

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2024018

改性锡丝光沸石催化混合糖脱水制备 5-羟甲基糠醛

张若楠¹, 李 钢^{1,*}, 麻忠敏¹, 吕 强²

(1. 大连理工大学化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 青岛三力本诺新材料股份有限公司, 山东 青岛 266000)

摘 要: 采用酸处理脱铝补位两步法对丝光沸石(MOR)锡改性制备了系列 Sn-MOR 催化剂, 用 X 射线衍射(XRD)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis)、氨程序升温脱附(NH₃-TPD)、X 射线荧光光谱(XRF)对其进行表征。结果表明, 改性后催化剂仍保持丝光沸石的晶体结构, 酸中心强度与酸量有改变, 同时在沸石骨架中引入了锡。研究了改性丝光沸石催化单糖(葡萄糖、果糖)及混合糖生成 5-羟甲基糠醛(HMF), 结果表明, 改性后的 Sn-MOR 仍保持 MOR 对果糖脱水为 HMF 的较高催化活性, 同时引入的锡物种对葡萄糖具有异构化活性, 因此, Sn-MOR 可以同时催化葡萄糖和果糖脱水生成 HMF。以商品果葡糖浆作为反应底物, 在果葡糖浆质量 1.94 g, 催化剂用量 0.3 g, 反应温度 170 ℃, 反应时间 3 h 的较优反应条件下, 以 3.76-Sn-MOR₁ 为催化剂, 果葡糖浆转化率 91.82%, HMF 产率 63.76%, HMF 选择性 69.43%; 催化剂循环使用五次, 仍保持了一定的催化活性, HMF 产率仍有 49.5%。

关键词: 混合糖; 5-羟甲基糠醛; 锡-丝光沸石; 脱铝补位; 脱水反应

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

Dehydration of sugar mixtures to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by modified tin-mordenite

ZHANG Ruonan¹, LI Gang^{1,*}, MA Zhongmin¹, LÜ Qiang²

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Qingdao Sanli Benno New Materials Co., Ltd., Qingdao 266000, China)

Abstract: 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is a versatile compound that has great market potential in the future chemical industry. HMF production from fructose has a problem of higher cost, while HMF production from glucose has a problem of lower yield. Therefore, the use of relatively inexpensive biomass-derived syrup to produce HMF in order to achieve industrial production is currently a research hotspot. A series of Sn-MOR catalysts were prepared by using mordenite zeolite (H-MOR) as a carrier, which was modified with acid treatment and adding tin to remove Al and replenish Sn. The Sn-MOR catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance ultraviolet-visible spectra (UV-vis), ammonia temperature programmed desorption (NH₃-TPD), and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The characterization results showed that the Sn-MOR still maintained the crystal structure of mordenite, with changes in strength and content of acid centers, and Sn was inserted into the zeolite skeleton. Glucose and fructose were used as substrates in the catalytic reaction of unmodified H-MOR and modified Sn-MOR, and the experimental results showed that H-MOR catalyzed the dehydration reaction of glucose poorly, with a HMF yield of only 7.08%, but its catalytic performance in dehydration of fructose was better, with a HMF yield of 76.78%. The modified Sn-MOR possessed isomerization activity, which improved the reactivity of glucose dehydration with a HMF yield of 38.65%, while the modified Sn-MOR still maintained the high catalytic activity of MOR for fructose dehydration to HMF. Using sugar mixtures ($m_{\text{hydrated glucose}}:m_{\text{fructose}} = 1:1$) as the substrate, the reaction performance of the catalysts with different tin metal additions to H-MOR was firstly investigated, and the results showed that 3.76-Sn-MOR with 3.76% tin addition catalyzed the dehydration of the sugar mixtures better. The reaction performance of the catalyst prepared by adding tin after H-MOR acid treatment was further investigated, and the results showed that the 3.76-Sn-MOR₁ prepared by acid treating H-MOR using 1 mol/L hydrochloric and adding tin could obtain better HMF yield (49.37%) and selectivity (58.09%) in dehydration of sugar mixtures. The reaction conditions were further optimized through orthogonal experiments using a 3.76-Sn-MOR₁ catalyst in terms of sugar concentration, reaction temperature, catalyst dosage, and reaction time. The results showed that neither too high nor too low sugar concentration was conducive to HMF formation, and increasing temperature and catalyst dosage were conducive to HMF formation, but increasing temperature reduced the selectivity of HMF. Prolongating reaction time had little effect on improving the yield of HMF, but decreased the

Received: 2024-01-25; Revised: 2024-03-05

* Corresponding author. E-mail: liganghg@dlut.edu.cn.

selectivity of HMF. The optimal reaction conditions were as follows: 1.5 g of sugar mixtures, reaction temperature of 170 °C, catalyst dosage of 0.3 g, and reaction time of 3 h. Under the above optimal reaction conditions, the superior catalyst 3.76-Sn-MOR₁ was finally applied to F55 fructose syrup, which has a dry matter ratio of glucose and fructose similar to that of sugar mixtures, and the HMF yield was 63.76%, the HMF selectivity was 69.43%, and the fructose syrup conversion was 91.82%. The catalyst was recycled five times and the HMF yield reduced to 49.50%, which still maintained a certain catalytic activity.

