

文章编号:1005-0523(2016)06-0118-06

超临界 CO₂ 中油茶壳炭磺酸催化果糖转化为 5-羟甲基糠醛

刘建平, 张俊俊, 周勤仁

(华东交通大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要:以超临界 CO₂ 为溶剂, 以经磷酸浸渍碳化、浓 H₂SO₄ 磺化制备的油茶壳炭磺酸为催化剂, 将 D-果糖脱水转化制备 5-HMF。利用中和滴定、元素分析、红外光谱、Raman 光谱对催化剂进行了表征。在 220 °C、浸渍 10 h 后再磺化 3 h, -SO₃H 基团成功键合到无定形炭基体上, 得到的油茶壳炭磺酸催化剂表面酸值最高可达 1.801 0 mmol·g⁻¹。相比无溶剂或选取有机溶剂、浓硫酸为催化剂的反应体系而言, 在超临界 CO₂ 中, D-果糖在 120 °C 反应 30 min, 5-HMF 的得率最高可达 47 %。实验结果为超临界 CO₂ 在生物质催化转化领域的应用及油茶壳的高附加值利用提供了理论和实验参考。

关键词:果糖; 超临界 CO₂; 油茶壳; 炭磺酸; 5-羟甲基糠醛

中图分类号:TQ032

文献标志码:A

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.2016.06.017

近年来, 随着环境和能源问题的日益突出, 从生物质开发可替代化石燃料或高附加值的化学品逐渐成为研究的热点和重点^[1-2]。果糖经脱水反应可生成 5-羟甲基糠醛(5-HMF), 这是呋喃基平台化合物最重要的物质之一, 由其可合成出成千上万的下级化学品, 包括重要的合成燃料, 如呋喃二甲酸、5-乙氧基甲基糠醛、2,5-二甲酰基呋喃等^[3-6]。果糖制备 5-HMF 的反应催化剂主要有无机酸^[7]、有机酸^[8]、离子液体^[9]、固体酸催化剂^[10]等。液体酸的催化效率高, 但缺点明显, 对设备有腐蚀, 回收困难; 离子液体的催化效率也不错, 但其价格高, 推广不易。固体酸的种类丰富, 结构可调性高, 尤其是生物质炭基固体酸, 因原料便宜, 制备简单、催化效果好而备受关注。果糖制备 5-HMF 的反应溶剂主要有水、有机介质^[11-12]、双相体系^[13]等。水作为廉价易得且环保的绿色溶剂受到研究者的青睐。但以水为溶剂的收率普遍不高; 以丙酮、丁醇、二甲基亚砷、四氢呋喃等有机溶剂的工作又与绿色化工主题不符。水/有机介质组成的双相体系虽然能有效提高 5-HMF 的转化率, 但加重了产物的后续分离过程。

油茶(Camellia Oleifera)是我国特有的木本食用油料树种, 盛产于江西、云南、湖南等我国南方各省区。油茶壳是茶果加工茶油的副产物, 约占整个油茶果实质量的 60 % 以上, 是果壳类生物质资源之一^[14]。本课题组成功制备了生物质基固体炭磺酸, 催化性能良好^[15-16]。CO₂ 是造成温室效应的主要气体, 化学性质稳定, 当其温度超过 31 °C、压力大于 7.3 MPa 时进入超临界 CO₂ 状态。超临界 CO₂(scCO₂) 兼有液体和气体的双重特点, 且来源丰富、成本低廉、无毒不燃, 使超临界 CO₂ 技术得到了迅猛发展, 在诸多领域体现出比传统工艺更突出的优势, 如萃取、医药、聚合反应及聚合物加工等领域中^[17-18]。目前尚未见到将超临界 CO₂ 用于果糖脱水制备 5-HMF 的报道。

本工作中我们以油茶壳为起始原料, 在 220 °C 下用 H₃PO₄ 浸渍 10 h, 再用浓 H₂SO₄ 磺化 3 h 后制备出具有无定形结构的炭磺酸催化剂。在无色、无味、无毒、无害、经济的超临界 CO₂ 中, 上述催化剂可以有效地将果糖脱水转化成 5-羟甲基糠醛。通过与传统液体硫酸催化剂, 有机溶剂为反应溶剂的对比, 验

收稿日期:2016-05-05

基金项目:华东交通大学校立科研基金(15LX05)

