta 分子筛颜色呈淡绿色,经过焙烧后为淡黄色;而其他分子筛,在经过水洗之后颜色恢复为改性前的颜色。

表 2 CrCl_3 改性不同结构分子筛催化葡萄糖转化的结果

催化剂	葡萄糖转化率/%	HMF 收率/%
H-Beta/ CrCl_3	76.0	33.8
H-ZSM-5/ CrCl_3	78.5	3.5
H-Y/ CrCl_3	82.2	3.2
H-M/ CrCl_3	74.9	8.7

注:反应条件为 120℃,90 min,离子液体/葡萄糖/催化剂质量比为 1:0.10:0.02。

H-Beta 分子筛在经过改性、焙烧处理前后颜色的变化,可能是因为 Cr^{3+} 在分子筛上的状态发生了改变,但是仍可以催化葡萄糖发生异构化生成果糖,进而转化为 HMF。对于其他几种分子筛,可能是因为 Cr^{3+} 没有被交换上去,或者其状态不同,所以导致反应不能沿着生成 HMF 的方向进行。

2.3 不同浓度 CrCl₃ 溶液改性 H-Beta 分子筛的催化性能

表 3 为不同浓度 CrCl₃ 改性 H-Beta 分子筛催化葡萄糖转化的结果,可看出 HMF 均能达到较高收率,粗略计算,HMF 收率与实际交换到 H-Beta 分子筛上的 Cr 含量成正比。

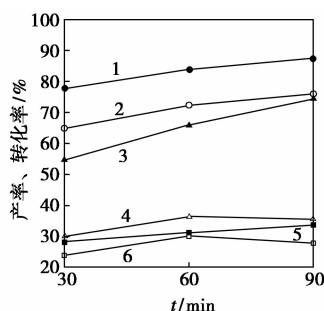
表 3 不同浓度 CrCl₃ 改性 H-Beta 分子筛催化葡萄糖转化的结果

CrCl ₃ 浓度/ mol·L ⁻¹	Cr 负载 质量分数/%	葡萄糖 转化率/%	HMF 收率/%
0.50	0.9827	90.4	40.2
0.75	0.7450	87.3	35.6
1.00	0.7391	87.2	36.1

注:反应条件为 120℃,90 min,离子液体/葡萄糖/催化剂质量比为 1:0.10:0.02。

2.4 反应条件考察

考察了以 CrCl₃ 改性 H-Beta 分子筛为催化剂时温度对反应性能的影响(见图 1),随着反应温度的升高,葡萄糖的转化率和 HMF 的收率均随之增加,但是温度过高会导致 HMF 分解,因此选择 130℃ 作为最佳反应温度。



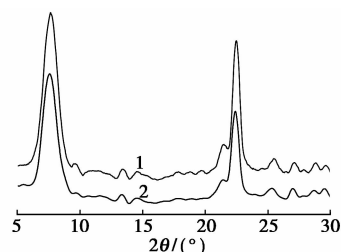
1,2,3—葡萄糖转化率;4,5,6—HMF 收率

1,4—130℃;2,5—120℃;3,6—110℃

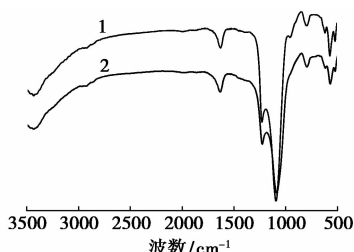
离子液体/葡萄糖/催化剂质量比为 1:0.10:0.02

图 1 温度对反应性能的影响

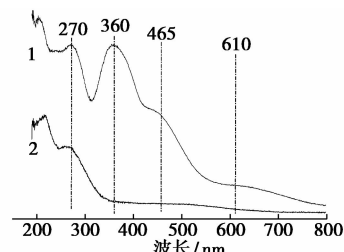
图 2 是反应时间的影响,随着反应的进行,葡萄



(a) XRD



(b) IR

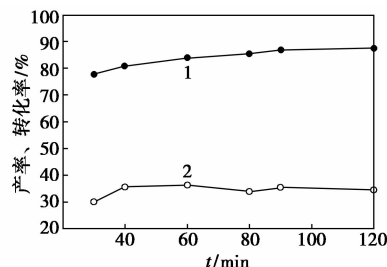


(c) UV-Vis

1—H-Beta/CrCl₃;2—H-Beta

图 3 Beta 分子筛的各种谱图

糖的转化率不断增加,而 HMF 的收率则是在 60 min 左右达到最大值。继续延长反应时间,HMF 的收率稍有下降,这可能是由于在高温下部分 HMF 发生分解反应生成了副产物,但 Cr³⁺ 可以抑制 HMF 发生分解反应^[5],使收率下降程度降低,基本可以维持在 35% 左右。



1—葡萄糖转化率;2—HMF 收率

130℃,离子液体/葡萄糖/催化剂质量比为 1:0.10:0.02

图 2 反应时间对反应性能的影响

表 4 是催化剂用量的影响。葡萄糖的转化率和 HMF 的收率随着催化剂用量增加而增加。当催化剂的用量从 2.5:1 增加到 1:1 时,HMF 收率没有明显增加,这可能是由于分子筛上 Cr 所占比例较低,分子筛上大量的强酸中心会催化葡萄糖沿着别的路径进行反应,导致原料中很大一部分葡萄糖最终不能转化为 HMF。

表 4 催化剂用量的影响

催化剂用量/g	葡萄糖转化率/%	HMF 收率/%
0.01	78.0	24.8
0.02	83.8	36.3
0.04	92.4	48.5
0.10	95.6	52.6