Key words: sugar mixtures; 5-hydroxymethylfurfural; tin-mordenite; de-Al-substitution; dehydration reaction

当前世界仍然严重依赖化石燃料来满足能源需求,但化石燃料不可再生,且其燃烧会对环境造成严重污染。因此,为了缓解生存发展与资源环境之间的矛盾,应急需寻找化石燃料的替代能源。5-羟甲基糠醛(HMF)被誉为生物炼制与化石炼制之间的桥梁。HMF 经氢解生成 2,5-二甲基呋喃(DMF),其作为燃料添加剂有很好的应用前景^[1]。HMF 经水合生成关键平台化学品乙酰丙酸(LA),在树脂、农业等行业有广泛的应用^[2]。此外,HMF 经催化转移加氢生成 2,5-呋喃二甲醇(BHMF),可作为原料合成药物中间体等^[3]。由此可见,研究 HMF 生产技术具有重要的实际意义。

目前,利用糖类生产 HMF 以单糖(葡萄糖、果糖)研究较多。葡萄糖来源丰富、价格低廉,但由于异构化过程较为困难^[4],HMF 产率较低,未能实现工业化。果糖为原料制备 HMF 较为容易,但其价格成本较高。因此,利用价格相对低廉的生物衍生糖浆生产 HMF 是一种比较经济的选择。Lin 等^[5]用高果糖玉米糖浆作为原料,以生物酶氧化原位合成的葡萄糖酸为催化剂,优化后获得了 85% 的 HMF 产率。Godan 等^[6]用高粱糖浆作为原料,以阳离子树脂 SRC120 为催化剂,HMF 产率最高可达 65%。本研究利用市场上具有成熟生产工艺的果葡糖浆(HFCS-55, F55)为原料生产 HMF。

一般来说,催化己糖脱水生成 HMF 的催化剂包括均相和非均相两大类。均相催化剂包括无机酸^[7]、有机酸^[8]、离子液体^[9]及金属盐^[10]等,非均相催化剂包括金属氧化物^[11]、碳基催化剂^[12]、MOFs^[13]、树脂^[14]、分子筛^[15]。均相催化剂催化性能好,但液体会腐蚀设备、污染环境,更重要的是催化剂难分离回收,不能重复利用。因此,后续研究更侧重非均相催化剂。非均相催化剂中,分子筛催化剂具有活性位点均匀、易回收利用等优点。葡萄糖在转化成 HMF 过程中需要先发生异构化反应转化为中间产物果糖,进而再脱水生成 HMF^[16]。Sn-β 被认为是催化葡萄糖异构化的较优

催化剂^[17]。Guo 等^[18]以 Sn-β 为催化剂,在二氧六环/水溶剂中催化葡萄糖异构化获得 42% 的果糖产率。Nikolla 等^[19]以 Sn-β 为催化剂催化葡萄糖脱水仅获得 13% HMF 产率,这是由于 Sn-β 缺少催化果糖脱水的酸位点,在同样的反应条件下,作者将 HCl(pH=1)作为果糖脱水的酸催化剂与 Sn-β 结合催化葡萄糖脱水获得了 41% HMF 产率,但均相 HCl 作为助剂使用会造成设备腐蚀等问题。本研究选择一种催化果糖脱水效果较好的沸石作为载体,并在其上引入具有催化葡萄糖异构化功能的活性位点则可以避免这个问题。本实验室以丝光沸石分子筛作为催化剂,对果糖脱水生成 5-羟甲基糠醛取得了较好的结果^[20]。而锡是葡萄糖异构化反应势垒最低的金属^[21]。故本研究采用“脱铝补位”的改性手段将异构化活性位点锡引入丝光沸石,通过酸处理脱铝在丝光沸石上产生空位点,增加了锡进入丝光沸石骨架的概率,并探究改性后丝光沸石对单糖及混合糖催化性能的影响,最终应用于果葡糖浆体系,以期实现工业化生产 5-羟甲基糠醛。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

丝光沸石(Si/Al 物质的量比为 10),卓然环保科技有限公司(大连)有限公司产品;水合葡萄糖(C₆H₁₂O₆·H₂O),果糖(C₆H₁₂O₆),氯化钠,天津市科密欧化学试剂有限公司产品;F55 果葡糖浆(果糖含量 55.41%、葡萄糖含量 40.08%,以干物质计),广州双桥股份有限公司;仲丁醇,天津市光复精细化工研究所产品;异丙醇,天津大茂化学试剂厂产品;二水合二氯化锡(SnCl₂·2H₂O),国药集团产品;氯化胆碱(ChCl)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP,平均分子量 10000),上海阿拉丁公司产品。以上试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备

丝光沸石酸处理:配制不同浓度的 HCl 溶液(0.3、1 和 2 mol/L),将 MOR 沸石与 HCl 溶液按固

液比 $m(\text{MOR}):V(\text{HCl})(\text{g}:\text{mL})$ 为 1:10 混合,在 60 °C 水浴中磁力搅拌 24 h,冷却后抽滤,用去离子水洗涤至中性,在烘箱中 60 °C 下干燥 24 h,随后在 550 °C 下焙烧 4 h,得到酸处理的 MOR 沸石,标记为 MOR_y ,其中, y 代表 HCl 的处理浓度。

脱铝补位两步后合成法:“脱 Al 补位”改性机理见图 1^[22]。使用 HCl 对 MOR 脱铝处理产生“T”空位,然后 Sn 插入空位点。Sn-MOR 具体制备方法^[23]如下:将 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入 CHCl_3 水溶液 (50 %)

中并搅拌,得到均匀的溶液。随后,按 2 mL 溶液/g 沸石的比例加入酸处理过的丝光沸石,在室温下搅拌 12 h。然后,过滤分离液体,50 °C 烘箱干燥。将得到的黏性凝胶放入索氏抽提器,用异丙醇洗涤 24 h,然后将样品在 50 °C 下干燥过夜。最后,在 550 °C 的空气中焙烧 6 h。得到的粉末材料称为 $x\text{-Sn-MOR}_y$,其中, x 代表 Sn 的添加量 (1.33%、3.76% 和 5%), y 代表 HCl 的处理浓度 (0.3、1 和 2 mol/L)。