作者简介:刘建平(1976—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为生物质催化转化。

证了超临界 CO₂ 与油茶壳炭磺酸组成的催化体系的优势,本研究为生物质绿色催化转化提供了一条新的实验方法与思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二氧化碳(南昌国腾气体有限公司);油茶壳(当地茶农提供);D-果糖、磷酸、浓硫酸、氯化钡、氯化钠、邻苯二甲酸氢钾、氢氧化钠、无水乙醇、丙烯酸丁酯等均为国产分析纯试剂。

微型水热釜(安徽科鼎仪器公司);微型高压反应釜(上海岩征仪器有限公司);Spectrum One 红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司);Clarus 680- SQ 8C 气相色谱-质谱联用仪(美国 Perkin-Elmer 公司);Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司);LabRAM HR 激光拉曼光谱仪(法国 Jobin Yvon 公司)。

1.2 催化剂的制备

将充分干燥的油茶壳放入粉碎机粉碎后,用 200 目标准筛筛分,收集于密封袋中。按所需配比将油茶壳粉和 H₃PO₄ 一同加入到水热釜中,置于 220 °C 下反应 10 h。冷却后过滤,用去离子水洗涤至中性为止,80 °C 烘干并研磨,得到油茶壳炭基体材料 BM-char。

按 1 g: 20 mL 的固液比称取油茶壳炭基和浓硫酸,依次加入到水热釜四氟内衬中,加入磁子,拧紧釜盖后放入油浴中。80 °C 反应 3 h。取出冷却、抽滤、用去离子水洗涤至无法检测出 SO₄²⁻(通过往滤液中加入含 Ba²⁺的盐溶液,无白色沉淀生成)为止。将滤饼于 80 °C 中烘干、研磨得到油茶壳炭磺酸催化剂 BM-acid。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 催化剂酸值分析

滴定酸值的测定:精确称取 0.1 g 油茶壳炭磺酸,加入到 50 mL 烧杯中;用移液管准确移取 30 mL 2 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液,加入烧杯中,密封膜密封后放入超声仪中超声 1 h,取出抽滤;取下层澄清液,加入几滴酚酞,用 6 mmol·L⁻¹ 的氢氧化钠溶液(用邻苯二甲酸溶液标定过的)进行标定。则油茶壳炭磺酸的滴定酸值用公式计算

$$\text{滴定酸值} = \left[\frac{(V_1 - V_2) \times C \times 10^{-3}}{m} \right] (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$$

其中:V₁ 为滴定前 NaOH 溶液的初始体积, mL; V₂ 为滴定后 NaOH 溶液的体积, mL; C 为 NaOH 溶液的标定浓度, mol·L⁻¹; m 为称取的 BM-acid 质量, g。

元素分析的酸值测定:分别采用 vario EL III 型元素分析仪测定干燥油茶壳、油茶壳炭基材料和油茶壳炭磺酸的元素组成。通过 S 元素含量计算催化剂-SO₃H 含量。

$$\text{元素分析法酸值} = \left[\frac{S\% \times m_0}{M} \right] (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$$

其中:S % 为硫元素含量; m₀ 为元素检测时称取的质量, g; M 为硫元素的相对分子质量。

1.3.2 红外光谱分析

采用 Spectrum One 傅立叶变换红外光谱仪来表征油茶壳炭基材料和油茶壳炭磺酸官能团。将待测样品与 KBr 按质量比 1:100 充分混合、研磨、压片,在 500~4 000 cm⁻¹ 区间扫描,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 10 次。

1.3.3 Raman 光谱分析

采用 LabRAM HR 型激光拉曼光谱仪测定固态油茶壳炭磺酸的分子结构及无定形结构程度,激发波长为 632.8 nm,光谱仪焦长 800 mm,频移范围为 100~5 000 cm⁻¹。

1.4 果糖脱水催化转化制 5-HMF

在微型高压反应釜中,投入 5 wt% 的油茶壳炭磺酸催化剂、0.5 g 的 D-果糖、5 mL 的无水乙醇、磁子和一定量干冰,在设定温度下使釜内的 CO₂ 处于超临界状态(表压达到 8 MPa 以上)。反应结束后,待釜

体降至室温后,用采样管将气体收集到装有无水乙醇的收集瓶中。打开釜盖,将收集瓶中的液体全部倒入釜中,充分摇匀后用 $0.22\ \mu\text{m}$ 的针筒过滤器过滤,装入样品瓶中,待测。

