

负载型磷钨酸催化剂的制备及其催化果糖分解制备 5-羟甲基糠醛的研究

黎演明¹⁾, 李秉正, 吴学众, 黄日波

(1. 广西科学院 非粮生物质酶解国家重点实验室 国家非粮生物质能源工程技术研究中心,
广西生物炼制重点实验室, 广西 南宁 530007)

摘 要: 以 MCM-41、HZSM-5 以及丝光沸石(MOR)为载体, 磷钨酸(PW)为活性组分, 通过浸渍法制备一系列负载型磷钨酸催化剂; 采用 FTIR、XRD、N₂-吸附-脱附和 NH₃ 程序升温脱附等分析手段对催化剂进行表征. 结果表明在负载活性物质过程中, 载体骨架未被破坏, PW 以无定形结构均匀分散到载体的表面并与载体间存在着明显的键合作用. 通过果糖分解制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)的反应对催化剂的催化性能进行了评估, 结果表明相对于其它催化剂, HZSM-5 负载磷钨酸催化剂(PW/HZSM-5)凭借其具有更高的表面酸量以及合适孔径而表现出更好的催化活性和更高选择性的生成 5-HMF; 以二甲基亚砜为溶剂, PW/HZSM-5 为催化剂, 在 120 °C 条件下反应 80 min, 果糖的转化率高达到了 96.5%, 生成 5-HMF 的选择性为 79.9%.

关 键 词: 果糖 5-羟甲基糠醛; 负载; 磷钨酸; 多相催化剂

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

糖类及其衍生物是最丰富的生物质资源, 其可被直接转化为各种高经济价值的产品^[1, 2]. 其中以六碳糖作为原料选择性合成 5-羟甲基糠醛(5-HMF)是近年来生物质资源开发利用的研究热点^[3]. 5-HMF 因具有高反应活性的官能团而成为一种重要的有机中间体, 以它为基础可以合成许多精细化学品、医药品以及可生物降解特性的新型高分子材料^[4, 5]. 相较于其它糖类化合物, 以果糖为原料在酸性催化剂作用下可以高效的, 高选择性的制备 5-HMF^[6]. 很早以前人们就发现采用无机酸和有机酸等均相催化剂可以有效地促进果糖分解制备 5-HMF, 但均相催化剂存在众多不容忽视的缺点, 如与产物难以分离, 腐蚀设备, 并且排出的废液对环境有一定的污染^[7]. 近年来, 多相酸性催化剂凭借其具有可调变的酸性、酸量及孔道结构的优点, 可以明显提高反应的选择性; 更为重要的是多相酸性催化剂能够回收利用, 无酸性废液排出, 因此, 多相酸性催化剂的开发利用成为近年来研究的主要方向^[8].

为了提高 5-HMF 的收率并兼顾过程的绿色性,

本文以 PW 作为活性组分, 用 MCM-41、HZSM-5、以及丝光沸石作为载体, 从催化剂的酸性、孔道结构以及晶体结构对催化剂的催化活性的影响进行了系统分析, 以期对果糖高选择性的分解制备 5-HMF 提供可靠的理论参考.

1 实验部分

1.1 材料和试剂

磷钨酸: 天津市科密欧化学试剂开发中心, 分析纯; 果糖, 生工生物工程(上海)有限公司, 分析纯; 二甲基亚砜, 成都科隆试剂化工厂, 分析纯; 5-羟甲基糠醛, Sigma-Aldrich 试剂, 99%; MCM-41、HZSM-5 和 MOR 购于南开催化剂厂, 使用前均在 600 °C 活化 5 h.

1.2 试验方法

1.2.1 负载型磷钨酸催化剂的制备 将活化处理后的分子筛与磷钨酸按 10/3(g/g)的比例于圆底烧瓶中浸渍 24 h, 而后转入聚四氟乙烯内衬的水热釜中, 于 110 °C 进一步反应 48 h; 随后在 80 °C 将水分蒸干, 把上述产物转入 250 °C 马弗炉焙烧 4 h, 冷却

收稿日期: 2011-11-05; 修回日期: 2011-12-15.

基金项目: 广西自然科学基金项目(0991006Z), 广西科学院基金项目(10YJ25SW03).

作者简介: 黎演明, 生于 1985 年, 男, 实习研究员.

1) 通讯联系人, Tel: 0771-2503980; E-mail: Lym810555@163.com.