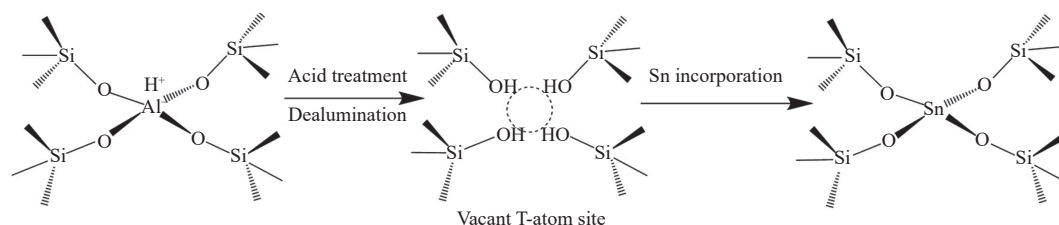


图 1 丝光沸石(MOR)“脱 Al 补位”改性的机理示意图

Figure 1 Mechanism diagram of the “De-Al-substitution” modification of MOR

1.3 催化剂的表征

采用日本 Ringku 公司生产的 D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对催化剂样品进行晶相结构表征,测试条件:靶源为 $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 5°–35° 扫描,扫描步幅为 0.02°, 电压 45 kV, 电流 200 mA, 扫描速率 10(°)/min。以丝光沸石在 2θ 分别为 9.89°、13.65°、19.79°、22.53°、25.90°、27.81° 处对应的特征峰面积计算其相对结晶度。

采用日本 Jasco 公司 UV550 型紫外分光光度计测定紫外可见漫反射 (UV-vis) 光谱,扫描 200–600 nm,以白板作为参比。

采用实验室自建的氨程序升温脱附 (NH_3 -TPD) 装置对催化剂样品进行酸量表征分析,测试条件:准确称量样品 50 mg,在 TPD 实验前,在 300 °C 条件下,使用 N_2 吹扫 (15 mL/min) 2 h 进行脱水。预处理结束后,首先,将样品在 120 °C 条件下恒温 2 h;然后在 120 °C 条件下,将样品在纯 NH_3 流中 (40 mL/min) 吸附 0.5 h;再使用 N_2 吹扫 2 h;最后,以 10 °C/min 的升温速率升温至 700 °C 进行脱附,同时使用天美 TCD 色谱记录 NH_3 脱附信号。

采用中国 Axios 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测试催化剂样品的锡、硅、铝元素含量。

1.4 糖脱水制备 5-羟甲基糠醛反应性能评价

Sn-MOR 催化单糖、混合糖 ($m_{\text{水合葡萄糖}}:m_{\text{果糖}}=1:1$) 及果葡糖浆脱水制备 5-羟甲基糠醛的反应在间歇式不锈钢高压反应釜中进行。将 1.5 g 糖底

物、0.06 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 加入含有 5 mL 饱和食盐水及 30 mL 仲丁醇的双相溶剂中,加热、搅拌,进行糖脱水反应。待反应完成后,使用岛津 LC-2014 型液相色谱仪 (UV/RID 检测器, HPX-87H 色谱柱) 对产物进行分析。

Sn-MOR 催化糖脱水反应以葡萄糖转化率 (x_G , %)、果糖转化率 (x_F , %)、及总糖转化率 (x_T , %)、5-羟甲基糠醛的产率 (y , %) 和选择性 (s , %) 为评价指标,计算式如式 (1)–(5) 所示。

$$x_G(\%) = \frac{n_{0,G} - n_{1,G}}{n_{0,G}} \times 100\% \quad (1)$$

$$x_F(\%) = \frac{n_{0,F} - n_{1,F}}{n_{0,F}} \times 100\% \quad (2)$$

$$x_T(\%) = \frac{(n_{0,G} + n_{0,F}) - (n_{1,G} + n_{1,F})}{n_{0,G} + n_{0,F}} \times 100\% \quad (3)$$

$$y(\%) = \frac{n_2}{n_{0,G} + n_{0,F}} \times 100\% \quad (4)$$

$$s(\%) = \frac{y}{x_T} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $n_{0,G}$ 、 $n_{0,F}$ 和 $n_{1,G}$ 、 $n_{1,F}$ 分别为反应前后体系中葡萄糖、果糖的物质的量, mol; n_2 是反应产物中 5-羟甲基糠醛的物质的量, mol。

Sn-MOR 重复使用催化 F55 果葡糖浆脱水反应评价方法:将催化效果最好的 Sn-MOR 用于催化 F55 果葡糖浆脱水反应,反应结束后离心收集催化剂,经过乙醇洗和水洗后,干燥,焙烧,重复用于催化反应,以考察催化剂的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

添加不同量的金属锡制备的 Sn-MOR 样品的 XRD 谱图见图 2(a)。

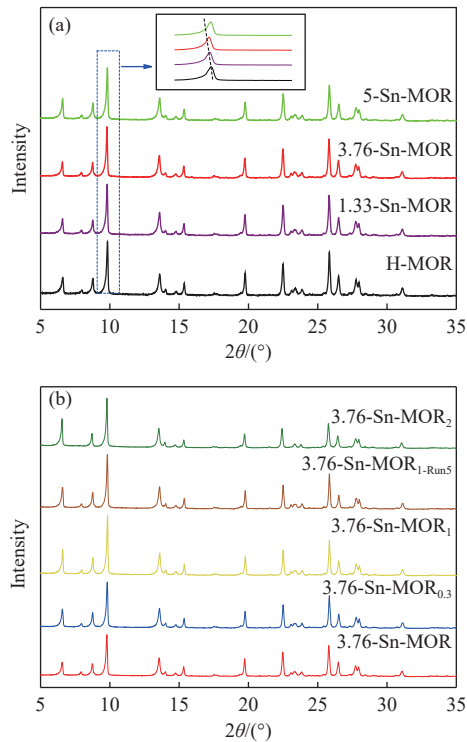


图 2 Sn-MOR 样品的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of Sn-MOR samples