1.5 HMF 的检测分析

1.5.1 仪器分析条件

通过 GC-MS 分析,可以很容易检测出以油茶壳炭磺酸为催化剂,D-果糖在超临界 CO_2 介质中的反应产物的含量及其分子结构。

色谱条件:Elite-5 毛细管柱($30\ \text{m}\times 0.25\ \text{mm}\times 0.25\ \mu\text{m}$,Perkin-Elmer 公司);气化室温度 $230\ ^\circ\text{C}$ 。升温程序为:初温 $70\ ^\circ\text{C}$,保持 $2\ \text{min}$;之后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 $180\ ^\circ\text{C}$,保持 $2\ \text{min}$ 。载气(高纯度 He)流速 $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量 $1.0\ \mu\text{L}$;分流比 $10:1$ 。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电离电压 $70\ \text{eV}$;传输线温度 $250\ ^\circ\text{C}$;离子源温度 $230\ ^\circ\text{C}$;质量扫描范围 $20\sim 400\ \text{amu}$;SCAN 扫描。采用 NIST2011 版质谱库检索化合物。

1.5.2 定量分析

利用内标法,以丙烯酸丁酯(BA)为内标物,利用气相色谱仪检测不同浓度标准样与内标物所对应的峰面积,每个样品进样 3 次,记录数据,绘制标准曲线,如图 1 所示。用一元线性回归法得到回归方程: $y=0.691\ 39x+0.016\ 84$,相关系数为 $R^2=0.997$ 。相关系数良好,说明本法适合测定待测样品中 5-HMF 含量。

理论上 $1\ \text{mol}$ 果糖可转化生成 $1\ \text{mol}$ 的 5-HMF,结合标准曲线方程计算得到的 5-HMF 的实际产量,两者相比,即可求出 5-HMF 得率 $w\%$

$$Y\% = \frac{\text{5-HMF 的实际产量}}{\text{5-HMF 的理论产量}}$$

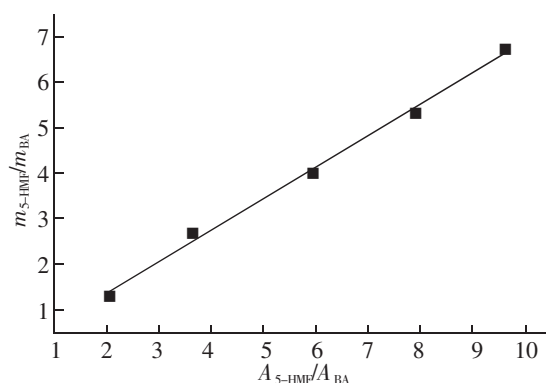


图 1 5-HMF 的标准曲线

Fig.1 Standard curve of 5-HMF sample

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构的表征

2.1.1 元素分析及酸值测定结果

表 1 是起始原料油茶蒲壳、油茶壳炭基材料和油茶壳炭磺酸的 C、H、N、S 元素分析仪的检测结果。可以看出,油茶壳炭磺酸中 S 含量分别是油茶蒲壳与油茶壳炭基中 S 含量的 17.8 倍与 12 倍,说明磺化过程确实在油茶壳炭基中引入了大量的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团。由 S 含量通过计算可得 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的量,即油茶壳炭磺酸的酸值为 $1.774\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。作为对比,用滴定法计算出的酸值为 $1.801\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,两种测定方法结果相差不大,说明 $-\text{SO}_3\text{H}$ 成功接在了油茶炭基上,形成了油茶壳炭磺酸。

表 1 元素分析仪测定的 C、H、N、S 元素百分比

Tab.1 Element percentage of C,H,N and S by elemental analysis

样品种类	元素含量/%			
	C	H	N	S
油茶壳	44.540 5	5.859 0	0.411 2	0.276 4
油茶壳炭基材料	59.595 6	5.142 8	0.356 2	0.410 7
油茶壳炭磺酸	49.813 5	3.701 8	0.294 5	5.677 5