至室温,粉末用水悬浮,抽滤,沉淀物用大量水洗涤数次后于 100 ℃ 真空干燥 24 h,得到负载型磷钨酸催化剂.

1.2.2 测试与表征 催化剂的 FT-IR 光谱通过美国 Thermo 公司的 Nicolet IS10 红外光谱仪以漫反射测试,扫描范围为 4 000 ~ 525 cm^{-1} ,分辨率为 0.482 cm^{-1} . 晶体结构通过日本理学公司的 D/max-Ultima IV X 射线衍射仪表征,测试以 Cu $\text{K}\alpha$ 源,电压 40 kV,电流 20 mA, $\Delta\theta=0.02^\circ$, 5 $^\circ/\text{min}$ 的条件进行. 比表面和孔结构通过北京精微高博科学技术有限公司的 BK-122W,由低温氮吸附-脱附曲线按 BHJ 方法测试,测试前样品需在 125 ℃ 真空预处理 4 h. NH_3 -TPD 通过天津鹏翔科技有限公司的 PX200 型催化剂表征系统,在 30 ~ 650 ℃ 测试,以高纯 NH_3 ,通过 3 mm $\times$ 200 mm 的圆管型定量环定量.

1.2.3 果糖分解制备 5-HMF 量取 100 mL DMSO 于干燥的圆底烧瓶中,在 120 ℃ 的油浴中预热至温度稳定后,加入 1.0 g 负载型磷钨酸催化剂,3.0 g 果糖,迅速搅拌,定时取样分析,2 h 后结束反应,待反应液冷却后抽滤,沉淀物用大量水洗涤数次后烘干,为回收型催化剂.

1.2.4 果糖和 5-HMF 的测定 果糖由美国 Dionex 公司的 UltiMate3000 HPLC 分析,采用的色谱条件为:色谱柱为 Phenomenex 的 Luna 5u NH_2 100A (4.6 mm $\times$ 250 mm);流动相为乙腈/ H_2O (70/30, V/V),流速为 1 $\text{mL}/\text{min}^{-1}$;柱温为 35 ℃;检测器为视差检测器,检测温度为 35 ℃.

5-HMF 通过美国 Dionex 公司的 UltiMate3000 HPLC 分析,采用的色谱条件为:色谱柱为 Dionex TM C₁₈ (4.6 mm $\times$ 250 mm);流动相为甲醇/ H_2O (15/85, V/V),流速为 0.7 $\text{mL}/\text{min}^{-1}$;柱温为 35 ℃;检测波长为 280 nm.

2 实验结果分析

2.1 催化剂的 FTIR 谱图

为了便于分析比较,文中均选择 PW/MCM-41 为代表催化剂进行表征分析. 如图 1 所示 MCM-41 在 1 050.3 cm^{-1} 和 807.8 cm^{-1} 存在特征吸收峰,分别属于硅氧四面体的反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[9];在 PW/MCM-41 的红外谱图中可发现,在 966.16 cm^{-1} 处较 MCM-41 多出一个吸收峰,此处吸收峰源于 PW 分子 Keggin 结构中 $\text{W}=\text{O}_\text{d}$ 的不对

称伸缩振动^[10, 11],并较单纯 PW 的吸收峰出现红

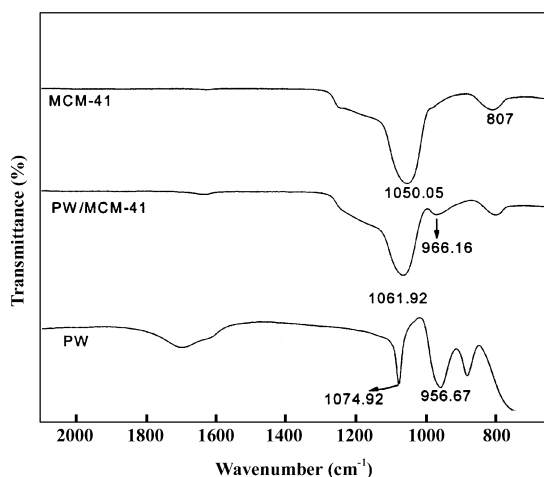


图 1 催化剂和载体的傅立叶变换红外谱图

Fig. 1 The FTIR curves of catalyzes and supports

移;在 PW/MCM-41 的 IR 图中最为明显的是位于 1 061.92 cm^{-1} 处的强烈吸收峰,此吸收峰是由 MCM-41 在 1 050.05 cm^{-1} 处的吸收峰与 PW 在 1 074.92 cm^{-1} ($\text{P}-\text{O}_\text{a}$) 的不对称伸缩振动峰叠加于一起而形成的. 以上事实说明 PW 与 MCM-41 之间存在着键合作用,部分 PW 已成功分散到 MCM-41 骨架表面上.