图 2(a) 在 9.89° 、 13.65° 、 19.79° 、 22.53° 、 25.90° 、 27.81° ^[24] 处出现六个衍射峰, 显示了 MOR 的晶体结构特征, 表明添加金属锡后并没有破坏 MOR 的晶体结构。将 9.89° 附近的特征衍射峰局部放大, 发现此衍射峰向低角度偏移, 这可能是由于 Sn 原子半径大于 Al 原子半径, Sn 取代 Al 引起了骨架的扩张, 这也侧面说明 Sn 进入了沸石骨架^[25]。随着锡添加量的增加, 此峰偏移角度有所增加, 但锡添加量为 5% 的样品没有发生进一步偏移, 这表明, 继续增加锡添加量并没有使得更多锡进入沸石骨架。酸处理的 3.76-Sn-MOR₁ 样品的 XRD 谱图见图 2(b)。图 2(b) 表明, 所有样品都保留了完整的 MOR 晶型, 说明对 MOR“脱 Al 补 Sn”改性并没有破坏原有的晶体结构。母体经 0.3、1、2 mol/L HCl 处理后再添加锡的催化剂样品相对结晶度分别为 93%、105% 和 99%。由表 1 可知, 直接添加金属锡的 Sn-MOR 相对结晶度降低, 而酸

处理过程中可将丝光沸石中的一些不定型物质脱除, 使得样品的结晶度增加。但酸处理浓度继续提高至 2 mol/L 时, 沸石缺陷位也随之增多, 从而使得改性后的 3.76-Sn-MOR_{2MHC} 相对结晶度略微下降。重复使用至第五次的催化剂相对结晶度有明显降低, 但仍保持丝光沸石结构, 说明改性后的催化剂具有优良的稳定性。

表 1 MOR 样品的相对结晶度及元素分析				
Table 1 Relative crystallinity and element content of MOR samples				
Catalyst	Relative crystallinity/%	w/%		
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	SnO ₂
H-MOR	100	6.62	93.38	
3.76-Sn-MOR	86	6.61	92.14	1.13
3.76-Sn-MOR ₁	105	3.82	94.88	1.29
3.76-Sn-MOR ₁ -Run5	72	3.77	92.74	0.83

2.1.2 UV-vis 分析

不同锡添加量及“脱铝补位”后添加锡的 Sn-MOR 的紫外光谱图见图 3(a)、3(b)。图 3(a) 中 225 nm 附近的峰为锡进入沸石骨架的特征峰^[26]; 250 及 290 nm 附近的特征峰可归属为低聚锡化合物和二氧化锡^[27]。

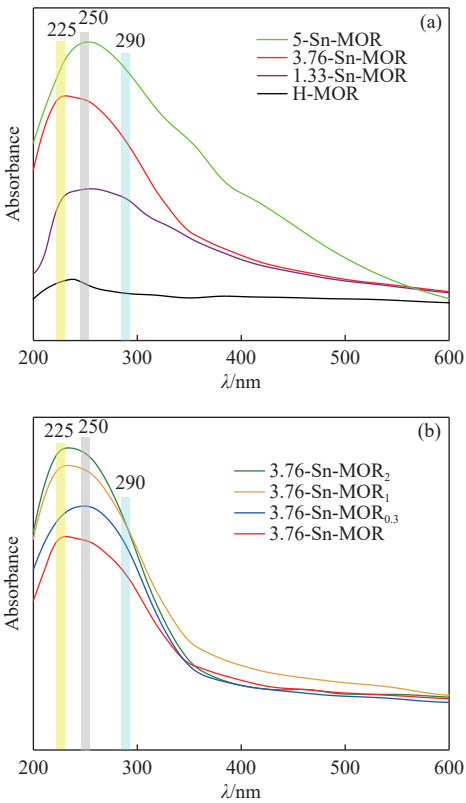


图 3 Sn-MOR 样品的 UV-vis 谱图
Figure 3 UV-vis patterns of Sn-MOR samples

图 3(a) 显示,随着锡添加量的增多,骨架及非骨架锡物种均有所增加,锡添加 5% 时骨架峰较低,而非骨架峰较高,这与图 2(a) 的 XRD 谱图结果相互印证,表明锡添加过多,并没有形成骨架锡物种,反而形成了更多的非骨架锡物种。图 3(b) 显示,随着对丝光母体酸处理浓度的提高,在 225 nm 附近的锡骨架峰强度也在提高,表明由于脱铝而留下较多空位,有利于更多锡进入骨架。

2.1.3 NH_3 -TPD 分析

“脱 Al 补位”添加锡的 Sn-MOR 的 NH_3 -TPD 谱图见图 4。由图 4 可知,酸处理后的 Sn-MOR 酸量均有所降低。随着母体盐酸处理浓度的增加,强酸酸量呈现减少的趋势,而酸强呈现略微变强的趋势,这是由于盐酸脱出部分骨架 Al,导致酸位密度变小,酸位强度愈强^[28]。与母体经 1 mol/L HCl 处理样品相比,母体经 2 mol/L HCl 处理的样品弱酸酸量略多,这应该是 HCl 脱 Al 造成酸中心减少与后引入金属 Sn 增加酸中心共同作用的结果。

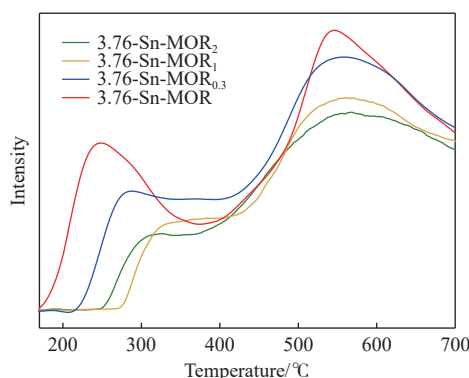


图 4 Sn-MOR 样品的 NH_3 -TPD 谱图

Figure 4 NH_3 -TPD curves of Sn-MOR samples

2.1.4 X 射线荧光光谱(XRF)分析

不同改性方法制备的 Sn-MOR 样品的元素含量如表 1 所示。与丝光未经酸处理直接添加锡的 Sn-MOR 样品相比,酸处理再添加锡的 Sn-MOR 铝含量下降,锡含量有所增加。结合图 3(b) 的 UV-vis 表征可知,对丝光母体酸处理脱 Al 留下“T”空位,使后添加的 Sn 更多插入到空位点上,形成了更多骨架锡物种。