注:反应条件为 120℃,90 min,离子液体/葡萄糖/催化剂质量比为 1:0.10:0.02。

2.5 催化剂表征

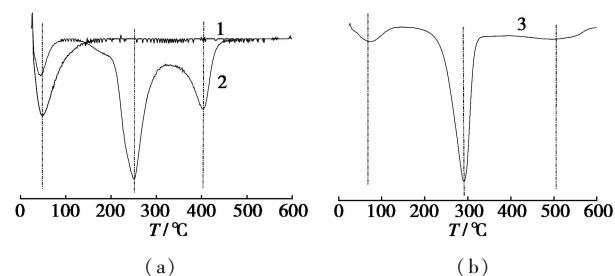
文献[1]报道,在合成 Beta 分子筛母液中,加入 Cr³⁺ 得到的 Cr-β,由于 Cr³⁺ 进入 Beta 分子筛骨架

导致其衍射角略微减小^[11]。由3(a)可看出,在经过离子交换改性后Beta分子筛的特征峰没有发生改变,但是衍射峰却有微小增加,这可能是因为分子筛中大部分的 Cr^{3+} 没有进入H-Beta骨架,而是以氯化物或氧化物微晶或团块的形式存在,从而导致衍射角增加。

金属离子与分子筛进行离子交换主要发生在分子筛的Si—O和Al—O键上,从图3(b)红外光谱可看出, Cr^{3+} 使H-Beta分子筛在 960 cm^{-1} 处发生了改变,可能是因为 Cr^{3+} 进入到分子筛骨架引起的。由于吸收峰很弱,很可能只有微量 Cr^{3+} 进入到分子筛骨架,而大部分的 Cr^{3+} 以微晶或团块的形式存在于分子筛的孔道中^[12]。

图3(c)显示,分子筛在经过改性之后在360、465、610 nm处出现明显吸收峰,文献报道465、610 nm归属于 Cr^{3+} ,可能是分子筛上 CrCl_3 晶体和 Cr_2O_3 晶体中的 Cr^{3+} 产生的吸收峰^[13]。360 nm处归属于四配位 Cr^{6+} 的 $\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{6+}$ 的电荷转移跃迁(LMCT)吸收^[14]。

图4是H-Beta以及 CrCl_3 改性H-Beta分子筛在反应后的热重分析。 CrCl_3 改性H-Beta分子筛在反应后失重物种的沸点为250、400℃,而H-Beta分子筛在反应后失重物种的沸点为300℃。这说明2种催化剂在反应过程中引起其失活的物种是不同的。 CrCl_3 改性H-Beta催化葡萄糖生产HMF的过程中,真正起催化作用的是 Cr^{3+} ,H-Beta分子筛上的酸中心可以催化葡萄糖发生反应,但不是沿着生成HMF的方向进行。



1—反应前 H-Beta; 2—反应后 H-Beta/ CrCl_3 ;
3—反应后 H-Beta

图4 Beta分子筛的热重分析

3 结语

在[EMIM]Br离子液体系中,以 CrCl_3 改性的H-Beta分子筛为催化剂催化葡萄糖转化,可以得到较高的葡萄糖转化率和HMF收率。在优化的反应

条件下,HMF的收率可以达到35%以上。 CrCl_3 改性H-Beta催化剂,由于活性中心Cr以氧化物、氯化物晶体等形式被固载到H-Beta分子筛表面及孔道中,较好地解决了催化剂的回收问题,为环境友好的生物质转化技术提供了一条可参考的路径。

参考文献

- [1] Roman-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006, 312: 1933 - 1937.
- [2] Werpy T A, Petersen G. Top value added chemicals from biomass [R]. U. S. Department of Energy, report number DOE/GO - 102004 - 1992. 2004.
- [3] Kamm B, Kamm M, Schmidt M, *et al.* Industrial Processes and Products [M]. Kamm B, Gruber P R, Kamm M. Weinheim: Wiley, 2006: 97 - 149.
- [4] Bicker M, Hirth J, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone [J]. *Green Chem*, 2003, 5: 280 - 284.
- [5] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, *et al.* Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Science*, 2007, 316: 1597 - 1600.
- [6] Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, *et al.* Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K [J]. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 1925 - 1930.
- [7] Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, *et al.* Catalytic glucose and fructose conversions with TiO_2 and ZrO_2 in water at 473 K; Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2005, 295: 150 - 156.
- [8] Qi X H, Watanabe M, Aida T M, *et al.* Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating [J]. *Catal Commun*, 2008, 9: 2244 - 2249.
- [9] Yan Hongpeng, Yang Yu, Tong Dongmei. Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ solid acid catalysts [J]. *Catal Commun*, 2009, 10: 1558 - 1563.
- [10] 黄鑫江, 付凯妹, 胡耀池, 等. Fe、La 改性 β 沸石催化苯/正丁烯烷基化反应 [J]. *化工学报*, 2009, 60(10): 2497 - 2502.
- [11] 何红运, 何驰剑, 许青, 等. Cr- β 沸石的合成与催化性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(3): 320 - 324.
- [12] 臧玉魏, 钟秦. 改性 Cu-ZSM-11 和 Cu-ZSM-5 分子筛催化分解一氧化氮性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(11): 1853 - 1858.
- [13] 师进文, 郭烈锦. Cr 或 V 掺杂的 HMS 在甲酸溶液中的光催化产氢性能研究 [J]. *化学学报*, 2007, 65(4): 323 - 328.
- [14] Sun B, Reddy E P, Smirniotis P G. Effect of the Cr^{6+} concentration on Cr-modified TiO_2 -loaded MCM-41 catalysts for visible light photocatalysis [J]. *Appl Catal: B*, 2004, 57: 139 - 149. ■