2.2 催化剂的 XRD 谱图

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 PW、MCM-41 以及 PW/MCM-41 进行了 X 射线衍射分析,在从图 2 可以看到,单纯的

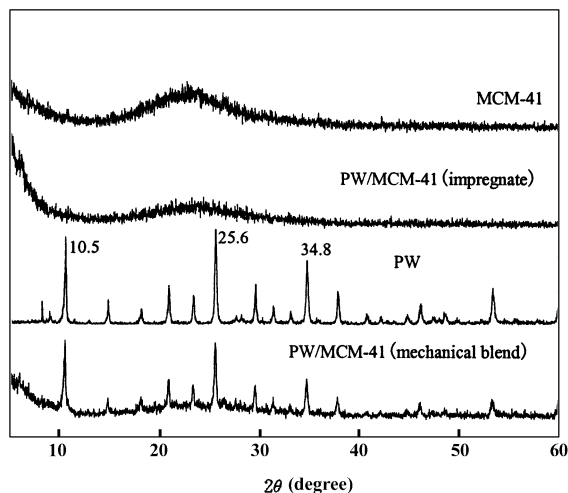


图 2 催化剂和载体的 XRD 谱图

Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of catalyzes and supports

PW 在 10.5 $^\circ$, 25.6 $^\circ$ 以及 34.8 $^\circ$ 有着明显晶体衍射

峰, 而 PW/MCM-41 和 MCM-41 的晶体衍射峰几乎完全一致, 这是由于分子筛载体具有高的比表面决定的, 同时大的孔道结构也为 PW 分子的进入提供一个通道, 使 PW 在载体上高度分散, 并与载体表面含氧基团缔合, 无法形成大的晶体而观测不到 PW 特有的晶体衍射峰^[12]. 为了对这一现象作进一步解释, 我们称取相同质量的 MCM-41 和 PW 进行机械共混制备复合物 PW/MCM-41 (mechanical

表 1 PW and PW/MCM-41 (mechanical blend) 的晶体数据

Table1 X-ray diffraction data of PW and PW/MCM-41 (mechanical blend)

2-Theta	d (Å)	Height	FWHM	XS (Å)
PW				
10.461	8.4036	202	0.163	621
25.541	3.4794	245	0.191	499
MCM-41 + PW (mechanical blend)				
10.461	8.4492	152	0.280	305
25.541	3.4848	134	0.219	419

的晶体衍射峰的半峰宽较纯的 PW 相比有所增大, 晶体颗粒尺寸变小, 说明机械共混在一定程度促进 PW 的分散; 再结合浸渍处理后观测不到 PW 特有的衍射峰, 证实本文所制备的 PW/MCM-41 催化剂, 负载过程中活性组分 PW 以无定形结构均匀分

表 2 催化剂和载体的孔参数和酸量

Table 2 Pore structure parameters and acid amount of the catalyzes and supports

Sample	Surface area (m ² /g)	Volume of pore (cm ³ /g)	Size of pore (nm)	Acid amount (10 ⁻³ mol/g)
MCM-41	810.892	0.606	2.989	0.787
PW/MCM-41	574.706	0.458	3.187	1.453
PW/HZSM-5	40.535	0.029	2.861	1.812
PW/MOR	69.190	0.025	1.445	1.825

和孔体积, 以 MCM-41 分子筛对磷钨酸进行负载处理后, 由于具有较大的空间位阻的磷钨酸基团接枝于孔道内表面, 将占据更多的孔道内部空间, 导致孔体积和表面积的降低^[13]; 从表 2 可看出, 对 MCM-41 分子筛进行负载处理后, 其酸量达到了 1.453×10^{-3} mol/g, 几乎为未负载前的 2 倍; 比表面虽有下降, 但 PW/MCM-41 依然保持着大比表面和孔体积的介孔特性, 说明磷钨酸的加入并没有破坏 MCM-41 的骨架结构, 活性组分能够分散在载体表面和孔道内部, 这有利于提高活性中心的催化效率. 从表 2 还可看出, 用不同分子筛载体对磷钨酸

blend), 并对其进行了 X 射线衍射分析, 从图 2 可以看到 PW/MCM-41 (mechanical blend) 和 PW 的晶体衍射峰几乎完全一致, 两者具有相同的晶体结构.