2.2 Sn-MOR 催化剂的反应性能评价

2.2.1 Sn-MOR 催化单糖脱水反应性能

分别考察了葡萄糖和果糖在改性 Sn-MOR 催化剂上的转化行为,反应结果见表 2。由表 2 可见,未改性 MOR 由于缺乏足够的对葡萄糖异构化至关重要的活性位点,导致葡萄糖无法异构化为果糖进而发生脱水反应生成 HMF, HMF 产率较低 (7.08%), 但丝光沸石存在足够促使果糖转化的酸位点,因此,催化果糖转化可以获得较高的 HMF 产率 (76.78%)。

Sn-MOR 作为催化剂,葡萄糖为底物转化 HMF, HMF 产率提高 (21.16%), 表明引入 Sn 的 Sn-MOR 对葡萄糖具有异构化活性,进一步对丝光母体进行酸处理“脱 Al 补位”改性的 3.76-Sn-MOR₁ 催化葡萄糖生成 HMF 产率有所提高 (25.61%), 这是由于脱铝处理后再补锡使得丝光沸石上骨架锡含量增加 (图 3(b)), 而骨架锡的存在有利于葡萄糖转化为 HMF^[29]。由于葡萄糖异构化是吸热反应^[30], 因此,升高温度有利于葡萄糖脱水为 HMF (38.65%)。底物为果糖时,丝光沸石载锡后 HMF 产率及选择性略有下降,这可能是由于非骨架锡物种覆盖了丝光沸石上部分催化果糖脱水的活性位点,但影响并不显著。

表 2 Sn-MOR 催化单糖脱水反应性能

Table 2 The performance of Sn-MOR in the dehydration of monosaccharides

Substrate	Catalyst	Temperature/°C	y/%	s/%	x_G or x_F /%	Ref.
Glucose	H-MOR	150	7.08	8.56	82.74	this work
Glucose	3.76-Sn-MOR	150	21.16	27.44	77.11	this work
Glucose	3.76-Sn-MOR ₁	150	25.61	31.07	82.43	this work
Glucose	3.76-Sn-MOR ₁	170	38.65	42.49	91.41	this work
Glucose	H-ZSM-5	160	24.00	25.00	96.00	[31]
Fructose	H-MOR	150	76.78	76.90	99.84	this work
Fructose	3.76-Sn-MOR	150	73.75	73.86	99.85	this work
Fructose	3.76-Sn-MOR ₁	150	70.53	70.61	99.88	this work
Fructose	3.76-Sn-MOR ₁	170	69.51	69.62	99.84	this work
Fructose	H-USY	120	32.00	69.00	46.00	[32]

Conditions: $m(\text{sub.}) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{cat.}) = 0.3 \text{ g}$; $V(\text{sec-Butanol}) = 30 \text{ mL}$; $V(\text{saturated salt water}) = 5 \text{ mL}$; $t = 180 \text{ min}$; $m(\text{PVP}) = 0.06 \text{ g}$; $p(\text{N}_2) = 2.0 \text{ MPa}$.

2.2.2 Sn-MOR 催化混合糖脱水反应性能

2.2.2.1 不同锡添加量的影响

在温度 150 ℃、压力 2.0 MPa、催化剂 0.3 g、助剂 PVP 0.06 g、饱和食盐水 5 mL、仲丁醇 30 mL、反应时间 180 min 的条件下,考察了不同锡添加量的 Sn-MOR 催化剂催化混合糖脱水的反应性能,结果见表 3。在丝光沸石上添加金属锡后,HMF

产率及选择性明显提高。随锡添加量的增加,HMF 产率及选择性呈先增后减的趋势,这是由于锡添加量从 1.33% 增加到 3.76%,骨架锡物种增加(图 2(a)、3(a)),有利于葡萄糖脱水为 HMF;随着锡添加量进一步增加,形成了更多非骨架锡物种(图 2(a)、3(a)),不利于生成 HMF^[33]。因此,锡添加量为 3.76% 的 3.76-Sn-MOR 对混合糖催化效果较好。

表 3 不同锡添加量的 Sn-MOR 催化混合糖脱水反应性能
Table 3 The performance of Sn-MOR with different Sn additions in the dehydration of sugar mixtures

Sn additions/%	y/%	s/%	x _T /%	x _G /%	x _F /%
0	36.86	44.79	82.30	62.83	100.00
1.33	44.49	50.99	87.25	75.70	97.75
3.76	48.06	56.90	84.47	69.16	98.39
5.00	45.75	52.05	87.90	75.44	99.22

Conditions: *m*(sugar mixtures)= 1.5 g; *V*(sec-Butanol)= 30 mL; *V*(saturated salt water)= 5 mL; *t*=150 ℃; *t*=180 min; *m*(PVP)=0.06 g; *p*(N₂)= 2.0 MPa.