2.1.2 红外光谱

图 2 是油茶壳炭基材料和油茶壳炭磺酸的红外光谱图。在 $1\ 605\text{ cm}^{-1}$ 处为油茶壳炭基材料的芳环的特征吸收,由于存在这一芳环化过程,才使得后续与浓硫酸发生磺化反应生成炭磺酸成为可能。在油茶壳炭磺酸中依然有此吸收峰,说明磺化过程没有破坏芳环。油茶壳炭磺酸 $1\ 172\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 035\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰,归属于 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动和不对称伸缩振动,同时其在 644 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\text{C}-\text{S}$ 键伸缩振动产生峰。结合元素分析的结果,可以确定磺基团成功键合在油茶壳炭基体上。

2.1.3 Raman 光谱

拉曼光谱是测定待测物的分子骨架,源于极化率的变化。由于 G-峰($\sim 1\ 580\text{ cm}^{-1}$)是由碳环或长链中所有 sp^2 杂化原子对的拉伸运动产生的;D-峰($\sim 1\ 360\text{ cm}^{-1}$)是碳材料缺陷和无序诱导产生,用 D 峰与 G 峰的强度来衡量碳材料的无序度。图 3 是油茶壳炭基和油茶壳炭磺酸的 Raman 谱图。比较可知,油茶壳炭基在 $1\ 574\text{ cm}^{-1}$ 出现 G 峰、 $1\ 382\text{ cm}^{-1}$ 出现 D 峰,说明碳材料晶格有缺陷边缘无序化,属于无定形炭材料,而油茶壳炭磺酸在 $1\ 580\text{ cm}^{-1}$ 出现了 G 峰,在 $1\ 360\text{ cm}^{-1}$ 左右出现了 D 峰,峰位置偏离不大,说明磺化前后碳骨架没有被破坏。

2.2 反应介质对 5-HMF 得率的影响

超临界 CO_2 具有流动性好、粘度低、无色、无臭、无味、无毒、价格便宜和来源丰富等独特优点。为了验证超临界 CO_2 在果糖催化转化反应中的优势,将其与无水乙醇作溶剂加以对比,通过 HMF 的得率 Y 评价反应介质优劣。从图 4 看出,在相同的反应温度、反应时间和催化剂量用的条件下,sc CO_2 体系中的 5-HMF 得率明显高出无水乙醇中的 5-HMF 得率。在超临界 CO_2 体系中,5-HMF 得率随时间的不断增加,其得率逐渐上升,反应时间 40 min 左右达到最高,此时得率约为 39%。在无水乙醇中,5-HMF 的得率亦是先升后降,虽然在 20 min 时就能达到最高得率,但其数值仍远低于超临界 CO_2 介质中的得率。因此,在果糖催化转化制备 5-HMF 的探针实验中,超临界 CO_2 是非常优异的反应介质。

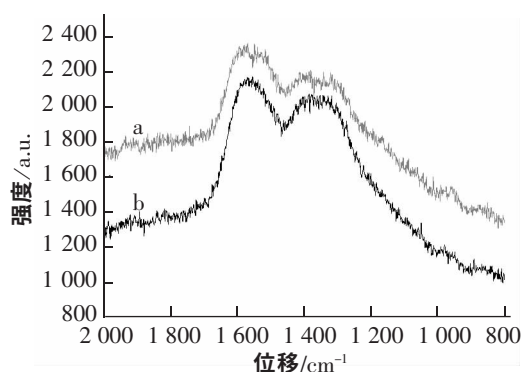


图 3 油茶壳炭基(a)和油茶壳炭磺酸(b)的 Raman 谱图
Fig.3 Raman spectra of BM-Char (a) and BM-acid (b)

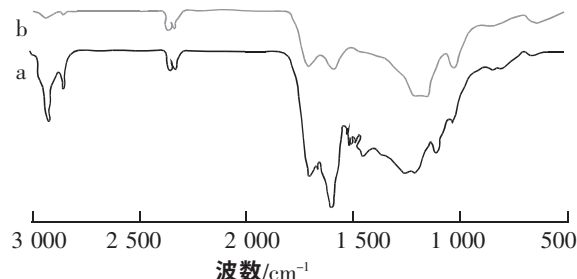


图 2 油茶壳炭基材料(a)和油茶壳炭磺酸(b)的 FT-IR 光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of BM-Char(a) and BM-acid(b)