为了进一步比较它们的结晶性质和晶粒大小, 选择 10.46°, 25.54°的特征峰来计算峰强度与半峰宽 (FWHM) 以及晶粒尺寸 (XS), 结果见表 1.

从表1可看出, 通过简单的机械共混后, PW

表 1 PW and PW/MCM-41 (mechanical blend) 的晶体数据

Table1 X-ray diffraction data of PW and PW/MCM-41 (mechanical blend)

2-Theta	d (Å)	Height	FWHM	XS (Å)
PW				
10.461	8.4036	202	0.163	621
25.541	3.4794	245	0.191	499
MCM-41 + PW (mechanical blend)				
10.461	8.4492	152	0.280	305
25.541	3.4848	134	0.219	419

散到载体的表面和孔道结构中, 有利于提高催化效率.

2.3 催化剂的孔结构分析

表 2 给出了载体及负载型磷钨酸催化剂的比表面积和孔体积参数. 沸石分子筛具有很大的比表面

表 2 催化剂和载体的孔参数和酸量

Table 2 Pore structure parameters and acid amount of the catalyzes and supports

Sample	Surface area (m ² /g)	Volume of pore (cm ³ /g)	Size of pore (nm)	Acid amount (10 ⁻³ mol/g)
MCM-41	810.892	0.606	2.989	0.787
PW/MCM-41	574.706	0.458	3.187	1.453
PW/HZSM-5	40.535	0.029	2.861	1.812
PW/MOR	69.190	0.025	1.445	1.825

进行负载后, 所得催化剂的比表面、孔体积和酸量都有着明显差异, 这些差异将会对催化剂的活性产生怎样的影响, 这将是本文所需讨论的关键内容.

2.4 催化剂的活性分析

从图 3、图 4 首先可以肯定的是, 负载型磷钨酸催化剂表现出的催化活性要远大于无催化的空白样 (CK), 其中 PW/HZSM-5 催化效果最好. 在 PW/HZSM-5 的催化作用下反应 80 min 后, 果糖的转化率达到 96.5%, 生成 5-HMF 的选择性也高达 79.9%; 此时, 无催化剂的情况下果糖的转化率仅有 56%, 生成 5-HMF 的选择性为 65.9%; 此外, 还

看到在 DMSO 反应体系中, 由果糖分解制备 5-HMF 有着很高的选择性, 在反应后期, 5-HMF 收率已经趋于稳定, 但进一步增加反应时间, 生成 5-HMF 的

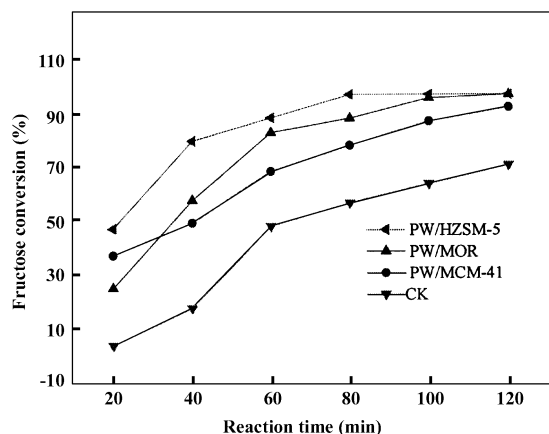


图3 负载型磷钨酸催化剂对果糖转化率的影响
Fig. 3 Effects of supported PW catalysts on fructose conversion