2.2.2.2 “脱 Al 补 Sn”的影响

在不同盐酸浓度下,对丝光沸石母体酸处理后再添加 3.76% 的锡制备了一系列 Sn-MOR,考察其催化混合糖脱水反应性能,结果见表 4。其中 3.76-Sn-MOR_I 催化效果较好。酸处理浓度过低,

脱铝较少,锡只能占据极少量的空位点,更多以非骨架锡物种存在,不利于葡萄糖脱水。但酸处理浓度过高,脱铝留下的“T”空位点较多,所添加的锡未能完全填充,导致葡萄糖异构化活性降低^[34],从而整体脱水反应性能下降。

表 4 “脱 Al 补 Sn”的 Sn-MOR 催化混合糖脱水反应性能
Table 4 The performance of Sn-MOR prepared by De-Al complementary Sn in dehydration of sugar mixtures

HCl/(mol·L ⁻¹)	y/%	s/%	x _T /%	x _G /%	x _F /%
0.3	46.96	55.11	85.21	70.47	98.60
1	49.37	58.09	84.98	71.38	97.35
2	43.69	53.48	81.69	62.65	99.00

Conditions: *m*(sugar mixtures)= 1.5 g; *V*(sec-Butanol)= 30 mL; *V*(saturated salt water)= 5 mL; *t*=150 ℃; *t*=180 min; *m*(PVP)=0.06 g; *p*(N₂)= 2.0 MPa.

2.2.2.3 反应条件的优化

以 3.76-Sn-MOR_I 为催化剂,在压力 2.0 MPa、助剂 PVP 0.06 g、饱和食盐水 5 mL、仲丁醇 30 mL

的条件下,对混合糖体系设计了正交试验,考察了糖浓度、催化剂用量、反应温度和反应时间对混合糖脱水反应结果的影响。正交试验表及结果见表 5。

表 5 正交试验表-L₉(4³)
Table 5 The table of orthogonal-L₉(4³)

Entry	Sugar concentration/g	Mass of catalyst/g	Temperature/℃	Time/h	y/%	s/%
1	1	0.1	130	2	26.51	52.05
2	1	0.3	150	3	45.45	58.03
3	1	0.5	170	4	55.47	57.72
4	1.5	0.1	150	4	45.34	55.95
5	1.5	0.3	170	2	55.33	61.88
6	1.5	0.5	130	3	44.56	56.92
7	2	0.1	170	3	46.84	50.08
8	2	0.3	130	4	39.34	50.27
9	2	0.5	150	2	48.85	58.66

根据表 5 中数据进行极差分析,做出各个影响因素对 HMF 产率及选择性影响的趋势图,见图 5。由图 5 的变化趋势可见,当糖浓度为 1.5 g 时反应结果较好,糖浓度较低可能与活性位点接触少,糖浓度过高会导致底物分子发生缩聚反应,从而导致 HMF 产率及选择性下降^[35]。当反应温度从 130 °C 升高至 170 °C, HMF 产率从 36.80% 提高至 52.55%,表明升高温度有利于 HMF 生成。但随着反应温度的升高,副产物如腐殖质生成也在增加^[36],导致 HMF 选择性下降。综合考虑温度对 HMF 产率及选择性的影响,温度选取 170 °C 较为

合适。催化剂用量从 0.1 g 增加至 0.3 g, HMF 产率及选择性提升幅度较大,但继续增加催化剂用量,提升幅度相对较小,同时催化剂用量过多也会增加生产成本,综合考虑催化剂用量为 0.3 g。随着反应时间的延长, HMF 产率增加幅度逐渐变小,同时时间延长也会导致生成的 HMF 进一步发生水合反应, HMF 选择性下降,综合考虑反应时间为 3 h 较佳。在较优反应条件下进行混合糖脱水,获得了较好的 HMF 产率(60.30%)及选择性(65.70%),葡萄糖转化率 83.73%,果糖转化率 99.11%,总糖转化率 91.79%。

