

$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化水解制备糠醛

曾 翎^{1,2}, 姜华昌^{1,2}, 谢海霞¹

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院, 杭州 310023; 2. 浙江省农产品化学与生物加工技术重点实验室, 杭州 310023)

摘 要: 以 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 为原料及以过硫酸铵为负载体, 采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂。考察了过硫酸铵摩尔浓度、烘焙时间及烘焙温度 3 个变量对 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂性能的影响。用红外光谱仪和氮吸附比表面仪对固体酸结构和比表面积进行表征。在小型高压反应釜中使用 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂催化玉米芯水解制备糠醛。实验结果表明: 在过硫酸铵摩尔浓度 0.2 mol/L、焙烧时间 5 h、焙烧温度 500 °C 时制备的固体酸催化剂比表面积达到 198.63 m²/g; 在过硫酸铵摩尔浓度 0.2 mol/L、焙烧时间 5 h、焙烧温度 500 °C 的条件下制得的催化性能最好, 其催化玉米芯水解制备糠醛的收率可达到 48.13%。

关键词: $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸; 玉米芯; 糠醛

中图分类号: TQ251.11; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 1671-8798(2015)06-0512-04

Preparation of furaldehyde from catalytic hydrolysis of corn cob with $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid

ZENG Ling^{1,2}, JIANG Huachang^{1,2}, XIE Haixia¹

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Provincial Key Laboratory for Chemical and Biological Processing Technology of Farm Produce, Hangzhou 310023, China)

Abstract: $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalysts were prepared under different concentrations of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, calcination time and temperature by sol-gel. Meanwhile, physical and chemical properties of catalysts were characterized by FT-IR and BET analysis. Furaldehyde was prepared with a little autoclave with mixture of $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalyst and corn cob. The reaction results indicated that the optimum performance $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalyst can be acquired under concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ being 0.2 mol/L, calcination time and temperature being 5 h and 500 °C respectively. Under these preparation conditions, the BET specific surface area of $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalyst is 198.63 m²/g. The yield of furaldehyde can be attained 48.13% with it.

Key words: $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ solid acid catalyst; corn cob; furaldehyde

糠醛是广泛用于医药、农药、树脂、日化、铸造、纺织、石油等行业的重要有机化工原料和化学溶剂。糠醛的制备方法有一步法和两步法^[1-2]。一步法是使用 6% 的稀硫酸作为催化剂,在加压的条件下将原料与催化剂共同加热,然后使用过热蒸汽带出反应物,经过分馏手段得到糠醛成品。一步法的缺点是能耗高,产品回收率低,硫酸对环境有影响。两步法是先将有关原料合成戊糖,戊糖浓缩后再脱水制糠醛。两步法的工艺缺点是设备投资高,但糠醛收率可达 70% 以上。本研究以农林废弃物玉米芯为原料,从环境友好的角度出发,参考固体超强酸代替液体硫酸制备乙酰丙酸的方法^[3],使用 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂水解玉米芯制备糠醛,考察不同条件下催化剂对反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于 500 mL 烧杯中,用去离子水和乙醇按体积比 3 : 1 的混合溶液溶解,配成质量分数为 8% 的溶液。在快速搅拌下向溶液中缓慢滴加浓氨水,调节 pH 值为 9,形成白色凝胶,放置陈化 48 h。将陈化后的胶体用蒸馏水反复洗涤至滤液中无 Cl^- (用 AgNO_3 检查),用不同摩尔浓度的过硫酸铵 ($\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$) 浸渍 3 h,在烘箱中烘去表面水分,然后置于马弗炉中采用不同温度和不同时间下焙烧,即得 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂,见表 1。

表 1 不同条件下制得的催化剂
Table 1 Preparation methods of $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts

催化剂 代号	焙烧 温度/K	焙烧 时间/h	过硫酸铵 摩尔浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	催化剂 代号	焙烧 温度/K	焙烧 时间/h	过硫酸铵 摩尔浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	催化剂 代号	焙烧 温度/K	焙烧 时间/h	过硫酸铵 摩尔浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	573	3	0.05	10	573	5	0.05	19	573	7	0.05
2	573	3	0.10	11	573	5	0.10	20	573	7	0.10
3	573	3	0.20	12	573	5	0.20	21	573	7	0.20
4	773	3	0.05	13	773	5	0.05	22	773	7	0.05
5	773	3	0.10	14	773	5	0.10	23	773	7	0.10
6	773	3	0.20	15	773	5	0.20	24	773	7	0.20
7	973	3	0.05	16	973	5	0.05	25	973	7	0.05
8	973	3	0.10	17	973	5	0.10	26	973	7	0.10
9	973	3	0.20	18	973	5	0.20	27	973	7	0.20

1.2 催化剂的表征

1.2.1 催化剂比表面的测定

用 JW-004 型全自动氮吸附比表面仪对催化剂进行比表面测定。先于真空烘箱对固体酸样品进行预处理。称取一定量的固体酸,通过小漏斗将样品放入样品管,开通气路,氮气瓶压力 0.25 MPa,氦气瓶压力 0.25 MPa,接通电源,将液氮转入液氮保温杯,设置实验参数,进行多点 BET 比表面测试。