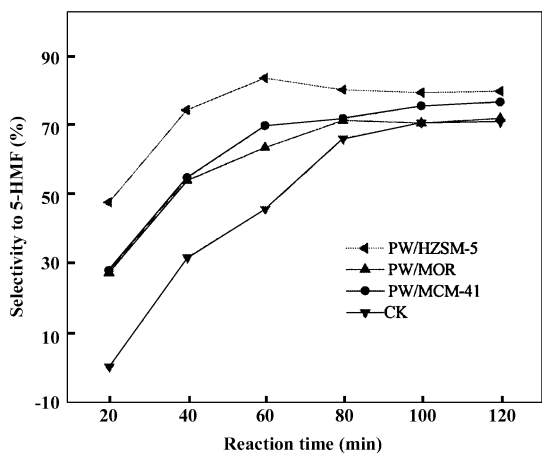


图4 负载型磷钨酸催化剂对生成 5-HMF 选择性的影响
Fig. 4 Effects of supported PW catalysts on Selectivity to 5-HMF

选择性稳定在 65% ~ 80%, 说明在 DMSO 反应体系中缺乏 5-HMF 开环分解所需的水分子, 产物 5-HMF 没有进一步发生分解^[14]. 用不同分子筛载体对磷钨酸进行负载后, 其所表现出的催化活性存在明显差别, 结合表 2 的数据分析, 可以发现 PW/HZSM-5 凭借其具有相对较大的孔径和酸量, 获取了较高果糖转化率和生成的 5-HMF 的选择性; 这可能源于 5-HMF 和果糖的分子动力学直径与 HZSM-5 的孔道直径相接近, 与果糖分子间存在较强的相互作用力从而获取更好的催化活性; 另外还可看出, PW/MOR 具有最大的酸量和最小的孔径,

在其催化作用下可以快速实现对果糖的分解, 但却没有得到最高的生成 5-HMF 的选择性; 说明在负载型磷钨酸催化作用下, 果糖分解制备 5-HMF 的催化活性主要取决于催化剂的孔径和酸量大小, 高的表面酸量有利于提高果糖的分解速度, 而合适的孔径则是高选择性的生成目标产物 5-HMF 首要影响因素.

从图 5 可看出, 以单纯的 MCM-41 分子筛为催

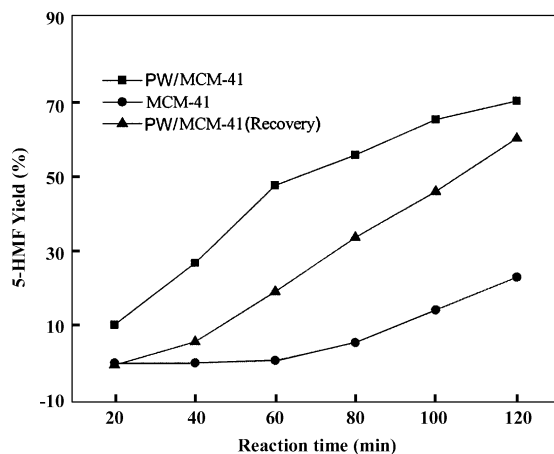


图5 负载型磷钨酸催化剂的回收性能
Fig. 5 Recovery ability of supported PW catalysts

化剂, 在反应 120 min 后, 5-HMF 的收率仅有 22%, 说明 MCM-41 对果糖分解制备 5-HMF 的催化活性较差. 相关研究认为果糖降解过程中首先需要经历一个呋喃果糖阳离子的中间体, 此中间体是果糖脱水的降解的先决条件^[15]; 溶剂中存在极少量的水分子可以促进呋喃果糖阳离子的中间体的生成而增加反应速率, 而 MCM-41 分子筛具有较大的孔状结构, 容易与体系中的水分子结合, 从而减缓了呋喃果糖阳离子的中间体的生成, 所以其催化活性较差. PW/MCM-41 (Recovery), 经历一次回收后, 其催化活性有了很大下降, 因为 PW 是由 H^+ 与分子筛载体表面和孔道内的-OH 通过静电作用力而结合在一起的, 而这种结合力在较高温度及高剪切力下并不稳定, 在较高温度长时间搅拌下磷钨酸容易脱离载体, 以游离形式残留在反应体系中.

3 结 论

3.1 负载活性物过程中, PW 能以无定形结构分散到载体表面, 并与载体间存在键合作用, 最终形成了比表面稍低, 酸量增加的负载型催化剂.