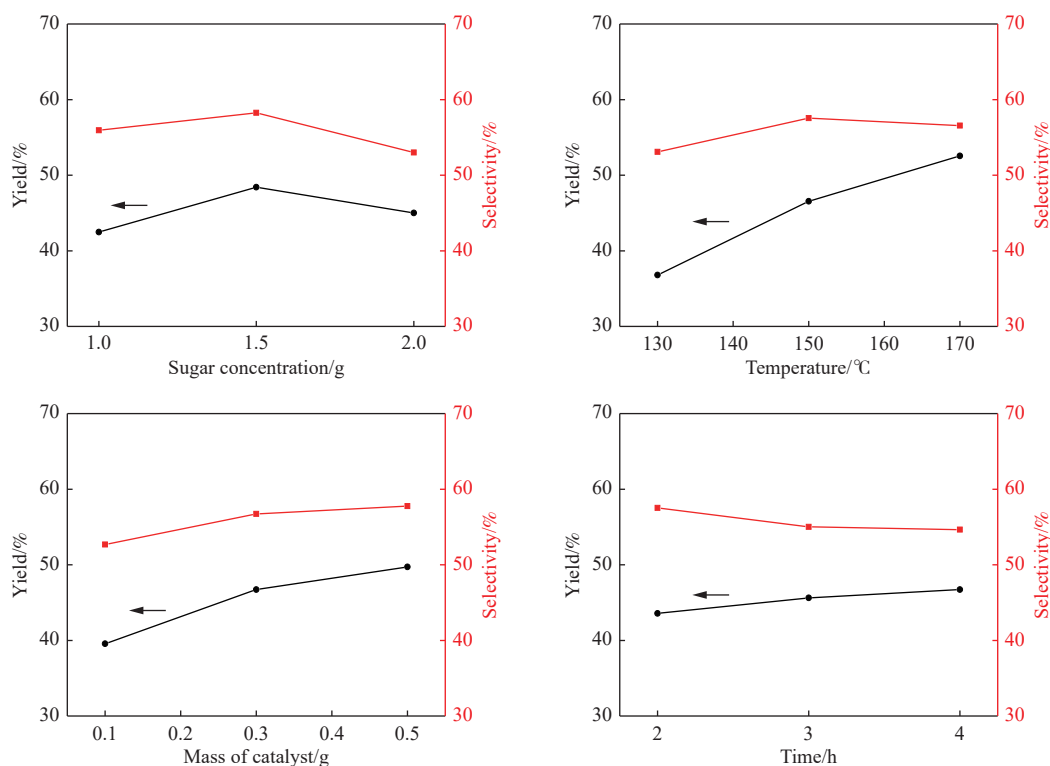


图 5 各因素对 HMF 产率及选择性的影响

Figure 5 The effect of different factors on yield and selectivity of HMF

2.2.3 Sn-MOR 催化果葡糖浆脱水反应性能

在上述的较优反应条件下,以工业商品果葡糖浆作为底物, 3.76-Sn-MOR₁ 为催化剂得到了较好的 HMF 产率(63.76%)及选择性(69.43%),果葡糖浆转化率 91.82%。并考察了 3.76-Sn-MOR₁ 催化剂的重复使用性能,结果见图 6。3.76-Sn-MOR₁ 催化剂第一次重复使用后催化活性有一定程度的下降,可能有一些不牢固的活性位点脱落(表 1),降低了催化剂的活性,后几次催化活性基本不变,使用至第五次, HMF 产率为 49.50%,证明催化剂仍具有活性。

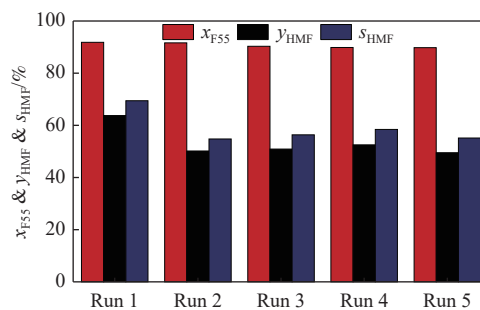


图 6 3.76-Sn-MOR₁ 重复使用性能

Figure 6 The reuse results with 3.76-Sn-MOR₁

Conditions: $m(F55)=1.94$ g; $m(Sn-MOR)=0.3$ g; $V(sec-Butanol)=30$ mL; $V(saturated\ salt\ water)=5$ mL; $m(PVP)=0.06$ g; $t=170$ °C; $t=180$ min; $p(N_2)=2.0$ MPa.

3 结 论

对丝光沸石“脱铝补位”添加锡制备了一系列 Sn-MOR 催化剂, 并通过 XRD、UV-vis、NH₃-TPD、XRF 表征手段分析。结果表明, “脱铝补位”改性后仍保持 MOR 的晶体结构, 同时较多锡进入 MOR 骨架, 后引入的锡对葡萄糖具有异构化活性, 同时对果糖催化转化不产生明显影响, 因此, Sn-MOR 可用于催化混合糖生产 HMF。以 3.76-Sn-MOR_i 为催化剂, 对混合糖体系设计了正交试验, 考察了

糖浓度、催化剂用量、反应温度和反应时间对混合糖脱水反应结果的影响。得到的较优反应条件为: 混合糖 1.5 g, 催化剂 0.3 g, 温度 170 ℃, 反应时间 3 h。在较优反应条件下, 以 3.76-Sn-MOR_i 为催化剂、F55 果葡糖浆为底物, F55 转化率为 91.82%, HMF 产率为 63.76%, HMF 选择性为 69.43%。3.76-Sn-MOR_i 重复使用五次, HMF 产率从 63.76% 降至 49.50%。

参考文献

- [1] LI X L, ZHANG K, CHEN S Y, et al. A cobalt catalyst for reductive etherification of 5-hydroxymethyl-furfural to 2, 5-bis(methoxymethyl)furan under mild conditions[J]. *Green Chem*, 2018, **20**(5): 1095–1105.
- [2] YAN K, JARVIS C, GU J, et al. Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, **51**: 986–997.
- [3] 张军, 李丹妮, 袁浩然等. 生物质基糠醛和 5-羟甲基糠醛加氢转化研究进展[J]. *燃料化学学报*, 2021, **49**(12): 1752–1767. (ZHANG Jun, LI Danni, YUAN Haoran, et al. Progress in the hydroconversion of biomass-based furfural and 5-hydroxymethylfurfural[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2021, **49**(12): 1752–1767.)
- [4] 张云雷. 基于糖类生物质资源转化制备 5-羟甲基糠醛的多孔催化剂设计及其催化性能与机理研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2018. (ZHANG Yunlei. Design of porous catalysts for the preparation of 5-hydroxymethylfurfural based on the conversion of sugar biomass resources and study of its catalytic performance and mechanism[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2018.)
- [5] LIN C, WU H, WANG J, et al. Preparation of HMF from high fructose corn syrup using organic weak acid in situ as catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, **59**(10): 4358–4366.
- [6] GODAN T K, DEVENDRA L P, ALPHY M P, et al. Catalytic synthesis of 5-hydroxymethyl furfural from sorghum syrup derived fructose[J]. *Sustain Energy Technol*, 2022, **54**: 102884.
- [7] DE SOUZA R L, YU H, RATABOUL F, et al. 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses: Limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system[J]. *Challenges*, 2012, **3**(2): 212–232.
- [8] MATSUMIYA H, HARA T. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural with boric acid in molten mixtures of choline salts and carboxylic acids[J]. *Biomass Bioenergy*, 2015, **72**: 227–232.
- [9] NGUYEN L H T, VO H T, PHAN H B, et al. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from monosaccharides catalyzed by superacid VNU-11-SO₄ in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid[J]. *RSC Adv*, 2020, **10**(65): 39687–39692.
- [10] RASRENDRA C B, SOETEDJO J N M, MAKERTIHARTHA I G B N, et al. The catalytic conversion of d-glucose to 5-hydroxymethylfurfural in DMSO using metal salts[J]. *Top Catal*, 2012, **55**(7/10): 543–549.
- [11] WANG Y H, TONG X L, YAN Y T, et al. Efficient and selective conversion of hexose to 5-hydroxymethylfurfural with tin-zirconium-containing heterogeneous catalysts[J]. *Catal Commun*, 2014, **50**: 38–43.
- [12] 王建刚, 张云云, 王勇, 等. 分级有序多孔磺化碳催化果糖转化制 5-羟甲基糠醛[J]. *燃料化学学报*, 2016, **44**(11): 1341–1348. (WANG Jiangang, ZHANG Yueyue, WANG Yong, et al. Catalytic conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by hierarchically ordered porous sulfonated carbon[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2016, **44**(11): 1341–1348.)
- [13] ZHANG Y, JIN P, MENG M, et al. Acid-base bifunctional metal-organic frameworks: Green synthesis and application in one-pot glucose to 5-HMF conversion[J]. *Nano*, 2018, **13**(11): 1850132.
- [14] TEMPELMAN C, JACOBS U, HUT T, et al. Sn exchanged acidic ion exchange resin for the stable and continuous production of 5-HMF from glucose at low temperature[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2019, **588**: 117267.
- [15] YANG H, GUO Q Q, YANG P P, et al. Synthesis of hierarchical Sn-Beta zeolite and its catalytic performance in glucose conversion[J]. *Catal Today*, 2021, **367**: 117–123.
- [16] ZHAO H B, HOLLADA J E, BROWN H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, **316**(5831): 1597–1600.
- [17] MOLINER M, ROMÁN-LESHKOV Y, DAVIS M E. Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, **107**(14): 6164–6168.
- [18] GUO Q, REN L, ALHASSAN S, et al. Glucose isomerization in dioxane/water with Sn-β catalyst: Improved catalyst stability and use for HMF production[J]. *Chem Commun*, 2019, **55**(99): 14942–14945.
- [19] NIKOLLA E, ROMAN-LESHKOY Y, MOLINER M, et al. “One-Pot” synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural from carbohydrates using tin-beta zeolite[J]. *ACS Catal*, 2011, **1**(4): 408–410.
- [20] 麻忠敏. 改性分子筛催化果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛[D]. 大连: 大连理工大学, 2023. (MA Zhongmin. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by modified molecular sieves[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2023.)