1.2.2 催化剂红外光谱的测定

用 AVATAR 370 型傅立叶变换红外光谱仪测定催化剂的表面结构。在红外灯光的照射下,将少量 KBr 晶体颗粒碾磨细,再加入少量 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂粉末,压成薄片,然后使用红外光谱仪分析该催化剂的结构。

1.3 催化性能测试

称取 2 g 的玉米芯碾成粉末放入小型的高压反应釜中,再加入 0.3 g 的 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂和 10 mL 蒸馏水,放到烘箱内。设置烘箱温度为 180 $^{\circ}\text{C}$,在反应时间为 12 h 的条件下进行水解反应。反应结束后,将反应釜冷却至室温后用真空抽滤机抽出滤液,样品经滤纸过滤,定容至 100 mL,再进行气相色谱分析。

2 实验结果与分析

2.1 固体超强酸比表面积的分析

催化剂比表面积测试结果如表 2 所示。从测试结果可以看出, $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ 固体酸的焙烧温度对实验结果的影响最为显著, 其次为焙烧时间、过硫酸铵浓度。

表 2 不同催化剂的比表面积

Table 2 Specific space area of different catalysts ($m^2 \cdot g^{-1}$)

催化剂代号	比表面积	催化剂代号	比表面积	催化剂代号	比表面积
1	47.55	10	58.94	19	52.27
2	45.82	11	68.99	20	66.42
3	70.56	12	64.50	21	63.91
4	122.40	13	117.10	22	72.67
5	126.90	14	144.72	23	78.16
6	147.75	15	198.63	24	76.58
7	64.50	16	41.21	25	17.39
8	68.78	17	40.55	26	18.13
9	63.91	18	47.28	27	20.20

从测试结果可知, 在相同的焙烧时间和过硫酸铵摩尔浓度、焙烧温度为 500 $^{\circ}C$ 的条件下, 催化剂的比表面积比较大, 随着焙烧温度的增加, 催化剂的比表面积逐渐减小。主要原因是随着焙烧温度的升高, 催化剂的骨架坍塌, 导致比表面积的减小。另外, $S_2O_7^{2-}$ 的存在有利于提高氧化物载体的比表面积, 随着焙烧温度的升高固体超强酸表面以 SO_x 形式流失, 催化剂表面硫含量减少, 导致催化剂的比表面积降低, 固体酸结构受到破坏^[4-5]。

从测试结果还可看出, 制备催化剂的焙烧时间对催化剂比表面积也有影响。500 $^{\circ}C$ 、焙烧 5 h 的催化剂样品比表面积比 3 h 的催化剂样品比表面积大。可能是因为 3 h 内, $Zr(OH)_4$ 未完全分解, 只有较少的气孔, 导致较小的比表面积; 但随着时间的延长, $Zr(OH)_4$ 分解完全, 孔数增加, 比表面积增大。但对于 700 $^{\circ}C$, 可能温度过高, 导致 $Zr(OH)_4$ 迅速分解, 但样品仍继续焙烧, 因晶粒生长和烧结, 催化剂的颗粒增大, 从而使比表面积减小。

过硫酸铵摩尔浓度在 0.2 mol/L 时, 制备固体酸的比表面积相对较大。可能是因为过硫酸铵的量增大, 增加了 $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ 表面孔的数量, 从而导致比表面积增大。

2.2 固体酸催化剂 IR 分析

图 1 是 $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ 固体酸 22、23、24 号催化剂的红外光谱图。从图 1 可得, 存在波数在 3 426、1 630、1 400、660 cm^{-1} 左右 4 个吸收峰。这些吸收峰与文献[6-7]报道的超强酸特征吸收峰的位置基本吻合。在 3 426 cm^{-1} 处强而宽的吸收峰为羟基的伸缩振动吸收峰, 1 630 cm^{-1} 左右处则是吸附水的吸收峰。这 2 个峰型较强, 说明该固体酸的表面容易吸附较多羟基和一定量的水, 从而显示较强 B 酸性。

根据文献[8]报道, 1 400 cm^{-1} 附近吸收峰是 $O=S=O$ 和 $O-S-O$ 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰。 $S_2O_7^{2-}$ 是 $S_2O_8^{2-}$ 分解产生的物质, $S_2O_8^{2-}$ 含有一个过氧桥键, 在加热时可按下式分解:

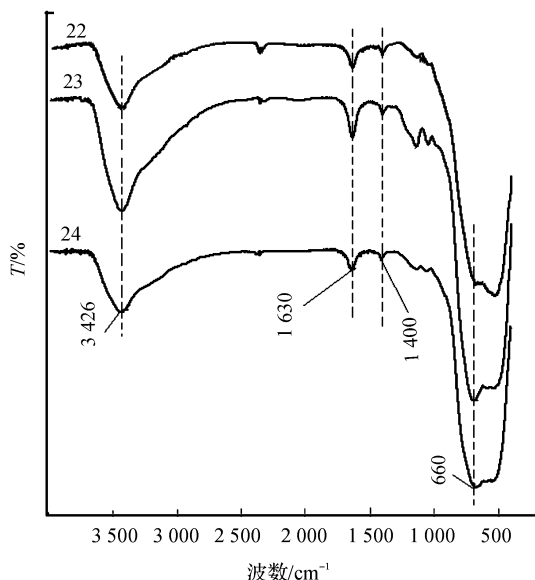
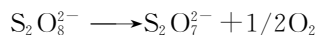


图 1 $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ 固体酸催化剂的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ solid acid catalysts



若温度持续升高, $S_2O_7^{2-}$ 也会分解,其中经过中间态 SO_3^{2-} 最终分解为 SO_4^{2-} ,显示该催化剂具有超强酸性。因此,该催化剂的红外光谱图中在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 左右有吸收峰,说明是多聚硫酸根 $S_2O_7^{2-}$ 的振动峰。

另外,在 660 cm^{-1} 处也有一个明显峰为顺磁性物种的特征吸收峰,说明所制备的 $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ 固体酸中存在磁性氧化物 ZrO_2 。

2.3 固体酸的催化剂性能分析

将 $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ 催化剂用于玉米芯水解制备糠醛反应,反应结果见表3。由表3可知,固体超强酸催化玉米芯的水解反应可得到一定量的糠醛。

表3 $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ 固体酸催化玉米芯制备糠醛的收率

Table 3 Yield of furfuraldehyde from catalytic hydrolysis of corn cob with different $S_2O_7^{2-}/ZrO_2$ solid acid %

序号	收率	序号	收率	序号	收率
1	10.14	10	28.48	19	26.38
2	11.98	11	30.78	20	26.50
3	11.03	12	33.35	21	28.91
4	34.75	13	35.89	22	30.94
5	42.67	14	44.76	23	35.89
6	44.38	15	48.13	24	31.70
7	30.28	16	11.03	25	6.17
8	37.12	17	11.02	26	6.39
9	31.70	18	15.11	27	7.11

在固体酸催化剂的作用下,玉米芯中的纤维素可水解成单糖,进一步反应生成目标产物糠醛。对照表2和表3可知,糠醛收率随着催化剂比表面积의增大而增大。特别是14、15号催化剂的比表面积很大,它们的催化性能也高。可能是因为催化剂的比表面积大,参与反应的活性中心数目多,糠醛收率就高。可见,比表面积的大小对催化剂的催化活性有着至关重要的影响。

在其他条件相同的情况下,焙烧温度对催化剂的活性有影响。从测试结果可知,焙烧温度在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,糠醛收率最大;焙烧温度在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,形成的活性中心较少,糠醛收率相对较低;焙烧温度在 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,催化剂容易被烧结,导致比表面积减少,活性中心减少,活性降低,糠醛收率降低。

当其他条件相同时,过硫酸铵摩尔浓度对催化剂的活性也有影响。从测试结果可知,过硫酸铵摩尔浓度为 0.2 mol/L 时,糠醛收率较大。原因是摩尔浓度较高的过硫酸铵制备的催化剂中 $S_2O_7^{2-}$ 多,活性中心多,因此,催化性能好。

3 结 语

实验研究表明,在过硫酸铵摩尔浓度 0.2 mol/L 、焙烧时间 5 h 、焙烧温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下制得的催化剂性能最好,其催化玉米芯水解制备糠醛的收率可达到 48.13% 。

参考文献:

- [1] 王瑞芳,石蔚云. 糠醛的生产及应用[J]. 河南化工,2008,25(5):14-15.
- [2] 刘保健,黄宁选,李文清. 糠醛和呋喃的生产、合成进展[J]. 化工时刊,2007,21(2):66-69.
- [3] 姜华昌,曾翎,尹炳龙,等. $SO_4^{2-}/Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 固体超强酸的制备及其催化水解蔗糖生成乙酰丙酸[J]. 林产化学与工业,2010,30(6):61-65.
- [4] 赵蔡斌,王占领,靳玲侠. $SO_4^{2-}/Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 固体超强酸的制备及催化活性研究[J]. 辽宁化工,2008,37(5):289-291.
- [5] 张萍,刘鹏,孟哲,等. SO_4^{2-}/TiO_2 固体超强酸的比表面研究[J]. 河北化工,2002(3):22-23.
- [6] 张萍,李平,贾振斌,等. 纳米级 SO_4^{2-}/TiO_2 固体超强酸的红外光谱及催化活性[J]. 精细化工,2003,20(3):160-162,186.
- [7] 黄国文,陆文娟,任杰,等. 固体酸催化剂表面酸强度表征方法的研究[J]. 石油化工,2005,34(增刊):387-389.
- [8] 刘康强,旷成秀,张新华. 固体超强酸 $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ 的溶胶-凝胶法制备与表征[J]. 工业催化,2007(6):48-51.