3.2 果糖分解制备 5-HMF 的催化活性 主要取决于催化剂的孔径和酸量大小, 高的表面酸量有利

于提高果糖的分解速度, 而合适的孔径则是高选择性地生成目标产物 5-HMF 首要影响因素。

3.3 在 PW/HZSM-5 的催化作用下反应 80 min 后, 果糖的转化率达到 96.5 %, 生成 5-HMF 的选择性高达 79.9 %。

3.4 磷钨酸与载体间的结合能力还有待进一步提高, 在较高温度及高剪切力作用下, 磷钨酸容易以游离形式残留在溶剂体系中。

参考文献:

- [1] Nair L S, Laurencin C T. *Prog. Polym. Sci.* [J], 2007, **32**(8~9): 762–798
- [2] Tuo fu-rong(陶芙蓉), Wang Dan-jun(王丹君), Son Huan-ling(宋焕玲), *et al. J. Mol. Catal. (China)*. (分子催化) [J] 2011, **25**(5): 467–475
- [3] Carniti P, Gervasini A, Marzo M. *Catal. Commun.* [J], 2011, **12**: 1122–1126
- [4] Stahlberg T, Fu W J, Woodley J M, *et al. Chem. Sus. Chem.* [J], 2011, **4**(4): 451–458
- [5] Zhang Z H, Wang Q, Xie H B, *et al. Chem. Sus. Chem.* [J], 2011, **4**(1): 131–138
- [6] Huang Shiyong(黄世勇), Wang Fuli(王富丽), Pan Lixia(潘丽霞). *Progress in Chemistry*(化学进展).

- [J], 2009, **21**(7/8): 1 442–1 449
- [7] Li Yan(李艳), Wei Zuojun(魏作君), Chen Chuan-jie(陈传杰), *et al. Progress in Chemistry*(化学进展). [J], 2010, **22**(8): 1 604–1 609
- [8] Fan C Y, Guan H Y, Zhang H, *et al. Biomass Bioenergy* [J], 2011, **35**(7) 2 659–2 665
- [9] Zhai Qin-zhou(翟庆洲), Liu Lei(刘磊), Li Xiaodong(李晓东), *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报). [J], 2009, **25**(4): 679–684
- [10] Jermy B R, Pandurangan A. *Appl. Catal. A* [J], 2005, **295**(2): 185–192
- [11] Afshin G S, Andreas P, John D W, *et al. Appl. Catal. A*[J], 2000, **192**(1): 57–69
- [12] Chu Wen-ling(楚文玲), Yang Xiang-guang(杨向光), Ye Xing-kai(叶兴凯), *et al. J. Catal. (China)* (催化学报). [J], 1997, **18**(3): 225–229
- [13] Karthikeyana G, Pandurangan A. *J. Mol. Catal. A* [J], 2009, **311**(1–2): 36–45
- [14] Shimizu K I, Uozumi R, Satsuma A. *Catal. Commun* [J], 2009, **10**(14): 1 849–1 853
- [15] Caratzoulas S, Vlachos D G. *Carbohydr. Res.* [J], 2011, **346**(5): 664–672

Preparation of Supported Phosphotungstic Acid Catalysts and Their Activity In Fructose Dehydration to 5-hydroxymethylfurfural

LI Yan-ming, LI Bing-zheng, WU Xue-zhong, HUANG Ri-bo

(State Key Laboratory of Non-food Biomass Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-food Biorefinery; Guangxi Key Laboratory of Biorefinery; Guangxi Academy of Sciences Nanning 530007, China)

Abstract: Using MCM-41、HZSM-5 and mordenite (MOR) as carriers, phosphotungstic acid as active components, a set of molecular sieve supported phosphotungstic acid catalysts were prepared by a wet impregnation method. The supported phosphotungstic acid catalysts was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy、X-ray diffraction, low temperature nitrogen adsorption-desorption technique and NH₃-Temperature Programmed Desorption respectively. The results indicated that the frameworks of the carriers were not destroyed during loading, PW was highly dispersed on the surface of the carriers with amorphous structure, strong interaction was occurred between PW and the carriers. The supported phosphotungstic acid catalysts were evaluated as catalysts for the dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), due to its more acid amount and appropriate pore size, the catalyst of PW/HZSM-5 shows superior catalyst activity and selectivity to 5-HMF comparing to the others supported phosphotungstic acid catalysts. With PW/HZSM-5 catalyst, fructose conversion of 96.5% with selectivity to 5-HMF of 79.9% were attained at 120 °C for 80 min reaction time in dimethylsulfoxide.

Key words: fructose; 5-Hydroxymethylfurfural; phosphotungstic acid; supported; heterogeneous catalysis