- [21] LI Y P, HEAD-GORDON M, BELL A T. Analysis of the reaction mechanism and catalytic activity of metal-substituted beta zeolite for the isomerization of glucose to fructose[J]. *ACS Catal*, 2014, **4**(5): 1537–1545.
- [22] 张法智. 钛硅分子筛的气固相法制备、表征及其丙烯环氧化性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2000.
(ZHANG Fazhi. Preparation and characterization of titanium-silicon molecular sieves by gas-solid phase method and their propylene epoxidation properties[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2000.)
- [23] BAYU A, KARNJANAKOM S, KUSAKABE K, et al. Preparation of Sn- β -zeolite via immobilization of Sn/choline chloride complex for glucose-fructose isomerization reaction[J]. *Chin J Catal*, 2017, **38**(3): 426–433.
- [24] 王焕英. 介孔丝光沸石的制备与表征 [D]. 金华: 浙江师范大学, 2011.
(WANG Huanying. Preparation and characterization of mesoporous mordenite zeolites[D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2011.)
- [25] DWYER J, KARIM K. The incorporation of heteroatoms into faujastic framework by secondary synthesis using aqueous fluoride complexes[J]. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1991, **14**(14): 905–906.
- [26] GRIEKEN R V, MARTOS C, MANUEL S, et al. Synthesis of Sn-silicalite from hydrothermal conversion of SiO_2 - SnO_2 xerogels[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2009, **119**(1): 176–185.
- [27] DIJKMANS J, GABRIELS D, DUSSELIER M, et al. Productive sugar isomerization with highly active Sn in dealuminated β zeolites[J]. *Green Chem*, 2013, **15**(10): 2777–2785.
- [28] BAI G Y, MA Z, SHI L J, et al. An effective lactic acid-modified H β zeolite for synthesis of bis(indolyl)methanes[J]. *Res Chem Intermediat*, 2012, **38**(9): 2501–2510.
- [29] ROMAN -LESHKOY Y, MOLINER M, LABINGER J A, et al. Mechanism of glucose isomerization using a solid lewis acid catalyst in water[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, **49**(47): 8954–8957.
- [30] TAARNING E, SARAVANAMURUGAN S, HOLM M S, et al. Zeolite-catalyzed isomerization of triose sugars[J]. *ChemSusChem*, 2010, **2**(7): 625–627.
- [31] 吴宁馨. Hf 基 ZSM-5 催化剂催化生物质衍生糖转化制备 5-羟甲基糠醛的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2021.
(WU Ningxin. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from biomass-derived sugar conversion catalysed by Hf-based ZSM-5 catalysts [D]. Nanjing: Southeast University, 2021.)
- [32] PANDE A, NIPHADKAR P, PANDARE K, et al. Acid modified H-USY zeolite for efficient catalytic transformation of fructose to 5-hydroxymethyl furfural (biofuel precursor) in methyl isobutyl ketone-water biphasic system[J]. *Energy Fuels*, 2018, **32**(3): 3783–3791.
- [33] 李宏伟. Sn-Beta 沸石的气固相法合成、表征及催化性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
(LI Hongwei. Gas-solid phase synthesis, characterization and catalytic properties of Sn-Beta zeolite[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.)
- [34] WOLF P, VALLA M, NUNEZ-ZARUR F, et al. Correlating synthetic methods, morphology, atomic-level structure, and catalytic activity of Sn-beta catalysts[J]. *ACS Catal*, 2016, **6**(7): 4047–4063.
- [35] 邱果. 碳水化合物制备 5-羟甲基糠醛的固体酸催化剂制备及催化机制 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
(QIU Guo. Preparation and catalytic mechanism of solid acid catalysts for the preparation of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.)
- [36] HU Y X, LI H, HU P, et al. Probing the effects of fructose concentration on the evolution of humins during fructose dehydration[J]. *React Chem Eng*, 2023, **8**(1): 175–183.