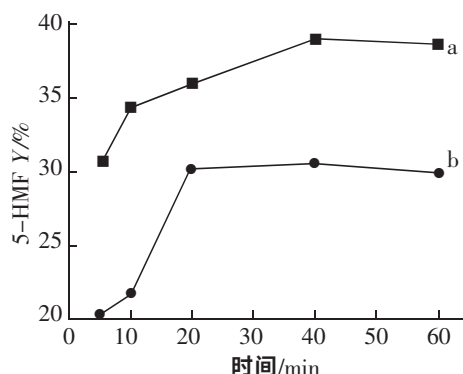


图 4 果糖在超临界 CO_2 中(a)和无水乙醇(b)介质中的产物 5-HMF 随时间的变化

Fig.4 5-HMF yield rate and reaction time in supercritical CO_2 (a) and absolute alcohol(b)

2.3 催化剂对 5-HMF 得率的影响

由图 5 看出,以油茶壳炭磺酸作催化剂,5-HMF 的得率明显比稀硫酸、及不添加任何催化剂的条件下都高很多。油茶壳炭磺酸作催化剂时,从 5~60 min 之内呈平稳上升态势,即随着时间的延长,其得率逐渐

增加。在 40 min 时,得率达到最高约为 39 %。以稀硫酸作催化剂最高得率只为 27 %,且液体酸反应后处理困难、环境污染重,不符合环保要求。对照的无催化剂的反应体系,最高得率为 12 %。结果表明,油茶壳炭磺酸是一种适宜的果糖催化转化的催化剂。

2.4 温度对 5-HMF 得率的影响

在超临界 CO_2 体系中,以油茶壳炭磺酸为催化剂,将果糖在 60~140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内反应 30 min,5-HMF 的得率如图 6 所示。在 60~100 $^{\circ}\text{C}$ 时,随温度升高,得率增加较为缓慢;100~120 $^{\circ}\text{C}$ 时 5-HMF 的得率迅速增加,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 时获得最高得率 47 %。继续增加温度,得率基本保持不变。其原因是超临界 CO_2 的溶解能力随着温度的升高而增强,更有利于果糖的溶解,促进了其脱水转化过程。

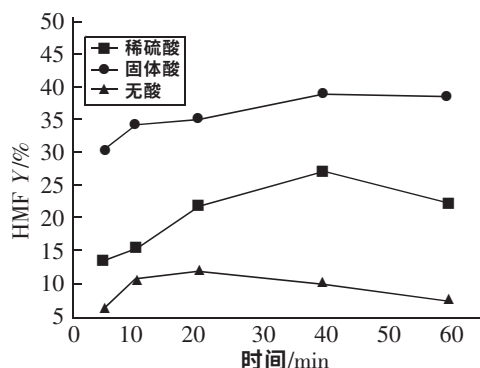


图 5 不同催化剂对果糖催化转化产物 5-HMF 得率的影响

Fig.5 Effect of different catalysts on 5-HMF yield

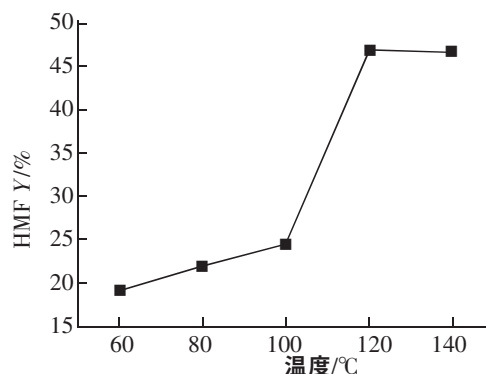


图 6 温度对 5-HMF 得率的影响

Fig.6 Effect of temperature on 5-HMF yield

3 小结

以废弃油茶壳为起始碳源,经碳化和磺化过程制备的油茶壳炭磺酸,在超临界 CO_2 这一绿色溶剂中,将果糖高效转化成了 5-HMF。催化剂制备条件为 220 $^{\circ}\text{C}$,浸渍 10 h 后再磺化 3 h,表面酸值为 $1.801\ 0\ \text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。D-果糖在 120 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min,5-HMF 的得率最高可达 47 %。本催化体系为超临界 CO_2 在生物质催化转化领域的应用及油茶壳的高附加值利用提供了重要的参考价值。

参考文献:

- [1] ALONSO D M, WETTSTEIN S G, DUMESIC J A. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(24): 8075-8098.
- [2] ROBERT-JAN V P, JONG E D, JAN C W, et al. Hydroxymethylfurfural, A versatile platform chemical made from renewable resources[J]. Chem Rev, 2013, 113(3): 1499-1597.
- [3] 欧阳四余, 徐琼, 伏再辉, 等. 生物质转化制 5-羟甲基糠醛的酸催化研究新进展[J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1077-1085.
- [4] 王军, 张春鹏, 欧阳平凯. 5-羟甲基糠醛制备及应用的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 702-707.
- [5] VLACHOS D G, CARATZOULAS S. The roles of catalysis and reaction engineering in overcoming the energy and the environment crisis [J]. Chem Eng Sci, 2010, 65(1): 18-29.
- [6] 张俊姣, 张阳, 蒋晓燕, 等. 糖基原料热解形成 5-羟甲基糠醛的特性与机理综述[J]. 新能源进展, 2014, 2(1): 7-12.
- [7] ROMAN LESHKOV Y. Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural from Fructose[J]. Science, 2006, 312(5782): 1933-1937.
- [8] LI Y, LU X, YUAN L, et al. Fructose decomposition kinetics in organic acids-enriched high temperature liquid water[J]. Biomass and Bioenergy, 2009, 33(9): 1182-1187.
- [9] 王福余, 刘艳丽, 王崇, 等. 酸性离子液体中果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛[J]. 应用化学, 2014, 31(4): 424-430.
- [10] YANG Y, XIANG X, TONG D, et al. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural directly from starch over $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst[J]. Bioresource Technology, 2012, 116: 302-306.

- [11] QI X, WATANABE M, AIDA T M, et al. Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating[J]. Green Chemistry, 2008, 10(7): 799-805.
- [12] 孙春蕾, 刘仕伟, 李露, 等. 果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛的研究[J]. 精细石油化工进展, 2011, 12(2): 50-52.
- [13] WEINGARTEN R, RODRIGUEZ BEUERMAN A, CAO F, et al. Selective Conversion of Cellulose to Hydroxymethylfurfural in Polar Aprotic Solvents[J]. Chem Cat Chem, 2014, 6(8): 2229-2234.
- [14] 宋冬阳, 郭会琴, 颜流水, 等. 油茶果壳对水溶液中结晶紫的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5129-5134.
- [15] 刘建平, 杨小敏, 王淑怡, 等. 丝瓜络炭磺酸的制备及其催化合成糠醛[J]. 化学通报, 2014, 77(12): 1224-1228.
- [16] 刘建平, 王淑怡, 吴丽丽, 等. 丝瓜络炭磺酸催化合成环氧大豆油[J]. 塑料科技, 2014, 42(8): 110-114.
- [17] 张敏华, 董秀芹, 姜浩锡, 等. 超临界 CO₂ 在多孔材料合成中的应用[J]. 科学通报, 2015, 60(26): 2507-2515.
- [18] 韩布兴. 超临界流体科学与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2005.

Conversion from Fructose into 5-Hydroxymethyl Furfural in Supercritical Carbon Dioxide with Camellia Oleifera Nutshell Sulfonic Acid Catalyst

Liu Jianping, Zhang Junjun, Zhou Qinren

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: 5-Hydroxymethyl furfural is made from fructose in supercritical carbon dioxide with Camellia oleifera nutshell sulfonic acid catalyst prepared by H₃PO₄ impregnation carbonization and sulfonation reaction with concentrated H₂SO₄. Elemental analysis, ion exchange titration, FT-IR and Raman spectra are adopted for catalyst analysis. The results show that under the conditions of 220 °C, 10 h immersing time and 3 h sulfonating time, -SO₃H group is chemically bonded to the surface of the amorphous carbon material and the surface sulfonic acid value of the catalyst is up to 1.801 0 mmol·g⁻¹. Compared with non-solvent or organic solvent or concentrated H₂SO₄ reaction system, when the reaction temperature is 120 °C and the reaction time is 30 minutes, the highest yield of 5-HMF can be up to 47% in supercritical carbon dioxide solvent. The experimental results provide theoretical and experimental reference for high-value added utilization of Camellia oleifera and utilization of supercritical carbon dioxide in biomass conversion.

Key words: fructose; supercritical carbon dioxide; Camellia oleifera nutshell; char sulfonic acid; 5-hydroxymethyl furfural

(责任编辑 姜红贵)